



HAL
open science

Analyse combinée de l'optimisation des procédés et de l'évaluation environnementale pour l'écoconception de voies de synthèse : application à une voie de synthèse alternative du carbonate de diméthyle

Laurent Astruc

► **To cite this version:**

Laurent Astruc. Analyse combinée de l'optimisation des procédés et de l'évaluation environnementale pour l'écoconception de voies de synthèse : application à une voie de synthèse alternative du carbonate de diméthyle. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2022. Français. NNT : 2022INPT0034 . tel-04192314

HAL Id: tel-04192314

<https://theses.hal.science/tel-04192314v1>

Submitted on 31 Aug 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

M. LAURENT ASTRUC

le lundi 28 mars 2022

Titre :

Analyse combinée de l'optimisation des procédés et de l'évaluation environnementale pour l'écoconception de voies de synthèse. Application à une voie de synthèse alternative du carbonate de diméthyle.

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA)

Directeur(s) de Thèse :

MME CAROLINE SABLAYROLLES

MME IVONNE RODRIGUEZ-DONIS

Rapporteurs :

MME VALERIE LAFOREST, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE

MME VIOLAINE ATHES-DUTOUR, AGROPARISTECH

Membre(s) du jury :

M. VINCENT GERBAUD, TOULOUSE INP, Président

MME ANNE-SYLVIE FABIANO, UNIVERSITE D'AVIGNON, Membre

MME CAROLINE SABLAYROLLES, TOULOUSE INP, Membre

MME CLAIRE VIALLE, TOULOUSE INP, Invité(e)

MME IVONNE RODRIGUEZ-DONIS, TOULOUSE INP, Membre

MME RAPHAËLE THERY HETREUX, TOULOUSE INP, Invité(e)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle pour m'avoir accueilli au cours des quatre dernières années qu'a duré ma thèse.

Ensuite mes remerciements vont à mes directrices de thèse. Caroline, merci pour ta bonne humeur et ton enthousiasme permanent autour des travaux que nous avons réalisés. Merci pour tes nombreux conseils que je suivrais assidument dans ma vie future. Ivonne, merci pour l'accompagnement important dont tu as fait preuve, des nombreuses réunions réalisées au cours de ces 3 années et demi qui m'auront énormément permis d'avancer. Je tiens également à remercier Claire. Merci pour ton encadrement, notamment les très (trop ?) nombreuses corrections tant sur le fond que sur la forme qui m'ont permis de venir à bout de la rédaction. Sans votre accompagnement à toute les trois, je suis sûr que je n'aurais pas réussi à rédiger ce manuscrit.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Mesdames Athès et Laforest d'avoir accepté de rapporter mes travaux, et pour les discussions le jour de la soutenance. Merci également à Mesdames Tixier et Théry-Hétreux pour avoir bien voulu juger ce travail. Enfin merci à Monsieur Gerbaud d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je n'oublie pas les personnels du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle que je tiens à vivement remercier pour l'accueil dont ils ont toujours fait preuve. Un merci plus particulier à l'ensemble des doctorants du laboratoire. Je pense à Nico pour les conseils et anecdotes infinies sur le laboratoire et la thèse, à Margaux pour les discussions quand tu avais du temps pour passer au bureau et qui rythmaient mes journées. Christopher, merci pour ta bonne humeur permanente et ta gentillesse. Elise, Alex ainsi que Paul et Julien, merci pour les nombreuses soirées, les quizz de visio du confinement qui ont permis de tenir ! Une pensée pour Poppy, Bianca, Sina et Rock qu'on repassera voir sur Toulouse. Enfin Gabi, sans toi je n'aurais sûrement pas fait de thèse, merci encore pour le soutien au sortir des réunions éprouvantes ou les nombreuses discussions sur le vélo en rentrant.

Merci ensuite aux copains de Paris, Anatole, Noé, Phie, Vanessa, Lea, Béré, Nawel, qui m'ont permis de m'évader au cours de ces 4 années durant les vacances et d'oublier les galères de la thèse.

Une immense merci également à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes études, sans jamais trop comprendre grand-chose aux cursus que j'ai suivis. Merci également à mon frère et ma soeur pour les nombreux questionnements durant ces quatre années.

Enfin, merci Emma d'avoir accepté de me suivre dans cette aventure à Toulouse, d'avoir toujours cru que j'en viendrais à bout alors que j'étais persuadé que c'était impossible. Merci d'avoir accepté de lire mes travaux pour en corriger l'orthographe.

Vous n'en êtes pas forcément conscient mais vous êtes tous un peu auteur de cette thèse, MERCI.

Sommaire Général

INTRODUCTION GENERALE	12
-----------------------------	----

CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART SUR L'EVALUATION ENVIRONNEMENTALE ET LE CARBONATE DE DIMETHYLE	15
---	----

I. Analyse environnementale	17
1. Concept de la chimie verte	17
2. Analyse de cycle de vie	21
3. Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie appliqués aux procédés chimiques	29
4. Ecoconception.....	31
II. Synthèse bibliographique sur la production du carbonate de diméthyle	34
1. Carbonate de diméthyle	34
2. Présentation d'une voie de synthèse d'intérêt.....	37
3. Procédé de séparation du mélange azéotropique méthanol-DMC. Modèle d'équilibre liquide vapeur. 45	
III. Différentes utilisations de l'analyse de cycle de vie pour l'écoconception des procédés chimiques.....	51
1. Ecoconception avec analyse des points chauds.....	51
2. Aide au choix des matières premières.....	51
3. Comparaison de systèmes de procédés.....	52
4. Collecte de données, scale-up et stade précoce de la conception.	55
IV. Conclusions et établissement des questions scientifiques	61
Références bibliographiques	66

CHAPITRE 2. MATERIEL ET METHODES	75
--	----

I. Modélisation et simulation des procédés	77
1. Différents outils de modélisation.....	77
2. Caractéristiques de l'outil ProSimPlus®	78
3. Conception de procédés	79
4. Intégration énergétique.....	90
5. Module évaluation économique.....	96
6. Stratégie d'optimisation	99
II. Evaluation environnementale : chimie verte et analyse de cycle de vie.....	102
1. Chimie verte.....	102
2. Logiciels d'analyse de cycle de vie	103
3. Définition des périmètres des études.....	103
4. Choix de l'unité fonctionnelle	104
5. Procédés multifonctionnels	104
6. Réalisation de l'inventaire du cycle de vie : données de premier plan.....	104

7.	Bases de données pour l'inventaire du cycle de vie : données d'arrière-plan	104
8.	Evaluation des impacts du cycle de vie.....	104
9.	Résultats de l'analyse de cycle de vie	107
10.	Analyse d'incertitude.....	107
III.	Couplage analyse de cycle de vie – simulation des procédés	110
1.	Difficultés pour le couplage	110
2.	Outils de couplage	110
	Références bibliographiques	112

CHAPITRE 3. MODELISATION ET SIMULATION D'UNE VOIE DE SYNTHÈSE ALTERNATIVE DU DMC115

I.	Inventaire des données nécessaires à la simulation	118
1.	Ensemble des molécules présentes	118
2.	Propriétés des corps purs	118
3.	Propriétés réactionnelles.....	119
4.	Propriétés des mélanges.....	123
5.	Description du procédé.....	124
6.	Conception du procédé.....	125
II.	Trois scénarios de modélisations des réactions.....	126
1.	Description des étapes du procédé pour les trois scénarios	127
2.	Résultats des trois scénarios.....	135
3.	Comparaison des trois scénarios	143
III.	Optimisation du procédé d'obtention du DMC	145
1.	Présentation des conditions communes aux trois scénarios de séparation.....	145
2.	Alternatives technologiques pour la séparation 2.....	147
3.	Intégration énergétique des différents scénarios.....	158
4.	Comparaison des trois scénarios de séparations.....	172
IV.	Conclusions du chapitre 3.....	174
	Références bibliographiques	176

CHAPITRE 4. ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU CARBONATE DE DIMETHYLE A DIFFERENTS NIVEAUX DE CONNAISSANCE177

I.	Quelle approche préconiser pour le choix d'une voie de synthèse à un stade préliminaire de la conception ? Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie selon les recommandations ecoinvent	180
1.	Analyse environnementale via l'application des principes de la chimie verte	181
2.	Analyse environnementale via l'application de l'analyse de cycle de vie guidée par les recommandations ecoinvent.....	184
3.	Analyse de l'approche.....	197

II. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : influence de différents degrés de modélisation	201
1. Définition des limites et de l'objectif de cette étude.....	201
2. Inventaire du cycle de vie	203
3. Analyse des points chauds des trois scénarios	205
4. Comparaison des trois scénarios	215
5. Conclusions	224
III. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : Amélioration des performances environnementales du procédé	226
1. Définition des limites et de l'objectif de cette étude.....	226
2. Inventaire du cycle de vie	227
3. Analyse des points chauds des scénarios sans intégration énergétique	230
4. Sélection du scénario de séparation le plus pertinent et intérêt de l'intégration énergétique	235
5. Comparaison des différents scénarios de séparation avec intégration énergétique	246
6. Comparaison avec la littérature.....	251
7. Conclusions	254
IV. Discussion sur les résultats obtenus	255
Références bibliographique	263

CONCLUSIONS GENERALES265

ANNEXES I

Annexe 1. Modélisation et simulation d'une voie de synthèse alternative du DMC	II
Annexe 1.1. Données nécessaires à la modélisation	II
Annexe 1.2. Résultats complets des différents scénarios	VII
Annexe 2. Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie selon les recommandations ecoinvent	XXII
Annexe 2.1. Analyse environnementale via l'application des principes de la chimie verte	XXII
Annexe 2.2. Analyse environnementale via l'application de l'analyse de cycle de vie guidée par les recommandations ecoinvent.....	XXIII
Annexe 3. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : influence de différents degrés de modélisation	XLVI
Annexe 3.1. Valeurs nécessaires à l'analyse de points chaud du scénario A	XLVI
Annexe 3.2. Analyse des points chauds du scénario B, « équilibre »	LIV
Annexe 3.3. Analyse des points chauds du scénario C, « cinétique »	LXVII
Annexe 3.4. Analyse de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios.....	LXXX
Annexe 4. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : Amélioration des performances environnementales du procédé.....	LXXXIV
Annexe 4.1. Inventaire du cycle de vie, cas de l'éthyl lactate	LXXXIV
Annexe 4.2. Comparaison des contributions selon les méthodes EF3.0 et ReCiPe 2016 des scénario D et F	LXXXVII
Annexe 4.3. Inventaire du cycle de vie des scénarios D-1, D-2, E-1, E-2, E-3 et F-1	LXXXIX
Annexe 4.4. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios d'intégration	XCII

Annexe 4.5. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des scénarios intégrés avec les scénarios non intégrés	XCIV
Annexe 4.6. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios intégrés	XCV
Annexe 4.7. Analyses de Monte Carlo des scénarios A et E-3	XCVI
Annexe 4.8. Processus pour la récupération du dioxyde de carbone	XCVII

Table des figures

Figure 1.1. Les quatre phases de l'ACV. (D'après la norme ISO 14040, 2006)	21
Figure 1.2. Différentes frontières du système usuellement utilisé	23
Figure 1.3. Arbre de décision du choix de solution de la multifonctionnalité (Adapté de Bjørn et al., 2018).....	24
Figure 1.4. Prise en compte du coproduit B dans un procédé de production de A par division du procédé (Jolliet et al., 2017)	25
Figure 1.5. Prise en compte d'un système multifonctionnel par extension des limites du système (Jolliet et al., 2016).....	25
Figure 1.6. Arbre des processus	26
Figure 1.7. Agrégation des résultats pour la méthode ReCiPe 2016 (Huijbregts et al., 2017).....	28
Figure 1.8. Différences de périmètres de prise en compte entre la conception traditionnelle et l'écoconception (Adapté de Knight et Jenkins, 2009).....	31
Figure 1.9. Classification du caractère systémique des méthodes analytiques d'écoconception, basé sur deux critères : les étapes du cycle de vie et les indicateurs environnementaux évalués (Inspiré de Risch et al., 2012).....	32
Figure 1.10. Formule semi-développée de la molécule de carbonate de méthyle.....	34
Figure 1.11. Mécanisme de la voie de synthèse étudiée dans ce manuscrit	38
Figure 1.12. Procédé de production du DMC proposé par Kongpanna et al., (2015).....	39
Figure 1.13. Schéma de production du DMC à 99,5% de pureté étudié par Monteiro et al. (2009)....	43
Figure 1.14. Procédé décrit par Vázquez et al. (2018) avec la colonne R-201 réactive	44
Figure 1.15. Variation de la composition azéotropique du mélange méthanol – DMC avec la pression (Zhang et al., 2017).....	46
Figure 1.16. (a) Equilibre liquide – vapeur pour le mélange méthanol – DMC à 1.01 bar et 13.2 bar (b) Purification du DMC en utilisant deux colonnes de distillation connectées opérant à pression différentes	47
Figure 1.17. (a) Variation de la volatilité relative du méthanol à 1.01 bar avec le ratio d'alimentation (solvant/méthanol+DMC) (b) Purification du DMC en utilisant la distillation extractive avec deux colonnes de distillation connectées.....	48
Figure 1.18. Impact sur la volatilité relative du méthanol à P = 0,93 bar (a) 2-ethoxy ethanol : sans solvant (courbe discontinue), rouge (xsolvant = 0,462), bleu (xsolvant = 0,5), vert (xsolvant = 0,7) (b) 4-methyl 2-pentanone : sans solvant (courbe discontinue), rouge (xsolvant = 0,179), bleu (xsolvant = 0,3), vert (xsolvant = 0,5), marron (xsolvant = 0,7).....	48
Figure 1.19. Schema de distillation extractive pour la séparation du méthanol et DMC (a) 2 ethoxyethanol (b) 4-methyl 2-pentanone.....	49
Figure 1.20. Effet du solvant sur la composition azéotropique méthanol – DMC avec un ratio solvant/méthanol + DMC égale à 1	50
Figure 1.21. Nombre d'occurrence de chaque indicateur dans les papiers sur l'ACV couplé à la simulation des procédés étudiés.....	56
Figure 1.22. Corrélacion liberté de conception – données disponibles en fonction du niveau de maturité technologique (Inspiré de Broeren et al., 2017)	62
Figure 2.1. Méthode d'intégration du volume des réacteurs CSTR et PFR sur le graphe de l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la conversion du réactif limitant.....	86

Figure 2.2. Types de modèles thermodynamiques disponibles au sein de ProSimPlus® pour la simulation des réactions multiphasiques et des procédés de séparation (Julio, 2018)	87
Figure 2.3. Courbes composées chaudes et froides dans le cas d'une linéarisation et représentation des échangeurs	91
Figure 2.4. Courbes composées chaudes et froides dans le cas d'une segmentation et représentation des échangeurs.....	92
Figure 2.5. Identification du ΔT_{min} dans le cas de la linéarisation identifiée en Figure 2.3.....	92
Figure 2.6. Evolution des coûts en fonction du ΔT_{min}	93
Figure 2.7. Identification graphiques des valeurs de QC_{min} , QH_{min} et MER.....	93
Figure 2.8. Energie économisée en fonction du nombre d'échangeur	95
Figure 2.9. Exemple de double échelle avec en vert la température de pincement	96
Figure 2.10. Agrégation des différents prix pour l'obtention du prix réel monté	97
Figure 2.11.Exemple de prix d'une colonne comme la somme de sous équipements d'une colonne – Méthode MPE.....	97
Figure 2.12.Principe général de l'algorithme génétique	100
Figure 2.13. Données du module d'optimisation stochastique par défaut	101
Figure 2.14. Exemple de résultat obtenu par analyse Monte Carlo pour la comparaison de scénarios A et B avec la méthode EF 3.0	109
Figure 2.15. Configuration classique du couplage	111
Figure 3.1. Chemin thermodynamique pour calculer l'enthalpie libre à la température de la réaction	119
Figure 3.2. Modèle de <i>Kequilibre</i> en fonction de la température pour la réaction (R1).....	120
Figure 3.3 Données expérimentales de l'étude cinétique de la réaction (R1) (Sun et al., 2004).....	121
Figure 3.4. Variation de <i>Kequilibre</i> calculée à partir du modèle cinétique proposé par Wang et al. (2007)	122
Figure 3.5. Etude expérimentale de la cinétique des réactions R2 et R3 publié par Zhao et al. (2012)	122
Figure 3.6. Description des flux de matières du procédé pour la conception des différentes étapes pour la production du DMC	124
Figure 3.7. Schéma de l'étape réaction 1 modélisée avec un réacteur simple R101.....	127
Figure 3.8. Schéma de l'étape réaction 1 modélisée avec un réacteur tubulaire R101 (PFR)	127
Figure 3.9. Variation des fractions molaires au sein de la longueur du réacteur 1 pour le scénario C	129
Figure 3.10. Schéma du scénario de séparation de l'ammoniac.....	129
Figure 3.11.Schéma de modélisation de l'étape réaction 2 dans le scénario A « conversion »	131
Figure 3.12. Schéma de la modélisation de la production du DMC avec le modèle d'équilibre (scénario B) et le modèle cinétique (scénario C)	133
Figure 3.13. Schéma de la modélisation de la purification de l'ammoniac et du DMC avec une seule colonne de distillation à haute pression	134
Figure 3.14.Schema du procédé pour le scénario A « conversion »	138
Figure 3.15. Schéma du procédé pour le scénario B « équilibre ».....	140
Figure 3.16. Schéma du procédé pour le scénario C « cinétique »	142
Figure 3.17 Schéma de la modélisation de la séparation par haute pression	148
Figure 3.18. Schéma de la modélisation de la séparation par changement de pression.....	149
Figure 3.19. Schéma de la modélisation de la séparation par distillation extractive	151

Figure 3.20. Schéma du scénario D sans échangeur additionnel.....	155
Figure 3.21. Schéma du procédé du scénario E avec identification des courants chauds et froids	156
Figure 3.22. Schéma du procédé F avec identification des courants chauds et froids.....	157
Figure 3.23. Courbes composées chaude et froide du scénario D.....	158
Figure 3.24. Courbes composées chaude et froide du scénario E.....	159
Figure 3.25. Courbes composées chaude et froide du scénario F.....	159
Figure 3.26. Energie économisée en fonction du nombre d'échangeurs pour le scénario D.....	161
Figure 3.27. Energie économisée en fonction du nombre d'échangeurs pour le scénario E.....	161
Figure 3.28. Double échelle pour le scénario D-1 avec 3 échangeurs.....	163
Figure 3.29. Schéma du procédé D-1, intégré avec 3 échangeurs.....	164
Figure 3.30. Double échelle pour le scénario E-1 avec 3 échangeurs.....	166
Figure 3.31. Schéma du procédé E-1, intégré avec 3 échangeurs.....	167
Figure 3.32. Double échelle pour le scénario F-1 avec 4 échangeurs.....	168
Figure 3.33. Schéma du procédé F-1, intégré avec 4 échangeurs.....	169
Figure 3.34. Conception des scénarios selon le TRL.....	174
Figure 4.1. Frontières du système étudié.....	184
Figure 4.2. Comparaison des trois voies de synthèses sur l'ensemble des catégories EF 3.0.....	187
Figure 4.3. Contribution des gaz majoritaires au changement climatique.....	188
Figure 4.4. Contribution des gaz majoritaires à l'appauvrissement de la couche d'ozone.....	189
Figure 4.5. Contribution des substances à l'impact sur les particules inorganiques affectant les voies respiratoires.....	190
Figure 4.6. Normalisation des résultats de la comparaison entre les trois voies de synthèse.....	195
Figure 4.7. Contributions relatives des 3 voies aux catégories de dommages de la méthode ReCiPe 2016.....	196
Figure 4.8. Analyse de Monte Carlo de la comparaison entre les voie (1) et (3) pour les catégories de dommage de la méthode ReCiPe 2016 (1000 itérations).....	196
Figure 4.9. Arbre des processus de la production de DMC.....	202
Figure 4.10. Analyse de l'ensemble des catégories via la méthode EF 3.0. Scénario A « conversion » (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, * pour la robustesse I, ** pour la robustesse II et *** pour la robustesse III).....	205
Figure 4.11. Contribution relative de l'étape matières premières à 16 catégories selon la méthode d'analyse.....	211
Figure 4.12. Contribution relative de l'étape Séparation 2 à 16 catégories selon la méthode d'analyse.....	211
Figure 4.13. Analyse de l'ensemble des catégories via la méthode EF 3.0. Scénario B « équilibre ».....	212
Figure 4.14. Analyse de l'ensemble des catégories via la méthode EF 3.0. Scénario C « cinétique ».....	214
Figure 4.15. Comparaison des trois scénarios avec la méthode EF 3.0.....	216
Figure 4.16. Comparaison des trois scénarios avec la méthode ReCiPe 2016.....	217
Figure 4.17. Contribution au changement climatique des différentes étapes et de la chauffe dans les trois scénarios.....	218
Figure 4.18. Contribution des différentes étapes unitaires et de la chauffe des trois scénarios à l'appauvrissement de la couche d'ozone et des particules inorganiques affectant les voies respiratoires.....	219
Figure 4.19. Contributions des étapes unitaires des 3 scénarios aux 6 catégories de robustesse intermédiaire.....	220

Figure 4.20. Contributions des étapes unitaires des 3 scénarios aux 6 catégories de robustesse la plus faible.....	221
Figure 4.21. Comparaison de la modélisation du procédé avec les recommandations ecoinvent et via la simulation utilisant un modèle d'équilibre. (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, * pour la robustesse I, ** pour la robustesse II et *** pour la robustesse III).....	223
Figure 4.22. Arbre des processus de la production de DMC.....	227
Figure 4.23. Analyse des points chauds via la méthode EF3.0 des scénarios D, E et F.....	231
Figure 4.24. Comparaison des contributions de l'étape séparation 2 aux différentes catégories avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016.....	233
Figure 4.25. Comparaison des contributions de l'étape réaction 2 aux différentes catégories avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016.....	234
Figure 4.26. Comparaison des deux scénarios D intégrés avec la méthode EF 3.0	236
Figure 4.27. Comparaison des trois scénarios E intégrés avec la méthode EF 3.0	236
Figure 4.28. Comparaison des scénarios D et D-2 avec la méthode EF 3.0.....	238
Figure 4.29. Comparaison des scénarios E et E-3 avec la méthode EF 3.0.....	239
Figure 4.30. Comparaison des scénarios F et F-1 avec la méthode EF 3.0	239
Figure 4.31. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios D et D-2 avec la méthode EF3.0	240
Figure 4.32. Comparaison des scénarios D et D-1 avec la méthode ReCiPe 2016	241
Figure 4.33. Comparaison des impacts environnementaux des scénarios E et E-3 avec la méthode ReCiPe 2016.....	241
Figure 4.34. Comparaison des scénarios F et F-1 avec la méthode ReCiPe 2016.....	242
Figure 4.35. Analyse des points chauds via la méthode EF3.0 des scénarios D-2, E-3 et F-1	243
Figure 4.36. Evolution de la contribution relative de la chauffe sur les scénarios D et D-1 avec la méthode EF 3.0	244
Figure 4.37. Evolution de la contribution de la chauffe sur l'ensemble des catégories entre les scénarios E et E-3.....	245
Figure 4.38. Evolution de la contribution de la chauffe entre les scénarios F et F-1.....	245
Figure 4.39. Comparaison des trois scénarios intégrés avec la méthode EF 3.0	247
Figure 4.40. Comparaison des trois scénarios intégrés avec la méthode ReCiPe 2016.....	248
Figure 4.41. Analyse d'incertitude de Monte Carlo de la comparaison des scénarios E-3 et F-1.....	249
Figure 4.42. Comparaison des scénarios D-1, E-3 et F-1 avec la méthode EF 3.0 normalisée.....	250
Figure 4.43. Comparaison des scénarios A et E-3	251
Figure 4.44. Comparaison des scénarios E-3 et ENI avec la méthode EF 3.0.....	253
Figure 4.45. Méthodologie utilisée durant les travaux pour le choix de procédés sur des critères économiques et environnementaux. En bleu les étapes de simulation, en vert les étapes d'ACV et en violet les étapes couplant les deux	262

Table des tableaux

Tableau 1.1. Les douze principes de la chimie verte (Anastas et Warner, 1998)	18
Tableau 1.2 Métriques pour la chimie verte (Sheldon, 2018).....	21
Tableau 1.3 Propriété d'intérêt du carbonate de diméthyle	34
Tableau 1.4. Toxicité du DMC en comparaison avec le Phosgène et le Sulfure de diméthyle (DMS) (Pacheco et Marshall, 1997; SST, 2020; Tundo et Selva, 2002; Wang et al., 2016)	35
Tableau 1.5. Voies de synthèses du DMC implantées à l'échelle industrielle	36
Tableau 1.6. Voies de synthèses du DMC en cours de développement	36
Tableau 1.7. Données des procédés pour la réaction (R1) issue de la littérature	40
Tableau 1.8. Données de conversion disponibles pour la réaction (R2)	41
Tableau 1.9. Données des procédés pour les réactions (R2) et (R3) issues de la littérature.....	42
Tableau 1.10. Modèles cinétiques disponibles dans la littérature.....	45
Tableau 1.11. Analyse de la littérature pour l'analyse de cycle de vie de comparaison de procédés..	54
Tableau 1.12. Méthodes de mise à l'échelles pour l'ACV	59
Tableau 2.1. Comparatif de divers logiciels de simulation de procédés (*OU : opérations unitaires).	77
Tableau 2.2. Opérations unitaires présentées dans ce manuscrit	79
Tableau 2.3. Estimation of normal boiling point of 4-Aminodiphenylamine.....	81
Tableau 2.4. Expression de l'activité en fonction de l'état physique de l'espèce chimique dans la réaction	83
Tableau 2.5. Données de fonctionnement pour l'outil RReflex.....	94
Tableau 2.6. Données à fournir pour chaque courant pour la conception du réseau d'échangeurs ...	94
Tableau 2.7. Principes de la chimie verte utilisés dans ces travaux et paramètre d'intérêt pour l'attribution de la note	103
Tableau 2.8. Comparaison des principales méthodes d'évaluation disponibles dans Simapro	105
Tableau 2.9. Liste des recommandation EF 3.0 pour les catégories midpoint ("PEFCR Guidance v6.3," 2017).....	106
Tableau 2.10. Matrice de pedigree utilisée pour évaluer la qualité des données de premier-plan et d'arrière-plan.....	108
Tableau 3.1. Coefficients pré-exponentiels, énergies d'activation et ordre des réactions R2 et R3 ..	123
Tableau 3.2. Ensemble des scénarios disponibles pour la modélisation des trois réactions.....	123
Tableau 3.3. Valeurs des binaires tels qu'introduits dans ProsimPlus®, modèle de Wilson.....	123
Tableau 3.4. Valeurs des binaires tels qu'introduites dans ProsimPlus®, modèle de NRTL.....	124
Tableau 3.5. Différents modèles des trois scénarios étudiés dans la thèse	126
Tableau 3.6. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape réaction 1	128
Tableau 3.7. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 1.....	130
Tableau 3.8. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape réaction 2	132
Tableau 3.9. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 2.....	135
Tableau 3.10. Bilan matière et énergie du procédé scénario A « conversion ».....	137
Tableau 3.11. Bilan matière et énergie du procédé scénario B	139
Tableau 3.12. Bilan matière et énergie du procédé scénario C	141
Tableau 3.13. Résultats caractéristiques des trois scénarios.....	144
Tableau 3.14. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape réaction 1	146
Tableau 3.15. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 1.....	146
Tableau 3.16. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape réaction 2	147

Tableau 3.17. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 2 des scénarios C et D.....	148
Tableau 3.18. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 2 du scénario E	150
Tableau 3.19. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 2 du scénario F	152
Tableau 3.20. Bilan matière et énergie du procédé scénario D.....	153
Tableau 3.21. Bilan matière et énergie du procédé scénario E	153
Tableau 3.22. Bilan matière et énergie du procédé scénario F.....	154
Tableau 3.23. Résumé des chaleurs requises et récupérables dans les trois scénarios	160
Tableau 3.24. Réseaux d'échangeurs de chaleurs des scénarios d'intégration du scénario D.....	162
Tableau 3.25. Réseaux d'échangeurs de chaleurs des scénarios d'intégration du scénario E	165
Tableau 3.26. Réseau d'échangeurs de chaleur du scénario F-1	168
Tableau 3.27. Analyse économique des différentes modélisations du scénario D.....	170
Tableau 3.28. Analyse économique des différentes modélisations du scénario E	171
Tableau 3.29. Analyse économique des différentes modélisations du scénario F	171
Tableau 3.30. Bilan matière des trois scénarios D, E et F.....	172
Tableau 3.31. Comparaison des bilans énergies des scénarios intégrés	173
Tableau 4.1. Présentation des trois voies de synthèse	181
Tableau 4.2. Classement des 3 voies de synthèse pour chacun des douze principes (1 le meilleur, 3 le pire)	183
Tableau 4.3. Données d'inventaire des trois voies de synthèse par unité fonctionnelle (1kg de DMC)	186
Tableau 4.4. Scores d'impact des catégories de plus grande robustesse et substances majoritairement contributrices	190
Tableau 4.5. Score d'impact des catégories de robustesse intermédiaire et substances majoritairement contributrices	193
Tableau 4.6. Score d'impact des catégories de faible robustesse et substances majoritairement contributrices de l'épuisement en ressources - fossiles	194
Tableau 4.7. Comparaison de l'inventaire du cycle de vie de la voie de synthèse de Eni proposé par la littérature et par les recommandations d'ecoinvent.....	199
Tableau 4.8. Différents scénarios de modélisation étudiés	202
Tableau 4.9. Processus ecoinvent utilisés dans ce chapitre.....	203
Tableau 4.10. Inventaire du cycle de vie des trois scénarios étudiés dans cette partie	204
Tableau 4.11. Impact des catégories de grande robustesse (I) et contribution relative des différentes étapes.....	206
Tableau 4.12. Impact des catégories de robustesse intermédiaire et contribution relative des différentes étapes	207
Tableau 4.13. Impact des catégories de robustesse faible et contribution relative des différentes étapes	209
Tableau 4.14. Contributions des scénarios aux impacts de grande robustesse	217
Tableau 4.15. Analyse économique des trois scénarios.....	222
Tableau 4.16. Caractéristiques des différents scénarios étudiés dans ce chapitre	227
Tableau 4.17. Processus ecoinvent utilisés dans ce chapitre.....	228
Tableau 4.18. Inventaire du cycle de vie des trois scénarios étudiés dans cette partie	229

Tableau 4.19. Impacts totaux et contributions de la chauffe sur les scénarios D, E et F.....	232
Tableau 4.20. Différences entre les scénarios d'intégration énergétique	235
Tableau 4.21. Analyse économique des différents scénarios étudiés dans ce sous-chapitre	237
Tableau 4.22. Analyse économique des scénarios les plus intéressants	246
Tableau 4.23. Données d'inventaire de la voie de synthèse ENI	252

Introduction générale

Le dernier rapport du Groupe d'expert Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) dresse un constat alarmant sur les conséquences à court comme à long terme du réchauffement climatique. Le GIEC souligne que l'activité humaine est responsable « sans équivoque » du réchauffement climatique. Cette affirmation est tout aussi vraie pour des pollutions plus évidentes comme les plastiques dans les océans, que pour les pollutions aux particules fines autour des grandes villes françaises ou mondiales. Un enjeu majeur des prochaines années est donc la préservation de l'environnement. L'ensemble des secteurs d'activités est concerné, de nombreuses études pointent en particulier les impacts des émissions de gaz à effets de serre, responsables du réchauffement climatique. Les secteurs couramment cités parmi les plus impactants sont le transport, le bâtiment, l'agriculture et l'industrie. L'industrie chimique apparaît comme ayant un rôle crucial, que ce soit avec la production de nouveaux carburants moins polluants, l'élaboration de nouveaux matériaux de construction ou de nouveaux engrais. Ces éléments placent l'industrie chimique à la croisée des chemins des pollutions mondiales.

Les acteurs de la chimie semblent conscients de cette responsabilité. En témoigne l'élaboration des principes de la chimie verte en 1998 qui sont directement devenus des références pour la conception de molécules chimiques. L'analyse de cycle de vie, qui est également une solution pour l'écoconception, a été développée depuis 1994, avant les principes de la chimie verte, mais son utilisation ne s'est démocratisée que bien plus récemment. A l'échelle française, des engagements ont été pris en 2013 par l'union des industries chimiques avec l'ADEME tels que des objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre, une optimisation de l'utilisation des ressources ou une amélioration de l'efficacité énergétique des processus industriels. Ces engagements se retrouvent dans une dynamique globale de réduction des impacts environnementaux, notamment de réduction des émissions de gaz à effets de serre, afin de limiter l'augmentation de la température sur terre. Il existe par ailleurs de nombreux autres impacts environnementaux sur lesquels il est important d'agir.

Le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, unité mixte de recherche INRAE 1010 et Toulouse INP, effectue des recherches depuis plus de 40 ans dans le domaine de la valorisation non alimentaire de la matière végétale. Ces travaux de thèse s'inscrivent plus particulièrement dans le thème du laboratoire intitulé « Evaluation environnementale et Ecoconception » mais également dans le thème « Réactivité chimique et conception de molécules biosourcées » pour lequel la conception environnementale de nouvelles molécules apparaît désormais comme une problématique importante. En effet, dans une logique de développement d'une industrie plus vertueuse sur le plan environnemental, le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle est le siège depuis plusieurs années de travaux de recherche sur l'évaluation environnementale de procédés agro-industriels (Jacquemin, 2012 ; Busset, 2014 ; Julio, 2018 ; Gillani, 2013).

Cette thèse est en ligne avec la stratégie du laboratoire de concevoir une méthodologie multicritère pour le choix de voies de synthèse d'une molécule chimique d'intérêt en incluant des aspects environnementaux, économiques et énergétiques. Elle prend également sa source dans les manques identifiés pour la réalisation d'analyses de cycle de vie appliquée aux molécules chimiques. Pour répondre au besoin d'analyse environnementale, les principes de la chimie verte sont classiquement

utilisés depuis les années 80. Néanmoins, un des problèmes identifiés est le manque de résultats quantitatifs apportés par ces principes. En parallèle, la méthodologie d'analyse de cycle de vie (ACV) est déjà reconnue comme une solution efficace pour l'analyse environnementale. Les différents usages de l'ACV pour les produits chimiques identifiés dans la littérature permettent de réaliser des analyses de points chauds, des comparaisons des matières premières ou des comparaisons de voies de synthèse. Cependant, l'étape d'inventaire du cycle de vie, réalisée à une étape précoce de la conception, apparaît comme l'étape la plus complexe pour l'application de cette méthode. Les données nécessaires sont, en effet, difficiles à collecter dans l'étape initiale de la conception d'une nouvelle voie de synthèse. Des solutions sont proposées dans la littérature pour permettre aux utilisateurs de l'ACV de répondre à des problématiques de mise à l'échelle ou de conception précoce. Mais c'est le couplage d'un outil de modélisation-simulation des procédés avec l'ACV qui apparaît comme la solution la plus intéressante pour fournir les données d'inventaire. La simulation d'un procédé repose sur la sélection de modèles (bilan matière et énergie ainsi que des modèles thermodynamiques), dont les paramètres ont été obtenus à l'échelle laboratoire/pilote, permettant l'optimisation énergétique et économique d'une technologie à développer à l'échelle de production.

Le présent manuscrit est bâti selon 4 chapitres suivis d'une conclusion générale et des perspectives inhérentes.

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique articulée en 3 parties. Après avoir rappelés les concepts de la chimie verte et les principes de l'analyse de cycle de vie, un état de l'art de l'application de ces méthodes aux procédés chimiques est réalisée. Ensuite, une synthèse bibliographique sur la production de carbonate de diméthyle est effectuée dans une deuxième partie, avec une présentation de la molécule, des voies de synthèse ainsi que des modèles physico-chimiques et thermodynamiques nécessaires à la modélisation. Enfin, les différents usages avancés de l'analyse de cycle de vie pour l'écoconception de procédés chimiques sont présentés. Au regard de cet état de l'art, les questions scientifiques auxquelles cherchent à répondre ces travaux sont établies.

Le second chapitre décrit le matériel et les méthodes employés pour réaliser ces travaux. Les différents outils et méthodes de modélisation et simulation des procédés sont présentés dans un premier temps suivi des méthodes d'évaluation environnementales dans un second temps : analyse de cycle de vie et principes de la chimie verte. Enfin, une présentation de la méthode de couplage des outils de simulation des procédés et des outils d'analyse de cycle de vie est réalisée.

Le troisième chapitre s'attache à la présentation des études de modélisations/simulations réalisées dans le cadre de la production du carbonate de diméthyle. Dans un premier temps, l'ensemble des données nécessaires est décrit. Dans un second temps, trois scénarios du même procédé sont conçus avec des méthodes de modélisations différentes pour le système réactionnel. Enfin, le procédé est optimisé *via* différentes technologies de purification puis par l'intégration énergétique basée sur l'analyse de pincement.

Le quatrième chapitre porte sur l'analyse environnementale de la production de carbonate de diméthyle. Dans un premier temps, l'étude concerne un stade précoce de conception avec l'utilisation des principes de la chimie verte et de l'analyse de cycle de vie selon les recommandations d'ecoinvent. Dans un second temps, l'analyse porte sur les différences entre les trois scénarios de modélisation décrits dans le chapitre précédent. Enfin, trois scénarios de séparation sont comparés des points de

vue économique et environnemental. Ces scénarios, optimisés avec l'intégration énergétique, sont comparés à des scénarios issus de procédés industrialisés. Un retour sur les questions scientifiques est proposé dans une partie discussion présentée à la fin de ce chapitre.

Chapitre 1.

Etat de l'art sur l'évaluation environnementale et le carbonate de diméthyle

Sommaire

I.	Analyse environnementale	17
1.	Concept de la chimie verte	17
1.1.	Douze principes de la chimie verte	17
1.2.	Métriques vertes	19
2.	Analyse de cycle de vie	21
2.1.	Définition des objectifs et du champ de l'étude	22
2.1.1.	Fonction, unité fonctionnelle, flux de référence	22
2.1.2.	Frontières du système	22
2.1.3.	Procédés multifonctionnels.....	23
2.2.	Inventaire du cycle de vie.....	26
2.3.	Evaluation de l'impact du cycle de vie	27
2.4.	Interprétations du cycle de vie.....	29
2.5.	Logiciels d'analyse de cycle de vie.....	29
3.	Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie appliqués aux procédés chimiques	29
4.	Ecoconception.....	31
II.	Synthèse bibliographique sur la production du carbonate de diméthyle	34
1.	Carbonate de diméthyle	34
1.1.	Propriétés d'intérêt de la molécule.....	34
1.2.	Utilisations de la molécule	35
1.3.	Voies de synthèses industrielles.....	36
1.4.	Voies de synthèses en développement.....	36
2.	Présentation d'une voie de synthèse d'intérêt.....	37
2.1.	Réaction 1.....	38
2.2.	Réactions 2 et 3	40
2.3.	Simulations du procédé dans la littérature	42
3.	Procédé de séparation du mélange azéotropique méthanol-DMC. Modèle d'équilibre liquide vapeur. 45	45
III.	Différentes utilisations de l'analyse de cycle de vie pour l'écoconception des procédés chimiques.....	51
1.	Ecoconception avec analyse des points chauds.....	51
2.	Aide au choix des matières premières.....	51
3.	Comparaison de systèmes de procédés.....	52
4.	Collecte de données, scale-up et stade précoce de la conception.	55
4.1.	Analyse de cycle de vie couplée à la simulation/modélisation des procédés pour la collecte de données.....	55
4.2.	Analyse de cycle de vie à un stade précoce de la conception.....	57
4.3.	Analyse de cycle de vie et scale-up	57
IV.	Conclusions et établissement des questions scientifiques	61
	Références bibliographiques	66

L'objectif de ce chapitre est d'établir le contexte scientifique de la réalisation de cette thèse.

Dans un premier temps, l'état de l'art de l'analyse environnementale est présenté, avec un appui particulier sur l'analyse de cycle de vie mais également sur les principes de la chimie verte et l'écoconception. Dans un second temps, la description du cas d'étude développé dans cette thèse est réalisée avec l'état de l'art des recherches sur le carbonate de diméthyle ainsi qu'une attention particulière sur une voie de synthèse d'intérêt. Ensuite, une revue bibliographique des différentes utilisations avancées de l'analyse de cycle de vie est effectuée afin de comprendre ce qu'il est possible de réaliser à différentes étapes de la conception d'un produit chimique, en particulier l'utilisation combinée de l'optimisation des procédés et de l'évaluation environnementale.

Cet état de l'art permet d'ouvrir sur les questions scientifiques auxquelles cherchent à répondre ces travaux.

I. Analyse environnementale

1. Concept de la chimie verte

Le concept de chimie verte a été développé au début des années 80 pour souligner l'importance des questions environnementales dans l'industrie chimique. L'un des aspects les plus importants de la chimie verte est l'évaluation du caractère « vert » des réactions chimiques. La définition de la chimie verte a été constamment révisée afin de bien définir ce qu'impliquerait une vision « verte » des produits chimiques. Les métriques pertinentes doivent intégrer l'efficacité des ressources massiques et énergétiques, la nature renouvelable de l'énergie et des matières premières ainsi que leur profil environnemental, sécuritaire et sanitaire (Jiménez-González *et al.*, 2012; Sheldon, 2018).

En 1987, la commission mondiale sur l'environnement et le développement a formulé « un programme mondial pour le changement » à la demande de l'Assemblée générale des Nations-Unies. Le développement durable a été défini comme « un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs » (Insee). Depuis lors, d'énormes efforts ont été déployés pour concevoir des méthodes et des procédures permettant d'assurer le développement durable à la fois dans l'industrie et dans la société.

L'introduction du terme « chimie verte » à l'agence américaine de protection de l'environnement est apparue au début des années 90, lorsque la prévention des déchets est devenue l'objectif principal du développement durable et qu'il a été reconnu que la chimie était la solution plutôt que la cause. L'agence américaine de protection de l'environnement a décrit le concept de chimie verte comme « l'utilisation d'un ensemble de principes qui minimise ou élimine l'utilisation ou la production de substances dangereuses dans la conception, la fabrication et l'application de produits chimiques » (Gilbille *et al.*, 2017). Cet ensemble de principes a été traduit en 12 principes de chimie verte afin d'encadrer l'objectif étendu de durabilité environnementale (Tableau 1.1.).

1.1. Douze principes de la chimie verte

Anastas et Warner (1998) ont défini la chimie verte comme « la conception de produits et de procédés chimiques visant à réduire ou à éliminer l'utilisation et la production de substances dangereuses ». Ce concept a été mis en œuvre par l'établissement des douze principes de la chimie verte basés sur la « chimie bénigne par conception » promouvant la conception de procédés et de produits chimiques qui réduisent ou, de préférence, évitent la génération de déchets et excluent l'utilisation de substances

toxiques et/ou dangereuses (Tableau 1.1.). Les douze principes fournissent des directives de base pour la conception exploratoire de voies chimiques respectueuses de l'environnement (Anastas et Eghbali, 2010). Ces principes peuvent soutenir la conception de nouvelles voies de réaction mais aussi améliorer les réactions existantes. En outre, ils peuvent favoriser la reconception de procédés industriels bien établis (Kirchhoff, 2003). En conséquence, la chimie verte doit orienter la recherche vers de nouvelles voies chimiques concernant des matières premières renouvelables plus diverses (Horváth et Anastas, 2007). Bien qu'utiles, les douze principes de la chimie verte sont majoritairement de nature qualitative. Par conséquent, plusieurs mesures simples ont été développées pour quantifier les résultats de la réaction chimique par rapport aux douze principes et elles sont bien connues sous le nom de « métriques vertes ».

Tableau 1.1. Les douze principes de la chimie verte (Anastas et Warner, 1998)

N°	Principe	Définition
1	Prévention	Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.
2	Économie d'atomes	Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le procédé.
3	Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses	Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4	Conception de produits chimiques plus sûrs	Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.
5	Solvants et auxiliaires moins polluants	Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.
6	Recherche du rendement énergétique	La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.
7	Utilisation de ressources renouvelables	Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.
8	Réduction du nombre de dérivés	Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.
9	Catalyse	L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.
10	Conception de produits en vue de leur dégradation	Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation ils se décomposent en déchets inoffensifs biodégradables.
11	Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution	Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.
12	Une chimie fondamentalement plus fiable	Les substances et leur état physique entrant dans un procédé chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.

1.2. Métriques vertes

Les métriques vertes sont considérées comme un bon moyen d'obtenir des données simples, complètes et quantitatives sur l'efficacité des réactions chimiques (Constable *et al.*, 2002). L'économie d'atomes et le facteur environnemental (*E-factor*) ont été développés avant les 12 principes (Tableau 1.1.) car la chimie verte était appliquée dans la recherche sur la synthèse chimique même si le terme n'avait pas encore été défini. Ce sont les deux métriques vertes les plus pertinentes qui sont couramment utilisées dans les analyses académiques et industrielles (Sheldon, 2018).

L'économie d'atomes est la première métrique à être généralisée car le souci constant des chimistes concerne la sélectivité et le rendement des réactions (Trost, 1991). L'objectif de l'économie d'atomes est d'avoir un maximum d'atomes de la matière première dans le produit final (Gilbille *et al.*, 2017; Li et Trost, 2008). Les chimistes ont modifié leur façon de concevoir la voie de synthèse en adaptant l'efficacité et la stœchiométrie pour atteindre cet objectif (Horváth et Anastas, 2007). Néanmoins, cette mesure présente quelques inconvénients : l'excès de réactifs et le rendement du produit ne sont pas pris en compte dans la conception de la voie de synthèse. Par conséquent, cette métrique doit être couplée à d'autres métriques pour une stratégie de conception durable optimale (Constable *et al.*, 2002).

Sheldon a présenté une autre métrique pour l'évaluation environnementale des réactions chimiques : le facteur environnemental (*E-factor*) qui est un indicateur de la quantité de déchets produits pour une masse donnée du produit (Sheldon, 1992). Cette métrique n'est pas seulement limitée au cadre de la recherche car la réduction des déchets peut aussi inciter à des innovations importantes dans le secteur industriel à travers le *lean management*, le recyclage, et l'économie circulaire entre autres. Le *E-factor* est largement utilisé, néanmoins, la définition du terme "déchets" a été controversée car, dans la définition initiale, les déchets des procédés incluaient tout sauf le produit souhaité (Constable *et al.*, 2002). En effet, la définition des déchets de procédés n'est pas simple, en particulier lorsque l'eau, les pertes de solvants et les installations énergétiques sont impliquées. Le fait de considérer l'eau comme un déchet entraîne un *E-factor* élevé et complique la comparaison entre les voies de synthèses (Jiménez-González *et al.*, 2012). En outre, le *E-factor* dépend fortement de la capacité de production, car il augmente considérablement pour les produits chimiques fins et pharmaceutiques par rapport aux produits chimiques lourds. Pour cette raison, deux *E-factors* différents ont été définis, l'un est appliqué aux activités d'exploration des premières voies (*E-factor* simple), tandis que la prise en compte de tous les matériaux du procédé, y compris les solvants et l'eau, est effectuée à l'aide du *E-factor* complexe.

Dans des études ultérieures, Sheldon (2018) a développé plusieurs métriques vertes dites « basées sur la masse », car les masses de tous les composés impliqués dans le procédé sont nécessaires pour leurs calculs. En outre, elles sont toutes liées à la définition du *E-factor* ou de l'économie d'atomes (Tableau 1.2.). L'intensité massique et l'efficacité massique des réactions (RME) sont les plus utilisées pour comparer l'empreinte environnementale, principalement pour les procédés pharmaceutiques. L'intensité massique prend en compte tous les matériaux impliqués dans le procédé, à l'exclusion de l'eau. Parce que la consommation d'eau reste un problème critique pour le développement durable, l'intensité massique du procédé (PMI) incluant l'eau a été proposée ultérieurement. Sheldon (2018) a conclu qu'aucune de ces nouvelles métriques liées au *E-factor* n'offre d'avantages significatifs car les innovations dans les industries chimiques doivent être guidées par l'objectif ultime d'une valeur de *E-factor* nulle. La stratégie de la chimie verte repose toujours entièrement sur la prévention des

déchets car elle est bénéfique pour l'environnement et utile pour l'économie du procédé en évitant les traitements des déchets. La métrique RME comprend l'économie d'atomes, la stœchiométrie des réactifs et le rendement de la réaction, ce qui donne une meilleure métrique pour évaluer la compétence de la réaction (Augé, 2008). Le principal objectif des innovations en synthèse chimique est d'atteindre une valeur RME proche de 1, ce qui signifie que tous les réactifs ont été transformés en produits (Augé, 2008). Après avoir comparé toutes les mesures vertes liées à l'économie atomique pour 28 produits chimiques différents, Constable et ses collaborateurs ont conclu que l'économie d'atomes n'est pas l'indicateur le plus approprié pour évaluer la durabilité d'un procédé chimique. En effet, si certaines métriques conduisent à des résultats équivalents, les dissemblances entre les autres peuvent conduire à des conclusions contradictoires. L'évolution positive d'une métrique peut entraîner un impact négatif pour d'autres. Par conséquent, l'examen d'une seule métrique n'est pas conseillé (Constable *et al.*, 2002).

Sheldon et Sanders (2015) suggèrent l'inclusion de métriques économiques et d'efficacité énergétique principalement pour la production de produits chimiques fins et pharmaceutiques. Les métriques d'efficacité énergétique peuvent être basées soit sur les matières premières consommées ou les déchets générés, en équivalent méthane consommés ou en équivalent CO₂ générés. En ce qui concerne la source d'énergie, l'évaluation durable d'un procédé nécessite de préciser si l'énergie est obtenue à partir de ressources fossiles ou renouvelables afin d'obéir au septième principe de la chimie verte (Tableau 1.1.). Constable et ses collaborateurs (2012) ont d'abord considéré les facteurs économiques car le développement durable de l'industrie chimique ne peut se limiter aux implications de masse. Ils ont étudié la relation entre l'économie d'atomes et le coût dans la synthèse chimique de quatre médicaments différents. Ils ont conclu qu'au lieu de rechercher une économie atomique élevée, la diminution des coûts peut être favorisée par la réduction des excès de réactifs stœchiométriques, l'évitement des solvants et un rendement élevé ainsi que l'utilisation de réactifs moins chers. Selva et Perosa (2008) ont combiné un indice de coût avec l'économie d'atomes et l'intensité massique pour évaluer plusieurs agents de méthylation : l'aniline, le phénol et le phénylacétonitrile impliquant 33 voies chimiques différentes. Le méthanol s'est avéré être le meilleur candidat si l'on ne tient compte que des indices sélectionnés : il est 50 % moins cher que les autres réactifs et présente une économie d'atomes et une intensité massique favorable. Cependant, le deuxième meilleur candidat, le carbonate de diméthyle, a été retenu en raison de sa faible toxicité, de la température de réaction plus basse et de la meilleure stabilité du catalyseur. Cet exemple démontre la complexité de l'utilisation des métriques vertes pour sélectionner plusieurs procédés chimiques.

Jusqu'à présent, la chimie verte et les métriques vertes conduisent la recherche et le développement industriels. Néanmoins, le simple fait de répondre de manière favorable à un ou plusieurs des douze principes de la chimie verte ne suffit pas, bien entendu, pour être considéré comme de la chimie verte. Par conséquent, de nouveaux outils robustes ont été développés permettant une gestion environnementale plus efficace principalement pour le développement des industries chimiques biosourcées qui sont fortement affectées par les facteurs dynamiques scientifiques, sociaux et économiques (Khoo *et al.*, 2018). Afin d'analyser la performance environnementale de tous les types de production, la vision cycle de vie offre de nombreux avantages car l'analyse n'est pas limitée à la réaction ou au procédé correspondant. La vision cycle de vie permet de couvrir l'ensemble du cycle de vie d'un produit chimique, de l'extraction des matières premières à la fin de vie de tous les produits associés. La méthodologie d'analyse du cycle de vie a été conçue sur la base de cette vision et est décrite dans la section suivante.

Tableau 1.2 Métriques pour la chimie verte (Sheldon, 2018)

E-factor (E) $E = \frac{\text{Masse de déchets (kg)}}{\text{Masse du produit (kg)}}$	Economie d'atome (AE) $AE(\%) = \frac{\text{Masse molaire du produit } (\frac{g}{mol}) * 100}{\sum \text{Masse molaire des réactifs } (\frac{g}{mol})}$
Dérivé du facteur E	Dérivé de l'économie d'atomes
Intensité massique (MI) $MI (\frac{kg}{kg}) = \frac{\text{Masse totale du procédé (kg)}}{\text{Masse du produit (kg)}}$	Efficacité massique de la réaction (RME) $RME(\%) = \frac{\text{Masse de produit (kg)} * 100}{\sum \text{Masse de réactifs (kg)}}$
Intensité massique du procédé (PMI) $PMI = \frac{\text{Masse totale du procédé (eau inclus)}}{\text{Masse du produit}}$	Productivité massique (MP) $MP(\%) = \frac{\text{Masse de produit} * 100}{\text{Masse totale}}$
Intensité des eaux usées (WWI) $WWI = \frac{\text{Masse de l'eau de procédé}}{\text{Masse du produit}}$	Rendement massique effectif (EMY) $EMY(\%) = \frac{\text{Masse de produit}}{\text{Masse de réactifs dangereux}}$
Intensité du solvant (SI) $SI = \frac{\text{Masse des solvants}}{\text{Masse du produit}}$	Economie de carbone (CE) $CE(\%) = \frac{\text{Carbone dans le produit (mol)} * 100}{\text{Carbone dans les réactifs (mol)}}$
Efficacité énergétique (EE) $EE = \frac{\text{Chaleur de combustion du produit}}{(\text{Somme des chaleurs de combustion des réactifs}) + (\text{Energie nécessaire au procédé})}$	

2. Analyse de cycle de vie

L'analyse du cycle de vie (ACV) est une méthode standardisée, dont le cadre est défini par les normes internationales ISO 14040 (ISO, 2006a, p. 140) (Analyse du cycle de vie – Principes et cadre) et ISO 14044 (ISO, 2006b, p. 14) (Analyse du cycle de vie – Exigences et lignes directrices amendé en 2018 et 2020). Une ACV se décompose en quatre parties consécutives et inter-reliées (Figure 1.1.). L'essentiel des informations présentées dans cette partie proviennent de deux ouvrages (Hauschild *et al.*, 2018; Jolliet *et al.*, 2017).

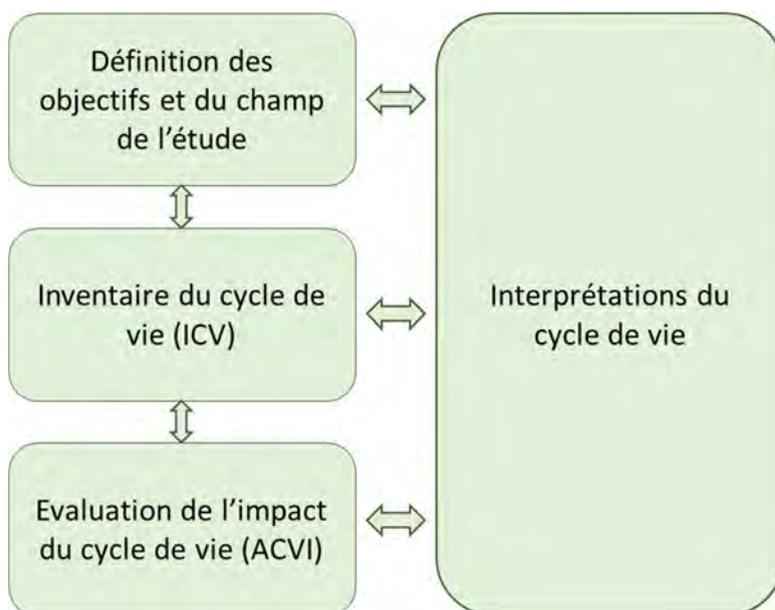


Figure 1.1. Les quatre phases de l'ACV. (D'après la norme ISO 14040, 2006)

2.1. Définition des objectifs et du champ de l'étude

La première phase de l'ACV est d'une importance majeure pour la qualité de l'étude. Cette phase consiste à définir les objectifs de l'étude, pourquoi l'étude est réalisée et pour qui.

2.1.1. Fonction, unité fonctionnelle, flux de référence

Un des premiers points est de définir une unité permettant la comparaison de différents scénarios : l'unité fonctionnelle (UF). La définition de l'unité fonctionnelle est renseignée dans la norme ISO 14044 comme étant la « performance quantifiée d'un système de produits destinée à être utilisée comme unité de référence dans une analyse de cycle de vie ». Cette unité quantifie la fonction du système qui permet de répondre aux questions : quoi ? combien ? pour quelle durée ? où ? et avec quelle qualité ? Par exemple une UF pour réaliser l'ACV d'une peinture pourrait être: Peindre 1 m² pendant 20 ans en Europe à 99% d'opacité.

Dans le cas spécifique de l'application de l'ACV à des procédés chimiques, il n'est pas forcément possible de répondre à l'ensemble des questions. En effet, il est régulièrement choisi une masse de produits (Burgess et Brennan, 2001; Garcia-Herrero *et al.*, 2016; Pereira *et al.*, 2015) sans prise en compte supplémentaire. Une publication plus récente prend également en compte la pureté du produit (Bories *et al.*, 2018).

Le choix de l'UF amène à la définition d'un flux de référence, qui correspond à la quantité de produits nécessaire pour remplir la fonction demandée. C'est à partir de ce flux de référence que pourront être définis les flux d'entrée et de sortie du système pour réaliser l'étude. L'unité fonctionnelle permet donc la comparaison entre différents systèmes ou scénarios sur la base de leur fonction. Il faut alors se baser sur le flux de référence remplissant les fonctions de l'unité fonctionnelle.

2.1.2. Frontières du système

Il est également important de décrire quelles sont les limites du système étudié. Les frontières idéales du système prennent en compte tous les processus permettant la production du flux de référence. Les frontières du système permettent de déterminer quels processus sont pris en compte dans la modélisation du système étudié. L'établissement au préalable d'un arbre des processus peut faciliter l'établissement des frontières (Figure 1.6.). Il faut veiller à prendre en compte toutes les étapes du cycle de vie lors de la définition des processus importants. Par ailleurs, il arrive classiquement que l'ensemble de étapes du cycle de vie ne soit pas pris en compte, il existe donc trois approches pour la prise en compte des frontières du système (Figure 1.2.) :

- Du berceau à la tombe : Ce périmètre est le périmètre à préconiser étant donné que l'ensemble des étapes de l'extraction des matières premières à la fin de vie du produit sont prises en compte.
- Du berceau à la porte : Ce périmètre ne prend pas en compte les données en aval d'une étape. De manière générale, la porte est située à la sortie de l'usine. Ce périmètre permet généralement d'étudier la performance environnementale d'un procédé sans en étudier les impacts d'utilisation ou de fin de vie.
- De la porte à la porte : L'ACV se limite à certaines étapes, généralement aux portes de l'usine.

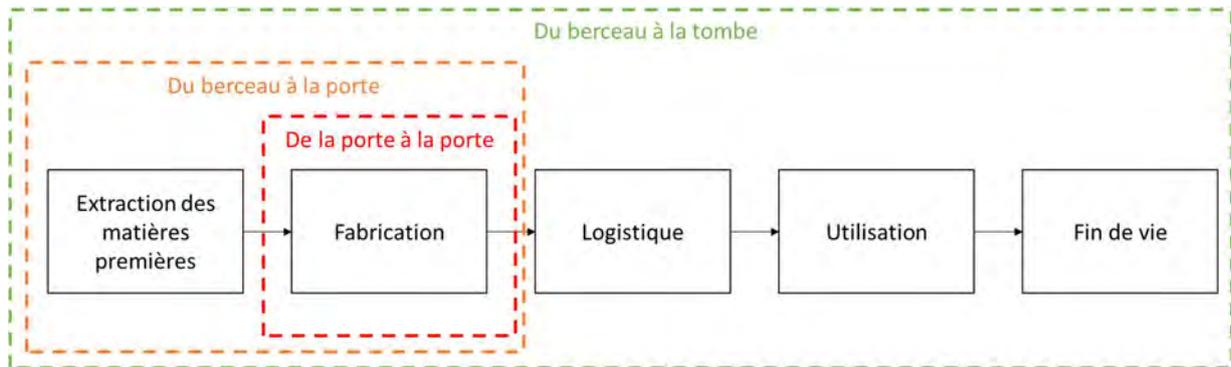


Figure 1.2. Différentes frontières du système usuellement utilisé

2.1.3. Procédés multifonctionnels

La problématique de la multifonctionnalité apparaît dès lors qu'un système ou un procédé peut se décomposer en plusieurs sous-systèmes ou sous-procédés, c'est-à-dire qu'il rend plusieurs services ou fabrique plusieurs produits. Cette situation apparaît dans de nombreuses situations industrielles ou dans l'agriculture par exemple.

Cette multifonctionnalité entraîne une complexité supplémentaire car bien souvent cet élément n'est pas pris en compte dans l'unité fonctionnelle. Mais cet élément est pris en compte par la norme ISO 14044 qui liste les différentes méthodes à préconiser pour la prise en compte de coproduits. Ces éléments peuvent être décrits à l'aide d'un arbre de prise de décision (Figure 1.3.).

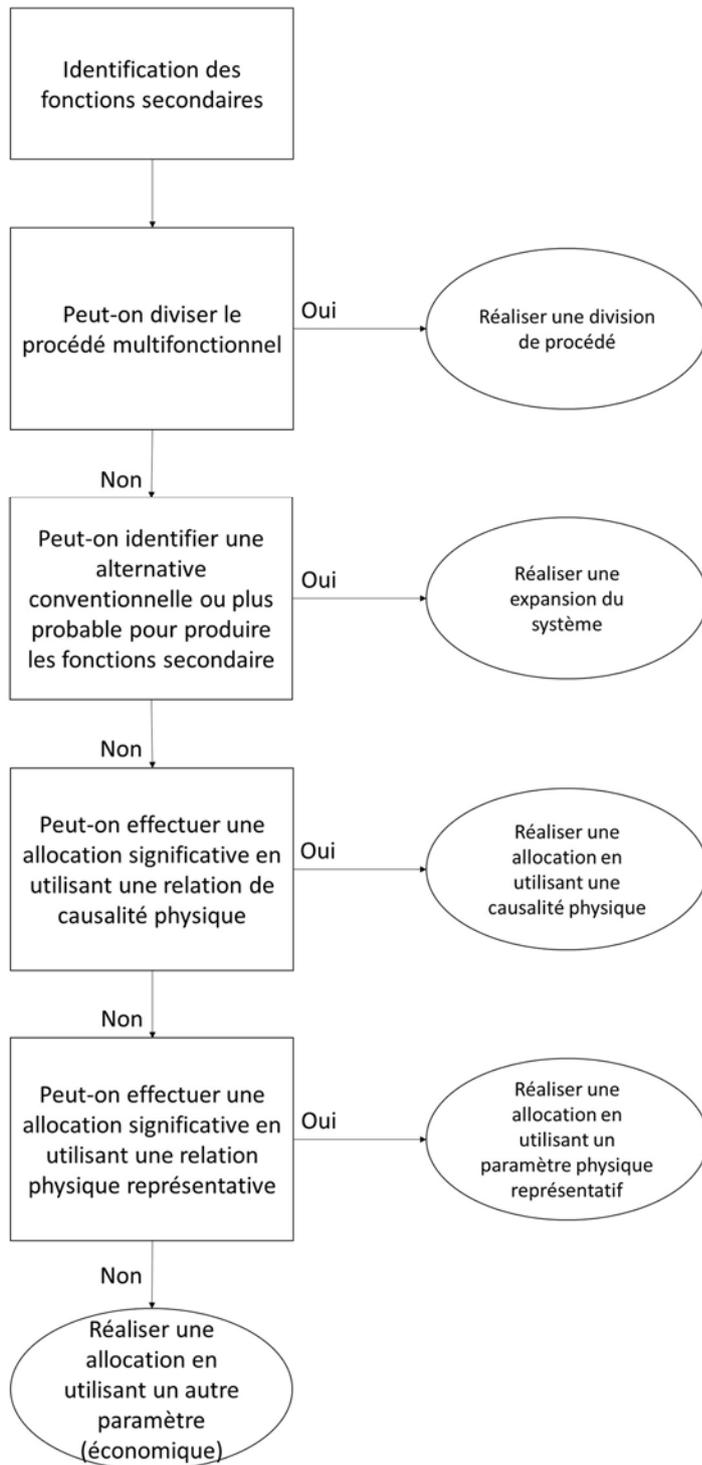


Figure 1.3. Arbre de décision du choix de solution de la multifonctionnalité (Adapté de Bjørn et al., 2018)

La première solution décrite dans la littérature est la division du procédé (Jolliet *et al.*, 2017, 2016). Cette solution revient à diviser le procédé étudié pour faire apparaître un sous-procédé indépendant de production du coproduit. Cette solution peut apparaître *via* une augmentation des détails du procédé initial pour exclure des frontières du système, les sous-procédés ne s'appliquant pas au produit principal (Figure 1.4.).

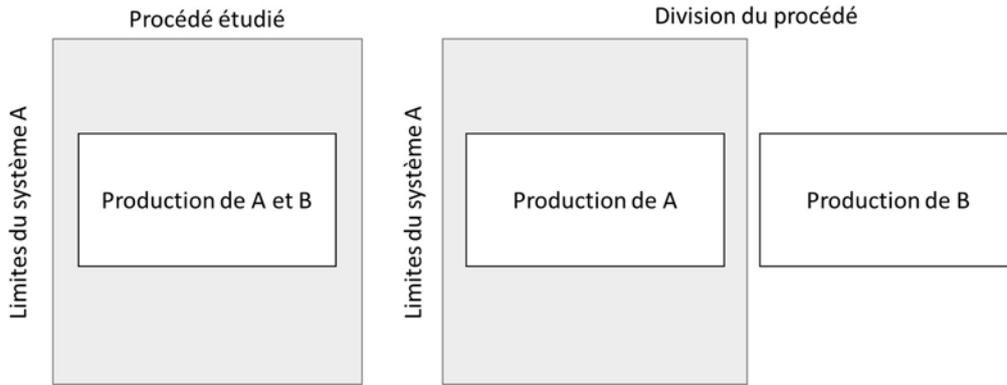


Figure 1.4. Prise en compte du coproduit B dans un procédé de production de A par division du procédé (Jolliet et al., 2017)

Il apparaît en revanche que dans de nombreuses situations, cette solution n'est pas applicable puisque les coproduits sont issus du procédé d'intérêt. La seconde solution préconisée par la norme ISO 14044 est l'extension des limites du système. Cette solution correspond à la modification des limites du système afin d'inclure les fonctions complémentaires des coproduits (Figure 1.5.).

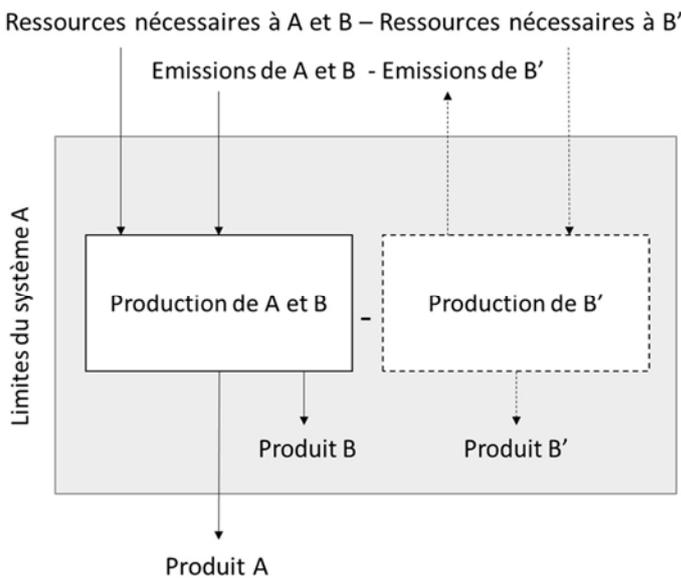


Figure 1.5. Prise en compte d'un système multifonctionnel par extension des limites du système (Jolliet et al., 2016)

Enfin en dernier recours, la norme ISO 14044 recommande différentes méthodes d'allocations (économique, énergétique et massique). Pour un procédé de production de A produisant un coproduit B, une allocation consiste à allouer une part des impacts du procédé à A et une autre part à B. La proportion d'impact alloué au coproduit B est calculé *via* l'équation 1.

Equation 1.
$$P(B) = \frac{x(B)}{x(A)+x(B)}$$

Avec x égal à la masse pour une allocation massique, à l'énergie pour une allocation énergétique et au prix pour une allocation économique. La norme préconise en premier lieu d'utiliser une allocation massique ou énergétique et en dernier lieu une allocation économique.

2.2. Inventaire du cycle de vie

Cette seconde phase de l'ACV est certainement la plus chronophage. L'objectif est ici de quantifier les différents flux traversant le système défini dans la première étape. Il existe deux approches pour la réalisation de cet inventaire.

L'approche processus est basée sur le calcul des flux physiques impliqués dans le système, elle nécessite la mise en place de bilans matière et énergie. Cette approche calcule l'inventaire des émissions et des extractions en multipliant l'inventaire de production par les facteurs d'émissions ou d'extraction. La seconde approche est l'approche input-output (I/O). Cette méthode se base sur des flux économiques au lieu de flux physiques. Les flux monétaires impliqués par chaque activité sont rassemblés et les émissions/consommations sont quantifiées par unités monétaires. Cette seconde approche ne sera pas celle utilisée dans ce manuscrit et ne fera pas l'objet d'une analyse approfondie.

Il convient, pour réaliser l'inventaire, de représenter schématiquement l'arbre de processus du système étudié. Un exemple d'arbre des processus est décrit dans la Figure 1.6. Cet arbre doit faire apparaître l'ensemble des modules constitutifs du système. Des flux intermédiaires rassemblant différents modules apparaissent.

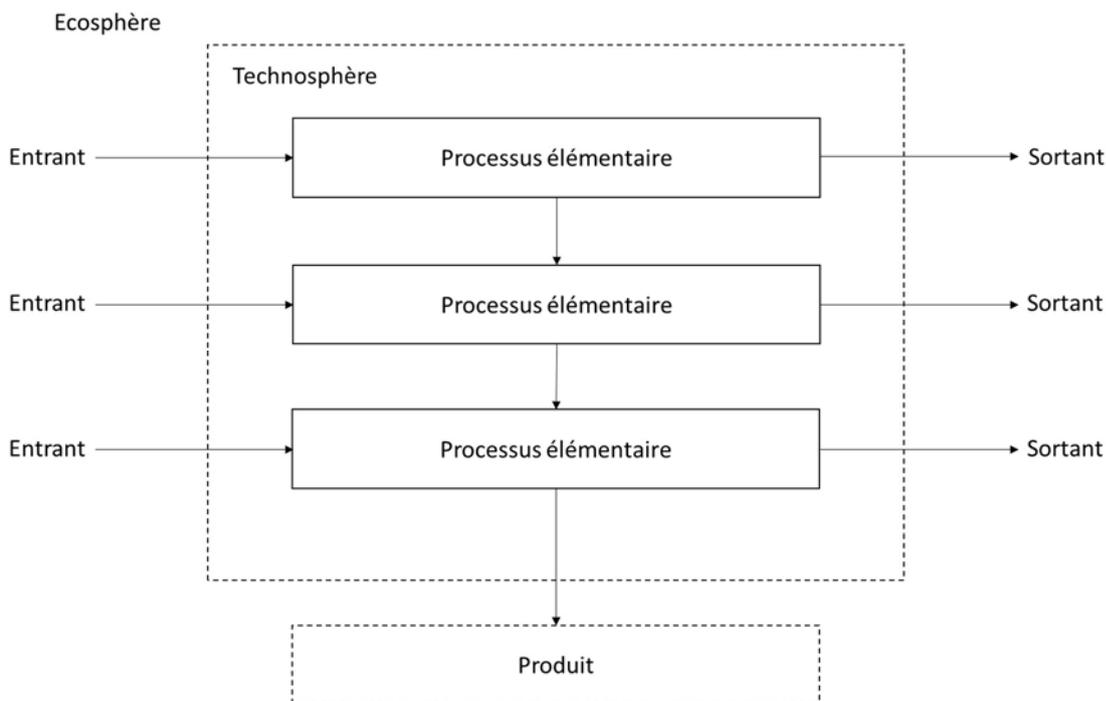


Figure 1.6. Arbre des processus

L'inventaire de production correspond à la somme des flux entrant et sortant et des flux intermédiaires. Les facteurs d'émissions ou d'extraction sont fournis par des bases de données afin d'obtenir la quantité de chaque substance émise ou extraite. Les données d'arrière-plan sont disponibles dans des bases de données recensant les inventaires de cycle de vie de nombreux produits. La principale base de données est ecoinvent (Frischknecht *et al.*, 2005). C'est une base de données généraliste intégrant des données mondiales. Elle est majoritairement utilisée en raison du grand nombre de processus disponibles. D'autres bases peuvent être citées en exemple telles qu'Agri-footprint (van Paassen *et al.*, 2019) ou Agribalyse (Koch et Salou, 2016) qui portent un regard centré sur l'agriculture.

La base de donnée ecoinvent présente pour certains processus des données spécifiques par pays. Trois systèmes de données sont utilisés pour chaque processus :

- Allocation au point de substitution (APOS): Ce modèle de données repose sur l'utilisation des données moyennes d'approvisionnement d'un produit (du marché) et sur l'allocation pour convertir des jeux de données multi-produits en jeux de données mono-produit. Le modèle attribue économiquement les produits et les sous-produits de référence, en fonction de la valeur marchande des produits. APOS alloue une partie des impacts de la production et du traitement des déchets aux matériaux recyclés.
- Cut-off : La différence avec le modèle APOS est que le modèle Cut-off ne prend en compte aucun avantage lié au recyclage d'un matériau. Dans ce modèle, les matériaux recyclables sont mis à la disposition des processus de recyclage, ce qui signifie que les matériaux secondaires (recyclés) ne supportent que les impacts des processus de recyclage. Le modèle n'accorde aucun crédit lié au recyclage aux systèmes ayant produit initialement les déchets recyclés par la suite.
- Conséquentiel : utilise différentes hypothèses de base pour évaluer les conséquences d'un changement dans un système existant.

L'étape d'inventaire est souvent la plus chronophage car il est nécessaire de récolter l'ensemble des données, et d'en connaître l'origine et la qualité. Les sources de chaque donnée doivent être renseignées dans l'analyse. La qualité des données apparaît comme un paramètre d'une grande importance. La méthode statistique de Monte Carlo est la méthode classiquement utilisée pour analyser la distribution de probabilité d'une variable. Pour chaque donnée, une matrice de pedigree est renseignée rendant compte de sa qualité en fonction de cinq facteurs (Jolliet et al., 2017) : la fiabilité des données, l'exhaustivité, les corrélations géographiques, temporelles et technologiques. Une note de 1 à 5 est attribuée en fonction de la qualité de la donnée pour chacun de ces cinq facteurs. Ces notes permettent d'obtenir un écart type pour chaque donnée. La distribution classiquement utilisée en ACV est la distribution log-normale.

Il est important de rappeler que les quatre étapes d'une ACV sont interconnectées et que la bonne réalisation de l'analyse est itérative avec un retour sur l'inventaire lorsque de nouvelles données sont disponibles.

2.3. Evaluation de l'impact du cycle de vie

Cette troisième phase de l'ACV permet de convertir les données d'inventaire en impacts potentiels sur l'environnement.

Les flux d'inventaires sont rassemblés par effets similaires et sont reliés à une catégorie d'impact. Par exemple, les substances qui ont un impact sur le réchauffement climatique vont être classées ensemble. Les valeurs sont ensuite converties en une unité de référence de la catégorie d'impact par multiplication par un facteur de caractérisation pour obtenir la contribution aux catégories d'impact. Par exemple, l'unité de référence pour le réchauffement climatique est le CO₂ eq. Le calcul des scores d'impact se fait selon l'équation 2.

$$\text{Equation 2.} \quad SI_i = \sum_s FI_{s,i} \times M_s$$

Avec SI_i le score d'impact intermédiaire pour la catégorie i , $FI_{s,i}$ le facteur de caractérisation de la substance s dans la catégorie i et M_s la masse émise ou extraite de la catégorie s .

Pour obtenir les catégories de dommage, il faut agréger les différentes catégories d'impact *via* un facteur de caractérisation. Le calcul des scores de dommages se fait selon l'équation 3. Ce schéma d'agrégation des résultats est présenté pour la méthode ReCiPe 2016 dans la Figure 1.7.

$$\text{Equation 3.} \quad SD_d = \sum_i FID_{i,d} \times SI_d$$

Avec SD_d le score de dommage pour la catégorie d et $FID_{i,d}$ le facteur intermédiaire de dommage reliant la catégorie intermédiaire i à la catégorie de dommage d .

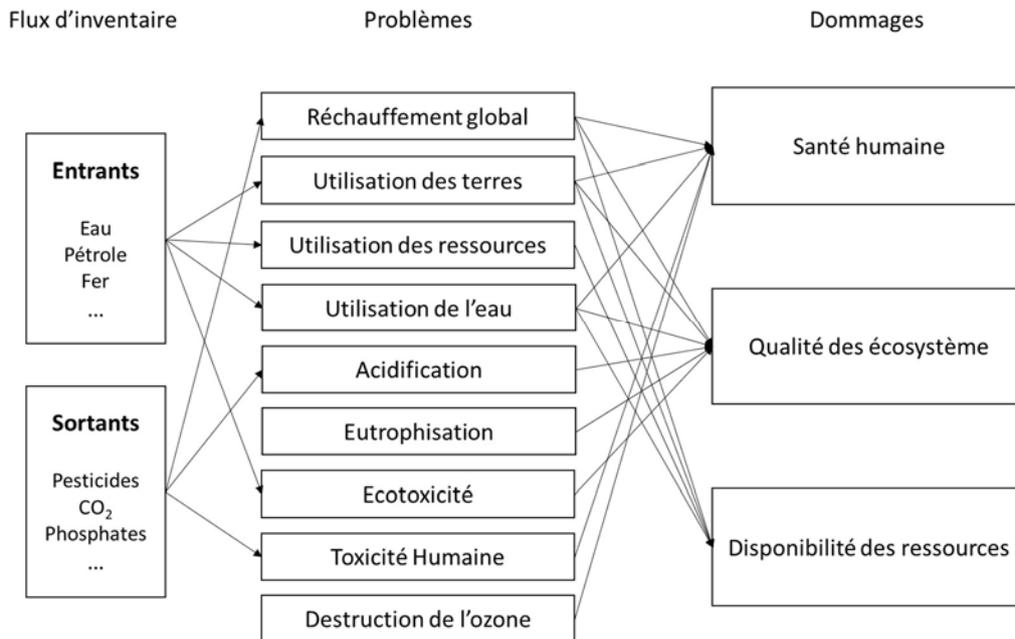


Figure 1.7. Agrégation des résultats pour la méthode ReCiPe 2016 (Huijbregts et al., 2017)

Pendant, il existe de nombreuses méthodes de calculs de ces différents résultats. Les différences entre les méthodes sont les types de catégories considérés (problème et dommage ou problème), les catégories considérées, et les méthodes de caractérisations de chaque catégorie (*via* des modèles multimedia et modèles doses-réponses). De nombreuses méthodes existent, même si l'analyse du cycle de vie est majoritairement associée à des méthodes multi-indicateurs, il existe des méthodes mono-indicateurs telles que IPCC 2013 et AWARE qui rendent compte respectivement de problématiques de réchauffement climatique et d'utilisation de l'eau. Il apparaît également des méthodes, comme USETox 2, qui ne prennent en compte que des facteurs de toxicité (Humaine et Ecotoxicité). Il existe deux catégories de résultats, les catégories d'impacts qui représentent les « problèmes sur l'environnement » ou « *midpoint* », en anglais, et les catégories orientées « dommages » ou « *endpoint* », en anglais. Différentes méthodes sont couramment utilisées comme ReCiPe 2016, EF 3.0 ou IMPACT 2002+.

Les étapes présentées précédemment (Choix des catégories d'impact, classification, caractérisation) sont des étapes indiquées dans la norme ISO 14044 comme obligatoires. Les étapes suivantes sont également présentées dans la norme ISO 14044 mais comme des étapes optionnelles.

Il est possible de réaliser une normalisation des résultats. Cette normalisation permet de comparer les impacts des différentes catégories entre eux. Un impact normalisé sur une catégorie correspond à

l'impact sur l'unité fonctionnelle rapporté aux impacts totaux sur la catégorie d'une population donnée. Cette étape permet d'identifier l'importance des catégories pour l'étude. Par exemple, pour la méthode EF 3.0, la normalisation du changement climatique est calculée en divisant les émissions de CO₂ équivalents totaux par la population de l'union européenne. Ce facteur de normalisation correspond à la quantité de CO₂ équivalent par personne dans l'union européenne. Afin d'obtenir la valeur normalisée d'une ACV, il suffit de diviser la valeur de CO₂ équivalent produit dans l'étude par le facteur de normalisation. L'équation 4. décrit la méthode de calcul des résultats normalisés.

$$\text{Equation 4.} \quad N_i = \frac{SI_i}{VN_i}$$

Avec N_i le score normalisé de la catégorie intermédiaire i . Et VN_i le facteur de normalisation de la catégorie, soit l'impact total de l'ensemble des effets sur la catégorie i . Cette équation est transposable aux résultats de dommages en transformant les catégories intermédiaires i en catégories de dommages d .

Enfin, la pondération est la dernière étape. La pondération correspond au classement des catégories par ordre de sévérité relativement aux autres et l'attribution d'un facteur de pondération et a pour intérêt de fournir un score unique. L'équation 5. décrit le calcul pour obtenir les résultats pondérés.

$$\text{Equation 5.} \quad IP = \sum_d FP_d \times SD_d$$

Avec IP l'impact environnemental pondéré et FP_d le facteur de pondération de la catégorie de dommage d .

2.4. Interprétations du cycle de vie

La phase d'interprétation des résultats est la quatrième et dernière étape de l'ACV. Lors de cette étape, il convient d'analyser les premiers résultats obtenus. Cela permet d'identifier les étapes du cycle de vie et les substances qui contribuent le plus significativement aux impacts environnementaux. Lors de cette étape, des opportunités d'amélioration peuvent être proposées. Afin de s'assurer de la réelle réduction des impacts liés à une modification du produit, il est possible de modifier le premier cycle de vie analysé (ajout, retrait ou modification d'un matériau...). C'est pour cela que l'ACV est définie comme étant une méthode itérative. C'est également au cours de cette étape que l'on détermine les limites de l'étude. Des analyses de sensibilité ainsi que des analyses statistiques, par la méthode de Monte Carlo par exemple, permettent d'éprouver la robustesse des résultats.

2.5. Logiciels d'analyse de cycle de vie

Il est possible de réaliser l'analyse de cycle de vie à l'aide de tableur classique tel que Excel®. Mais la complexité des calculs matriciels et la disponibilité de différentes bases de données poussent vers l'utilisation de logiciels spécifiques. Il existe de nombreux logiciels, trois d'entre eux sont les plus couramment utilisés : GaBi® (PE International), Umberto® (ifu Hamburg GnbH) et Simapro® (Pré Consultants). Ils présentent le plus de fonctionnalités et l'avantage de fournir de nombreuses bases de données facilitant grandement la réalisation d'ACV. Deux logiciels « open source » peuvent être cités, OpenLCA® et Brightway2® car ils présentent l'avantage d'être fortement modulables.

3. Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie appliqués aux procédés chimiques

Tabone et ses collaborateurs (2010) ont combiné les principes de la conception de la chimie verte avec la méthodologie de l'ACV pour comparer 12 procédés de production de polymères ; quatre dérivés de

matières premières biologiques et un incluant des sources fossiles mixtes. Les autres procédés sont uniquement basés sur des matières premières pétrolières. Pour chaque alternative technologique, un bon accord a été trouvé entre les deux approches. Les biopolymères se sont bien classés en termes de conception verte mais leur procédé de production a également montré des impacts environnementaux élevés en raison des terres utilisées ainsi que des engrais et des pesticides. À l'inverse, les procédés de polymères d'origine fossile, moins attachés à la conception verte, ont été positionnés aux premières places de l'échelle ACV en raison de l'économie d'atomes la plus élevée, des coûts et des émissions de polluants les plus faibles.

En suivant la même stratégie, une autre équipe (Pini *et al.*, 2015) a effectué une évaluation environnementale de la synthèse inorganique du dioxyde de titane avec la méthodologie de l'ACV et le logiciel EATOS qui permet de calculer différentes métriques vertes telles que l'intensité massique, le E-factor et les impacts environnementaux EI_in et EI_out. L'étude a révélé que les deux méthodes ont identifié les mêmes facteurs de dommages liés aux réactifs en négligeant les contributions énergétiques. De plus, les auteurs ont souligné la complémentarité des deux approches grâce à l'inclusion du potentiel environnemental et de la santé humaine dans le calcul des impacts environnementaux EI_in et EI_out en utilisant les informations disponibles dans les processus de données de sécurité de toutes les substances impliquées (réactifs, intermédiaires et produits finaux). Une étude couplant des métriques vertes et des catégories utilisées dans l'ACV (utilisation des terres et efficacité énergétique) a permis de comparer des procédés industriels pétrosourcés et des procédés en cours de développement biosourcés (Guerrero-Pérez et Bañares, 2015). Il apparaît que les procédés pétrosourcés présentent des résultats avantageux à cause de problèmes d'utilisation des terres des procédés biosourcés ainsi que du doublement du coût et une efficacité énergétique divisée par deux. Cette idée sera ensuite utilisée par Eckelman, (2016) pour développer une nouvelle méthodologie ACV permettant d'évaluer les voies de synthèse chimique en introduisant une nouvelle métrique appelée toxicité inhérente pour calculer le danger des produits chimiques dangereux.

Mais d'autres résultats ont souligné que l'évaluation environnementale basée uniquement sur des métriques vertes fournit des informations partielles et restreint une sélection appropriée du procédé vert le plus prometteur parmi les alternatives (Mercer *et al.*, 2012). Les méthodes d'ACV devraient être utilisées à la place. Même les métriques vertes les plus utilisées, le E-factor et l'économie d'atomes, ne sont pas directement liées à une bonne efficacité environnementale d'un procédé chimique complet. Cette efficacité dépend en effet de la consommation totale d'énergie déterminée par les conditions de fonctionnement des réactions et des procédés en aval. En outre, le développement rapide des technologies de bioraffinage, basées sur une grande variété de matières premières dans un but multi-produit, impose l'utilisation d'une méthodologie ACV pour une analyse environnementale fiable couplée à une analyse technico-économique.

Le changement climatique/émissions GHG est l'indicateur le plus utilisé dans la littérature. Les autres catégories principales sont l'eutrophisation, l'appauvrissement de la couche d'ozone, et l'acidification.

Ces éléments montrent le grand intérêt de l'utilisation de l'ACV dans la recherche en chimie, de manière complémentaire aux principes de la chimie verte ou même en substitution des principes ou des métriques classiquement utilisées. L'analyse de cycle de vie présente une grande variété d'utilisation possible pour une application dans la chimie. Ces deux méthodes apparaissent également comme de bonnes méthodes pour écoconcevoir une voie de synthèse, un procédé ou une molécule chimique.

4. Ecoconception

L'écoconception est un mot dont l'étymologie provient de la contraction des mots « écologie » et « conception » qui est défini par le Larousse comme la prise en compte des critères environnementaux dans la phase de conception d'un produit. C'est une démarche qui est applicable aux produits, procédés ou services et qui consiste en la diminution de l'impact environnemental lors de sa conception. Un produit « éco-conçu » est un produit possédant les mêmes performances techniques pour de meilleures performances environnementales.

L'écoconception est définie dans la norme ISO 14006 comme « une approche méthodique, qui prend en considération les aspects environnementaux du processus de conception et développement dans le but de réduire les impacts environnementaux négatifs tout au long du cycle de vie d'un produit » (ISO, 2020, p. 14006). En Europe, La Directive 2009/125/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 définit l'écoconception comme « l'intégration des caractéristiques environnementales dans la conception du produit en vue d'améliorer la performance environnementale du produit tout au long de son cycle de vie ». Cette directive précise le caractère global de l'écoconception, avec une prise en compte du cycle de vie complet.

La Figure 1.8. adaptée du travail de Knight et Jenkins (2009) souligne bien la différence entre une conception classique et une écoconception.

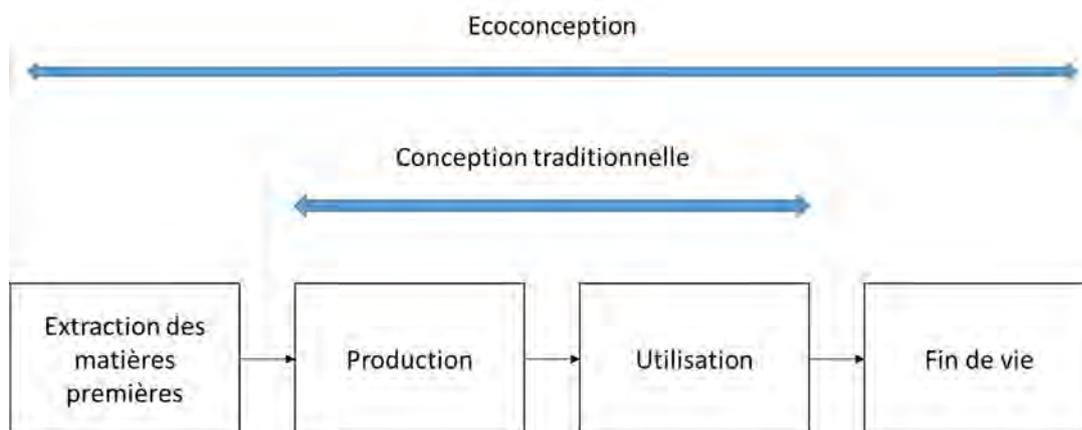


Figure 1.8. Différences de périmètres de prise en compte entre la conception traditionnelle et l'écoconception (Adapté de Knight et Jenkins, 2009)

Alors que, durant de nombreuses années, les ingénieurs ne se sont intéressés qu'aux étapes de production et d'usage pour les caractéristiques techniques (faisabilité/coût et performance/coût respectivement), la démarche d'écoconception les invite à réfléchir plus globalement, à considérer l'ensemble des étapes du cycle de vie depuis l'extraction des matières premières à la fin de vie du produit. Dans le cas de l'écoconception d'un produit déjà existant, il est possible de ne pas atteindre les performances environnementales optimales, mais le produit aura nécessairement de meilleures performances environnementales que le produit conçu classiquement.

Le Conseil National de la Consommation (CNC) définit en 2012 les conditions pour utiliser le terme « produit éco-conçu » en France dans le Guide pratique des allégations environnementales à l'usage des professionnels et des consommateurs. Ces conditions sont très encadrées, ce qui montre

l'importance de la diminution des impacts environnementaux et l'importance de sa bonne communication. La confédération des petites et moyennes entreprises (CPGME) et l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) identifient dans un autre guide quatre niveaux pour l'écoconception : (1) L'amélioration d'un produit, (2) la reconception d'un produit (avec modification majeure), (3) l'innovation fonctionnelle (avec un nouveau concept), (4) l'innovation au niveau du système. De nombreuses méthodes peuvent donc permettre la mise en œuvre de l'écoconception.

Baumann et ses collaborateurs dressent une évaluation des perspectives dans le domaine de l'écoconception, leur publication met en lumière différentes catégories de méthode permettant de réaliser une écoconception (Baumann *et al.*, 2002). Sur 650 articles scientifiques, plus de cents approches ont été identifiées. Une classification des méthodes est proposée dans la Figure 1.9.

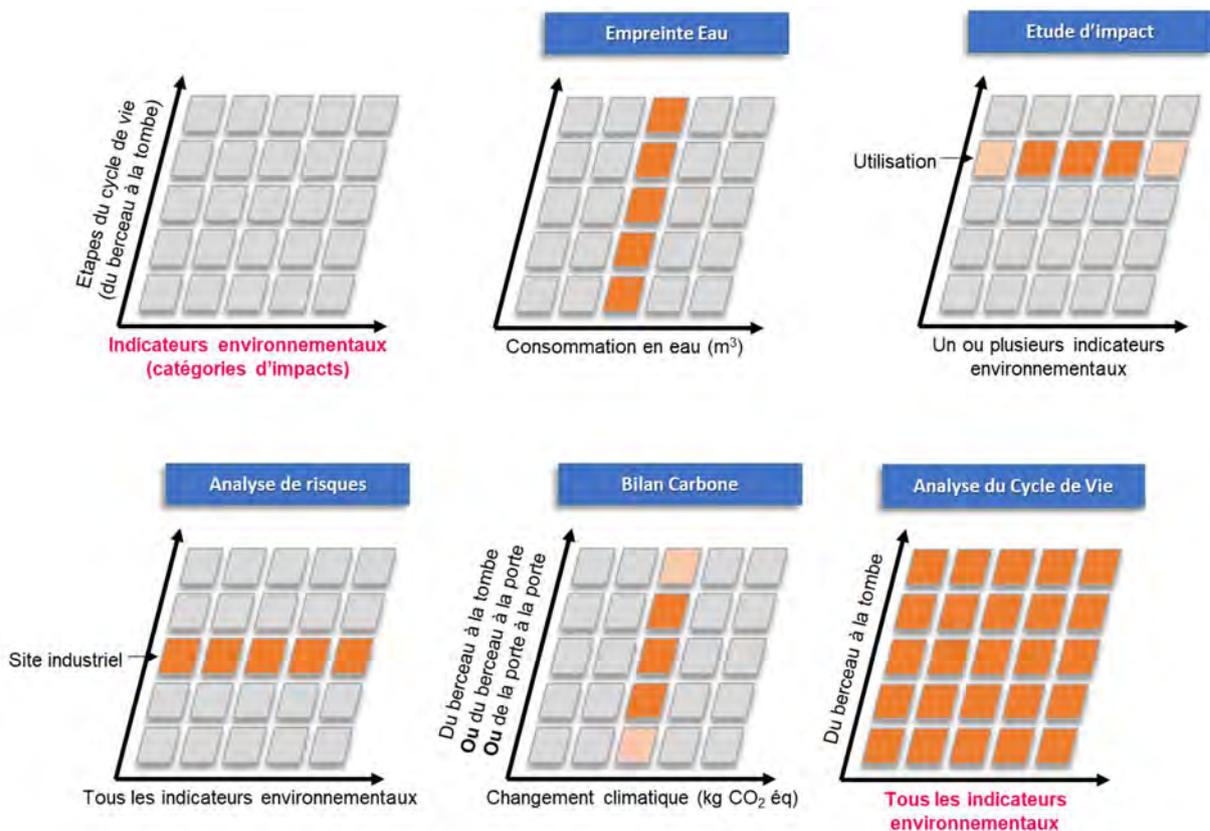


Figure 1.9. Classification du caractère systémique des méthodes analytiques d'écoconception, basé sur deux critères : les étapes du cycle de vie et les indicateurs environnementaux évalués (Inspiré de Risch *et al.*, 2012)

Les avantages de l'analyse de cycle de vie, en comparaison aux autres méthodes, apparaissent de manière claire. Cette méthode est en effet à la fois multi-étapes avec la prise en compte de l'ensemble des étapes du cycle de vie, et multicritères, par la prise en compte de l'ensemble des indicateurs environnementaux.

La démarche d'écoconception est globale, elle peut être adaptée à toutes les étapes du cycle de vie sur tous les critères environnementaux. Tous les acteurs peuvent donc prendre en main l'écoconception. L'ACV est particulièrement adaptée à la mise en œuvre de cette démarche.

Deux solutions sont majoritairement présentées dans la littérature pour l'analyse environnementale de produits chimiques : les principes de la chimie verte et l'analyse de cycle de vie (ACV).

Les principes de la chimie verte et les métriques vertes apparaissent comme ayant un usage historique dû à leur facilité d'utilisation. L'ACV, quant à elle, présente un usage plus récent et plus complexe, notamment avec la difficulté de réalisation de l'inventaire du cycle de vie. L'examen a montré que l'analyse de cycle de vie est identifiée comme l'évaluation environnementale la plus efficace, étant une méthode multi-indicateurs et multi-étapes.

Quelques études proposent une comparaison de la méthode ACV et des indicateurs verts appliqués aux procédés chimiques. Il apparaît que les deux solutions présentent des avantages et des inconvénients. Ces conclusions nous amènent à envisager une utilisation couplée des deux méthodes.

II. Synthèse bibliographique sur la production du carbonate de diméthyle

1. Carbonate de diméthyle

L'objectif de cette partie est de présenter les propriétés et applications de la molécule de carbonate de diméthyle ainsi que les différentes voies de synthèse permettant sa production.

1.1. Propriétés d'intérêt de la molécule

La molécule de carbonate de diméthyle (DMC) présente de nombreuses propriétés physico-chimiques d'intérêt référencées dans la littérature (Tableau 1.3.). Des données classiques de masse molaire, de température d'ébullition, de température de fusion permettent d'identifier les conditions d'utilisation ou de séparation de la molécule. Du point de vue de la réactivité chimique, la double fonction ester semble intéressante au même titre que sa teneur en oxygène supérieure à 50% (Figure 1.10.).

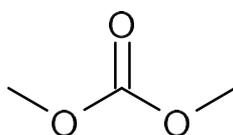


Figure 1.10. Formule semi-développée de la molécule de carbonate de méthyle

Tableau 1.3 Propriété d'intérêt du carbonate de diméthyle

Propriété	Valeur	Source
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	90,08	(Buysch, 2000)
Température d'ébullition (°C)	90,3	(Pyo <i>et al.</i> , 2017)
Température de fusion (°C)	4,6	(Pyo <i>et al.</i> , 2017)
Point éclair (°C)	21,7	(Pyo <i>et al.</i> , 2017)
Densité (g.cm ⁻³)	1,069	(Buysch, 2000)
Miscibilité avec l'eau (g.L ⁻¹)	139	(Schäffner <i>et al.</i> , 2010)
Solubilité Hildebrand (J.cm ⁻³)	20,3	(Song <i>et al.</i> , 2000)
Biodégradabilité	90% sous 28 jours	(Fu et Meng, 2016; Jin <i>et al.</i> , 2016; Schäffner <i>et al.</i> , 2010)
Teneur en oxygène	53%	(Pacheco et Marshall, 1997)

Le DMC est également un solvant aprotique non polaire, miscible avec des solvants organiques. Le mélange du DMC avec l'eau ou les alcools présente un azéotrope (Tundo et Selva, 2002).

Pacheco et Marshall (1997) identifient le DMC comme non toxique et non irritant. Les propriétés toxicologiques du DMC comparées à celles de deux molécules concurrentes sont présentées dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4. Toxicité du DMC en comparaison avec le Phosgène et le Sulfure de diméthyle (DMS) (Pacheco et Marshall, 1997; SST, 2020; Tundo et Selva, 2002; Wang et al., 2016)

Propriétés	DMC		Phosgène		DMS	
	Valeur	Terme courant	Valeur	Terme courant	Valeur	Terme courant
Oral LD50 rats (1 dose)	13 g.kg ⁻¹	Presque pas toxique	N/A	N/A	440 mg.kg ⁻¹	Modérément toxique
Inhalation LC50 rats (4h)	140 mg.L ⁻¹	Modérément toxique	16 mg.m ⁻³	Extrêmement toxique	1,5 mg.L ⁻¹	Extrêmement toxique
Mutagène	Non Mutagène		N/A		Mutagène	

N/A, Non applicable, données non fournies

Il apparaît que le DMC est moins toxique, les doses létales sont supérieures à celles du phosgène et du sulfure de diméthyle (DMS). De plus, le DMC ne présente pas d'effet mutagène (Tableau 1.4.)

En plus des données classiques, présentées dans le Tableau 1.4., il paraît important de signaler qu'une concentration de 1000 mg.L⁻¹ de DMC ne produit aucun effet sur les poissons alors qu'une concentration de 10-100 mg.L⁻¹ correspond à une LC50 pour le DMS. L'ensemble de ces données vont dans le sens d'une molécule verte. La toxicité et/ou l'écotoxicité sont en effet favorables en comparaison aux molécules d'usage équivalent.

1.2. Utilisations de la molécule

La molécule de carbonate de diméthyle est identifiée comme un intermédiaire respectueux de l'environnement avec des applications dans de nombreux domaines. Le DMC sert d'intermédiaire pour la production de polycarbonate, utilisé dans l'industrie de la construction, automobile ou même les outils médicaux (Tan, 2018). Une demande en perpétuelle augmentation puisque la consommation mondiale de polycarbonate était de 5,15 millions de tonnes en 2015 alors qu'elle s'élevait à 1,2 millions de tonnes en 2007.

Il est également utilisé comme solvant électrolytique dans les batteries au lithium, une industrie en pleine expansion avec des applications telles que les batteries de smartphone, d'ordinateurs ou de véhicules électriques (Berhil et al., 1995).

Le DMC présente également un intérêt important comme additif de carburant dû à la grande teneur en oxygène de la molécule (53%) (Pacheco et Marshall, 1997). Cet ajout d'additif permet de diminuer significativement les émissions de particules dans l'atmosphère. Les caractéristiques de basse toxicité et de biodégradabilité favorisent cette utilisation.

Le DMC est également une alternative au phosgène et au diméthyle sulfate toxiques dans des réactions de méthylation ou de carbonylation (Tan, 2018).

En addition à ces multiples applications, le DMC présente des applications potentielles dans le milieu pharmaceutique. Cela souligne la grande variété d'applications et ainsi l'intérêt de l'écoconception d'une telle molécule. Les différentes applications envisagées étant en fort développement, il semble important de s'intéresser aux procédés de production du DMC afin de pouvoir répondre à la demande, ainsi qu'aux problématiques environnementale et économique associées.

1.3. Voies de synthèses industrielles

Trois routes sont développées à un niveau industriel pour la production de DMC. La première, qui est la plus connue mais en cours de remplacement, est la voie de synthèse par phosgénation. Deux autres voies de synthèses sont actuellement utilisées à une échelle industrielle. Les voies « Eni » et « Ube » représentent respectivement 85% et 11% de la production européenne. Ces deux voies de synthèses ont commencé à remplacer la synthèse à partir de phosgène depuis 1983. Les conditions des réactions sont décrites dans le Tableau 1.5.

Tableau 1.5. Voies de synthèses du DMC implantées à l'échelle industrielle

Nom de la voie de synthèse	Voie de synthèse	Conditions	Source
Phosgénation du méthanol	$\text{COCl}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 2\text{HCl}$	(-5) - 30 °C	(Buysch <i>et al.</i> , 1982)
ENI , carbonylation oxydative du méthanol	$\text{CO} + 2 \text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	70 - 200 °C 6 - 60 atm	(Romano <i>et al.</i> , 1980)
Ube , carbonylation oxydative du méthanol <i>via</i> le nitrite de méthyle	$\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{ONO} + \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{CH}_3\text{ONO} + \text{CO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 2 \text{NO}$	50 - 150 °C 1 - 10 atm	(Nishihira <i>et al.</i> , 1991)

1.4. Voies de synthèses en développement

De nombreuses contraintes, économiques, écologiques et sociales, poussent les chimistes à s'intéresser à de nouvelles voies de synthèses. Quatre voies de synthèse sont proposées dans la littérature comme étant de bonnes alternatives aux procédés existants (Tableau 1.6.).

Tableau 1.6. Voies de synthèses du DMC en cours de développement

Nom de la voie de synthèse	Voie de synthèse	Conditions	Source
Asahi , transestérification du carbonate d'éthylène	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2 \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + (\text{CH}_2\text{OH})_2$	100 - 180 °C 40 - 60 atm	(Omae, 2012)
Synthèse directe du CO ₂	$\text{CO}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	160 - 180 °C 90 - 300 atm	(Leino <i>et al.</i> , 2010)
Méthanolyse indirecte de l'urée (<i>via</i> Carbonate de propylène)	$\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{NH}_3$ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$	160°C 0,01 - 1,5 atm	(Shi <i>et al.</i> , 2017)
Méthanolyse de l'urée	$\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2\text{COOCH}_3 + \text{NH}_3$ $\text{NH}_2\text{COOCH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{NH}_3$	170 - 200 °C 1 - 30 atm	(Huang <i>et al.</i> , 2015)

La transesterification du carbonate d'éthylène *via* le procédé « Asahi » a vu un développement industriel pour la production de polycarbonates, mais la faible conversion *via* l'utilisation d'un réacteur

classique ne lui permet pas de faire partie des voies de synthèse implantées à l'échelle industrielle (Fukuoka *et al.*, 2019).

La synthèse directe du CO₂ est une synthèse en voie de développement qui montre des limites par la pression nécessaire à sa réalisation. En plus, la production d'eau par la réaction complique la purification du DMC à cause de la formation d'un azéotrope ternaire méthanol-DMC-eau (Garcia-Herrero *et al.* 2016).

Pour l'alcoolise indirecte de l'urée par le carbonate de propylène, l'urée réagit avec le propylène glycol pour produire du propylène carbonate qui réagit avec le méthanol pour produire du DMC. De ce point de vue, cette voie de synthèse fait apparaître de nombreux intermédiaires dans des colonnes de distillation réactives (Shi *et al.*, 2017). Cette voie de synthèse apparaît comme la plus étudiée depuis 2017 dans la littérature car le propylène glycol consommé par la première réaction est généré par la deuxième réaction, ce qui permet un recyclage complet. Une étude de durabilité de ce procédé a été effectuée (Patraşcu *et al.*, 2020).

La méthanolyse de l'urée est la voie de synthèse la moins étudiée, avec seulement trois études du procédé (Kongpanna *et al.*, 2015; Monteiro *et al.*, 2009; Vázquez *et al.*, 2018). Il existe néanmoins un grand nombre d'études des catalyseurs permettant de réaliser les différentes réactions (Lakshmi *et al.*, 2019; Polyakov *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2010, 2010; Zhao *et al.*, 2012). Ce procédé met en œuvre une réaction consécutive et concurrentielle qui n'est que très peu étudiée dans la littérature.

Il apparaît particulièrement intéressant de se pencher sur la méthanolyse de l'urée comme nouvelle voie de synthèse du DMC. En effet, l'objectif de cette thèse étant de définir les possibilités d'évaluation environnementale de nouvelles voies de synthèse, une voie de synthèse ne possédant que peu d'applications dans la littérature rentre dans ce cadre. De plus, cette voie de synthèse est une voie d'intérêt au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle car elle a donné lieu à un brevet (Mouloungui *et al.*, 2015).

2. Présentation d'une voie de synthèse d'intérêt

Nous allons donc maintenant présenter, plus en détails, les données propres à la réaction de production du DMC par méthanolyse de l'urée, en s'intéressant en particulier aux publications sur la simulation des procédés pour cette voie de synthèse (Kongpanna *et al.*, 2015; Monteiro *et al.*, 2009; Vázquez *et al.*, 2018). Les deux outils de simulation utilisés dans ces publications sont AspenPlus® et Hysys®.

La voie de synthèse repose sur deux réactions principales (R1 et R2) et une réaction compétitive et consécutive (R3) (Figure 1.11.). L'urée solide réagit avec le méthanol liquide pour produire l'intermédiaire carbamate de méthyle (MC) et de l'ammoniac. Ensuite, le MC réagit avec le méthanol pour produire le carbonate de diméthyle (DMC). La réaction concurrente correspond à la réaction du MC et du DMC pour produire le N-Methyl Methyl Carbamate (NMMC), du dioxyde de carbone et du méthanol.

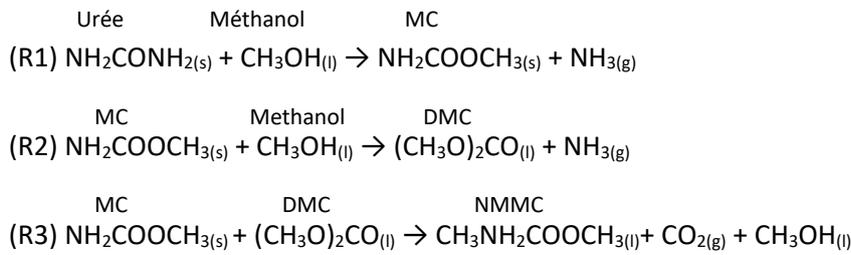
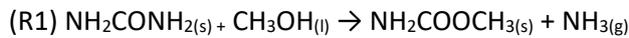


Figure 1.11. Mécanisme de la voie de synthèse étudiée dans ce manuscrit

La réaction (R3) est importante à étudier dans la voie de synthèse étant donné qu'elle consomme le produit et un intermédiaire réactionnel en produisant un réactif, le méthanol.

2.1. Réaction 1

La première réaction (R1) correspond à la réaction d'urée solide dissous dans du méthanol liquide pour produire du carbamate de méthyle (MC) soluble dans le méthanol et de l'ammoniac gazeux.



La plupart d'articles consultés sur la recherche de nouveaux catalyseurs négligent la réaction (R3) et considèrent les réactions (R1) et (R2) dans un même réacteur en donnant :



La réaction (R1) est considérée comme une réaction rapide avec un taux de conversion de l'urée de presque 100% (Zhao et al., 2012). La réaction (R2) constitue donc l'étape limitante de la production de DMC. Le rendement de la réaction (R1+R2) est identifié dans un article de revue sur le sujet avec différents catalyseurs solides (ZnO, CaO, MgO, ZrO₂, La₂O₃, différents mélanges de catalyseurs) (Huang et al., 2015). Ils ont conclu que le ZnO était le meilleur catalyseur avec 100% de taux de conversion de l'urée et 30% de rendement pour le DMC. Cependant, les publications dédiées à la simulation d'un procédé de production de DMC ont toujours considérés que la réaction (R1) a lieu séparément dans un réacteur CSTR ou dans un réacteur piston.

Des informations essentielles sur la réaction (R1) peuvent être extraites de simulations disponibles dans la littérature (Tableau 1.7.). Nous pouvons constater que différentes approches thermodynamiques ont été utilisées pour la modélisation de cette réaction. L'utilisation d'un modèle d'équilibre a été proposé pour (R1) et pour (R1+R2) car les deux réactions ont lieu simultanément dans un réacteur agité (Kongpanna et al., 2015)(Figure 1.12.). Cette étude a été menée avec AspenPlus® et permet la production de 42kmol.h⁻¹ de DMC avec une pureté de 99,9%.

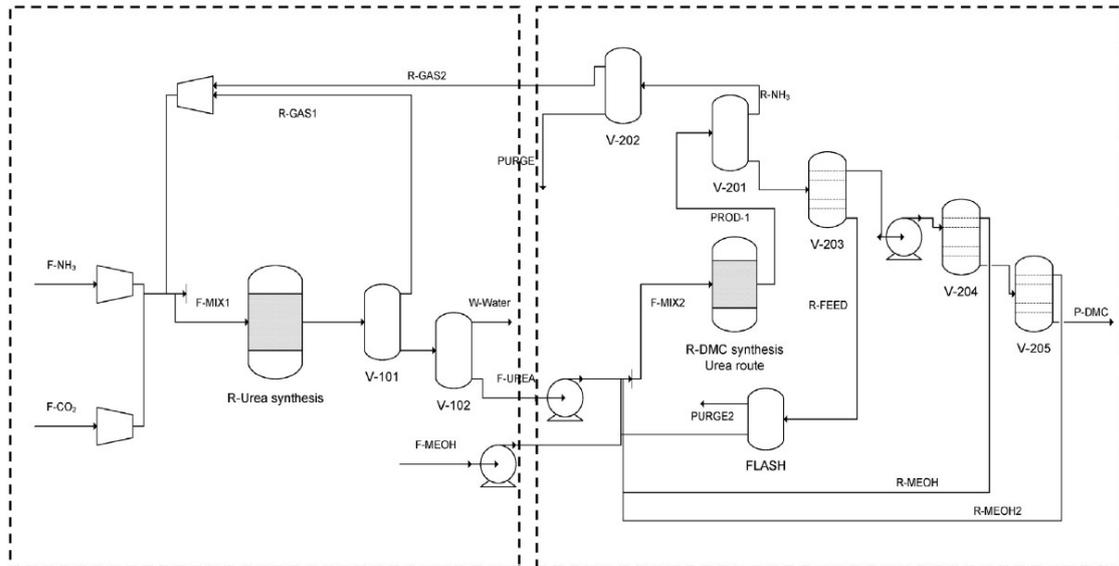


Figure 1.12. Procédé de production du DMC proposé par Kongpanna et al., (2015)

Les constantes d'équilibre des réactions (R1) et (R1+R2) ont été calculées à partir de l'enthalpie libre de la réaction en phase gaz $\Delta_r G_{\text{gaz}}$ à 298,15K où le ΔG^{0f} de chaque molécule a été estimé par la méthode de Benson (Poling et al., 2001). La réaction (R1) est favorable thermodynamiquement, car $\Delta_r G_{\text{gaz}} = -13,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Par contre, ce n'est pas le cas pour le système réactionnel (R1+R2) avec $\Delta_r G_{\text{gaz}} = 15,39 \text{ kJ.mol}^{-1}$. De la même manière, le calcul de l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H_{\text{gaz}}$ à partir de ΔH^{0f} a été calculé par la méthode de Benson et indique que la réaction (R1) est exothermique ($\Delta_r H_{\text{gaz}} = -10,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$) tandis que (R1+R2) est endothermique ($\Delta_r H_{\text{gaz}} = 13,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La même approche pour (R1) a été utilisée par Vasquez et al. (2018) car la prédiction de $\Delta_r G_{\text{gaz}}$ à différentes températures permet d'obtenir un modèle pour la constant d'équilibre (Tableau 1.7.). Il apparait des limites à ces données. En effet, elles considèrent que la réaction (R1 + R2) a lieu en phase gaz. Les valeurs utilisées dans ces publications sont inexactes, car ΔG^{0f} et ΔH^{0f} ont été calculées en considérant que la réaction (R1+R2) a lieu en phase gaz. L'urée et le MC sont solides tandis que le méthanol est liquide à 298,15K. Monteiro et al. (2009) ont utilisé un modèle cinétique mais en regardant l'article source (Wang et al. 2007), nous avons détecté que les paramètres d'Arrhenius appartiennent à la réaction directe (R2) (formation du DMC).

Tableau 1.7. Données des procédés pour la réaction (R1) issue de la littérature

*PFR=Plug Flow Reactor, CSTR=Continuously Stirred Tank Reactor et $\Delta_r G_{\text{gaz}}$ = enthalpie libre de la réaction en phase gaz

Source	(Vázquez <i>et al.</i> 2018)	(Kongpanna <i>et al.</i> 2015)	(Monteiro <i>et al.</i> 2009)
Modèle thermodynamique	Equilibre calculé à partir du $\Delta_r G_{\text{gaz}}^*$ $\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) + D \times T$	Equilibre calculé à partir du $\Delta_r G_{\text{gaz}}^*$	Cinétique $r = k \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Conditions du modèle	A = -14,48 // B = 2020 C = 2,188 // D = 0,001952	N/A	k = $1,1 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ Ea = $1,1 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$
Catalyseur	Non spécifié	Acide polyphosphorique	Non spécifié
Réacteur	PFR*	CSTR*	CSTR*
Pression (bar)	9,3	8	15
Température (°C)	155	133	80
Rapport Méthanol/Urée	2,18	4,33	1,7
Conversion de l'urée (%)	100	N/A	100

N/A = Non applicable, la donnée n'est pas fournie

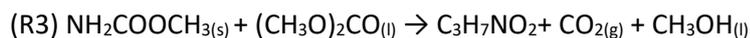
Les données présentées dans le Tableau 1.7. montrent les possibilités de modéliser la réaction (R1) soit à l'aide d'un équilibre réactionnel en phase gaz (Kongpanna *et al.*, 2015; Vázquez *et al.*, 2018) soit à l'aide de la cinétique dont les paramètres sont faux (Monteiro *et al.*, 2009). Dans les deux publications où le résultat est disponible, cette réaction atteint 100% de conversion.

En conclusion, la modélisation de la réaction (R1) peut être effectuée séparément sans catalyseur avec le taux de conversion de l'urée ou par la conception d'un nouveau modèle thermodynamique permettant le calcul de $\Delta_r G$ à différentes températures mais en considérant l'état physique réel de chaque molécule. Ce serait plus correct d'utiliser ces données thermodynamiques en phase gaz pour ensuite calculer ΔG^{0f} et ΔH^{0f} de chaque molécule à l'état physique réel à 25°C et aux conditions de la réaction. Zeng *et al.*, (2010) ont proposé la méthodologie depuis la température standard de 25°C impliquant l'emploi des enthalpies de changement de phases à la température d'équilibre ainsi que de leur respectives capacités calorifiques. La recherche de données cinétiques dans la littérature scientifique est également envisagée pour l'étude de cette réaction dans le cadre de cette thèse car le modèle proposé par Monteiro *et al.* (2009) n'est pas utilisable.

2.2. Réactions 2 et 3

Les deux réaction (R2) et (R3) sont présentées en même temps car elles sont consécutives et compétitives ; l'évolution de l'une est liée à l'avancement de l'autre.





De la même manière que pour la réaction (R1), l'enthalpie en phase gaz de la réaction (R2) est fournie dans la littérature (Kongpanna *et al.* 2015) avec $\Delta_r G_{\text{gaz}} = 15,39 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur montre que la réaction (R2) n'est pas favorable thermodynamiquement à 25°C. Cependant, les résultats de cette publication considèrent les réaction (R1) et (R2) dans un même réacteur, comme expliqué pour (R1) précédemment.

Pour la conversion de la réaction (R2), les données de rendement en DMC sont présentées dans le Tableau 1.8. Il apparaît une plus grande diversité de rendement qui dépend du type de réacteur, du catalyseur et de la température.

Tableau 1.8. Données de conversion disponibles pour la réaction (R2) (Adapté de Shukla et Srivastava, 2017)

Référence	Catalyseur	Température (K)	Réacteur	Rendement en DMC (%)
(Sun <i>et al.</i> , 2005)	Acide polyphosphorique	413	Autoclave	67,4
(Wang <i>et al.</i> , 2005)	Acide polyphosphorique	433	Rectification réactive	92,2
(Wang <i>et al.</i> , 2009)	Liquide ionique	433	Autoclave	25,5
(Hou <i>et al.</i> , 2014)	CaO, ZnO	538	Autoclave	98
(Qin <i>et al.</i> , 2015)	ZnO, Acide sulfonique	463	Autoclave	31,48
(Yang <i>et al.</i> , 2006)	ZnO	423	Autoclave	22,4
(Wu <i>et al.</i> , 2005)	Zn-based	443	Autoclave	12,7

Les catalyseurs à base de zinc ont été largement étudiés dans la littérature, même si leur rendement apparaît encore faible dans certaines études. Un rendement de 98% a par ailleurs été obtenu lorsque le méthanol est utilisé à température critique. Ce résultat montre le fort effet de la température sur le rendement de la réaction. L'acide polyphosphorique a également montré des résultats intéressants avec l'utilisation d'une colonne de distillation réactive. Cependant, c'est la corrosivité élevée de l'acide polyphosphorique qui limite son utilisation. Les liquides ioniques ne présentent pas des rendements plus intéressants que les catalyseurs à base de zinc. Une étude parue en 2015 a prouvé qu'il existe une relation directe entre l'augmentation du rendement de production du DMC et celui du NMMC pour la plupart des catalyseurs (Huang *et al.*, 2015). D'où l'intérêt de considérer la réaction (R3), généralement négligée, dans l'étude de modélisation-simulation du procédé.

Les données des différents modèles qui ont été utilisés dans la littérature sont présentées dans le Tableau 1.9. Il apparaît une nouvelle publication ici qui présente uniquement la réaction (R2). Les résultats de Kongpanna *et al.* (2015) ne sont pas présentés ici, car ils considèrent que la réaction (R1 + R2) a lieu dans un seul réacteur. Ces articles dédiés à la simulation des procédés utilisent le ZnO comme catalyseur de la réaction.

Tableau 1.9. Données des procédés pour les réactions (R2) et (R3) issues de la littérature.
 $\Delta_r G_{\text{gaz}}$ l'enthalpie libre de la réaction en phase gaz

Source	(Wang <i>et al.</i> 2007)	(Vásquez <i>et al.</i> 2018)	(Monteiro <i>et al.</i> 2009)
(R2) Modèle thermodynamique	Cinétique $r_{MC} = w(k_1 \times e^{-\frac{Ea_1}{RT}} - k_2 \times e^{-\frac{Ea_2}{RT}})$	Equilibre calculé à partir du $\Delta_r G_{\text{gaz}}$ $\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) + D \times T$	Cinétique $r = k \times e^{-\frac{Ea}{RT}}$
(R2) Conditions du modèle	$k_1 = 1,10 \times 10^3 \text{ L.g}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $Ea_1 = 1,10 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ $k_2 = 1,464 \times 10^3 \text{ L.g}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $Ea_2 = 4,90 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$	A = - 38,53 // B = - 521,3 C = 6,543 // D = - 0,01077	$k = 1,464 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $Ea = 1,1 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$
(R3) Modèle thermodynamique	Non considéré	Taux de conversion du DMC	Non considéré
(R3) Conditions du modèle	N/A	$\tau = 2\%$	N/A
Catalyseur	ZnO	ZnO – Al ₂ O ₃	ZnO
Réacteur	Distillation réactive	Distillation réactive	Distillation réactive
Pression (bar)	6 - 13	9,3	15
Rapport Méthanol/MC	3	N/A	0,17
Conversion du MC (%)	N/A	N/A	80

N/A = Non applicable, la donnée n'est pas fournie.

2.3. Simulations du procédé dans la littérature

Trois des quatre procédés présents dans la littérature (en incluant Kongpanna *et al.* 2015) utilisent une colonne de distillation réactive pour la réalisation d'au moins la réaction (R2) (Tableau 1.9.). Plusieurs raisons motivent cette utilisation. Tout d'abord, la réaction n'étant pas favorable thermodynamiquement, cette colonne facilite la séparation des produits du mélange au fur et à mesure de leurs productions. L'autre raison de ce choix est la présence de la réaction concurrente (R3) ; l'extraction du produit DMC du milieu réactionnel liquide permet d'améliorer la sélectivité du MC vers la réaction (R2) et ainsi augmenter le rendement de la production de DMC.

Wang *et al.* (2007) ont été les premiers à réaliser la modélisation de la réaction (R2) dans une colonne de distillation réactive en utilisant un modèle de transfert non-équilibré. Un modèle cinétique a été proposé avec les vitesses des réactions directe et inverse. Les valeurs du facteur pré exponentiel et l'énergie d'activation ont été déterminées expérimentalement pour le catalyseur ZnO (Tableau 1.9.). Les résultats de la modélisation ont été corroborés expérimentalement dans une colonne à garnissage à l'échelle laboratoire (40 étages théoriques) avec une alimentation de 10 mL.min⁻¹ de méthanol et une solution contenant 20% de l'urée et du MC dans le méthanol provenant d'un échangeur de chaleur. Le produit liquide, un mélange de méthanol et DMC, était extrait de l'étage 6 en dessus du

condenseur partiel. Ce condenseur permettant d'obtenir de l'ammoniac gaz en tant que distillat. Un mélange du méthanol et MC sort en pied de la colonne. Un rendement de 60% du DMC a été obtenu pour une pression de 13 bar et une température de 185°C dans la section réactive.

Monteiro et al. (2009) ont proposé également une colonne de distillation réactive uniquement pour la réaction (R2) mais avec un excès du MC. Avec cette stratégie, il y a moins de méthanol dans le produit en tête de la colonne avec une réduction de l'énergie dans les colonnes de distillation suivantes pour concentrer le DMC. Néanmoins ; ils ont utilisé les paramètres de l'équation d'Arrhenius correspondant à la réaction inverse du modèle cinétique de Wang et al. (2007). Le procédé est simulé avec HYSYS en utilisant UNIQUAC comme modèle thermodynamique pour l'équilibre liquide – vapeur (Figure 1.13.). La réaction (R1) a lieu dans un réacteur agité, la réaction (R2) dans une colonne de distillation réactive où le DMC est obtenu en pied de colonne avec le méthanol et le MC. Le MC est ensuite récupéré pour être réinséré dans la colonne réactive et le mélange méthanol-DMC est envoyé à la colonne suivante. La purification du DMC est effectuée avec une colonne de distillation opérant à 15 bar pour produire 53 kmol.h⁻¹ de DMC pur à 99,5%. Le procédé permet l'obtention de l'ammoniac à 99.8% de pureté pour le réutiliser dans la production d'urée.

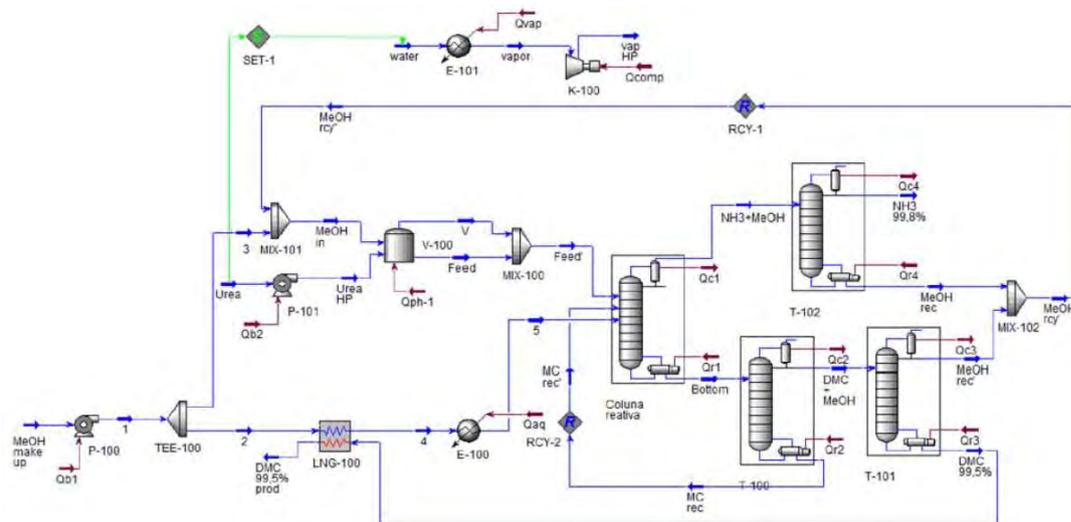


Figure 1.13. Schéma de production du DMC à 99,5% de pureté étudié par Monteiro et al. (2009)

Un article plus récent proposé par Vázquez et al. (2018), utilise un modèle de la constante d'équilibre à partir du calcul de $\Delta_r G$ de la réaction (R2) en phase gaz. Les valeurs ont été déterminées par Wang et al. (2007) pour les trois réactions (R1, R2 et R1+R2). Ce modèle reste inadapté pour les réactions où les molécules impliquées ne sont pas dans l'état physique gaz à 25 °C et dans l'intervalle de température optimal de la réaction. Vázquez et al. (2018) ont considéré pour la première fois la réaction R3 dans la colonne de distillation réactive avec un taux de conversion de DMC de 2% (Figure 1.14.). Dans cette simulation, la réaction (R1) a lieu dans un réacteur piston avant la séparation de l'ammoniac par flash. Une colonne réactive permet de modéliser les réactions (R2) et (R3). Une colonne sert à extraire l'ammoniac du distillat et une autre colonne sert pour recycler le MC. Enfin un train de deux colonnes haute pression permettent la récupération du DMC et le recyclage du méthanol. Cette simulation est conçue pour la production de 103 kmol.h⁻¹ de DMC avec une pureté supérieure à 99%.

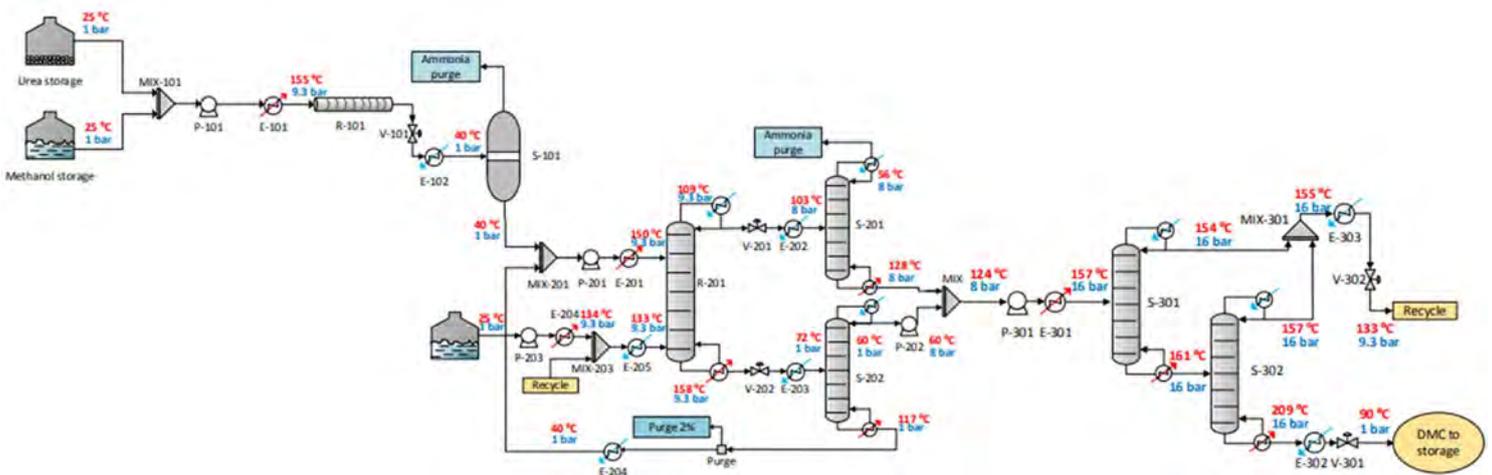


Figure 1.14. Procédé décrit par Vázquez et al. (2018) avec la colonne R-201 réactive

Les modèles cinétiques sont ceux qui ont posé le plus de problème car dans le travail de Wang et al. (2007), la réaction R3 a été négligée. Il apparaît également de nombreuses publications présentant des évolutions de concentration en fonction du temps mais pour une seule valeur de température de la réaction (Wang et al., 2007; Zhang et al., 2010; Zhao et al., 2008). Donc, ces données ne permettent pas de définir un modèle cinétique.

Les premières études d'un modèle cinétique pour la réaction (R1) sans catalyseur ont été obtenues en considérant un modèle de pseudo-premier ordre car le méthanol est introduit en large excès (Sun *et al.*, 2004) (Tableau 1.10.). La réaction a eu lieu dans un autoclave avec une extraction de la phase vapeur (méthanol + ammoniac) et donc, une alimentation en continue du méthanol. L'évolution de la concentration du MC au cours de temps a été suivie pour quatre valeurs de températures (120, 130, 140 et 153°C) durant six heures. Une autre équipe a également étudié la cinétique des trois réactions dans un autoclave avec le reflux du méthanol sans catalyseur et avec catalyseur (Zhao *et al.*, 2012) (Tableau 1.10.). La réaction (R1) atteint 95% de taux de conversion de l'urée sans catalyseur avant l'apparition du DMC dans le milieu réactionnel. Il y a une diminution importante du temps de la réaction avec l'augmentation de la température (4h pour 160°C au lieu de 17h pour 130°C). La forme des courbes de changement de la concentration du MC avec le temps indique que cette réaction est contrôlée par la cinétique car il n'y a pas de stabilisation de la concentration du MC au cours du temps. Pour les réactions (R2) et (R3), 3 g de catalyseur ont été adhésés sur un support solide mixte avec charbon actif, alumina, silice et tamis moléculaire. Un ratio méthanol/MC de 12 permettait un rendement maximal de DMC. L'évolution de la concentration de MC, DMC et NMMC a été suivie pendant 30 heures pour autre valeurs de températures : 180, 190, 200 et 210°C. Les courbes de changement de la concentration avec le temps indiquent que les réactions (R2) et (R3) sont également contrôlées par la cinétique.

Tableau 1.10. Modèles cinétiques disponibles dans la littérature

Réaction	Modèle cinétique	Modèle Arrhenius	T (°C)	source
R1	$r_{MC} = k' \times C_{urée}$ $k' = k \times C_{CH_3OH}^o$	$k' = 9,06 \times 10^{14} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $Ea = 1,128 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$	130 - 153	Sun et al. (2004)
R1	$r_{MC} = k \times C_{urée} \times C_{CH_3OH}$	$k = 1,20 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $Ea = 8,47 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$	130 - 160	Zhao et al. (2012)
R2	$r_{DMC} = k_1 \times C_{MC}^{1,09}$ $- k_2 \times C_{MC}^{1,11}$ $\times C_{DMC}^{1,5}$	$k_1 = 2,35 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ $Ea_1 = 1,04 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ $k_2 = 6,17 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$		
R3	$r_{NMMC} = k_2 \times C_{MC}^{1,11} \times C_{DMC}^{1,5}$	$Ea_2 = 1,35 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$		

En conclusion, il semble intéressant d'étudier la colonne de distillation réactive impliquant les réactions R2 et R3 avec les différentes méthodes de modélisation des réactions tels quels, le taux de conversion, le modèle d'équilibre en fonction de la température ainsi qu'un modèle cinétique afin de constater leur impact sur le rendement de la production de DMC ainsi que sur les résultats de l'ACV.

Parmi les différentes études disponibles, il apparait des analyses économiques des procédés proposés. Les profits varient assez largement entre les études avec un estimé à 0,15\$/kgDMC pour Fick et al., (2009), 0,28 \$/kgDMC pour Vázquez et al., (2018) et 2 \$/kgDMC pour Monteiro et al. (2009). Cette variété de résultats est issue des différences de modélisations mais également des variations de prix des matières premières.

3. Procédé de séparation du mélange azéotropique méthanol-DMC. Modèle d'équilibre liquide vapeur

Un modèle d'équilibre liquide – vapeur est indispensable pour la modélisation de la colonne de distillation réactive et pour les procédés de séparation par distillation. En regardant le schéma de procédé proposé par Monteiro *et al.*, 2009 (Figure 1.13.) et celui proposé par Vázquez *et al.*, 2008 (Figure 1.14.), une colonne de distillation est nécessaire pour séparer le mélange issu de la réaction R1 afin d'obtenir l'ammoniac avec une pureté élevée pour le recycler au procédé d'obtention de l'urée. Également, un train de colonnes de distillation doit être envisagé pour la séparation du mélange distillat et du produit en pied de la colonne de distillation réactive. Notre système d'étude inclut le mélange azéotropique méthanol – DMC. Donc, un modèle d'équilibre liquide – vapeur basé sur le calcul des coefficients d'activité semble nécessaire. Wang et al. 2007 ont utilisé le modèle de coefficient d'activité de Wilson. Il est important de noter qu'une valeur nulle d'un coefficient d'interaction binaire signifie que le mélange suit un comportement idéal. Cette hypothèse est valide pour les mélanges binaires avec un grand écart de la température de bulle ou appartenant à la même famille chimique. Notre système d'étude est constitué de sept molécules. Donc, nous avons besoin de 21 coefficients d'interaction binaires pour la modélisation du schéma de production. A savoir que pour la réaction R1 et la colonne de distillation associée nous avons seulement quatre molécules, donc six coefficients d'interaction binaires. Pour la colonne réactive, les sept molécules peuvent être présentes si le taux de conversion de l'urée est inférieur à 100%.

Monteiro *et al.*, 2009 ont réalisé la simulation du procédé avec HYSYS et ils ont utilisé le modèle UNIQUAC. Cependant, aucune valeur de coefficients d'interaction binaires est reportée dans l'article.

De la même manière, Vázquez *et al.*, 2008 ont utilisé le logiciel AspenPlus® et aucune donnée concernant le modèle thermodynamique liquide – vapeur n'apparaît dans l'article.

Il faut noter que les opérations unitaires présentes dans le schéma de production peuvent travailler à pression différentes. Donc, il faudra adapter les modèles thermodynamiques et les valeurs de coefficient d'interaction binaires. Cet aspect est particulièrement important pour la simulation de colonnes de distillation afin de séparer le mélange méthanol – DMC et d'obtenir notre produit avec la pureté requise.

Il apparaît une forte variation de la fraction massique en DMC avec la pression (Figure 1.15.) (Zhang *et al.*, 2016). Ces données sont obtenues à l'aide de l'équilibre liquide – vapeur obtenu en utilisant les coefficients d'interaction binaire du modèle de Wilson (Wang *et al.*, 2007). Il faut noter que même à pression supérieure à 15 bar, l'azéotrope existe encore avec une fraction massique de DMC de 0.06 %. Un avantage important de cette voie de synthèse est l'absence d'eau, car le procédé de séparations devient très complexe avec la présence d'un azéotrope ternaire méthanol – DMC – eau.

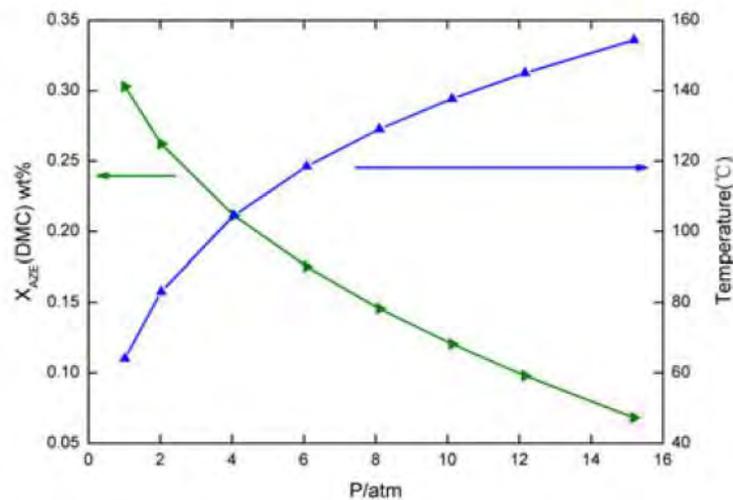


Figure 1.15. Variation de la composition azéotrope du mélange méthanol – DMC avec la pression (Zhang *et al.*, 2017)

Deux procédés ont été proposés pour la séparation de ce mélange azéotrope basé sur les résultats de la Figure 1.15. La composition du DMC diminue avec la pression, celle du méthanol augmente. Le mélange sortant de la colonne de distillation réactive doit être en premier dépourvu de sa teneur d'ammoniac avec une première colonne de distillation. Le DMC doit être ensuite séparé du méthanol d'un mélange contenant principalement ces deux composants. En fonction de la composition en méthanol, deux procédés de distillation sont possibles, une seule colonne de distillation à haute pression et deux colonnes de distillation connectées travaillant à différentes pressions. Kongpanna *et al.* (2015) ont proposé l'emploi d'une seule colonne de distillation à pression égale à 20 bar permettant d'obtenir le DMC avec une pureté supérieure à 99% au pied de la colonne et le méthanol avec une pureté supérieure à 95% en tant que distillat pour être recyclé vers la colonne de distillation réactive. Monteiro *et al.* 2009 ont proposé le même procédé avec une colonne de distillation opérant à 15 bar. Cependant, l'emploi de deux colonnes de distillation connectées et travaillant à deux pressions différentes est la solution technologique la plus étudiée même pour toutes les voies de synthèse où il n'y a pas de production de l'eau comme produit des réactions décrites dans le Tableau 1.6. (Gu *et al.*, 2021; Holtbruegge *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2021, 2017; Sánchez *et al.*, 2019; Vázquez *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018; Wei *et al.*, 2013). La pression de travail est dans l'intervalle 1-3 bar pour la colonne

de distillation à basse pression et entre 12-16 bar pour la colonne à haute pression (Figure 1.16.) (Zhang et al., 2017).

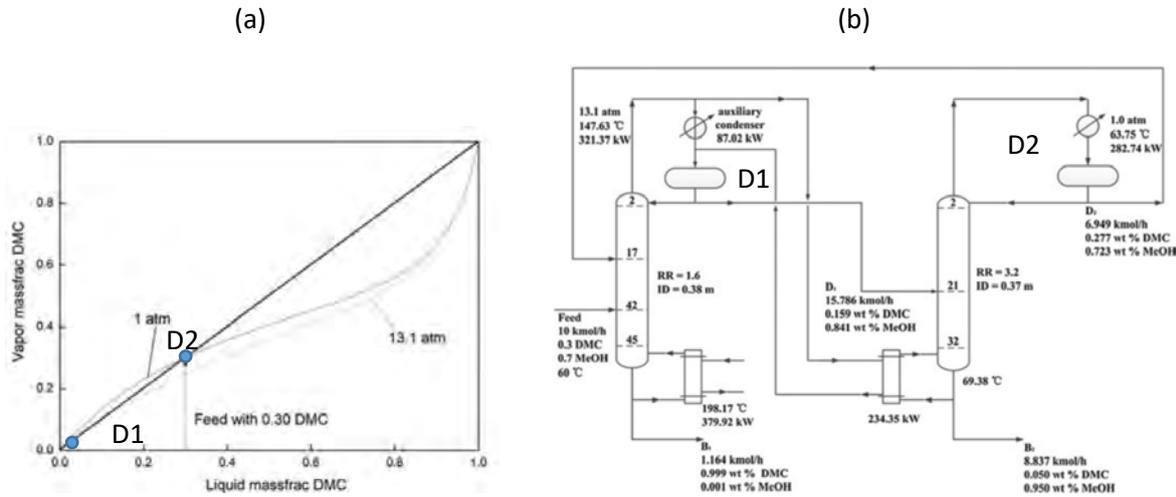


Figure 1.16. (a) Equilibre liquide – vapeur pour le mélange méthanol – DMC à 1.01 bar et 13.2 bar (b) Purification du DMC en utilisant deux colonnes de distillation connectées opérant à pression différentes

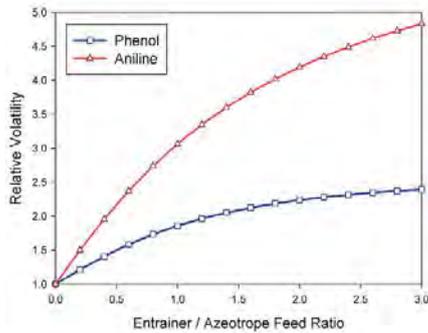
L'alimentation avec 30% de DMC de la première colonne opérant à 13 bar donne un produit résidu avec une pureté de DMC de 99,9%. Le mélange azéotrope D1 est donc alimenté dans la colonne 2 opérant à pression atmosphérique. Le distillat D2 est recyclé à la première colonne. Le produit en pied enrichi en méthanol est renvoyé vers le procédé de synthèse du DMC (réacteur ou colonne réactive)

La distillation extractive est une autre alternative technologique permettant la séparation du DMC de son mélange avec le méthanol. Ce procédé est le plus utilisé industriellement pour la séparation de mélanges azéotropiques ou mélanges avec une volatilité relative proche de l'unité (Gerbaud et Rodriguez-Donis, 2014). La distillation extractive est basée sur l'alimentation d'un corps pur (nommé solvant) qui a une interaction différente avec les composants azéotropiques. Il sert à casser l'azéotrope et un des composants azéotropiques peut être obtenu avec une haute pureté comme distillat (ou produit en pied de la colonne) tandis que l'autre composant sort de la colonne dans un mélange avec le solvant. Plusieurs solvants ont été étudiés dans la littérature pour la séparation de méthanol – DMC.

L'aniline et le phénol ont été les premiers solvants d'extraction proposés par Hsu et al. (2010). Ces solvants ont une température de bulle très supérieure à celle du DMC et ils ont alimenté à la colonne de distillation extractive quelques plateaux au-dessus de l'alimentation du mélange à séparer. Ces solvants ont une affinité plus élevée pour le DMC. Ça permet au méthanol de sortir avec une pureté élevée dans le distillat de la première colonne de distillation tandis que le solvant avec le DMC sont récupérés en pied de la colonne. Ce mélange est ensuite séparé dans une deuxième colonne, le DMC est le distillat et le solvant est récupéré en pied de la colonne est recyclé vers la première colonne de distillation. La Figure 1.17. montre l'effet de l'aniline (184°C) et du phénol (182°C) sur la volatilité relative du méthanol avec une augmentation du débit d'alimentation du solvant par rapport au débit du mélange méthanol – DMC. Nous pouvons noter que l'aniline est un meilleur solvant d'extraction que le phénol car il y a une augmentation plus importante de la volatilité relative du méthanol. Le train de deux colonnes de distillation permettant la purification du DMC avec l'aniline est montré dans la Figure 1.17. Le procédé a été simulé avec ASPEN PLUS et montre l'obtention de 22,65 kmol.h⁻¹ de DMC

avec une pureté de 99,8%. Le méthanol avec une pureté de 99,99% est généralement réutilisé pour la réaction d'obtention du DMC

(a)



(b)

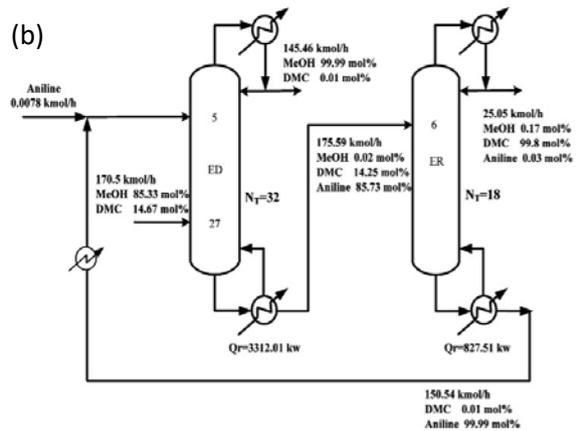
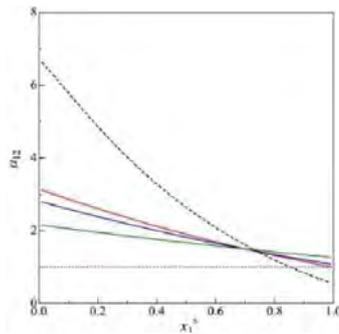


Figure 1.17. (a) Variation de la volatilité relative du méthanol à 1.01 bar avec le ratio d'alimentation (solvant/méthanol+DMC) (b) Purification du DMC en utilisant la distillation extractive avec deux colonnes de distillation connectées

Matsuda et al. (2011) ont proposé deux nouveaux solvants pour la séparation du mélange méthanol – DMC par distillation extractive, le 2-ethoxy ethanol (132°C) et la 4-methyl 2-pentanone (113,1°C). Ces deux solvants ont une température de bulle inférieure à l'aniline et au phénol, ce qui pourra réduire la consommation énergétique du procédé. La détermination expérimentale de l'équilibre liquide vapeur du mélange ternaire a permis de déterminer l'impact de chaque solvant sur la volatilité relative du méthanol. L'augmentation de la volatilité relative du méthanol apparaît pour des fractions croissantes de la composition de chaque solvant dans le mélange méthanol – DMC (Figure 1.17.). Le 4-methyl 2-pentanone est un meilleur solvant pour effectuer la séparation du méthanol – DMC par distillation extractive car l'azéotrope disparaît à une concentration inférieure de solvant (0,179) et il y a une augmentation significative de la volatilité relative du méthanol (>6).

(a)



(b)

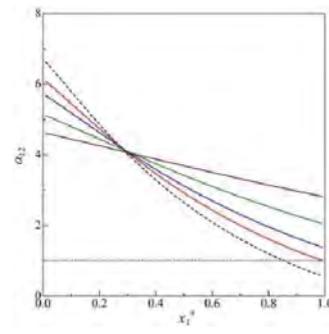


Figure 1.18. Impact sur la volatilité relative du méthanol à $P = 0,93$ bar (a) 2-ethoxy ethanol : sans solvant (courbe discontinue), rouge ($x_{solvant} = 0,462$), bleu ($x_{solvant} = 0,5$), vert ($x_{solvant} = 0,7$) (b) 4-methyl 2-pentanone : sans solvant (courbe discontinue), rouge ($x_{solvant} = 0,179$), bleu ($x_{solvant} = 0,3$), vert ($x_{solvant} = 0,5$), marron ($x_{solvant} = 0,7$)

La simulation de la distillation extractive avec chaque solvant a été réalisée en utilisant AspenPlus® (Figure 1.18.) (Hu and Cheng, 2017). En comparant avec la Figure 1.17., l'aniline reste le meilleur solvant car la séparation du méthanol dans la colonne extractive nécessite d'un nombre plus petit d'étages d'équilibre pour un même ratio de débit d'alimentation (solvant/MeOH+DMC). Les mêmes résultats ont été obtenus pour la deuxième colonne de distillation faisant la séparation du DMC et du solvant. Nous pouvons également constater une consommation énergétique moins importante dans

les bouilleurs et dans les condenseurs pour l'aniline. Cependant, l'aniline est un solvant très toxique pour l'homme et l'environnement.

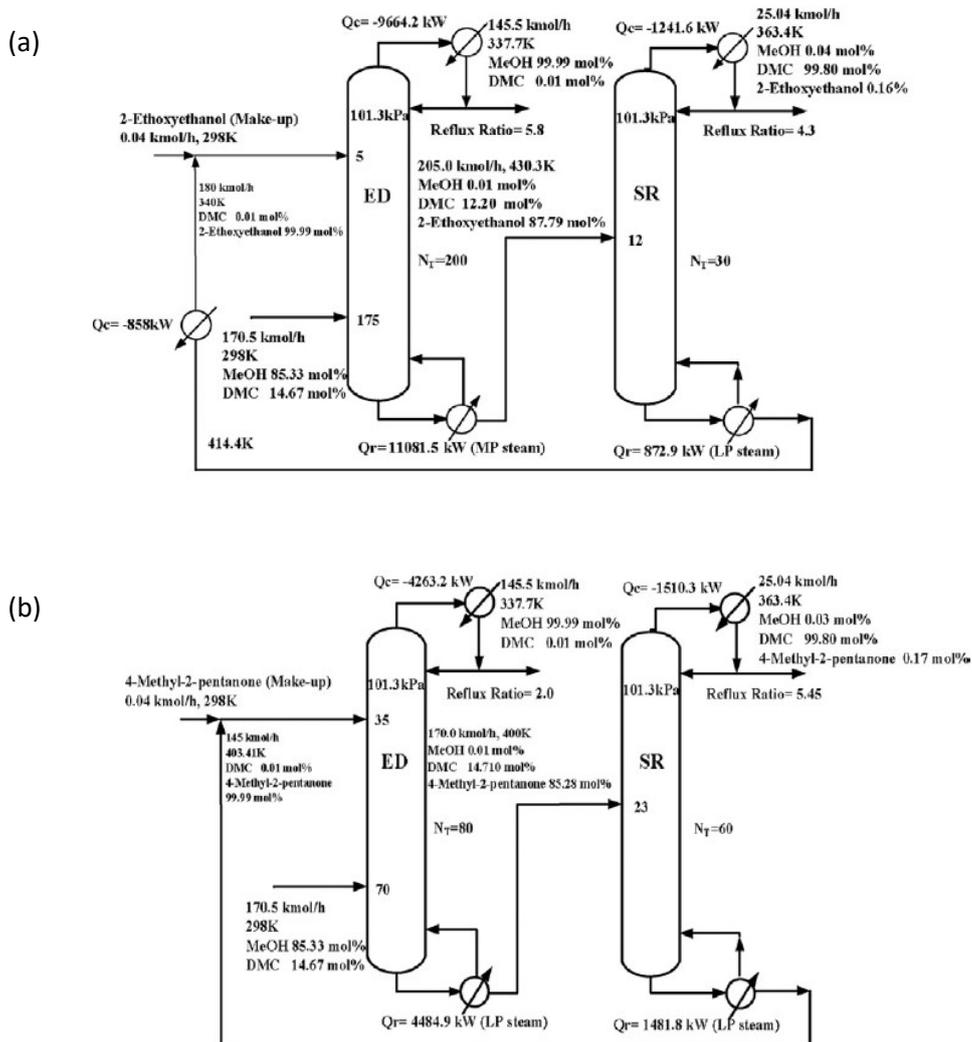


Figure 1.19. Schema de distillation extractive pour la séparation du méthanol et DMC (a) 2 ethoxyethanol (b) 4-methyl 2-pentanone

Song et al. (2021) ont étudié d'autres solvants tels que l'anisole (154°C), l'oxalate d'éthyle (185°C) et le DMSO (189°C) (Figure 1.20.). Le DMSO et l'anisole cassent le mélange azéotropique et la séparation du DMC et du méthanol peut être réalisé avec un schéma de procédé similaire au précédent (Figure 1.17.). L'anisole semble un meilleur solvant que le DMSO car la composition de la phase vapeur (y_{MeOH}) en équilibre est plus élevée pour une même composition de la phase liquide (x_{MeOH}). L'anisole est un solvant vert et biosourcé cependant, aucune étude de simulation d'un procédé d'extraction n'a été publiée.

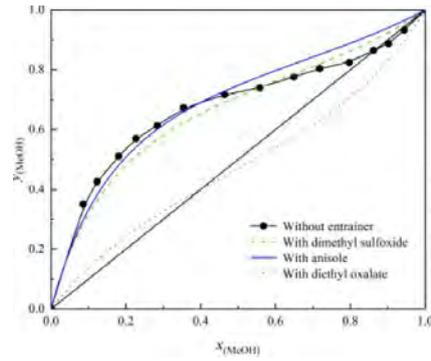


Figure 1.20. Effet du solvant sur la composition azéotrope méthanol – DMC avec un ratio solvant/méthanol + DMC égale à 1

Le lactate d'éthyle est également identifié dans la littérature comme un solvant d'intérêt par ses caractéristiques de solvant renouvelable et identifié comme vert dans la littérature (Aparicio et Alcalde, 2009). Ce solvant est également identifié comme une bonne alternative pour la réalisation de la distillation extractive (Matsuda et al., 2017).

Le carbonate de diméthyle (DMC) apparaît comme une molécule de grand intérêt, déjà définie comme verte dans la littérature grâce à ses propriétés. Ses différentes applications expliquent un besoin grandissant de la molécule ce qui pousse à s'intéresser à son impact environnemental.

La molécule est déjà produite par trois voies de synthèses au niveau industriel et de nombreuses sont en cours de développement. La voie de synthèse sur laquelle ce travail de thèse s'est focalisée est la voie par méthanolyse de l'urée. Seulement quatre simulations de cette voie sont disponibles dans la littérature.

III. Différentes utilisations de l'analyse de cycle de vie pour l'écoconception des procédés chimiques

1. Ecoconception avec analyse des points chauds

La première utilisation de l'analyse de cycle de vie appliquée aux procédés chimiques qui a été identifiée dans la littérature est l'analyse de points chauds (*hotspot analysis* en anglais). Cette dernière cherche à identifier l'étape du cycle de vie, le procédé ou l'opération, responsable des impacts majoritaires sur l'environnement. Il apparaît que 60% des 76 articles examinés s'intéressent à des frontières du berceau à la porte (Liu *et al.*, 2021). La méthodologie de l'ACV est ainsi appliquée à quatre étapes: (1) la production de matières premières, (2) la collecte et le transport des matières premières, (3) le prétraitement et (4) la production de produits par des procédés chimiques et biologiques. Les catégories d'impacts les plus étudiés dans ces études sont le changement climatique, l'eutrophisation et l'acidification.

Il apparaît dans le cadre des bioraffineries, qui sont les raffineries les plus étudiées dans la littérature, que les émissions de méthane liées à l'utilisation d'engrais dans les productions agricoles et les combustions de biomasse sont les principaux contributeurs à l'impact sur le réchauffement climatique. Il s'agit d'une information vitale pour l'optimisation environnementale des alternatives existantes et nouvelles des procédés biosourcés afin de les rendre plus attractifs que leurs équivalents fossiles. La recherche bibliographique sur le sujet s'est orientée vers les procédés biosourcés car ils apparaissent actuellement comme les cas d'études majoritaires sur certaines problématiques (points chauds, matière première).

Il apparaît alors comme étape affectant majoritairement les impacts environnementaux la production de la biomasse dans de nombreuses études (Börjesson et Tufvesson, 2011; Forte *et al.*, 2016; Uihlein et Schebek, 2009). Il apparaît également que des étapes de production nécessitant une utilité ou des produits chimiques peuvent présenter des impacts importants (Isola *et al.*, 2017; Singh et Olsen, 2011; Uihlein et Schebek, 2009). Ce deuxième type de point chaud est plus intéressant pour les chimistes car ils peuvent proposer des solutions pour diminuer les impacts des étapes concernées : récupération d'énergie, recyclage de solvants etc...

L'ACV permet d'identifier les points chauds de différents systèmes ce qui présente un grand intérêt dans le choix des étapes d'intérêt pour l'écoconception des procédés.

2. Aide au choix des matières premières

L'étape de production des matières premières a été identifiée dans de nombreuses recherches sur les produits biosourcés comme une étape du cycle de vie très contributrice du point de vue de l'impact environnemental. Par conséquent, de nombreux articles ont été consacrés à cette question du choix des matières premières (Isola *et al.*, 2017; Jeswani *et al.*, 2015; Lim et Lee, 2011; Mu *et al.*, 2010). Outre la différence de composition des différentes biomasses, l'utilisation des sols apparaît également être un point crucial (Cherubini et Jungmeier, 2010 ; Jeswani *et al.*, 2015).

Il apparaît que la solution biosourcée d'une molécule peut présenter des impacts avantageux sur l'ensemble des catégories étudiées pour la substitution des molécules pétrosourcés (Cherubini *et al.*, 2012; Forte *et al.*, 2016). Uihlein et Schebek (2009) ont développé une comparaison entre une raffinerie lignocellulosique et une raffinerie fossile, et ont souligné une réduction possible de l'impact

environnemental de 40% avec un changement des produits de sortie. Cependant, ces résultats ne sont pas toujours favorables à l'environnement pour les bioraffineries. L'une des raisons est que les produits chimiques issus de matières premières fossiles sont bien couverts par les bases de données actuelles, ce qui permet une analyse plus facile (Tufvesson *et al.*, 2013). La production d'éthanol par exemple peut entraîner une augmentation des impacts environnementaux tels que l'acidification ou l'eutrophisation (Cherubini et Jungmeier, 2010). De plus, l'utilisation de nouveaux procédés peut entraîner des augmentations de consommations, électrique notamment (Jez *et al.*, 2017). Une étude montre également des résultats d'impacts équivalents entre les polymères et biopolymères (Hottle *et al.*, 2013) alors qu'une autre publication démontre que l'utilisation de ressources fossiles est la solution la plus favorable pour l'environnement (Chen *et al.*, 2016a).

L'importance de la comparaison entre les matières premières avec l'ACV a également été identifiée avec les potentiels avantages de l'utilisation de biomasse au lieu de ressources fossiles (Julio *et al.*, 2017). Néanmoins, la grande différence entre chaque matière première peut conduire à des résultats et des conclusions différentes.

3. Comparaison de systèmes de procédés

Singh et Olsen (2011) ont étudié une bioraffinerie d'algues et soulevé l'importance de l'évaluation des systèmes de procédés. Néanmoins, il apparaît également des problèmes émergents avec les nouveaux procédés, comme l'apparition d'ammoniac volatilisé avec les procédés de bioraffinerie (Forte *et al.*, 2016).

Il est recommandé de faire attention aux nouveaux procédés car la comparaison entre les techniques connues et maîtrisées et les nouvelles techniques en développement n'est pas facile (Tufvesson *et al.*, 2013). Afin de trouver la meilleure voie alternative, les paramètres clés sont le rendement, les catalyseurs, l'utilisation de solvant, l'énergie du procédé, la toxicité ou l'utilisation de matériaux toxiques. Il apparaît dans la littérature de nombreuses comparaisons de procédés pour la production d'une même molécule (Cherubini et Jungmeier, 2010; Jeswani *et al.*, 2015; Jez *et al.*, 2017; Mu *et al.*, 2010; Slotte *et al.*, 2015). Certaines hypothèses permettent de tirer des conclusions mais l'utilisation d'autres hypothèses peut changer l'ordre des résultats.

Une étude suppose un rendement équivalent pour les deux procédés en raison de leur faible description dans la littérature, mais l'introduction du rendement calculé pourrait changer la conclusion de cette étude (Slotte *et al.*, 2015). Ceci souligne l'intérêt de réaliser l'ACV de manière itérative ; une nouvelle analyse peut être menée lorsque de nouvelles données seront disponibles et, les résultats actuels sont soumis à la réserve des hypothèses.

D'autres études portant sur différentes voies de traitement des hémicelluloses (Gilani et Stuart, 2015), des procédés catalytiques (Kenthori Raman *et al.*, 2011) ou encore des scénarios de bioraffineries futures ont également été menés (Uihlein et Schebek, 2009).

Pour conclure, l'ACV la plus complète d'une bioraffinerie a été réalisée par Brentner et ses collaborateurs (Brentner *et al.*, 2011). Leur objectif était d'identifier la meilleure voie pour produire du biodiesel à partir de la biomasse algale d'un point de vue environnemental. Cinq étapes de production sont considérées avec différentes technologies pour construire 160 combinaisons. La meilleure voie a été identifiée en assemblant chaque étape qui consommait le moins d'énergie. Cela conduit à une amélioration globale des performances environnementales de la production de biodiesel.

La limite de ces études est que, dans la plupart des cas, les procédés de production ne sont pas modélisés ou sont modélisés avec des boîtes noires (Julio *et al.*, 2017). Modéliser des usines avec des boîtes noires signifie que rien ne peut être modifié, seuls les résultats sortent, toutes les opérations unitaires sont regroupées comme "usine de bioraffinage" (Cherubini et Jungmeier, 2010). Cette approche peut entraîner des erreurs car elle ne tient pas compte de la synergie entre les opérations (Allen et Shonnard, 2001).

Le Tableau 1.11. résume ces études. On peut remarquer que la base de donnéesecoinvent fournit des données d'arrière-plan pour 14 des 18 articles. Les bioraffineries sont identifiées ici par un manque de données de premier plan qui peut être comblé par l'aide de l'ingénierie des systèmes de procédé (PSE).

Tableau 1.11. Analyse de la littérature pour l'analyse de cycle de vie de comparaison de procédés

Source	Origine des données	Matière première	Méthode	Indicateurs	Objectif
(Forte et al., 2016)	Ecoinvent database v2.0, "EnerbioChem" project	Pétrole ou blé	Recipe H v 1.10 midpoint	9	Points chauds / Différentes Matière première / Procédé
(Isola et al., 2017)	Ecoinvent 3, Littérature	Blé / Panicum virgatum	Recipe midpoint	3	Points chauds / Différentes Matière première
(Börjesson and Tufvesson, 2011)	Littérature	Blé, betterave sucrière, colza, cultures légumineuses, maïs, saule	IPCC	6	Points chauds
(Modahl et al., 2015)	Ecoinvent v2.2, entreprise	Bois et copeaux de bois	IPCC, CML 2, CED	6	Points chauds
(Uihlein and Schebek, 2009)	Ecoinvent v1.01, littérature		Eco-indicator 99	12	Points chauds
(Mu et al., 2010)	rapport NREL, ecoinvent 2.0	Canne de maïs, copeaux de bois, vieux papiers et paille de blé.	IPCC	3	Différentes Matière première / Procédé
(Cherubini et al., 2012)	Ecoinvent, ETH-ESU 96	Résidus de bois / Réf. fossile		2	
(Lim and Lee, 2011)	Statistiques et littérature	Huile de palme		2	Différentes Matière première
(Cherubini and Jungmeier, 2010)	Littérature	Panicum virgatum / Réf. fossile	CML	12	Différentes Matière première
(Jeswani et al., 2015)	GEMIS, Ecoinvent, NREL report	Paille de blé, peuplier, miscanthus et résidus forestiers	CML	12	Différentes Matière première / Procédé
(Cherubini and Ulgiati, 2010)	Ecoinvent, ETH-ESU 96	Canne de maïs, paille de blé	IPCC, CML 2	10	Différentes Matière première / Procédé
(Slotte et al., 2015)	Ecoinvent v2.2, littérature		Impact 2002+	4	Procédé
(Gilani and Stuart, 2015)	Technology provider, littérature, Ecoinvent-Amn-CIRAIG	Copeaux de bois	Impact 2002+	4	Procédé
(Kenthorai Raman et al., 2011)	Eco-indicator 99 data library, littérature	Huile de palme	Eco-indicator 99	3	Procédé
(Brentner et al., 2011)	Littérature, Discussion avec les entreprises, Ecoinvent	Algue	BEES v4.02 , CED v1.07	5	Procédé
(Hottle et al., 2013)	Ecoinvent	Polymère biosourcé	TRACI v2.00	6	Différentes Matière première
(Jez et al., 2017)	Expérience, littérature ecoinvent v2.2	Microalgues / cultures oléagineuses	Recipe 2008	18	Différentes Matière première
(Chen et al., 2016b)	Ecoinvent et littérature	Bouteille en polyéthylène téréphtalate d'origine fossile/biologique	TRACI v2.1 and Recipe v1.08	7	Différentes Matière première

4. Collecte de données, scale-up et stade précoce de la conception.

4.1. Analyse de cycle de vie couplée à la simulation/modélisation des procédés pour la collecte de données

Le problème soulevé par l'évaluation des industries chimiques avec des boîtes noires est qu'elle ne permet pas d'identifier l'étape la plus impliquée. Les variables de structure et de fonctionnement sont identifiées comme les deux variables les plus influentes sur les performances économiques, techniques et environnementales d'un procédé (Sun *et al.*, 2008). Ce sont des raisons pour coupler l'ACV à la simulation des procédés. L'un des objectifs de ce couplage est de pouvoir modifier soit la structure, soit les variables opérationnelles. C'est aussi l'occasion de comprendre l'impact de chaque opération unitaire du procédé sur les activités industrielles. Un grand nombre de problèmes ont été identifiés dans la phase initiale de l'ACV des réactions chimiques (Moni *et al.*, 2020). La simulation de procédés est un outil qui peut être utilisé pour surmonter des problèmes tels que la mise à l'échelle ou le manque d'inventaire de données. Cette pratique est de plus en plus utilisée dans les activités chimiques (Jacquemin *et al.*, 2012).

L'inventaire du cycle de vie est identifié comme l'une des étapes les plus difficiles de l'ACV en raison du manque de données (Morales-Mendoza *et al.*, 2018). La modélisation des procédés est un outil permettant de générer plus de données et des données pour des procédés alternatifs. La génération de données fiables est identifiée comme l'inconvénient le plus important (Bojarski *et al.*, 2008). Une méthodologie a été proposée pour utiliser les données issues de la simulation de procédés afin de guider la recherche vers des procédés alternatifs plus durables. L'objectif principal est de montrer la différence entre chaque option. La simulation d'un procédé est utilisée pour obtenir un bilan de masse et d'énergie et ce bilan est intégré à l'étape de l'inventaire du cycle de vie (Azapagic et Clift, 1999). Un cadre méthodologique a été développé pour éviter les problèmes récurrents de collecte de données à l'étape de l'inventaire du cycle de vie (Azapagic *et al.*, 2006). Ils l'ont appelé « Process Design for Sustainability » et l'ont structuré en trois étapes. Tout d'abord, l'objectif est d'identifier les critères évalués et les alternatives qui peuvent être envisagées. Ensuite, le bilan énergétique et massique est obtenu par la simulation du procédé, puis le procédé est évalué par l'ACV. L'industrie chimique a joué un rôle de pionnier dans le développement de cette méthodologie (Azapagic *et al.*, 2004).

Cette méthode a été appliquée dans d'autres articles. Aspen Hysys® ou AspenPlus® apparaissent comme les outils les plus utilisés pour l'obtention des bilans matière et énergie pour l'inventaire du cycle de vie (Alexander *et al.*, 2000; Hajjaji *et al.*, 2016; Jeswani *et al.*, 2015; Mayumi *et al.*, 2010; Morales-Mendoza *et al.*, 2018). D'autres ont utilisé une superstructure de schéma de procédés chimiques pour minimiser l'impact environnemental et le coût (Guillén-Gosálbez *et al.*, 2008).

Il apparaît le grand intérêt de coupler l'ACV et la simulation de procédé pour une optimisation multi-objectifs, afin de minimiser l'impact environnemental et de maximiser le profit. La performance environnementale d'une raffinerie verte à un stade précoce a été étudiée par Corona *et al.* (2018). L'utilisation de la simulation des procédés a également permis de comparer les impacts environnementaux de différents procédés de production du bioéthanol (Alvarado-Morales *et al.*, 2009).

Une autre méthode pour évaluer l'industrie chimique a été développée par Fermeglia *et al.* (2009). Une méthode similaire a également été développée pour un procédé de traitement des eaux (Mery *et al.*, 2013) et un procédé de concentration du lait (Madoumier *et al.*, 2013). Une autre équipe a

également développé une méthodologie d'optimisation des coûts et de l'environnement (Brunet *et al.*, 2012). Ces méthodes sont identifiées comme très prometteuses pour améliorer le profil environnemental des industries (Julio *et al.*, 2017). Une méthode d'optimisation multi-objectifs pour la conception durable a également été développée (You *et al.*, 2012). Cela signifie qu'en plus des questions économiques et environnementales, les questions sociales peuvent être identifiées.

Le développement de l'optimisation durable avec des indicateurs économiques, environnementaux et sociaux est une bonne considération pour des études ultérieures. Cependant, la prise en compte d'un seul impact environnemental (les émissions de gaz à effet de serre par exemple) ne peut pas être considérée comme une ACV en raison de l'absence de structure multi-composants.

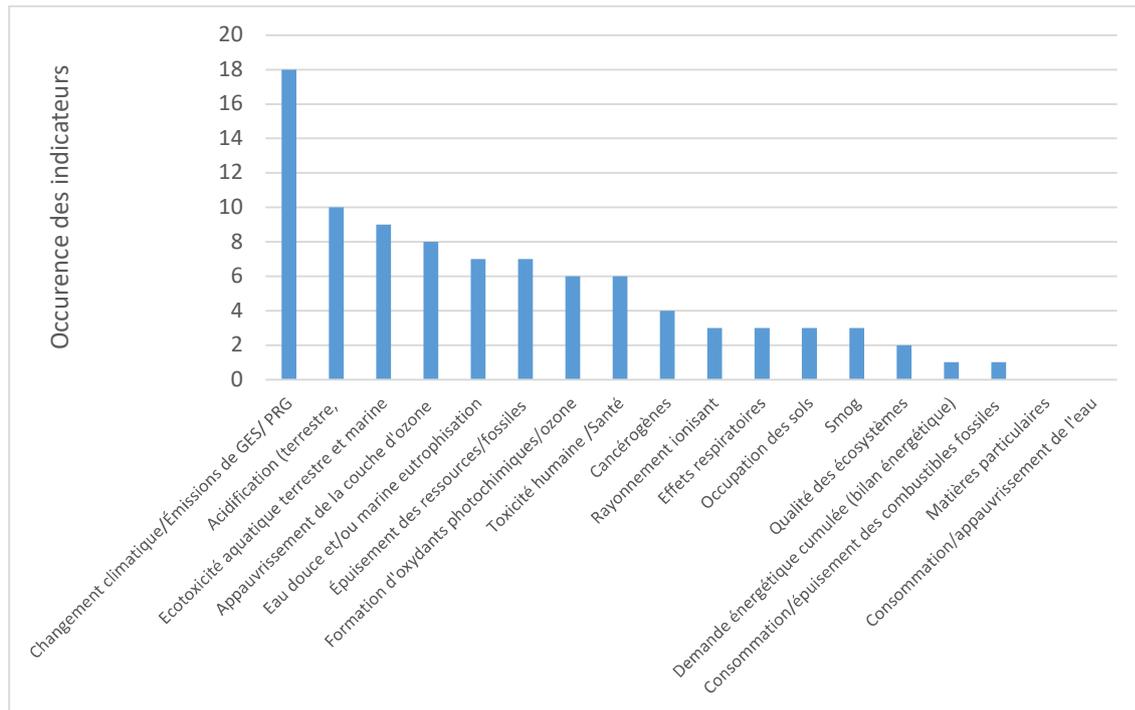


Figure 1.21. Nombre d'occurrence de chaque indicateur dans les papiers sur l'ACV couplé à la simulation des procédés étudiés

Certains indicateurs, les émissions de particules organiques et la consommation d'eau, ne sont jamais pris en compte dans les études couplant ACV et simulation des procédés (Figure 1.21.). Seules sept études sur 21 prennent en compte les bioraffineries (alors qu'elles sont beaucoup plus nombreuses dans l'ACV "classique"). Une revue sur le couplage des deux outils a également montré la nécessité d'aller plus loin que le changement climatique seul afin d'éviter les potentiels transferts d'impacts environnementaux (Ioannou *et al.*, 2021). D'autres études considèrent des simulations de procédés connus, comme l'hydrodésalkylation du toluène, qui a été étudiée deux fois. Même pour les bioraffineries, le niveau de développement étudié est élevé. Il n'y a que des procédés à haut niveau de développement (voire industrialisés dans certains cas). A titre d'exemple, Morales Mendoza et ses collaborateurs (2014) ont identifié un procédé de production étudié comme commun ou Alvarado-Morales et ses collaborateurs (2009) ont étudié un procédé bien connu depuis 1999. L'objectif de ces simulations était d'améliorer la performance environnementale de ce qui est connu. Il apparaît que l'utilisation de méthodes basées sur les procédés pourrait conduire à trois niveaux différents de modélisation en fonction du niveau de connaissance, des boîtes noires, grises ou blanche. Aujourd'hui, avec l'urgence climatique, le problème est que les nouveaux procédés doivent être améliorés et étudiés au regard du développement durable avant d'être mis sur le marché. En outre, il y a un manque

d'ACV avancée aux premiers stades du développement. La transposition des résultats de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle pose également problème. La recherche des bonnes données pour l'inventaire du cycle de vie est une problématique centrale des études environnementales (Righi *et al.*, 2020).

4.2. Analyse de cycle de vie à un stade précoce de la conception

L'ACV a été identifiée comme l'évaluation environnementale la plus efficace, étant une méthode multi-indicateurs et multi-étapes. Cependant, ses exigences élevées en matière de données entraînent une faible utilisation à un stade précoce du développement.

En 2017, Broeren et ses collaborateurs ont examiné « l'évaluation environnementale des produits chimiques biosourcés à un stade précoce de développement » (Broeren *et al.* 2017). Parmi les vingt-sept publications examinées, seules onze développent des méthodes multi-indicateurs. Les six méthodes qui peuvent se rapprocher de l'idée d'ACV sont identifiées par un besoin élevé de données non disponibles à un stade précoce. Quatre autres ne prennent pas en compte plus de deux indicateurs et la dernière méthode appartient à une entreprise pharmaceutique et n'est pas disponible pour tout le monde. Ces méthodes visent principalement des procédés alternatifs comme dans une autre publication de la même année (Julio *et al.*, 2017).

La séparation entre l'évaluation à un stade précoce et l'évaluation complète est claire, ce qui signifie qu'à un stade précoce, aucune méthode n'est encore préconisée. Une méthodologie pour réaliser une ACV à un stade précoce avec de la graisse de volaille a également été utilisée (Hajjaji *et al.* 2016). Comme toutes les molécules ne figuraient même pas dans la base de données du logiciel, ils ont dû effectuer des recherches sur les réactions chimiques pour compléter la base de données avec toutes les données nécessaires. Julio et ses collaborateurs ont proposé une méthode d'évaluation des procédés assistée par un logiciel d'ingénierie des procédés (Julio *et al.* 2017). L'objectif de cette méthode est de permettre aux utilisateurs de choisir le meilleur paramètre de chaque opération unitaire d'un procédé particulier. Gargalo (2016) a également proposé une méthodologie basée sur l'ACV classique. L'inventaire du cycle de vie est adapté pour fournir des données provenant soit d'ecoinvent, soit de données réelles ou de simulation. Après l'interprétation, deux étapes sont ajoutées : l'utilisation de l'analyse de Monte Carlo est appliquée pour traiter l'incertitude des paramètres et comme dernière étape de cette méthode ; les alternatives potentielles sont identifiées et classées suivant l'objectif et la portée de l'étude. Des analyses technoéconomiques et environnementales à un stade précoce de la conception peuvent être assistées par la simulation des procédés (afin de fournir des bilans matière et énergie) (Roh *et al.*, 2020; Thomassen *et al.*, 2019). Le manque de normes pour évaluer les produits chimiques verts a été identifié parmi les besoins de l'ACV pour une meilleure connaissance des produits chimiques verts (Kralisch *et al.*, 2015). Cinq outils-logiciels peuvent être identifiés dans la littérature pour l'inventaire du cycle de vie des produits chimiques (Righi *et al.*, 2020). Il apparaît que chaque outil a un objectif différent, comme le traitement des solvants, les eaux usées ou l'industrie pétrochimique. L'objectif principal de ces outils est de réduire un large panel de produits chimiques à un panel plus petit qui sera plus facile à simuler.

4.3. Analyse de cycle de vie et scale-up

Dans de nombreux cas, les études ACV ne sont présentées que pour les procédés à l'échelle industrielle. Le problème de l'ACV est que les résultats ne sont pas disponibles avant la production industrielle, en particulier pour la fin de vie, ce qui explique pourquoi les métriques vertes sont

encouragées lors de la conception de la synthèse chimique (Mercer *et al.*, 2012). L'utilisation habituelle de l'ACV concerne les technologies connues. Avec les technologies innovantes, l'ACV est beaucoup plus difficile en raison du manque d'informations (Hischier et Walser, 2012; Hummen et Kästner, 2014). Aux premiers stades du développement, l'ACV peut donner des informations sur l'impact environnemental d'un procédé de laboratoire, mais ne donne que des informations limitées sur la production industrielle. Comment faire lorsque l'ACV nécessite des « données pour un procédé qui se produira dans le futur » ? (Piccinno *et al.*, 2016).

Les recherches utilisant des données de laboratoire pour des considérations industrielles sont examinées ici. La mise à l'échelle (*scale-up* en anglais) n'est pas le seul problème auquel est confrontée l'évolution des procédés chimiques ; le changement de technologie peut également entraîner une évolution de l'impact environnemental. Le stade de développement est un aspect important pour réaliser une ACV. À l'échelle du laboratoire, chaque étape d'une synthèse est considérée séparément, alors qu'à l'échelle industrielle, seul le procédé global est pris en compte. Cette considération peut changer certains impacts environnementaux en modifiant certaines émissions (Shibasaki *et al.*, 2007).

Hummen et Kästner (2014) ont passé en revue quatre méthodes existantes pour mettre à l'échelle les procédés de développement précoce vers l'ACV à un stade précoce du développement (Tableau 1.12.). La meilleure méthode dans cette étude est la réduction systématique des fonctions en utilisant des estimations d'influence modulaires ; cela signifie que sur la base d'une mise à l'échelle déjà existante, des facteurs techniques sont développés. Le procédé doit être divisé en modules qui sont mis à l'échelle par des facteurs. Les ingénieurs procédés ont les connaissances en matière de mise à l'échelle, mais elles doivent être transférées aux praticiens de l'ACV pour qu'ils puissent réaliser l'ACV.

L'ACV des nanomatériaux est un secteur largement développé avec des études sur les procédés développés et en développement. Hischier et Walser (2012) ont suggéré de combler le manque d'information par l'avancée de la recherche. Les études sur l'ACV des nanomatériaux ont permis de mettre en lumière deux scénarios différents pour étudier les étapes de développement. Les scénarios probables consistent à attribuer des paramètres qui sont considérés comme probables par la réalité technique. Les scénarios extrêmes attribuent des paramètres extrêmes pour montrer les meilleurs et les pires scénarios. Les meilleurs scénarios correspondent au meilleur potentiel d'un procédé, tandis que les pires scénarios supposent des émissions élevées pour chaque catégorie (Arvidsson *et al.*, 2013) (Tableau 1.12.). Les scénarios les plus utilisés sont les scénarios probables avec 16 études (contre huit pour les scénarios extrêmes), cependant l'étude souligne le fait que les scénarios probables pourraient ne pas être la meilleure stratégie en terme d'élaboration de politiques par exemple (Arvidsson *et al.*, 2013).

Un cadre a été proposé pour mettre à l'échelle des procédés chimiques avec uniquement des données de laboratoire disponibles (Piccinno *et al.*, 2016). Ce cadre est décrit pour les utilisateurs d'ACV qui n'ont aucune connaissance en génie chimique ou en chimie avec une « procédure logique et systématique ». Aucune connaissance supplémentaire n'est nécessaire ; chaque étape est modélisée par un calcul simple décrit dans la publication. La mise à l'échelle à partir de données de laboratoire peut être utilisée comme un outil pour souligner la performance environnementale de nouvelles expériences afin de légitimer la recherche ; cette connaissance n'est pas encore disponible pour les praticiens de l'ACV (Tableau 1.12.).

Tableau 1.12. Méthodes de mise à l'échelles pour l'ACV

Source	Méthode	Explications	Avantages	Inconvénients
(Hummen et Kästner, 2014)	Facteur de réduction simple	Développement de facteurs pour la mise à l'échelle	Retour d'information avec des experts, aucune donnée ignorée. Mise à l'échelle linéaire	Méthode non systématique, estimations d'experts
(Hummen et Kästner, 2014)	Fonction de réduction systématique utilisant des estimations d'influence modulaire	Basé sur des projets similaires pour illustrer des facteurs techniques	Données quantitatives et estimations d'expert. Approche transparente	Complexité, haut niveau de détail et nécessité de la coopération d'experts
(Hummen et Kästner, 2014)	Fonction de réduction systématique utilisant l'économie d'échelle	L'impact causé par l'économie d'échelle et l'échelle technologique par extrapolation. Des données historiques de certaines technologies peuvent être disponibles	Mise à l'échelle avec l'économie d'échelle et des ingénieurs dédiés. Les interactions peuvent être prises en compte	Prend du temps, exclusivement holistique, plus faible granularité impossible. Boite noire
(Hummen et Kästner, 2014)	Systématique avec une approche de système neuronal et de la modélisation des procédés	Grande quantité de données disponibles, corrélation entre input et output	Données quantitative, outil utilisant des modules neuronaux et procédés. Outil développé pour calculer l'ACV de technologies non matures	Boite noire, incertitudes difficile à quantifier
(Arvidsson <i>et al.</i> , 2013)	Scénario probable	Paramètres considérés comme probables sur la base technique. Par exemple à partir de données pilotes	Proche de ce qui peut arriver (avec notre technologie)	Pas pertinent en terme d'élaboration de politiques
(Arvidsson <i>et al.</i> , 2013)	Scénario extrême	Paramètre très haut ou très bas pour illustrer le pire des cas.	La réalité sera meilleure, donc si les résultats sont bon, la réalité sera bonne	Loin de la réalité
(Piccinno <i>et al.</i> , 2016)		Chaque module est mis à l'échelle selon les connaissances actuelles	Conçu pour les utilisateurs d'ACV avec des connaissances limitées dans le domaine de la chimie. La majorité des données nécessaires sont disponibles dans la publication	Pour les pratiquants de l'ACV uniquement

Certaines recherches ont déjà été menées pour aider à la prise de décision en ne disposant que de données de laboratoire. L'ACV est plus facile à réaliser avec des procédés de microréaction, car les résultats industriels peuvent être disponibles à l'échelle du laboratoire (il suffit de multiplier le nombre de microréacteurs, sans avoir besoin de mettre la réaction à l'échelle). En outre, ces réactions permettent une manipulation plus sûre des substances avec de petits volumes de réaction (Huebschmann *et al.*, 2011). L'objectif principal est de réduire les impacts environnementaux, pour ce faire, l'ACV est utilisée pour identifier les paramètres les plus importants. Holman et ses collaborateurs ont concentré leur recherche sur la possibilité d'utiliser l'ACV comme un outil pour guider la recherche en catalyse. L'objectif était de montrer quel rendement d'un futur catalyseur est nécessaire pour atteindre un impact environnemental plus faible que le procédé chimique actuel. L'ACV permet de

concentrer la recherche sur les impacts environnementaux plutôt que sur les aspects traditionnels tels que la conversion ou le coût (Holman *et al.*, 2009). Une comparaison de nouveaux catalyseurs avec des procédés discontinus et continus a été évaluée grâce à l'ACV (Gericke *et al.*, 2015). Des réactions classiques ont été comparées à des réactions catalytiques, ce qui montre que dans certains cas, la réaction classique est meilleure que la catalytique contrairement à ce qui est préconisé par le 9^{ème} principe de la chimie verte (Van Kalkeren *et al.*, 2013). Cela permet de voir l'importance de l'exécution de l'ACV avec le transfert des impacts montrés ici dans la réaction entière. Cependant, la comparaison des réactions catalytiques ne répond pas à l'échelle industrielle des procédés ; il s'agit d'une comparaison à l'échelle du laboratoire. Alors que les microréactions peuvent être facilement mises à l'échelle par nature, les procédés catalytiques doivent être mis à l'échelle pour obtenir des données industrielles. Les problèmes identifiés pour la mise à l'échelle de l'ACV sont le manque de vision du génie chimique et le fait que les seules personnes qui doivent l'utiliser sont les spécialistes de l'ACV en raison du manque de connaissances en génie chimique.

Cette partie souligne l'intérêt de l'utilisation de l'ACV pour des analyses de points chauds, pour des comparaisons des matières premières et pour des comparaisons de voies de synthèses. Les travaux analysés montrent dans quelle mesure l'ACV est déjà utilisée pour l'analyse environnementale de nombreux cas d'études, en particulier dans le domaine des produits biosourcés.

Ensuite, il apparaît que l'ACV présente des usages avancés, notamment avec l'utilisation de la simulation des procédés pour l'inventaire du cycle de vie. Cette solution a montré de nombreux intérêts mais la majorité des travaux concernent des procédés industriels. Les utilisateurs de l'ACV ont donc proposé des solutions pour la mise à l'échelle de résultats issus du laboratoire. Les différentes publications étudiées ont mis en lumière le manque d'utilisation des connaissances du génie des procédés pour l'étude de procédés à un stade précoce de conception.

IV. Conclusions et établissement des questions scientifiques

Dans une première partie, un état de l'art a été réalisé sur les solutions disponibles pour la réalisation d'une analyse environnementale en chimie. La chimie verte et les métriques vertes sont actuellement à la pointe de la recherche et du développement industriel. Les douze principes de la chimie verte doivent être considérés comme une ligne directrice pour rechercher à concevoir une chimie respectueuse de l'environnement. Ces principes peuvent contribuer à la conception de nouveaux modes de réaction, mais aussi à la reconception de procédés. Les métriques vertes sont considérées comme un bon moyen d'obtenir des données simples, complètes et quantitatives sur l'efficacité des réactions chimiques. Seulement, l'évolution positive d'une métrique peut avoir un impact négatif sur les autres. Par conséquent, l'étude d'une seule métrique n'est pas recommandée. Ainsi, le E-factor et l'économie d'atomes doivent être complétés par des mesures complémentaires telles que l'intensité massique du procédé, l'efficacité énergétique et l'indice de coût.

L'analyse de cycle de vie est largement utilisée dans l'industrie chimique afin de réduire les impacts environnementaux. La vision du cycle de vie est une vision multi-étapes et multi-indicateurs ; elle permet d'éviter le transfert de la pollution d'une étape du cycle de vie à une autre ou d'une catégorie d'impact à une autre. L'analyse du cycle de vie peut également apporter une certaine transparence aux études afin de lutter contre le « green washing ».

L'analyse du cycle de vie et les métriques vertes peuvent suivre la même tendance, mais la corrélation entre les métriques vertes et le classement de l'analyse du cycle de vie n'est pas toujours parfaite. L'une des principales limites des métriques vertes est que l'analyse environnementale n'est effectuée que pour l'étape de synthèse ; l'analyse du cycle de vie peut quant à elle souligner les impacts environnementaux d'un cycle de vie complet. L'examen de la littérature a montré que l'approche du cycle de vie est nécessaire : la chimie verte et l'analyse du cycle de vie sont considérées comme des méthodes complémentaires.

La seconde partie s'est intéressée aux connaissances sur le carbonate de diméthyle, avec en particulier une analyse de la voie de synthèse étudiée dans ces travaux. Le carbonate de diméthyle (DMC) apparaît comme une molécule d'intérêt présentant de nombreuses utilisations. La production mondiale de DMC se fait en majorité à partir de trois procédés déjà développés à l'échelle industrielle : ENI, Asahi et Ube. La voie de synthèse par méthanolyse de l'urée, qui est le cas d'étude de cette thèse, se base sur deux réactions principales et une réaction secondaire. L'étude de la réaction secondaire apparaît importante puisqu'elle entraîne la consommation du DMC et de l'intermédiaire produit par la première réaction principale. C'est une voie de synthèse innovante, en découle une faible quantité de publications sur le sujet, en particulier pour la simulation du procédé. Enfin la problématique de la purification du produit final compris dans un mélange azéotropique est présentée avec les solutions envisagées par différentes études.

La dernière partie se concentre sur les différentes utilisations de l'analyse du cycle de vie dans l'industrie chimique : écoconception avec analyse des points chauds, évaluation environnementale avec comparaison de scénarios, prise de décision avec choix des matières premières. Le changement climatique est le seul indicateur intermédiaire évalué dans tous les documents analysés. De plus, une limite forte est que dans la plupart des cas, les procédés de production sont modélisés par des boîtes noires ou ne sont pas modélisés du tout. Cette approche peut entraîner des erreurs d'évaluation car elle ne tient pas compte de la synergie entre les opérations.

Des améliorations sont possibles grâce à l'apport de l'ingénierie des systèmes de procédés. Nous avons souligné le grand intérêt de coupler l'analyse du cycle de vie et la modélisation/simulation des procédés pour l'obtention de données dans un premier temps puis pour une optimisation, afin de minimiser l'impact environnemental et de maximiser les profits dans un deuxième temps. L'industrie chimique joue un rôle de pionnier dans le développement de cette méthodologie. Le développement de l'optimisation durable avec des indicateurs économiques, environnementaux et sociaux est une bonne considération. Cependant, la prise en compte d'un seul impact environnemental ne peut être considérée comme une analyse du cycle de vie en raison de l'absence de réponse multi-indicateurs.

Il apparaît une corrélation entre la disponibilité des données et la liberté de conception au cours de l'évolution de la connaissance d'un procédé (Figure 1.22.). Ce niveau de conception peut être décrit par l'utilisation des TRL (pour *Technology Readiness Level* ou niveau de maturité technologique). Comme décrit dans ce chapitre, il apparaît classiquement que l'ACV présente un usage à TRL = 8-9 c'est-à-dire pour décrire l'impact environnemental d'un procédé en fonctionnement. Pour un tel procédé, l'ensemble des données sont disponibles, il suffit à l'industriel de réaliser les mesures de bilan matières et énergie. Cet usage, qui peut être identifié comme classique, présente l'intérêt de permettre une éventuelle reconception d'un procédé possédant des caractéristiques environnementales problématiques. Le problème de cette vision est qu'il est nécessaire de reconcevoir un procédé ayant déjà appliqué sa pollution à l'environnement.

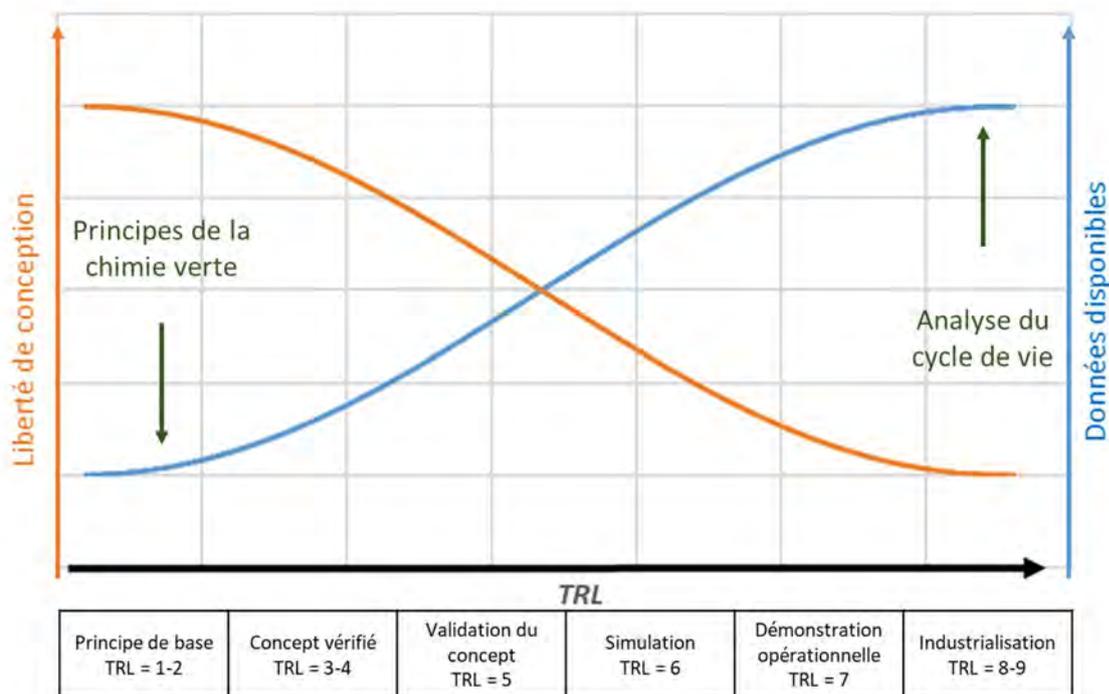


Figure 1.22. Corrélation liberté de conception – données disponibles en fonction du niveau de maturité technologique (Inspiré de Broeren et al., 2017)

Cette thèse cherche à répondre à la question suivante :

« Dans quelle mesure est-il possible de réaliser une analyse environnementale à un stade précoce de la conception d'un procédé chimique ? »

C'est pour essayer d'identifier les problématiques des procédés le plus tôt possible, idéalement au niveau du principe de base, que ces travaux de thèses ont été réalisés. Il apparaît évidemment que

plus le TRL diminue, plus les données disponibles présentent une quantité et une qualité faible, et plus les conclusions tirées par l'étude présenteront une robustesse faible.

TRL 1-2 : Principe de base. A l'étape du concept, il est possible de décrire une voie de synthèse de la molécule d'intérêt. A cette étape, il est classique de se baser sur les douze principes de la chimie verte. Il apparaît dans la bibliographie présentée ici que les principes de la chimie verte utilisés à une étape ultérieure de la conception peuvent se montrer en opposition avec les résultats d'une ACV. Par exemple, un principe de la chimie verte préconise l'utilisation de matières premières renouvelables qui se base sur des technologies émergentes et n'est pas toujours aussi performant que des technologies pétro-sourcés optimisées depuis des années.

Dans le sous-chapitre 4.I. les résultats qu'il est possible d'obtenir en ACV sont comparés avec ceux des principes de la chimie verte pour trois voies de synthèses d'une même molécule. Pour la réalisation de l'ACV, les recommandations de la base de données ecoinvent sont suivies.

Ce chapitre s'intéresse à la sous-question suivante :

- Dans quelle mesure l'utilisation d'une ACV simplifiée et des principes de la chimie verte peuvent guider le choix d'une voie de synthèse verte ?

TRL 3-4-5 : Concept prouvé en laboratoire – molécule obtenue en laboratoire. Il est possible de réaliser une simulation du procédé de production de la molécule d'intérêt. Nos travaux se basent sur des travaux de laboratoire permettant d'obtenir des résultats en particulier sur les réactions mais également sur les équilibres liquide - vapeur entre les molécules présentes dans le système. En revanche, à cette étape, l'optimisation de la conception du procédé n'est pas considérée : les étapes de séparation/purification sont choisies arbitrairement.

Dans le sous-chapitre 4.II. trois scénarios de modélisation du procédé de production d'une molécule sont comparés. Un scénario considère l'utilisation d'un modèle simple, le modèle de conversion, pour la réalisation des réactions. Un second scénario considère un modèle d'équilibre considéré comme intermédiaire dans sa difficulté d'obtention. Et enfin, le dernier scénario prend en compte un modèle cinétique qui régit au mieux les réactions du système. La conception des trois scénarios sera travaillée de manière à ce que la majorité des conditions soit égales entre les scénarios.

Le sous-chapitre 4. II. s'intéresse à la sous-question suivante :

- Quel est le degré de modélisation de la réaction nécessaire pour accompagner un utilisateur dans son choix de voie de synthèse ?

TRL 6-9 : Simulation – démonstration opérationnelle – industrialisation. Cette étape donne lieu à une meilleure connaissance et analyse du procédé étudié. Trois nouveaux scénarios sont décrits avec des alternatives de séparations différentes afin d'analyser l'impact des consommations énergétique et en particulier de l'intégration énergétique d'un procédé. Une fois les procédés optimisés d'un point de vue énergétique, il est possible de les comparer avec un autre procédé industriel. Les résultats environnementaux de ces comparaisons sont étudiés dans le chapitre 4.III.

Le sous-chapitre 4. III. s'intéresse à la sous-question suivante :

- L'optimisation peut-elle être un outil de changement d'échelle permettant de prédire la viabilité économique et environnementale d'un procédé émergent à l'échelle industrielle ?

Le manuscrit se structure afin de répondre à ces trois sous-questions et à la question générale de la thèse.

Schéma de structuration du manuscrit

Analyse combinée de l'optimisation des procédés et de l'évaluation environnementale pour l'écoconception de voies de synthèse. Application à une voie de synthèse alternative du carbonate de diméthyle.

Introduction générale

Chapitre 1. Etat de l'art

Analyse
environnementale

Production du
carbonate de
diméthyle

Analyse de cycle de
vie pour
l'écoconception des
procédés chimiques

Dans quelle mesure est-il possible de réaliser une analyse environnementale à un stade précoce de la conception d'un procédé chimique ?

Chapitre 2. Matériels et Méthodes

Modélisation et
simulation des
procédés

Evaluation
environnementale,
analyse de cycle de
vie et chimie verte

Couplage ACV –
Simulation des
procédés

Chapitre 3. Modélisation et simulation d'une voie de synthèse alternative du DMC

Inventaire des données
nécessaires à la
simulation

Comparaison de trois
scénarios de
modélisation des
réactions
Conversion / équilibre /
Cinétique

Optimisation du procédé
d'obtention du DMC
Scénarios de séparation
Intégration énergétique

Chapitre 4. Analyse environnementale

Principes de la chimie
verte et analyse de
cycle de vie à un
stade précoce

Influence de
différents degrés de
modélisations des
réactions

Amélioration des
performances
environnementales
du procédé

Discussion sur les résultats obtenus

Conclusions générales et perspectives

Références bibliographiques

- Alexander, B., Barton, G., Petrie, J., Romagnoli, J., 2000. Process synthesis and optimisation tools for environmental design: methodology and structure. *Computers & Chemical Engineering* 24, 1195–1200. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00356-2](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00356-2)
- Allen, D.T., Shonnard, D.R., 2001. Green engineering: Environmentally conscious design of chemical processes and products. *AIChE Journal* 47, 1906–1910. <https://doi.org/10.1002/aic.690470902>
- Alvarado-Morales, M., Terra, J., Gernaey, K.V., Woodley, J.M., Gani, R., 2009. Biorefining: Computer aided tools for sustainable design and analysis of bioethanol production. *Chemical Engineering Research and Design* 87, 1171–1183. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.07.006>
- Anastas, P., Eghbali, N., 2010. *Green Chemistry: Principles and Practice*. Chem. Soc. Rev. 39, 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>
- Anastas, P.T., Warner, J., 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press. ed. New York.
- Aparicio, S., Alcalde, R., 2009. The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization. *Green Chem.* 11, 65–78. <https://doi.org/10.1039/B811909K>
- Arvidsson, R., Kushnir, D., Sandén, B.A., Molander, S., 2013. How to make policy-relevant life cycle assessments of future products? Lessons learned from nanomaterials 4.
- Augé, J., 2008. A new rationale of reaction metrics for green chemistry. Mathematical expression of the environmental impact factor of chemical processes. *Green Chem.* 10, 225–231. <https://doi.org/10.1039/B711274B>
- Azapagic, A., Clift, R., 1999. The application of life cycle assessment to process optimisation. *Computers & Chemical Engineering* 23, 1509–1526. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(99\)00308-7](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00308-7)
- Azapagic, A., Milligton, A., Aaron, C., 2004. Process design for sustainability: the case of vinyl chloride monomer, in: *Sustainable Development in Practice, Case Studies for Engineers and Scientists*. pp. 201–249.
- Azapagic, A., Millington, A., Collett, A., 2006. A Methodology for Integrating Sustainability Considerations into Process Design. *Chemical Engineering Research and Design* 84, 439–452. <https://doi.org/10.1205/cherd05007>
- Baumann, H., Boons, F., Bragd, A., 2002. Mapping the green product development field: engineering, policy and business perspectives. *Journal of Cleaner Production* 10, 409–425. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(02\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(02)00015-X)
- Berhil, M., Lebrun, N., Tranchant, A., Messina, R., 1995. Reactivity and cycling behaviour of lithium in propylene carbonate-ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures. *Journal of Power Sources* 6.
- Bjørn, A., Owsianiak, M., Laurent, A., Olsen, S.I., Corona, A., Hauschild, M.Z., 2018. Scope Definition, in: Hauschild, M.Z., Rosenbaum, R.K., Olsen, S.I. (Eds.), *Life Cycle Assessment*. Springer International Publishing, Cham, pp. 75–116. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3_8
- Bojarski, A.D., Guillén-Gosálbez, G., Jiménez, L., Espuña, A., Puigjaner, L., 2008. Life Cycle Assessment Coupled with Process Simulation under Uncertainty for Reduced Environmental Impact: Application to Phosphoric Acid Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 8286–8300. <https://doi.org/10.1021/ie8001149>
- Bories, C., Guzman Barrera, N.I., Peydecastaing, J., Etxeberria, I., Vedrenne, E., Garcia, C.V., Thiebaud-Roux, S., Sablayrolles, C., 2018. LCA case study: comparison between independent and coproduction pathways for the production of ethyl and n-butyl acetates. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 23, 251–266. <https://doi.org/10.1007/s11367-017-1317-8>
- Börjesson, P., Tufvesson, L.M., 2011. Agricultural crop-based biofuels – resource efficiency and environmental performance including direct land use changes. *Journal of Cleaner Production* 19, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.01.001>

- Brentner, L.B., Eckelman, M.J., Zimmerman, J.B., 2011. Combinatorial Life Cycle Assessment to Inform Process Design of Industrial Production of Algal Biodiesel. *Environmental Science & Technology* 45, 7060–7067. <https://doi.org/10.1021/es2006995>
- Broeren, M.L.M., Zijp, M.C., Waaijers-van der Loop, S.L., Heugens, E.H.W., Posthuma, L., Worrell, E., Shen, L., 2017. Environmental assessment of bio-based chemicals in early-stage development: a review of methods and indicators. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 11, 701–718. <https://doi.org/10.1002/bbb.1772>
- Brunet, R., Cortés, D., Guillén-Gosálbez, G., Jiménez, L., Boer, D., 2012. Minimization of the LCA impact of thermodynamic cycles using a combined simulation-optimization approach. *Applied Thermal Engineering* 48, 367–377. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.04.032>
- Burgess, A.A., Brennan, D.J., 2001. Application of life cycle assessment to chemical processes. *Chemical Engineering Science* 56, 2589–2604. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00511-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00511-X)
- Buysch, H.-J., 2000. Carbonic Esters, in: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, p. a05_197. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_197
- Buysch, H.-J., Krim, H., Böhm, S., 1982. Process for the preparation of dimethyl carbonate.
- Chen, L., Pelton, R.E.O., Smith, T.M., 2016a. Comparative life cycle assessment of fossil and bio-based polyethylene terephthalate (PET) bottles. *Journal of Cleaner Production* 137, 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.094>
- Chen, L., Pelton, R.E.O., Smith, T.M., 2016b. Comparative life cycle assessment of fossil and bio-based polyethylene terephthalate (PET) bottles. *Journal of Cleaner Production* 137, 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.094>
- Cherubini, F., Jungmeier, G., 2010. LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 15, 53–66. <https://doi.org/10.1007/s11367-009-0124-2>
- Cherubini, F., Jungmeier, G., Bird, D.N., 2012. Greenhouse Gas (GHG) and energy analysis of a bioethanol oriented biorefinery based on wood 33.
- Cherubini, F., Ulgiati, S., 2010. Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study. *Applied Energy* 87, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.08.024>
- Constable, D.J.C., Curzons, A.D., Cunningham, V.L., 2002. Metrics to 'green' chemistry—which are the best? *Green Chem.* 4, 521–527. <https://doi.org/10.1039/B206169B>
- Corona, A., Ambye-Jensen, M., Vega, G.C., Hauschild, M.Z., Birkved, M., 2018. Techno-environmental assessment of the green biorefinery concept: Combining process simulation and life cycle assessment at an early design stage. *Science of The Total Environment* 635, 100–111. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.357>
- Eckelman, M.J., 2016. Life cycle inherent toxicity: a novel LCA-based algorithm for evaluating chemical synthesis pathways. *Green Chemistry* 18, 3257–3264. <https://doi.org/10.1039/C5GC02768C>
- Fermeglia, M., Longo, G., Toma, L., 2009. Computer aided design for sustainable industrial processes: Specific tools and applications. *AIChE Journal* 55, 1065–1078. <https://doi.org/10.1002/aic.11730>
- Fick, A., Lin, D., Vavra, R., 2009. PHOSGENE-FREE DIMETHYL CARBONATE PRODUCTION 211.
- Forte, A., Zucaro, A., Basosi, R., Fierro, A., 2016. LCA of 1,4-Butanediol Produced via Direct Fermentation of Sugars from Wheat Straw Feedstock within a Territorial Biorefinery. *Materials* 9, 563. <https://doi.org/10.3390/ma9070563>
- Frischknecht, R., Jungbluth, N., Althaus, H.-J., Doka, G., Dones, R., Heck, T., Hellweg, S., Hischier, R., Nemecek, T., Rebitzer, G., Spielmann, M., 2005. The ecoinvent Database: Overview and Methodological Framework (7 pp). *Int J Life Cycle Assessment* 10, 3–9. <https://doi.org/10.1065/lca2004.10.181.1>
- Fu, Z., Meng, Y., 2016. Research progress in the phosgene-free and direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol. *Chemistry Beyond Chlorine* 363–385.

- Fukuoka, S., Fukawa, I., Adachi, T., Fujita, H., Sugiyama, N., Sawa, T., 2019. Industrialization and Expansion of Green Sustainable Chemical Process: A Review of Non-phosgene Polycarbonate from CO₂. *Org. Process Res. Dev.* 23, 145–169. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00391>
- Garcia-Herrero, I., Cuéllar-Franca, R.M., Enríquez-Gutiérrez, V.M., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A., Azapagic, A., 2016. Environmental Assessment of Dimethyl Carbonate Production: Comparison of a Novel Electrosynthesis Route Utilizing CO₂ with a Commercial Oxidative Carbonylation Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4, 2088–2097. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01515>
- Gargalo, C.L., 2016. Assessing the environmental sustainability of early stage design for bioprocesses under uncertainties: An analysis of glycerol bioconversion. *Journal of Cleaner Production* 16.
- Gerbaud, V., Rodriguez-Donis, I., 2014. Extractive Distillation, in: *Distillation*. Elsevier, pp. 201–245. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386878-7.00006-1>
- Gericke, D., Ott, D., Matveeva, V.G., Sulman, E., Aho, A., Murzin, D.Yu., Roggan, S., Danilova, L., Hessel, V., Loeb, P., Kralisch, D., 2015. Green catalysis by nanoparticulate catalysts developed for flow processing? Case study of glucose hydrogenation. *RSC Advances* 5, 15898–15908. <https://doi.org/10.1039/C4RA14559C>
- Gilani, B., Stuart, P.R., 2015. Life cycle assessment of an integrated forest biorefinery: hot water extraction process case study. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 9, 677–695. <https://doi.org/10.1002/bbb.1570>
- Gilbale, R., Bhavani, R., Vyas, R., 2017. Synthesis and Green Metric Evaluation of 2-(Chloromethyl)-3-Methyl-4-(Methylsulfonyl)Pyridine. *Oriental Journal of Chemistry* 33, 930–936. <https://doi.org/10.13005/ojc/330244>
- Gu, X., Zhang, Xiaochun, Yang, Z., Shen, W., Deng, C., Zeng, S., Zhang, Xiangping, 2021. Technical-environmental assessment of CO₂ conversion process to dimethyl carbonate/ethylene glycol. *Journal of Cleaner Production* 288, 125598. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125598>
- Guerrero-Pérez, M.O., Bañares, M.A., 2015. Metrics of acrylonitrile: From biomass vs. petrochemical route. *Catalysis Today* 239, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.046>
- Guide pratique des allégations environnementales à l'usage des professionnels et des consommateurs, n.d. 45.
- Guillén-Gosálbez, G., Caballero, J.A., Jiménez, L., 2008. Application of Life Cycle Assessment to the Structural Optimization of Process Flowsheets 13.
- Hajjaji, N., Houas, A., Pons, M.-N., 2016. Thermodynamic feasibility and life cycle assessment of hydrogen production via reforming of poultry fat. *Journal of Cleaner Production* 134, 600–612. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.018>
- Hauschild, M.Z., Rosenbaum, R.K., Olsen, S.I. (Eds.), 2018. *Life Cycle Assessment*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56475-3>
- Hischier, R., Walser, T., 2012. Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps. *Science of The Total Environment* 425, 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.001>
- Holman, P.A., Shonnard, D.R., Holles, J.H., 2009. Using Life Cycle Assessment to Guide Catalysis Research. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 6668–6674. <https://doi.org/10.1021/ie801934s>
- Holtbruegge, J., Kuhlmann, H., Lutze, P., 2015. Process analysis and economic optimization of intensified process alternatives for simultaneous industrial scale production of dimethyl carbonate and propylene glycol. *Chemical Engineering Research and Design* 93, 411–431. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.05.002>
- Horváth, I.T., Anastas, P.T., 2007. Innovations and Green Chemistry. *Chemical Reviews* 107, 2169–2173. <https://doi.org/10.1021/cr078380v>
- Hottle, T.A., Bilec, M.M., Landis, A.E., 2013. Sustainability assessments of bio-based polymers. *Polymer Degradation and Stability* 98, 1898–1907. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.016>

- Hou, Z., Luo, L., Liu, K., Liu, C., Wang, Y., Dai, L., 2014. High-yield synthesis of dimethyl carbonate from the direct alcoholysis of urea in supercritical methanol. *Chemical Engineering Journal* 236, 415–418. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.024>
- Hu, C.-C., Cheng, S.-H., 2017. Development of alternative methanol/dimethyl carbonate separation systems by extractive distillation — A holistic approach. *Chemical Engineering Research and Design* 127, 189–214. <https://doi.org/10.1016/j.chemd.2017.09.016>
- Huang, H., Samsun, R.C., Peters, R., Stolten, D., 2021. Greener production of dimethyl carbonate by the Power-to-Fuel concept: a comparative techno-economic analysis. *Green Chem.* 23, 1734–1747. <https://doi.org/10.1039/D0GC03865B>
- Huang, S., Yan, B., Wang, S., Ma, X., 2015. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* 44, 3079–3116. <https://doi.org/10.1039/C4CS00374H>
- Huang, Z., Lin, Y., Wang, X., Ye, C., Li, L., 2017. Optimization and control of a reactive distillation process for the synthesis of dimethyl carbonate. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 25, 1079–1090. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.03.039>
- Huebschmann, S., Kralisch, D., Loewe, H., Breuch, D., Petersen, J.H., Dietrich, T., Scholz, R., 2011. Decision support towards agile eco-design of microreaction processes by accompanying (simplified) life cycle assessment. *Green Chemistry* 13, 1694. <https://doi.org/10.1039/c1gc15054e>
- Huijbregts, M.A.J., Steinmann, Z.J.N., Elshout, P.M.F., Stam, G., Verones, F., Vieira, M., Zijp, M., Hollander, A., van Zelm, R., 2017. ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 22, 138–147. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1246-y>
- Hummen, T., Kästner, F., 2014. Evaluating Existing Methodological Approaches for Prospective LCA at Early Technology-Development Stages. Presented at the LCA XIV International Conference, San Francisco, CA, United States.
- Insee, n.d. Définition - Développement durable | Insee [WWW Document]. URL <https://www.insee.fr/fr/metadonnees/definition/c1644> (accessed 10.19.21).
- Ioannou, I., D'Angelo, S.C., Galán-Martín, Á., Pozo, C., Pérez-Ramírez, J., Guillén-Gosálbez, G., 2021. Process modelling and life cycle assessment coupled with experimental work to shape the future sustainable production of chemicals and fuels. *React. Chem. Eng.* 6, 1179–1194. <https://doi.org/10.1039/D0RE00451K>
- ISO, 2020. ISO 14006 : 2020 Systèmes de management environnemental — Lignes directrices pour intégrer l'éco-conception.
- ISO, 2006a. ISO 14040: Environmental Management – Life Cycle Assessment –Principles and framework. International Organization for Standardization (ISO). Geneve, Switzerland.
- ISO, 2006b. ISO 14044: Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines. International Organization for Standardization (ISO). Geneve, Switzerland.
- Isola, C., Sieverding, H.L., Raghunathan, R., Sibi, M.P., Webster, D.C., Sivaguru, J., Stone, J.J., 2017. Life cycle assessment of photodegradable polymeric material derived from renewable bioresources. *Journal of Cleaner Production* 142, 2935–2944. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.177>
- Jacquemin, L., Pontalier, P.-Y., Sablayrolles, C., 2012. Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: a review. *Int J Life Cycle Assess* 17, 1028–1041. <https://doi.org/10.1007/s11367-012-0432-9>
- Jeswani, H.K., Falano, T., Azapagic, A., 2015. Life cycle environmental sustainability of lignocellulosic ethanol produced in integrated thermo-chemical biorefineries. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 9, 661–676. <https://doi.org/10.1002/bbb.1558>
- Jez, S., Spinelli, D., Fierro, A., Dibenedetto, A., Aresta, M., Busi, E., Basosi, R., 2017. Comparative life cycle assessment study on environmental impact of oil production from micro-algae and terrestrial oilseed crops. *Bioresource Technology* 239, 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.027>

- Jiménez-González, C., Constable, D.J.C., Ponder, C.S., 2012. Evaluating the “Greenness” of chemical processes and products in the pharmaceutical industry—a green metrics primer. *Chem. Soc. Rev.* 41, 1485–1498. <https://doi.org/10.1039/C1CS15215G>
- Jin, S., Hunt, A., Clark, J., McElroy, C., 2016. Acid-catalysed carboxymethylation, methylation and dehydration of alcohols and phenols with dimethyl carbonate under mild conditions. *Green Chem.* 18, 5839–5844.
- Jolliet, O., Saadé, M., Crettaz, P., 2017. Analyse du cycle de vie : Comprendre et réaliser un écobilan. PPUR Presses Polytechniques.
- Jolliet, O., Saadé-Sbeih, M., Shaked, S., Jolliet, A., Crettaz, P., 2016. Environmental life cycle assessment. Taylor & Francis, London.
- Julio, R., Albet, J., Vialle, C., Vaca-Garcia, C., Sablayrolles, C., 2017. Sustainable design of biorefinery processes: existing practices and new methodology. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 11, 373–395. <https://doi.org/10.1002/bbb.1749>
- Kenthorai Raman, J., Foo Wang Ting, V., Pogaku, R., 2011. Life cycle assessment of biodiesel production using alkali, soluble and immobilized enzyme catalyst processes. *Biomass and Bioenergy* 35, 4221–4229. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.07.010>
- Khoo, H.H., Isoni, V., Sharratt, P.N., 2018. LCI data selection criteria for a multidisciplinary research team: LCA applied to solvents and chemicals. *Sustainable Production and Consumption* 16, 68–87. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2018.06.002>
- Kirchhoff, M.M., 2003. Promoting Green Engineering through Green Chemistry. *Environmental Science & Technology* 37, 5349–5353. <https://doi.org/10.1021/es0346072>
- Knight, P., Jenkins, J.O., 2009. Adopting and applying eco-design techniques: a practitioners perspective. *Journal of Cleaner Production* 17, 549–558. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.10.002>
- Koch, P., Salou, T., 2016. AGRIBALYSE® : Rapport Méthodologique Version 1.3. ADEME, Angers.
- Kongpanna, P., Pavarajarn, V., Gani, R., Assabumrungrat, S., 2015. Techno-economic evaluation of different CO₂-based processes for dimethyl carbonate production. *Chemical Engineering Research and Design* 93, 496–510. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.013>
- Kralisch, D., Ott, D., Gericke, D., 2015. Rules and benefits of Life Cycle Assessment in green chemical process and synthesis design: a tutorial review. *Green Chem.* 17, 123–145. <https://doi.org/10.1039/C4GC01153H>
- Lakshmi, D., B., S.R., N., L., 2019. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and urea over zinc-strontia mixed oxide catalysts. *Catalysis Communications* 122, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.01.005>
- Leino, E., Mäki-Arvela, P., Eta, V., Murzin, D.Yu., Salmi, T., Mikkola, J.-P., 2010. Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO₂. *Applied Catalysis A: General* 383, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.046>
- Li, C.-J., Trost, B.M., 2008. Green chemistry for chemical synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 13197–13202. <https://doi.org/10.1073/pnas.0804348105>
- Lim, S., Lee, K.T., 2011. Parallel production of biodiesel and bioethanol in palm-oil-based biorefineries: life cycle assessment on the energy and greenhouse gases emissions. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 5, 132–150. <https://doi.org/10.1002/bbb.271>
- Liu, Y., Lyu, Y., Tian, J., Zhao, J., Ye, N., Zhang, Y., Chen, L., 2021. Review of waste biorefinery development towards a circular economy: From the perspective of a life cycle assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 139, 110716. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110716>
- Madoumier, M., Azzaro-Pantel, C., Gésan-Guiziou, G., 2013. Process simulation and life cycle analysis in the dairy industry – application to milk concentration 10.
- Matsuda, H., Inaba, K., Nishihara, K., Sumida, H., Kurihara, K., Tochigi, K., Ochi, K., 2017. Separation Effects of Renewable Solvent Ethyl Lactate on the Vapor–Liquid Equilibria of the Methanol +

- Dimethyl Carbonate Azeotropic System. *J. Chem. Eng. Data* 62, 2944–2952. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00185>
- Mayumi, K., Kikuchi, Y., Hirao, M., 2010. Life cycle assessment of biomass-derived resin for sustainable chemical industry.
- Mercer, S.M., Andraos, J., Jessop, P.G., 2012. Choosing the Greenest Synthesis: A Multivariate Metric Green Chemistry Exercise. *Journal of Chemical Education* 89, 215–220. <https://doi.org/10.1021/ed200249v>
- Mery, Y., Tiruta-Barna, L., Benetto, E., Baudin, I., 2013. An integrated “process modelling-life cycle assessment” tool for the assessment and design of water treatment processes. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 18, 1062–1070. <https://doi.org/10.1007/s11367-012-0541-5>
- Modahl, I.S., Brekke, A., Valente, C., 2015. Environmental assessment of chemical products from a Norwegian biorefinery. *Journal of Cleaner Production* 94, 247–259. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.054>
- Moni, S.M., Mahmud, R., High, K., Carbajales-Dale, M., 2020. Life cycle assessment of emerging technologies: A review. *Journal of Industrial Ecology* 24, 52–63. <https://doi.org/10.1111/jiec.12965>
- Monteiro, J.G.M.-S., de Queiroz Fernandes Araújo, O., de Medeiros, J.L., 2009. Sustainability metrics for eco-technologies assessment, Part II. Life cycle analysis. *Clean Technologies and Environmental Policy* 11, 459–472. <https://doi.org/10.1007/s10098-009-0205-8>
- Morales-Mendoza, L.F., Azzaro-Pantel, C., Belaud, J.-P., Ouattara, A., 2018. Coupling life cycle assessment with process simulation for ecodesign of chemical processes. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 37, 777–796. <https://doi.org/10.1002/ep.12723>
- Mouloungui, Z., Maruejous, C., Lavoine Hanneguelle, S., 2015. Procédé de synthèse de carbonate de diméthyle. FR3016629.
- Mu, D., Seager, T., Rao, P.S., Zhao, F., 2010. Comparative Life Cycle Assessment of Lignocellulosic Ethanol Production: Biochemical Versus Thermochemical Conversion. *Environmental Management* 46, 565–578. <https://doi.org/10.1007/s00267-010-9494-2>
- Nishihira, K., Mizutare, K., Tanaka, S., 1991. Preparation of dialkyl carbonates by carbonylation of alkyl nitrites over platinum-contg co-catalyst.
- Omae, I., 2012. Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals. *Coordination Chemistry Reviews* 256, 1384–1405. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.017>
- Pacheco, M.A., Marshall, C.L., 1997. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energy Fuels* 11, 2–29. <https://doi.org/10.1021/ef9600974>
- Patraşcu, I., Bîldea, C.S., Kiss, A.A., 2020. Novel eco-efficient process for dimethyl carbonate production by indirect alcoholysis of urea. *Chemical Engineering Research and Design* 160, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.020>
- Pereira, L.G., Chagas, M.F., Dias, M.O.S., Cavalett, O., Bonomi, A., 2015. Life cycle assessment of butanol production in sugarcane biorefineries in Brazil. *Journal of Cleaner Production* 96, 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.059>
- Piccinno, F., Hischer, R., Seeger, S., Som, C., 2016. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. *Journal of Cleaner Production* 135, 1085–1097. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.164>
- Pini, M., Rosa, R., Neri, P., Bondioli, F., Ferrari, A.M., 2015. Environmental assessment of a bottom-up hydrolytic synthesis of TiO₂ nanoparticles. *Green Chemistry* 17, 518–531. <https://doi.org/10.1039/C4GC00919C>
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O’Connell, J.P., 2001. *The properties of gases and liquids*, 5th ed. ed. McGraw-Hill, New York.
- Polyakov, M., Kalevaru, V.N., Müller, K., Arlt, W., Strautmann, J., Kruse, D., Martin, A., 2012. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol 8.

- Pyo, S.-H., Park, J.H., Chang, T.-S., Hatti-Kaul, R., 2017. Dimethyl carbonate as a green chemical. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 5 Green Solvents 2017 5, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.012>
- Qin, X., Zhao, W., Han, B., Liu, B., Lian, P., Wu, S., 2015. Synthesis of dimethyl carbonate from methyl carbamate and methanol using MCM-41 functionalized with sulfonic acid groups as catalyst. *Korean J. Chem. Eng.* 32, 1064–1068. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0295-9>
- Righi, S., Dal Pozzo, A., Tugnoli, A., Raggi, A., Salieri, B., Hischer, R., 2020. The Availability of Suitable Datasets for the LCA Analysis of Chemical Substances, in: Maranghi, S., Brondi, C. (Eds.), *Life Cycle Assessment in the Chemical Product Chain*. Springer International Publishing, Cham, pp. 3–32. https://doi.org/10.1007/978-3-030-34424-5_1
- Risch, E., Roux, P., Boutin, C., Héduit, A., 2012. L'analyse de cycles de vie (ACV) des systèmes d'assainissement : un outil complémentaire d'aide à la décision. <https://doi.org/10.14758/SET-REVUE.2012.9.13>
- Roh, K., Bardow, A., Bongartz, D., Burre, J., Chung, W., Deutz, S., Han, D., Heßelmann, M., Kohlhaas, Y., König, A., Lee, J.S., Meys, R., Völker, S., Wessling, M., Lee, J.H., Mitsos, A., 2020. Early-stage evaluation of emerging CO₂ utilization technologies at low technology readiness levels. *Green Chem.* 22, 3842–3859. <https://doi.org/10.1039/C9GC04440J>
- Romano, U., Tesei, R., Cipriani, G., Micucci, L., 1980. Method for the preparation of esters of carbonic acid.
- Sánchez, A., Gil, L.M., Martín, M., 2019. Sustainable DMC production from CO₂ and renewable ammonia and methanol. *Journal of CO₂ Utilization* 33, 521–531. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.08.010>
- Schäffner, B., Schäffner, F., Verevkin, S., 2010. Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* 110, 4554–4581.
- Selva, M., Perosa, A., 2008. Green chemistry metrics: a comparative evaluation of dimethyl carbonate, methyl iodide, dimethyl sulfate and methanol as methylating agents. *Green Chemistry* 10, 457. <https://doi.org/10.1039/b713985c>
- Sheldon, R.A., 2018. Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6, 32–48. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505>
- Sheldon, R.A., 1992. Organic synthesis-past, present and future. *Chemistry and Industry* 23, 903–906.
- Sheldon, R.A., Sanders, J.P.M., 2015. Toward concise metrics for the production of chemicals from renewable biomass. *Catalysis Today* 239, 3–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.032>
- Shi, L., Wang, S.-J., Wong, D.S.-H., Huang, K., 2017. Novel Process Design of Synthesizing Propylene Carbonate for Dimethyl Carbonate Production by Indirect Alcoholysis of Urea. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56, 11531–11544. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02341>
- Shibasaki, M., Albrecht, S., Kupfer, T., 2007. Small Scale and Large Scale Plants – Effect on Life Cycle Assessment 6.
- Shukla, K., Srivastava, V.C., 2017. Synthesis of organic carbonates from alcoholysis of urea: A review. *Catalysis Reviews* 59, 1–43. <https://doi.org/10.1080/01614940.2016.1263088>
- Singh, A., Olsen, S.I., 2011. A critical review of biochemical conversion, sustainability and life cycle assessment of algal biofuels. *Applied Energy* 88, 3548–3555. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.012>
- Slotte, M., Metha, G., Zevenhoven, R., 2015. Life cycle indicator comparison of copper, silver, zinc and aluminum nanoparticle production through electric arc evaporation or chemical reduction. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 6, 233–243. <https://doi.org/10.1007/s40095-015-0171-3>
- Song, J., Wang, Y., Wan, C., 2000. Conductivity Study of porous plasticized polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride) – a comparison with polypropylene separators. *J. Electrochem. Soc.* 147, 3219–3225.
- SST, Q. que D. et C.: R., 2020. Qu'est-ce que DL50 et CL50? : Réponses SST [WWW Document]. URL <https://www.cchst.ca/> (accessed 7.16.20).

- Sun, J., Yang, B., Wang, X., Wang, D., Lin, H., 2005. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol using polyphosphoric acid as catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 239, 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.06.001>
- Sun, L., Pan, J., Wang, A., 2008. A Multi-Objective Process Optimization Procedure under Uncertainty for Sustainable Process Design, in: 2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. Presented at the 2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, IEEE, Shanghai, China, pp. 4373–4376. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2008.591>
- Tabone, M.D., Cregg, J.J., Beckman, E.J., Landis, A.E., 2010. Sustainability Metrics: Life Cycle Assessment and Green Design in Polymers. *Environmental Science & Technology* 44, 8264–8269. <https://doi.org/10.1021/es101640n>
- Tan, H.-Z., 2018. Review on the synthesis of dimethyl carbonate. *Catalysis Today* 11.
- Thomassen, G., Van Dael, M., Van Passel, S., You, F., 2019. How to assess the potential of emerging green technologies? Towards a prospective environmental and techno-economic assessment framework. *Green Chem.* 21, 4868–4886. <https://doi.org/10.1039/C9GC02223F>
- Trost, B., 1991. The atom economy--a search for synthetic efficiency. *Science* 254, 1471–1477. <https://doi.org/10.1126/science.1962206>
- Tufvesson, L.M., Tufvesson, P., Woodley, J.M., Börjesson, P., 2013. Life cycle assessment in green chemistry: overview of key parameters and methodological concerns. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 18, 431–444. <https://doi.org/10.1007/s11367-012-0500-1>
- Tundo, P., Selva, M., 2002. The Chemistry of Dimethyl Carbonate. *Acc. Chem. Res.* 35, 706–716. <https://doi.org/10.1021/ar010076f>
- Uihlein, A., Schebek, L., 2009. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: An assessment. *Biomass and Bioenergy* 33, 793–802. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.12.001>
- van Kalker, H.A., Blom, A.L., Rutjes, F.P.J.T., Huijbregts, M.A.J., 2013. On the usefulness of life cycle assessment in early chemical methodology development: the case of organophosphorus-catalyzed Appel and Wittig reactions. *Green Chemistry* 15, 1255. <https://doi.org/10.1039/c3gc00053b>
- van Paassen, M., Braconi, N., Kuling, L., Durlinger, B., Gual, P., 2019. Agri-footprint 5.0 Part 1: Methodology and basic principles. Gouda, NL.
- Vázquez, D., Javaloyes-Antón, J., Medrano-García, J.D., Ruiz-Femenia, R., Caballero, J.A., 2018. Dimethyl Carbonate Production Process from Urea and Methanol, in: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, pp. 731–736. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50129-7>
- Wang, H., Lu, B., Wang, X., Zhang, J., Cai, Q., 2009. Highly selective synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol catalyzed by ionic liquids. *Fuel Processing Technology* 90, 1198–1201. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.020>
- Wang, M., Zhao, N., Wei, Sun, Y., 2005. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over ZnO. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7596–7599. <https://doi.org/10.1021/ie0504553>
- Wang, M.-Y., Wang, H.-B., Qu, Q.-H., He, L.-N., 2016. Industrial production of dimethyl carbonate from CO₂ in China. *Chemistry Beyond Chlorine* 387–411.
- Wang, S.-J., Wong, D.S.-H., Lee, E.-K., 2018. Design and Control of a Reactive Distillation Process for Synthesizing Propylene Carbonate from Indirect Alcoholysis of Urea. *IFAC-PapersOnLine* 51, 333–338. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2018.09.322>
- Wei, H.-M., Wang, F., Zhang, J.-L., Liao, B., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Sun, Y.-H., 2013. Design and Control of Dimethyl Carbonate–Methanol Separation via Pressure-Swing Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 11463–11478. <https://doi.org/10.1021/ie3034976>
- Wu, C., Zhao, X., Wang, Y., 2005. Effect of reduction treatment on catalytic performance of Zn-based catalyst for the alcoholysis of urea to dimethyl carbonate. *Catalysis Communications* 6, 694–698. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.06.010>

- Yang, B., Wang, D., Lin, H., Sun, J., Wang, X., 2006. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol catalyzed by the metallic compounds at atmospheric pressure. *Catalysis Communications* 7, 472–477. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.01.009>
- You, F., Tao, L., Graziano, D.J., Snyder, S.W., 2012. Optimal design of sustainable cellulosic biofuel supply chains: Multiobjective optimization coupled with life cycle assessment and input-output analysis. *AIChE Journal* 58, 1157–1180. <https://doi.org/10.1002/aic.12637>
- Zeng, Z.-X., Li, X.-N., Xue, W.-L., Zhang, C.-S., Bian, S.-C., 2010. Heat Capacity, Enthalpy of Formation, and Entropy of Methyl Carbamate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 5543–5548. <https://doi.org/10.1021/ie9014342>
- Zhang, J., Wang, F., Wei, W., Xiao, F., Sun, Y., 2010. Kinetics studies of dimethyl carbonate synthesis from urea and methanol over ZnO catalyst. *Korean J. Chem. Eng.* 27, 1744–1749. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0306-4>
- Zhang, Q., Peng, J., Zhang, K., 2017. Separation of an azeotropic mixture of dimethyl carbonate and methanol via partial heat integration pressure swing distillation: Partial Heat Integration Pressure Swing Distillation. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 12, 50–64. <https://doi.org/10.1002/apj.2053>
- Zhao, W., Han, B., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., 2012. Macro kinetics for synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol on Zn-containing catalyst. *J. Cent. South Univ. Technol.* 19, 85–92. <https://doi.org/10.1007/s11771-012-0976-7>

Chapitre 2.

Matériel et méthodes

Sommaire

I.	Modélisation et simulation des procédés	77
1.	Différents outils de modélisation.....	77
2.	Caractéristiques de l’outil ProSimPlus®	78
3.	Conception de procédés	79
3.1.	Définition de cas d’étude	79
3.1.1.	Sélection de la molécule cible	79
3.1.2.	Recherche de procédés d’obtention de la molécule cible	80
3.2.	Collecte de données pour la conception de procédés par simulation	80
3.2.1.	Propriétés physico-chimiques de composants purs	80
3.2.2.	Modélisation et thermodynamique de la réaction chimique.....	82
3.3.	Modélisation et thermodynamique de l’équilibre de phases	86
3.3.1.	Modèles pour la détermination des coefficients d’activité γ_i	88
3.3.2.	Modèle UNIFAC	89
3.3.3.	Conclusion	89
4.	Intégration énergétique.....	90
4.1.	Définition des flux chauds et froids.....	90
4.2.	Construction des courbes composées.....	90
4.3.	Identification du pincement.....	92
4.4.	Calcul du maximum d’énergie récupérable	93
4.5.	Conception d’un réseau d’échangeur de chaleur avec ProsimPlus® et RReflex	94
5.	Module évaluation économique.....	96
6.	Stratégie d’optimisation	99
6.1.	Analyse de sensibilité	99
6.2.	Optimisation.....	99
6.3.	Module de gestion des contraintes.....	101
II.	Evaluation environnementale : chimie verte et analyse de cycle de vie	102
1.	Chimie verte.....	102
2.	Logiciels d’analyse de cycle de vie	103
3.	Définition des périmètres des études.....	103
4.	Choix de l’unité fonctionnelle	104
5.	Procédés multifonctionnels	104
6.	Réalisation de l’inventaire du cycle de vie : données de premier plan.....	104
7.	Bases de données pour l’inventaire du cycle de vie : données d’arrière-plan	104
8.	Evaluation des impacts du cycle de vie.....	104
9.	Résultats de l’analyse de cycle de vie	107
10.	Analyse d’incertitude.....	107
III.	Couplage analyse de cycle de vie – simulation des procédés	110
1.	Difficultés pour le couplage	110
2.	Outils de couplage	110
	Références bibliographiques	112

Au regard de l'analyse bibliographique, des difficultés d'identification des problèmes environnementaux des voies de synthèses et de leurs procédés associés sont apparus. La solution de l'Analyse de cycle de vie comme méthodologie d'analyse environnementale apparaît comme préconisée par la communauté scientifique (Mercer et al., 2012). Mais son utilisation à un stade précoce de la conception apparaît encore assez compliquée (Broeren et al., 2017).

L'écoconception de procédés assistée par l'ACV semble une solution, mais l'ACV nécessite des inventaires robustes et complets. Pour cette raison, l'utilisation des outils de simulation des procédés peut permettre de fournir les données nécessaires pour la réalisation de l'inventaire de cycle de vie.

Dans ce chapitre, le matériel et les méthodes de la modélisation pour la simulation des procédés sont détaillées dans un premier temps puis ceux de l'analyse de cycle de vie sont décrits dans un second temps. Enfin, la méthode de couplage des deux méthodes est présentée.

I. Modélisation et simulation des procédés

Dans les simulateurs de procédés industriels, la modélisation comprend les opérations unitaires constitutives du procédé global. Le principal intérêt des simulateurs est l'obtention de flux de matière et d'énergie. Ces simulateurs permettent également d'obtenir des informations sur différents flux, tels que les débits, les compositions, les pressions, les températures etc. L'ensemble de ces données peut servir à la conception, au développement ou à l'optimisation d'un procédé. Souvent les outils de modélisation/simulation proposent la prise en compte des problématiques économiques. Mais il n'est jamais proposé de s'intéresser à des problématiques environnementales.

1. Différents outils de modélisation

Il existe de nombreux logiciels disponibles pour la simulation de procédés : Aspen Plus®, Chemcad®, Superpro®, Pro/II®, UsimPac®, COCO® ou encore ProSimPlus®. Le Tableau 2.1 dresse un rapide comparatif de certains logiciels de simulation de procédés.

Tableau 2.1. Comparatif de divers logiciels de simulation de procédés (*OU : opérations unitaires)

Logiciel	Ajout de constituants	Nombre d'OU	Nombre de modèles thermodynamiques	Nombre de corps purs	Création d'OU*
ProSimPlus®	Oui	78	70	2269	Oui
Aspen®	Oui	52	60	1500	Oui
Pro/II®	-	50	40	1700	Oui
COCO®	-	35	100	430	-
ChemCad®	Oui	55	-	2000	Oui
SuperPro®	Oui	140	-	2300	Oui

En général, il existe trois approches pour la modélisation-simulation de procédés :

- (1) La boîte noire avec un niveau d'analyse macroscopique qui prend en compte le bilan matière (loi de conservation de la masse) et le bilan enthalpique (premier principe de la thermodynamique). La distribution de composants dans les courants sortants de chaque opération unitaire est calculée par des modèles entièrement empiriques issus de données expérimentales par la réalisation de plans d'expériences à l'échelle laboratoire et pilote.

- (2) La boîte blanche est basée sur des modèles phénoménologiques issus des lois physiques au niveau microscopique. Ces modèles usuellement représentés par des équations différentielles partielles nécessitent un outil de calcul très robuste pour sa résolution numérique.
- (3) La boîte grise, qui est une approche hybride, combine les bilans matière et enthalpique avec les modèles thermodynamiques de la réaction chimique (équilibre chimique, cinétique) et de l'équilibre de phases (modèles basés sur l'égalité des fugacités des constituants présents dans chacune des phases) pour calculer la distribution de composants dans les courants de sorties.

Dans le cadre de cette thèse, l'approche par boîte grise est utilisée. Ces travaux ont été réalisés à l'aide du logiciel ProSimPlus® (version 3.6.14.0). Ce logiciel connaît une utilisation historique au sein de Toulouse-INP-ENSIACET et du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle. Le logiciel ProSimPlus® permet la simulation pour la conception d'un nouveau procédé ou pour le remodelage d'un site de production existant avec une large choix d'opérations unitaires (réactions et procédés de séparation) usuellement utilisées dans l'industrie chimique.

2. Caractéristiques de l'outil ProSimPlus®

ProSimPlus® s'appuie sur la base de données DIPPR (*Design Institute for Physical Properties*) qui est mondialement reconnue comme la première source de propriétés physico-chimiques de composants purs. Cette base de données contient 34 propriétés physicochimiques et thermodynamiques ainsi que 15 propriétés dépendantes de la température pour un total de 2269 molécules. Un des intérêts de ProSimPlus® est qu'il est possible d'ajouter des nouvelles molécules, pour lesquelles certaines propriétés peuvent être estimées par des modèles prédictifs ou par des modèles empiriques issus de données expérimentales.

ProSimPlus® offre également la possibilité de simuler de nombreuses opérations unitaires différentes : distillation, absorption, extraction, séparation multiphasiques (liquide-liquide, liquide-vapeur, liquide-solide...), réaction chimique (en phase homogène, catalytique, en milieu biologique...), compression, filtration, etc. Au total, ProSimPlus® contient des modèles permettant de simuler environ 80 opérations unitaires différentes parmi lesquelles 11 ont été utilisées dans ces travaux (Tableau 2.2).

Tableau 2.2. Opérations unitaires présentées dans ce manuscrit

Modules de calcul	Données nécessaires au fonctionnement
Courant d'alimentation et de sortie	Débits partiels, Pression, Température
Pompe	Pression de sortie
Echangeur Consignateur de température	Température de sortie
Echangeur simple	Quantité de chaleur
Réacteur simple	Taux de conversion du réactif limitant
Réacteur tubulaire	Dimensions, fonctionnement du réacteur
Réacteur agité	Modèle cinétique ou d'équilibre réaction
Vanne de détente	Pression de sortie
Compresseur gaz	Pression de sortie
Cuve de mélange	Aucune donnée nécessaire
Colonne de distillation (condenseur partiel ou total)	Pression, Nombre d'étage, Etages alimentations, Débit distillat vapeur – Taux reflux ou Quantité de chaleur au rebouilleur – Taux reflux
Capteur - Mesure	Variable à mesurer, valeur cible
Gestion des contraintes et recyclage	Courant information entrant du capteur – mesure, courant information sortant avec la valeur à de la variable d'action
Windows script	Permet de créer un lien pour extraire des données vers Excel®

En plus de ces modules, ProSimPlus® offre la possibilité d'utiliser des modules type intégrateur, pour la gestion de recyclages et de contraintes, l'intégration énergétique *via* l'analyse de pincement (Linnhoff and Hindmarsh, 1982), l'optimisation de procédés en utilisant la méthode *Sequential Quadratic Programming* pour l'optimisation monocritère avec ou sans contrainte et la méthode Algorithme Génétique pour la solution de problèmes multicritères sans contrainte. Un module « Calcul des Coûts » est également disponible pour l'évaluation économique d'un procédé en utilisant la Méthode des Modules Fonctionnels (MMF) ou la Méthode Pré-Estime (MPE) (Chauvel and Institut français du pétrole, 2001). Dans le cadre de cette thèse, tous ces modules intégrateurs sont utilisés afin de calculer les valeurs optimales des variables d'opération permettant d'obtenir le meilleur rendement pour le produit cible avec la pureté requise tout en minimisant la consommation énergétique et les coûts associés. Les résultats des bilans matière et d'énergie sont à posteriori employés pour l'analyse de cycle de vie.

3. Conception de procédés

La procédure suivie pour la conception de procédés dans les travaux de cette thèse implique les étapes suivantes.

3.1. Définition de cas d'étude

3.1.1. Sélection de la molécule cible

Dans un premier temps, la molécule cible à considérer dans notre cas d'étude a été sélectionnée en prenant en compte les résultats de recherche de l'équipe de « réactivité » du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle sur le développement de voies de synthèse organique pour la production de molécules biosourcées tels que biosolvants, biolubrifiants, tensio-actifs, etc. Un brevet avec un nouveau catalyseur pour obtenir le carbonate de diméthyle a été délivré en 2017 à partir de ressources renouvelables telles que l'urée et le méthanol.

3.1.2. Recherche de procédés d'obtention de la molécule cible

Une fois la molécule cible sélectionnée, une recherche bibliographique a été effectuée afin de répertorier les procédés technologiques permettant la production de la molécule à l'échelle industrielle. Pour les procédés en développement, les voies de synthèse les plus prometteuses ont été sélectionnées avec les procédés de séparation associés. Différents *flowsheets* du procédé complet ont été étudiés en considérant plusieurs technologies pour chaque étape : étape I traitement de la matière première, étape II voie de synthèse de la molécule cible et étape III conception des procédés de séparation afin de satisfaire la pureté du produit final de la molécule cible. Les études de simulation et d'optimisation (énergétique et économique) ont permis de sélectionner les procédés les plus prometteurs afin de les comparer avec les procédés existants. Le choix d'un schéma technologique définit la liste de composants impliqués et les modèles thermodynamiques de la réaction et d'équilibre de phases ainsi que les propriétés physico-chimiques nécessaires pour la conception du procédé complet par simulation. Dans notre cas, le logiciel ProSimPlus® a été utilisé permettant l'écoconception optimale des *flowsheets* générés qui sont détaillés dans le chapitre III.

3.2. Collecte de données pour la conception de procédés par simulation

3.2.1. Propriétés physico-chimiques de composants purs

Dans un premier temps, les molécules impliquées dans la voie de synthèse ont été listées. Dans le cas où une molécule n'était pas disponible dans la base de données DIPPR de ProSimPlus®, nous avons eu recours à deux solutions. La première consiste à représenter la molécule par une autre molécule disponible possédant des propriétés physico-chimiques similaires. Par exemple, une molécule existante qui appartient à la même famille chimique. Dans ce cas, la formule chimique de la molécule réelle doit être actualisée ainsi que sa masse molaire. Des valeurs expérimentales de propriétés peuvent être également saisies afin de mieux représenter la molécule. Si aucune donnée n'est disponible les propriétés de la molécule d'origine sont alors considérées. La seconde méthode consiste à créer une nouvelle molécule dans la base de données, en fournissant toutes les données nécessaires (valeurs ou modèles en fonction de la température), disponibles dans la littérature ou obtenues par expérimentation au laboratoire. Des modèles de prédiction sont très souvent utilisés pour le calcul de propriétés physico-chimiques telles que la température de bulle, la pression de vapeur, la température de fusion, le point éclair, l'enthalpie de vaporisation, ou la masse volumique entre autres (Poling et al., 2001). Les méthodes prédictives de type « contribution de groupes » sont les plus répandues (Marrero and Gani, 2001).

Les modèles de contribution de groupes sont basés sur le principe que, quel que soit la propriété physico-chimique, sa valeur est déterminée par les groupes chimiques présents dans la molécule. Ainsi, le modèle pour le calcul de la propriété P suit l'équation 6.

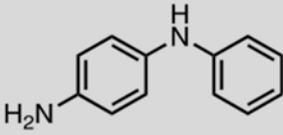
$$\text{Equation 6.} \quad P = \sum_{k \in G_1} n_{1k} A_k + w \sum_{k \in G_2} n_{2k} B_k + z \sum_{k \in G_3} n_{3k} C_k$$

Où, G_1 , G_2 et G_3 correspondent respectivement aux types de groupes chimiques du premier ordre (CH_3 , CH , $\text{C}=\text{O}$, OH , etc), deuxième ordre (groupes polyfonctionnels : $\text{OH-CH}_n\text{-COO}$, $\text{NH}_2\text{-CH}_m\text{-COOH}$, groupes cycliques, etc) et troisième ordre (fragment moléculaire pour composant polycycliques), (Hukkerikar et al., 2012). Le paramètre n_{1k} , n_{2k} et n_{3k} est le nombre total du même type de groupes chimiques A_k (premier ordre), B_k (deuxième ordre) ou C_k (troisième ordre) présent dans la molécule tandis que A_k , B_k ou C_k contient la valeur numérique de la contribution. Les paramètres A_k , B_k ou C_k

sont déterminés par une régression linéaire de l'équation 6. sur l'ensemble de données expérimentales de la propriété P pour un grand nombre de molécules chimiques.

Par exemple, le Tableau 2.3. montre le calcul de la température de bulle pour le composé 4-Aminodiphenylamine.

Tableau 2.3. Estimation of normal boiling point of 4-Aminodiphenylamine

4-Aminodiphenylamine (Valeur expérimentale : $T_b = 627 \text{ K}$)		Structure moléculaire	
			
<i>Groupe du premier ordre</i>	n_{1k}	A_k	$\sum n_{1k}A_k$
aC-NH ₂	1	3,8298	15,8281
aC-NH	1	2,9230	
aC	1	1,5468	
aCH	9	0,8365	
<i>Groupe du second ordre</i>	n_{2k}	B_k	$\sum n_{2k}B_k$
Noyaux aromatiques	1	0,1007	0,1007
<i>Groupe du troisième ordre</i>	n_{3k}	C_k	$\sum n_{3k}C_k$
aC-NH-aC	1	0,5768	0,5768

Le modèle de contribution du groupe pour le calcul de la température de bulle de cette molécule est fourni dans l'équation 7.

$$\text{Equation 7. } T_b^{est} = 222,543 \times (\ln P) = 222,543 \times \ln(15,8281 + 0,1007 + 0,5768) = 624 \text{ K}$$

(% Erreur d'estimation = 0,47%)

L'équation 8 illustre ce qui est calculé en se limitant aux groupes de premier ordre.

$$\text{Equation 8. } T_b^{est} = 222,543 \times (\ln P) = 222,54 \times \ln(15,8281) = 614,6 \text{ K}$$

Ce résultat correspond à une erreur relative inférieure à 2%. Une erreur d'estimation de 5% est appropriée pour la conception de procédés par simulation. ProSimPlus® permet le calcul d'un groupe de propriétés essentielles à partir de la définition de la structure chimique de la nouvelle molécule introduite à la base de données. L'inconvénient principal de cette méthode est l'absence des coefficients du première ordre A_k à cause de la carence des données expérimentales pour un groupe fonctionnel formant la molécule.

Les données indispensables à introduire dans le cas d'une molécule non présente dans la base de donnée sont les suivantes : nom, n° CAS (facultatif), formule chimique, SMILES (pour *Simplified Molecular Input Line Entry Specification* en anglais), masse molaire, enthalpie de fusion, point triple,

température normale de fusion et d'ébullition, enthalpie de formation standard, énergie de Gibbs de formation standard, entropie absolue état standard, enthalpie de formation gaz parfait, énergie de Gibbs de formation gaz parfait, entropie absolue gaz parfait, enthalpie de formation état solide standard, entropie absolue solide état standard, énergie de Gibbs de formation état solide standard, et les propriétés suivantes dépendantes de la température, chaleur spécifique liquide, solide et gaz parfait et pression de vapeur saturante.

3.2.2. Modélisation et thermodynamique de la réaction chimique

La modélisation de réactions chimiques est basée sur un bilan matière pour chaque constituant en prenant en compte sa consommation ou sa production par une ou un ensemble de réactions chimiques. Le bilan matière pour le composant « i » est exprimé en suivant la loi de conservation de la matière pour un système à masse volumique constant dans un réacteur à volume constant V_R :

$$\text{Equation 9.} \quad \frac{d(C_i \times V_R)}{dt} = Q_{in} \times C_{i,in} - Q_{out} \times C_{i,out} + R_i \times V_R$$

Q le débit molaire en $L \cdot h^{-1}$ C la concentration en $mol \cdot L^{-1}$

R_i le débit de production de i en $mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$

On considère que le composant entre et sort du volume réactionnel par convection (débit d'entrée Q_{in} et de sortie Q_{out}) et que le système travaille en régime permanent :

$$\text{Equation 10.} \quad Q_{in} \times C_{i,in} - Q_{out} \times C_{i,out} + R_j \times V_R = 0$$

Où le terme de la réaction doit prendre en compte toutes les réactions « j » où le composant « i » participe (réactif ou produit) selon l'expression :

$$\text{Equation 11.} \quad R_i = \sum_i v_{i,j} \times r_j = \sum_i v_{i,j} \times \varepsilon_j$$

$v_{i,j}$ est le coefficient stœchiométrique du composant « i » pour la réaction « j » et « r_j » est la vitesse de consommation ou de production de « i » usuellement exprimée en débit molaire (ex : $mol \cdot h^{-1}$). La vitesse de réaction « r_j » est aussi communément appelée avancement de la réaction ε_j . L'avancement de la réaction ε_j peut se calculer à partir de la valeur expérimentale du taux de conversion du réactif limitant ou de la constante d'équilibre. Par contre, le terme vitesse de réaction r_j nécessite un modèle cinétique pour déterminer sa variation en fonction de la concentration molaire de réactifs dans le milieu réactionnel. En conclusion, il existe trois types de méthodes pour déterminer les débits partiels de chaque composant dans le courant de sortie du réacteur une fois que les débits d'entrée, la température et la pression du réacteur sont établis. Ces trois méthodes sont le taux de conversion, l'équilibre thermodynamique et la cinétique.

3.2.2.1. Bilan matière partiel avec le taux de conversion du réactif limitant τ_j

C'est la méthode la plus simple car les débits de courants de sortie du réacteur sont définis par le taux de conversion sans l'influence de la température, de la pression et du volume du réacteur. L'avancement de la réaction ε_j est déterminé par l'équation 12.

$$\text{Equation 12.} \quad \varepsilon_j = \frac{\tau_j \times Q_{in} \times C_{i,in}}{v_{i,j}}$$

En considérant une réaction en phase liquide, les fractions molaires dans la courant de sortie du réacteur sont uniquement fonction de ε_j :

$$\text{Equation 13. } x_i = \frac{Q_{in} \times C_{i,in} + v_{i,j} \times \varepsilon_j}{\sum_i Q_{in} \times C_{i,in} + \sum_i v_{i,j} \times \varepsilon_j}$$

La simulation d'un réacteur avec la seule connaissance du taux de conversion s'effectue sous ProSimPlus® en utilisant le module de réacteur type simple.

3.2.2.2. Bilan matière partiel avec la constante d'équilibre

Les débits de courants de sortie sont définis par la valeur de la constante d'équilibre (K_{equil}) qui est fonction de la température de la réaction. Le volume du réacteur n'a pas d'effet sur le taux de conversion du réactif limitant.

La simulation peut se réaliser en utilisant un réacteur simple lorsque le modèle de K_{equil} en fonction de la température est connu. Ce modèle peut être obtenu à partir d'essais à l'échelle de laboratoire du système réactionnel à différentes températures avec un temps de réaction assez long pour arriver à la condition de l'état d'équilibre chimique; l'énergie libre de Gibbs reste constante (Teh and Rangaiah, 2002). Donc, il existe une égalité de potentiels chimiques des produits et des réactifs selon l'expression :

$$\text{Equation 14. } \Delta G_{réaction} = \sum_{produits\ i} |v_i| \times \mu_i - \sum_{réactifs\ j} |v_j| \times \mu_j = 0$$

Pour résoudre les équilibres chimiques, il faut trouver le moyen de calculer les potentiels chimiques qui dépendent de la température, de la pression et de la composition dans le milieu réactionnel. Par définition :

$$\text{Equation 15. } \mu_i(T, P, x) = \mu_i^O(T) + R \times T \times \ln(a_i)$$

μ_i^O est le potentiel chimique du composant pur à l'état standard à la température d'équilibre.

Le Tableau 2.4 montre les définitions de l'activité d'une espèce chimique (a_i) en fonction de son état physique standard dans le milieu réactionnel.

Tableau 2.4. Expression de l'activité en fonction de l'état physique de l'espèce chimique dans la réaction

Etat espèce i	Etat standard	a_i	Comportement idéal
Gaz	Corps pur état gaz parfait à P = 1 bar et à la température de réaction	$a_i = \frac{f_i(T, P, y)}{1}$	$f_i(T, P, y) = y_i \times P$
Liquide	Corps pur liquide à P = 1 bar et à la température de réaction	$a_i = \gamma_i(T, x) \times x_i$	$\gamma_i(T, x) = 1$
Solide	Corps pur solide à P = 1 bar et à la température de réaction	$a_i = \frac{\text{Molalité}}{1 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)}$	$\text{Molalité} = C_i \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)$

De la combinaison de des équations 14. et 15. on retrouve :

$$\text{Equation 16. } \sum_i^n v_i \times \mu_i^O(T) + R \times T \times \sum_i^n v_i \times \ln(a_i) = \Delta G_{réaction}^O + R \times T \times \sum_i^n v_i \times \ln(a_i) = 0$$

$$\text{Equation 17. } -\frac{\Delta G_{réaction}^O}{R \times T} = \ln \prod_i^n (a_i)^{v_i}$$

$$\text{Equation 18. } \Delta G_{réaction}^O = -R \times T \times \ln K_{equil}(T)$$

Donc, l'expression pour calculer la constant d'équilibre est :

$$\text{Equation 19. } K_{equil}(T) = \ln \prod_i^n (a_i)^{v_i}$$

L'activité de chaque espèce est remplacée par l'expression correspondante du Tableau 2.4. Ainsi, les mesures de la pression partielle (vapeur), de la fraction molaire (liquide) et de la concentration d'un solide en solution permettent le calcul de K_{equil} à partir d'essais expérimentaux de la réaction à pression et température données.

Cependant, K_{equil} peut être également déterminé à partir de la connaissance de l'énergie libre de formation de chaque composant selon l'équation 15 à l'état standard et à la température de la réaction.

$$\text{Equation 20. } \Delta G_{réaction} = \sum_{produits\ i} |v_i| \times \Delta G_i^f - \sum_{réactifs\ j} |v_j| \times \Delta G_j^f = 0$$

L'enthalpie libre de formation à l'état standard $\Delta G_{réaction}^o$ est identifiée en considérant comme état de référence d'un constituant pur à 1 atm et 25°C. L'état physique correspond à son état réel, à cette condition de température et pression. Mais, un état de référence en tant que gaz idéal à 1 atm et 25°C est aussi usuellement utilisé. Par définition, l'enthalpie de formation d'un composant est déterminée par l'équation suivante :

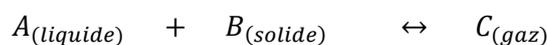
$$\text{Equation 21. } \Delta G_i^{of}(T) = \sum v_i \times \Delta H_i^{of}(T) - T \times \sum v_i \times \Delta S_i^{of}$$

L'enthalpie de formation ΔH_i^f et l'entropie de la réaction de formation ΔS_i^f sont déterminées à partir de la réaction de formation de la molécule chimique depuis les éléments simples constituant la molécule (C graphite, O₂, H₂, N₂, etc). Le potentiel chimique standard ΔG_i^{of} ainsi que l'enthalpie standard ΔH_i^{of} de formation des éléments simples sont égaux à zéro. L'enthalpie de formation ΔH_i^f est généralement déterminée expérimentalement en tant que chaleur dégagée (ou consommée) par la réaction. Par contre, l'entropie absolue standard S_i^{of} des éléments simples est différente de zéro et elle sert à déterminer ΔS_i^{of} de la molécule chimique pure (réactifs et produits) à 1 atm et 25°C.

Toutefois, la réaction a usuellement lieu à des conditions de température et pression bien différentes de ceux de l'état standard. Un chemin thermodynamique doit être désigné afin de prendre en compte les changements de ΔH_i^{of} et ΔS_i^{of} : à cause de la chaleur sensible due à une augmentation (diminution) de la température en utilisant la capacité calorifique des composants purs ($C_{p_{gaz}}$, $C_{p_{liquide}}$, $C_{p_{solide}}$) ainsi que les chaleurs de changements de phase (enthalpie de sublimation, enthalpie de vaporisation, enthalpie de fusion) pour les réactifs et produits de la réaction.

A partir de la connaissance de l'enthalpie ΔH_i^{of} et de l'entropie S_i^{of} des espèces chimiques et en utilisant les expressions mathématiques 13. et 16., un système d'équations algébriques non-linéaires est établi permettant d'obtenir les valeurs de K_{equil} à différentes températures. Ainsi, un modèle de K_{equil} en fonction de la température est obtenu pour son utilisation dans la simulation d'un réacteur chimique.

Pour illustrer cela, imaginons le système réactionnel suivant à 25°C:



A la température de la réaction T_R le composant A est à sa température de bulle, T_R est supérieur à la température de fusion de B et le composant C est un gaz.

$$\text{Equation 21.a } \Delta G_i^{0f}(T_R) = \Delta G_{r\acute{e}action}(25^\circ\text{C}) + \Delta H_A + \Delta S_A + \Delta H_B + \Delta S_B + \Delta H_C + \Delta S_C$$

Où $\Delta G_i^{0f}(25^\circ\text{C})$ est calculé par l'équation 21. Donc, pour chaque molécule nous devons calculer les apports de ΔH_i et ΔS_i par les équations suivantes :

$$\text{Equation 21.b } \Delta H_A = \int_{25^\circ\text{C}}^{T_R} C_{p_{l,A}} dT; \quad \Delta S_A = \int_{25^\circ\text{C}}^{T_R} \frac{C_{p_{l,A}}}{T} dT$$

$$\text{Equation 21.c } \Delta H_B = \int_{25^\circ\text{C}}^{T_{fusion}} C_{p_{s,B}} dT + \Delta H_{fusion,B} + \int_{T_{fusion}}^{T_R} C_{p_{l,B}} dT;$$

$$\Delta S_B = \int_{25^\circ\text{C}}^{T_{fusion}} \frac{C_{p_{s,B}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{fusion,B}}{T_{fusion}} + \int_{T_{fusion}}^{T_R} \frac{C_{p_{l,B}}}{T} dT$$

$$\text{Equation 21.d } \Delta H_C = \int_{T_R}^{25^\circ\text{C}} C_{p_{g,C}} dT; \quad \Delta S_C = \int_{T_R}^{25^\circ\text{C}} \frac{C_{p_{g,C}}}{T} dT$$

Une fois la valeur de $\Delta G_{r\acute{e}action}(T_R)$ connue, la constante d'équilibre peut être déterminée par l'équation 18. L'avancement de la réaction ε_j et les débits molaires de chaque composant correspondant à la condition d'équilibre à la température de la réaction peuvent alors être déterminés par la combinaison des équations 13, 18, et 19. La simulation d'un réacteur avec la connaissance de la valeur de K_{equil} ou en disposant d'un modèle K_{equil} en fonction de T_R s'effectue sous ProSimPlus® en utilisant le module de réacteur type piston (PFR).

3.2.2.3. Bilan matière partiel avec modèle cinétique pour un réacteur à volume constant V_R

Dans le cas de réactions contrôlées par la cinétique, l'équation 11, devient :

$$\text{Equation 22. } R_i = \sum_j v_{i,j} \times r_j \times V_R$$

La vitesse de réaction r_j est proportionnelle aux produits de concentrations des réactifs, chacune élevée à un exposant défini par l'ordre de la réaction. Donc, pour l'exemple précédent de la réaction pour produire C à partir de A et de B :

$$\text{Equation 23. } r_j = k \times C_A^a \times C_B^b$$

Généralement a et b correspondent aux coefficients stœchiométriques de la réaction. Les valeurs de a et b ainsi que de la constante cinétique k sont déterminées expérimentalement en fixant un ratio de concentration initiale entre A et B. Les essais expérimentaux permettront de suivre le changement de la concentration de réactifs et produits au cours de la réaction. L'équation d'Arrhenius permet de représenter la dépendance de la constante cinétique k à la température selon :

$$\text{Equation 24. } k = k_0 \times e^{-\frac{EA}{R \times T_R}}$$

Où k_0 est le facteur de fréquence (ou facteur pré-exponentiel) et EA l'énergie d'activation. La réalisation des essais à températures différentes permettront d'obtenir la variation de k avec T_R et ensuite les valeurs des paramètres cinétiques k_0 et EA .

La simulation de ce type de réaction dans ProSimPlus® nécessite de sélectionner un module de calcul correspondant à un réacteur parfaitement agité (CSTR) ou un réacteur piston (PFR). Le volume du réacteur définit les valeurs de l'avancement de la réaction ε_j et les débits molaires de chaque composant dans le courant de sortie du réacteur. Un ratio de concentrations de réactifs et une température de réaction optimale permettront de déterminer le volume minimal pour le réacteur. Grâce au changement différentiel de l'avancement de la réaction avec la longueur d'un réacteur piston, le volume nécessaire pour un taux de conversion fixé est plus petit (Figure 2.1.). En fait, la recherche du volume nécessaire du CSTR se fait par calcul algébrique alors que le PFR permet un calcul par intégrale, ce qui permet dans le cas d'une évolution simple de la vitesse d'obtenir des volumes plus faibles.

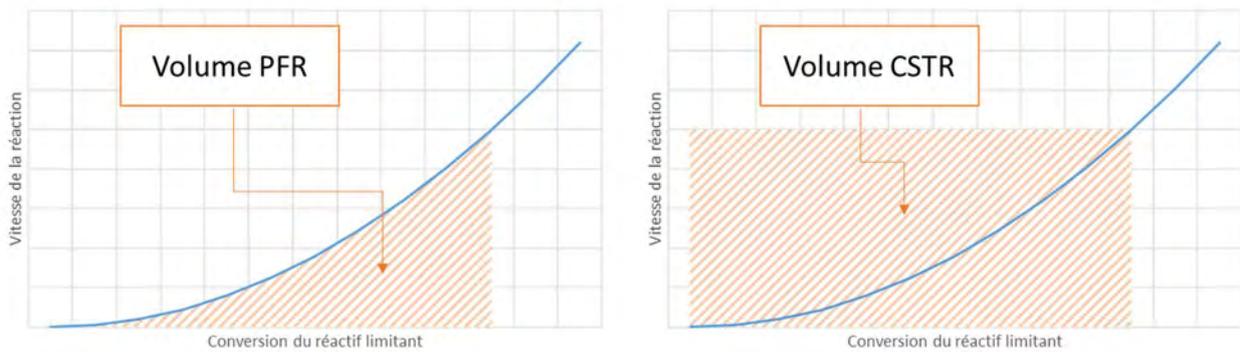


Figure 2.1. Méthode d'intégration du volume des réacteurs CSTR et PFR sur le graphe de l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la conversion du réactif limitant

3.3. Modélisation et thermodynamique de l'équilibre de phases

Dans la plupart des procédés chimiques, un mélange de constituants sort du réacteur chimique. Donc, des procédés de séparation sont intégrés afin d'obtenir les produits cibles avec la pureté requise. Ces procédés de séparation sont souvent les cibles des études d'optimisation pour réduire leurs consommations énergétiques et, dans notre cas leurs impacts environnementaux. ProSimPlus® permet la simulation d'une large gamme des procédés de séparation tels que la distillation (opération unitaire la plus répandue dans l'industrie chimique), l'extraction liquide - liquide, l'absorption, l'adsorption, séparation par membranes, entre autres. La modélisation de ces procédés nécessite l'utilisation des modèles thermodynamiques d'équilibre multiphasiques pour déterminer la distribution des constituants dans chaque phase impliquée dans l'opération unitaire. Le choix du modèle dépend de la température et de la pression d'opération du procédé de séparation qui vont déterminer le degré de déviation du mélange dans chaque phase par rapport à l'idéalité (faible interaction entre les constituants car le composant dans le mélange suit un comportement proche de son état pur à basse pression et température). L'équilibre de phases est basé sur l'égalité de potentiels chimiques de chaque composant dans chaque phase. Par exemple, pour un équilibre liquide - vapeur on aura l'expression :

$$\text{Equation 25. } \mu_i^L = \mu_i^V$$

Dans le cas d'un équilibre liquide - vapeur, l'équation 25. peut être traduit par l'expression suivante :

$$\text{Equation 26. } f_i^L = f_i^V$$

La fugacité de chaque composant à l'équilibre est fonction des paramètres d'opérations du procédé de séparation tels que la température T, la pression P et la composition dans chaque phase. Les

fractions molaires des constituants dans une phase peuvent être calculées par l'équation 26., une fois que la température, la pression et la composition dans l'autre phase sont fixées. La Figure 2.2. présente les quatre types de méthodes disponibles pour résoudre l'équation 26. permettant le calcul des débits partiels de sortie sous la condition d'équilibre.

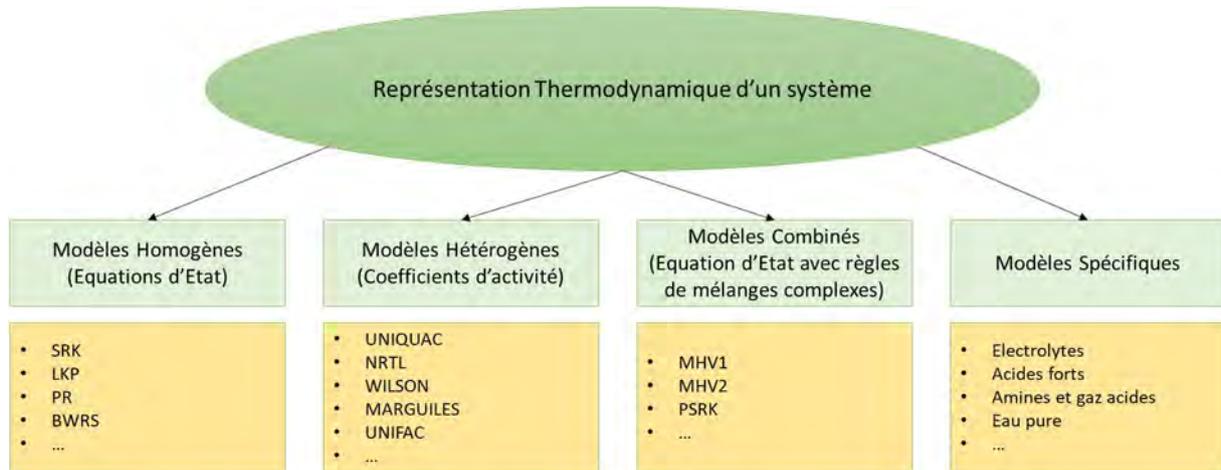


Figure 2.2. Types de modèles thermodynamiques disponibles au sein de ProSimPlus® pour la simulation des réactions multiphasiques et des procédés de séparation (Julio, 2018)

Les méthodes dites "homogènes" appliquent généralement une équation d'état (SRK, PR, LKP, ...) pour calculer f_i^L et f_i^V à l'équilibre et permettent ainsi d'assurer une continuité entre l'état vapeur et l'état liquide au point critique. Cependant, le domaine d'application de ces modèles se limite aux mélanges contenant de molécules apolaires (faible forces d'attraction – répulsion).

Les autres méthodes dites "hétérogènes" sont celles où f_i^V est calculée par une équation d'état et f_i^L par un modèle de coefficient d'activité pour la phase liquide. En fait, cette méthode est usuellement appelée modèles de coefficient d'activité (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC...) où les lois des solutions liquides idéales ont été corrigées en utilisant un modèle d'enthalpie libre d'excès. L'expression 26. devient :

$$\text{Equation 27. } \gamma_i \times x_i \times f_i^{OL} = y_i \times \varphi_i^V \times f_i^{OV}$$

Où $\varphi_i^V = 1$ est le coefficient de fugacité en phase vapeur, calculable à partir d'une équation d'état et f_i^{OV} est le coefficient de fugacité dans l'état de référence vapeur pur, égale à la pression d'équilibre (P). Pour la phase liquide, f_i^{OL} est le coefficient de fugacité dans l'état de référence liquide pur, qui, à basse pression, est généralement supposé égal à la pression de vapeur saturante P_i^{sat} à la température d'équilibre. Le coefficient d'activité est calculé à partir de l'énergie libre de Gibbs d'excès, c'est-à-dire de la déviation du comportement de la phase liquide par rapport au comportement d'une solution idéale :

$$\text{Equation 28. } \ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial \left(\frac{n_i G^{excès}}{RT} \right)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Les modèles d'énergie libre d'excès $G_i^{excès}$ sont aussi appelés modèles de coefficient d'activité et sont décrits ci-après.

Dans le cas de la séparation de mélanges idéaux à basse et moyenne pression, le coefficient d'activité liquide γ_i et le coefficient de fugacité vapeur ϑ_i sont égaux à l'unité. Donc, le calcul des compositions x_i et y_i nécessite uniquement d'un modèle de pression de vapeur P_i° en fonction de la température pour chaque composant i du mélange. L'équation d'Antoine est la plus utilisée :

$$\text{Equation 29. } \ln(P^{sat}(mmHg)) = A - \frac{B}{T(K)+C}$$

où les coefficients A, B et C sont obtenus par régression de valeurs expérimentales. D'autres corrélations plus étendues en domaine de validité existent et sont disponibles dans ProSimPlus®.

En l'absence de données expérimentales, l'équation de Clausius Clapeyron (Brown, 1951) est utilisable si l'enthalpie de vaporisation du constituant pur est connue ΔH_{vap} (valeur expérimentale ou prédite par une méthode de contribution de groupe). La connaissance de la pression de vapeur P_1^{sat} à une température donnée T_1 permet de calculer la valeur P_2^{sat} correspondante à une autre température T_2 .

$$\text{Equation 30. } \ln \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

3.3.1. Modèles pour la détermination des coefficients d'activité γ_i

Le développement d'un modèle à partir de l'équation 28. pour calculer γ_i en fonction de la composition dans la phase liquide, la température et la pression d'équilibre nécessite en premier la définition d'une équation pour calculer l'énergie libre de Gibbs d'excès $G_i^{excès}$. Il existe un certain nombre de modèles thermodynamiques basés sur le concept de composition locale (Flory, 1942; Huggins, 1942) qui prend en compte la différence de taille des molécules ainsi que leurs interactions. Wilson et Deal ont été les premiers à proposer une relation mathématique entre $G_i^{excès}$ et la fraction molaire en considérant les énergies d'interaction (Λ_{ij} et Λ_{ji}) entre les molécules i, j usuellement connues comme paramètres d'interactions binaires (Wilson and Deal, 1962).

Renon et Prausnitz, (1968) ont combiné le concept de composition locale avec la théorie de solubilité de deux liquides développée par Scott (1956) pour concevoir un nouveau modèle NRTL (Non-Random-Two-Liquid) pour mieux modéliser les équilibres liquide - liquide - vapeur avec une région de solubilité limitée entre les molécules i, j . Le modèle NRTL nécessite deux paramètres Λ_{ij} , Λ_{ji} et un paramètre de réglage α .

Sur la base des travaux précédents, Abrams et Prausnitz (1975) ont développé le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) où $G_i^{excès}$ est déterminé par deux contributions moléculaires. Une contribution dite « combinatoire » qui prend en compte les différences entre la taille et la forme des molécules. Une deuxième contribution dite « résiduelle » associée à l'énergie d'interaction entre les molécules (Λ_{ij} , Λ_{ji}).

Les modèles Wilson, NRTL et UNIQUAC sont amplement utilisés pour la modélisation de mélanges liquides avec un comportement dévié de l'idéalité. Les paramètres Λ_{ij} , Λ_{ji} et α sont ajustés à partir de données expérimentales d'équilibre liquide - vapeur ou liquide - liquide à température et pression fixées. L'hypothèse d'additivité des interactions entre deux molécules permet ensuite de calculer des équilibres liquide - vapeur pour des mélanges de plus de deux constituants en ne disposant que de paramètres d'interaction (Λ_{ij} et Λ_{ji}) entre les mélanges binaires. Pour les données d'équilibres

liquide-vapeur et liquide - liquide, la base de données DETHERM contient les paramètres d'interaction binaires de 253 000 mélanges (<https://dechema.de/en/detherm.html>).

Lorsque les valeurs expérimentales Λ_{ij} et Λ_{ji} ne sont pas disponibles pour un mélange i, j donné, ces paramètres peuvent être calculés en utilisant une méthode prédictive dont UNIFAC est la plus répandue.

3.3.2. Modèle UNIFAC

Le modèle original UNIFAC publié par Fredenslund, Jones et Prausnitz en 1975 est le plus simple. En 1993, Gmehling et ses collaborateurs proposent un modèle UNIFAC modifié en introduisant une dépendance de la température (Gmehling et al., 1993). D'autres variantes du modèle UNIFAC ont également été publiées UNIFAC-Larsen, UNIFAC-LLE. Le modèle UNIFAC est basé sur le modèle UNIQUAC mais propose de calculer les paramètres de volume et de taille de la molécule ainsi que les Λ_{ij} et Λ_{ji} à l'aide de contributions de groupes chimiques conformant la molécule. En fait, chaque molécule du mélange est décomposée en groupes chimiques fonctionnels tels que CH_3 , OH , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, etc. Pour près de 80 groupes les tables UNIFAC proposent les interactions entre deux groupes chimiques. L'efficacité de la méthode UNIFAC est d'autant plus grande que les molécules du mélange appartiennent à un ensemble de molécules pour lesquelles des données expérimentales existent, et donc ont pu être employées pour obtenir les contributions d'interactions de groupes de la méthode. Cependant, pour la conception d'un nouveau procédé de séparation, cette méthode reste fiable même pour les molécules qui n'ont pas été considérées pour les calculs de paramètres d'interaction entre groupes conformant la molécule. En fait, l'actualisation des paramètres d'interaction entre groupes existants dans la base de données UNIFAC se fait périodiquement, ainsi que la définition de nouveaux groupes fonctionnels afin d'étendre la méthode à des nouvelles molécules plus complexes.

Cependant, il y a deux limitations à la méthode UNIFAC qui peuvent réduire la précision des valeurs prédites :

1. La décomposition en groupes élémentaires n'est pas unique. Par exemple, la partie de la molécule $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ peut être décrite par CH_2 et CH_3O ou CH_2 , CH_3 et $-\text{O}-$ ou CH_3 , CH_2O .
2. Malgré 94 groupes, toutes les molécules ne peuvent pas être décrites par le modèle UNIFAC. Par exemple, le groupe éther-alcool ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) doit être alors décomposé comme trois contributions OH , CH_2 et CH_2O . Les polycycles sont également difficiles à décomposer.
3. Parmi les 94 groupes, il n'y a pas toutes les interactions binaires. En 2013, seules 1530 paramètres sont décrits. Les groupes et leurs interactions ont fait l'objet de six publications au fil des ans, parfois avec des révisions. De plus certains groupes ne sont accessibles qu'aux membres du consortium industriel UNIFAC-Consortium (<http://www.ddbst.com/UNIFAC-consortium.html>). Néanmoins, il est possible de d'ajuster ces paramètres si des données expérimentales sont disponibles ; typiquement des données d'équilibre liquide – vapeur mais aussi des données d'enthalpie d'excès.

3.3.3. Conclusion

En conclusion, la diversité de modèles thermodynamiques pour la modélisation de réactions chimiques et d'équilibres de phases permet d'étudier l'amélioration d'un procédé par de méthodes d'intensification : le couplage de la réaction avec l'équilibre liquide – vapeur par le design d'une colonne de distillation réactive ou l'absorption réactive, la conception d'un réacteur avec un solvant d'extraction liquide – liquide afin de séparer le produit au fur et à mesure de sa génération, le couplage

d'une réaction avec une procédé d'adsorption, entre autre. Dans ces exemples, une augmentation de la productivité du composant cible, une diminution de la consommation de matière première ou d'énergie est obtenue grâce au couplage de deux opérations unitaires dans un seul équipement.

Une fois que la simulation d'un procédé intensifié est réussie, l'amélioration de sa performance est encore possible *via* l'intégration énergétique. ProSimPlus® contient un module permettant d'optimiser le réseau d'échangeurs de chaleur en utilisant la puissance énergétique des courants du procédé.

4. Intégration énergétique

Afin d'optimiser la consommation énergétique du procédé, la méthode d'analyse de pincement peut être utilisée. C'est une méthode développée par LinnHoff et Hindmarsh en 1982 pour la conception optimale de réseau d'échangeur de chaleur (Linnhoff and Hindmarsh, 1982). Cette méthode est désormais la plus utilisée dans l'industrie (Friedler, 2010).

L'objectif de l'analyse de pincement est de combler les besoins énergétiques de chaque équipement par une source appropriée, située à un autre point du procédé. Il faut tout d'abord distinguer les besoins d'énergie (« puits ») et les rejets d'énergie (« source »). Ensuite il faut rechercher la meilleure adéquation entre « sources » et « puits » compatibles afin de minimiser les besoins d'utilités chaudes et froides et les rejets d'énergies. La minimisation des rejets apparait dans ce travail comme un élément présentant une compatibilité forte avec l'analyse environnementale menée sous la forme de l'ACV.

Le module « analyse pincement énergie » présent dans ProSimPlus® permet de réaliser une analyse de pincement. Au cours de ces travaux de thèse, l'outil RReflex développé par le Laboratoire de Génie Chimique est également utilisé pour la conception du réseau d'échangeur de chaleur. La démarche à suivre pour réaliser la conception optimale d'un réseau d'échangeurs est décrite ci-après.

4.1. Définition des flux chauds et froids

L'objectif de la méthode est l'association des "sources d'énergies" (ou flux chauds) et des "puits d'énergies" (ou flux froid). Un flux chaud est un flux qui est amené à être refroidi ; un flux froid est un flux qui est amené à être chauffé. Il est important d'identifier l'ensemble des flux, dans les échangeurs de chaleurs mais également dans les condenseurs et les bouilleurs des colonnes de distillation.

4.2. Construction des courbes composées

Les courbes composées sont tracées en cumulant les puissances de chaque type de flux (chaud et froid). Ces courbes représentent les sources de chaleur et les besoins du procédé. Elles sont tracées en calculant la somme des utilités de chaque courant (Equation 31.).

Equation 31. $Q = F \times C_p \times \Delta T$ avec F le flux de matière, C_p la capacité calorifique du courant et ΔT l'intervalle de température.

Les éléments de l'équation 26 sont directement calculés par l'outil ProSimPlus®, ce sont des résultats de la simulation.

Ces courbes permettent d'identifier la quantité de chaleur à fournir et le refroidissement nécessaire. Elles permettent ainsi de calculer le maximum d'énergie récupérable. Il existe dans l'outil deux méthodes de calculs des courbes composées. La première est la linéarisation, c'est la méthode la plus simple puisqu'elle ne prend pas en compte les changements de phases. La seconde est la segmentation

qui prend en compte les changements de phases et décompose donc les échangeurs en considérant le même état physique (liquide ou vapeur) ou un changement de phase (vaporisation, condensation). Cette seconde approche permet une meilleure estimation de l'énergie récupérable mais entraîne un réseau d'échangeur de chaleur plus complexe.

Afin d'illustrer la différence entre les deux méthodes de calcul, nous avons considéré deux échangeurs, un chauffant de l'eau de 40°C à 150°C et l'autre refroidissant de l'eau de 120°C à 25°C. Dans le cas de la linéarisation, les deux échangeurs présentent un seul échange dans leurs intervalles de température et donc un seul segment pour chaque courbe composée (Figure 2.3.). Dans le cas de la segmentation, la chauffe comme le refroidissement sont représentés à l'aide de trois échangeurs, il apparait donc trois segments pour représenter chaque courbe composée (Figure 2.4.). Outre la représentation graphique, la linéarisation donne comme maximum d'énergie récupérable 36,8kW contre seulement 5,7kW pour la segmentation. Il est donc préférable d'utiliser la segmentation qui donne des résultats plus robustes.

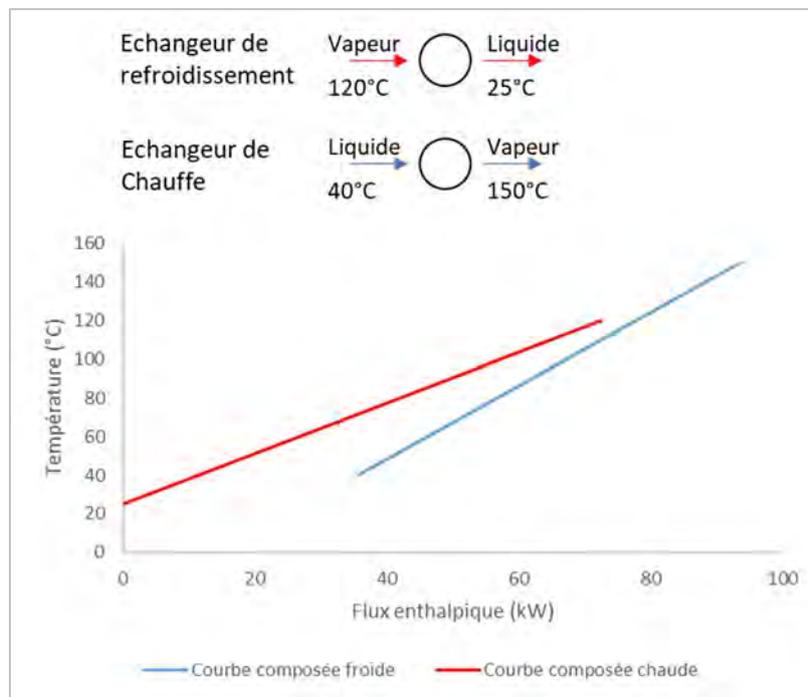


Figure 2.3. Courbes composées chaudes et froides dans le cas d'une linéarisation et représentation des échangeurs

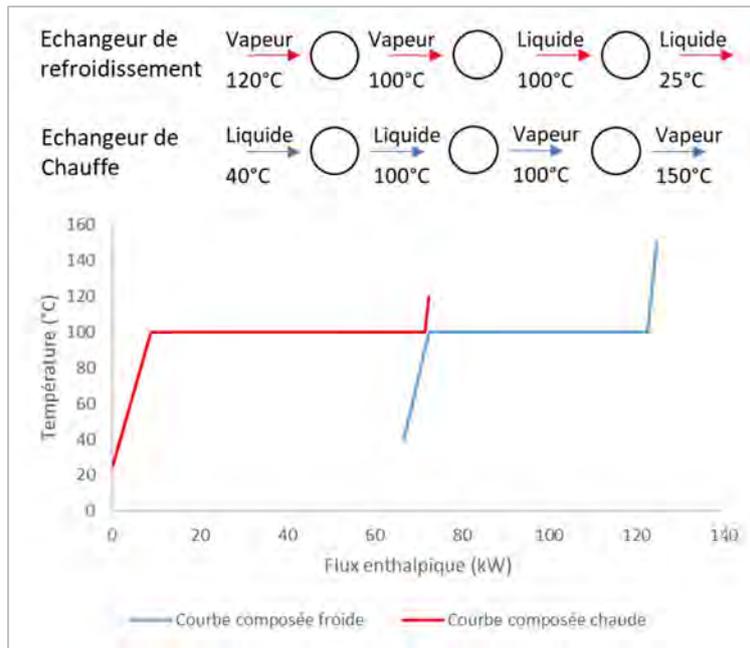


Figure 2.4. Courbes composées chaudes et froides dans le cas d'une segmentation et représentation des échangeurs

L'utilisation de la segmentation permet d'éviter des échangeurs de chaleurs comprenant à la fois un changement de phase et de la chaleur sensible. Il apparaît par ailleurs que le respect du ΔT_{min} (présenté ci-dessous) est plus complexe en segmentation et nécessite de translater davantage la courbe composée froide.

4.3. Identification du pincement

Les courbes composites chaudes et froides sont positionnées sur le même diagramme (Figures 2.3. et 2.4.). La courbe composite chaude part de l'axe des ordonnées et la courbe composite froide se translate horizontalement. Le pincement est défini par l'écart minimal entre les deux courbes noté ΔT_{min} (Figure 2.5.).

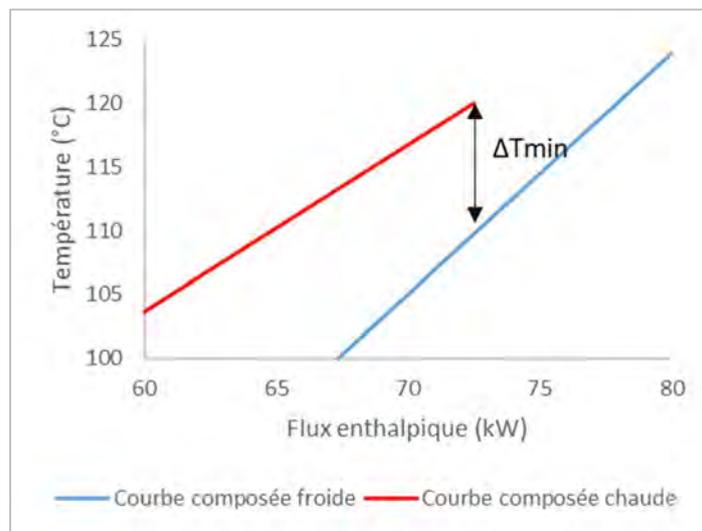


Figure 2.5. Identification du ΔT_{min} dans le cas de la linéarisation identifiée en Figure 2.3

La valeur de ΔT_{min} est choisie en accord avec l'expérience, il sera de l'ordre de 30°C à 40°C dans le cas d'échangeurs de chaleurs sujets à l'encrassement, pour un procédé chimique utilisant des utilités

(vapeur, eau de refroidissement, air) il sera de l'ordre de 10°C à 20°C, et enfin lorsque le procédé est à basse température il sera plutôt de l'ordre de 3°C à 5°C. Dans le cadre de ces travaux $\Delta T_{min} = 10^\circ C$ sera fixé. Le ΔT_{min} peut également être défini de manière optimale en minimisant les coûts (Figure 2.6.).

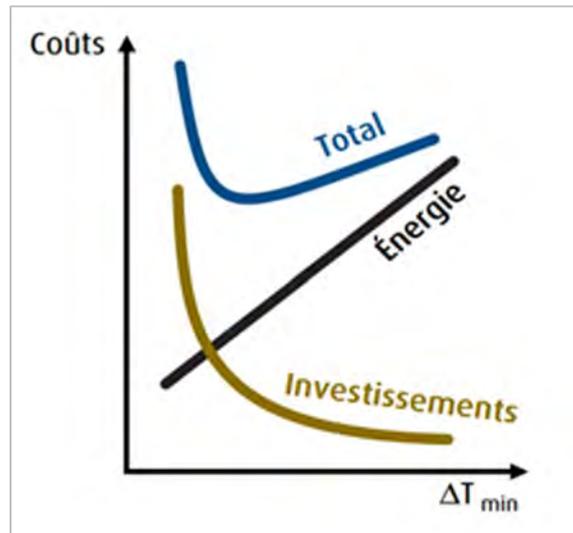


Figure 2.6. Evolution des coûts en fonction du ΔT_{min}

4.4. Calcul du maximum d'énergie récupérable

Deux zones peuvent donc être distinguées sur la Figure 2.7. entre les deux courbes composées. Le maximum d'énergie récupérable (MER) correspond à la zone pour laquelle les deux courbes composées ont une abscisse commune. La zone au-dessus du point de pincement correspond à la zone endothermique qui nécessite donc un apport de chaleur noté Q_{Hmin} en utilisant une utilité chaude. La zone en dessous du point de pincement correspond à la zone exothermique qui nécessite donc un refroidissement noté Q_{Cmin} en utilisant une utilité froide. Le minimum d'énergie requis correspond donc aux besoins en utilités chaudes et froides pour une récupération d'énergie maximale, Q_{Hmin} et Q_{Cmin} .

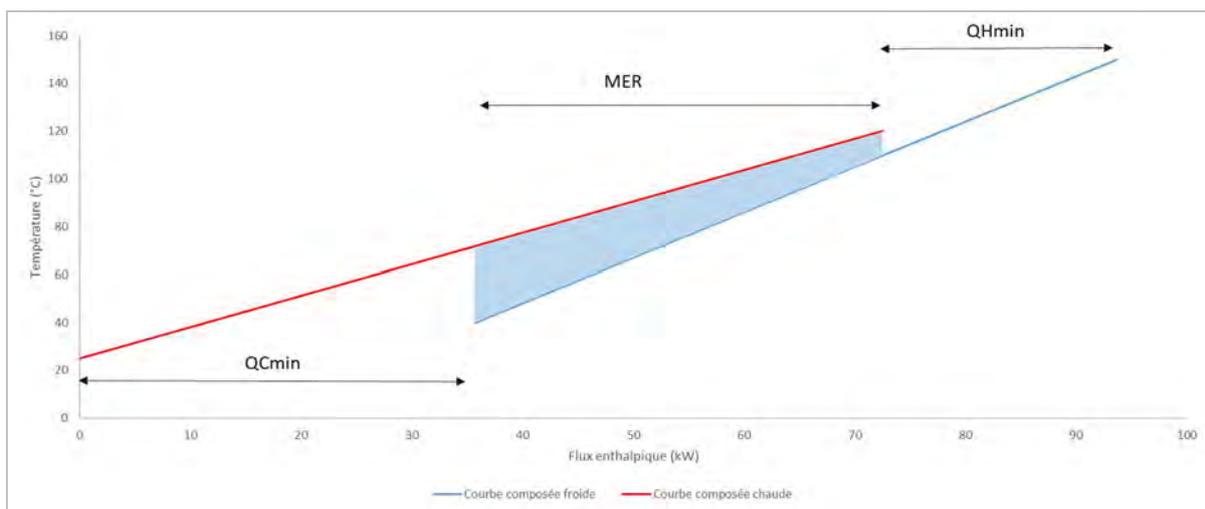


Figure 2.7. Identification graphique des valeurs de Q_{Cmin} , Q_{Hmin} et MER

Trois règles d'or sont introduites par Linnoff afin de mener à bien une analyse de pincement.

- 1) Ne pas réaliser d'échange de chaleur qui croise la température le pincement
- 2) Ne pas utiliser de courant chaud du procédé en dessous du pincement
- 3) Ne pas utiliser de courant froid du procédé au-dessus du pincement

D'un point de vue thermodynamique, il est important de rappeler l'impossibilité, dans un échangeur de chaleur, du croisement des températures. Il est impossible de refroidir le courant chaud en deçà de la température du courant froid et il est impossible de réchauffer un courant froid au-delà de la température du courant chaud.

Après cette analyse, une méthodologie de conception du réseau d'échangeurs de chaleur doit être appliquée afin d'atteindre l'objectif énergétique obtenu par l'analyse du pincement. La méthode du pincement a été adoptée par des industriels pour effectuer les opérations d'intégration énergétique des procédés et la conception du réseau d'échangeurs de chaleur, grâce à sa fiabilité et à la rapidité de calcul et d'obtention des résultats.

4.5. Conception d'un réseau d'échangeur de chaleur avec ProsimPlus® et RReflex

Dans un premier temps, ProSimPlus® fournit les données nécessaires à la conception du réseau d'échangeur, les courants (chauds et froids), l'état physique de chaque courant, l'énergie échangée par kelvin, la température d'entrée et de sortie des différents courants. A ces valeurs sont ajoutés le nombre d'échangeurs et le nombre de division de courants envisageable pour chaque courant. Le module d'analyse de pincement permet de déterminer la température de pincement, le minimum d'énergie requise et le maximum d'énergie récupérable. L'outil RReflex permet de calculer le nombre d'échangeurs à coupler pour maximiser la récupération d'énergie. Les conditions de fonctionnement de RReflex sont définies dans un fichier Excel® avec des données générales à fournir (Tableau 2.5.) Il n'est pas nécessaire de définir le nombre de courants chauds et froids puisque RReflex repère directement ce nombre à partir des courants fournis par l'utilisateur. Il est nécessaire de définir le nombre maximum d'échangeurs envisagés, le nombre d'intégration possible par courants, les unités de puissance et de température ainsi que le pincement.

Tableau 2.5. Données de fonctionnement pour l'outil RReflex

Nom du procédé	Test
NbreTotalMaxEchangeur	30
NbreMaxEchIntegration	3
Unité Puissance	kW
Unité Température	°C
Δt_{min}	10

Pour chaque courant les données fournies par ProsimPlus sont, le nom du courants, l'état physique du courants, le produit du courant matière par sa chaleur spécifique massique, et les températures d'entrée et de sortie (Tableau 2.6).

Tableau 2.6. Données à fournir pour chaque courant pour la conception du réseau d'échangeurs

Courant	Etat physique	$F \times C_p$ (kW.K ⁻¹)	T In (°C)	T Out (°C)
CF1	L	8,6	25,6	154,0
CC1	LV	27,8	162,5	92,9

La conception du réseau d'échangeur de chaleur se sépare en deux parties, en dessous de la température de pincement et en dessus de la température de pincement. Il est important de maximiser la puissance transférée dans chaque échangeur. RReflex réalise le calcul de manière à maximiser la quantité de chaleur récupérée en fonction des conditions fournies.

Dans un premier temps, il convient de réaliser un réseau au MER, c'est-à-dire sans introduire de limite de nombre d'échangeurs. Ensuite, la contrainte du nombre d'échangeurs est introduite et on diminue de proche en proche. Cette manipulation permet d'obtenir par exemple la Figure 2.8. sur laquelle on observe que les réseaux à 4, 5 et 6 échangeurs mènent à la même quantité d'énergie récupérée. Il n'est donc pas nécessaire dans ce cas de réaliser les réseaux pour plus de cinq échangeurs car les gains en énergie seront négligeables.

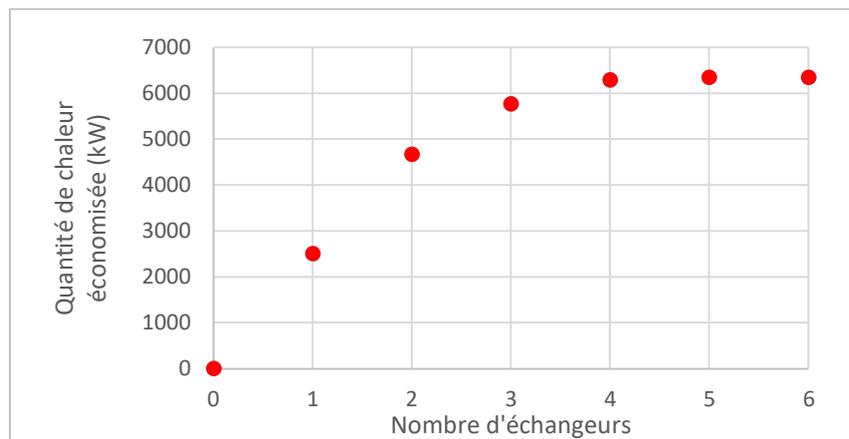


Figure 2.8. Energie économisée en fonction du nombre d'échangeur

Une fois le (ou les) réseau(x) intéressant(s) identifié(s), c'est-à-dire le réseau avec le plus d'énergie économisée pour le moins d'échangeurs, il faut analyser les échanges préconisés par RReflex sur un réseau double échelle (Figure 2.9.). Les échangeurs de chaleur entre consignateurs de chauffe et de refroidissement peuvent être conçus sous ProSimPlus® sans complexité supplémentaire. Mais les échangeurs mettant en jeu des colonnes de distillations (bouilleurs ou condenseurs) sont plus compliqués à concevoir. Ceux-ci nécessitent la création d'un réseau d'utilité secondaire pour réaliser l'échange. En effet, dans l'industrie il n'est pas envisageable d'utiliser un bouilleur de colonne comme puit d'énergie ou un condenseur comme source pour chauffer directement un courant de procédé.

Un réseau d'utilité secondaire est donc créé permettant la récupération de toutes les énergies associées à des colonnes au sein de l'intégration.

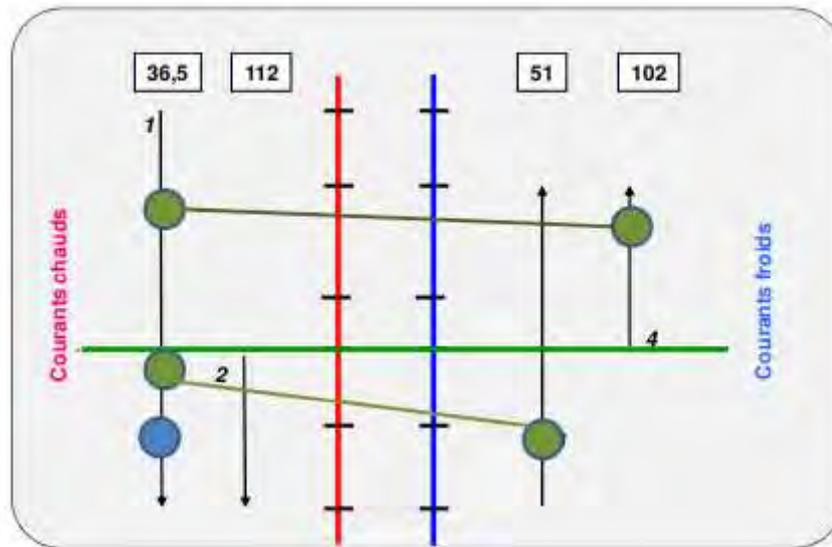


Figure 2.9. Exemple de double échelle avec en vert la température de pincement

Ensuite, les différents échangeurs sont redimensionnés afin d'obtenir les nouvelles aires d'échangeurs ce qui mène au calcul des nouvelles données économiques du procédé pour identifier la solution optimale.

5. Module évaluation économique

De la même manière que pour l'analyse de pincement, le calcul des coûts associés au procédé s'appuie sur le module économique disponible dans ProSimPlus®, l'ensemble des données sont issues d'un même livre développé par l'institut français du pétrole (IFP) (Chauvel and Institut français du pétrole, 2001).

Lors d'une analyse économique, deux facteurs sont pris en compte : les coûts d'investissement (*capital expenditure*, CAPEX) et les coûts de fonctionnement (*operational expenditure*, OPEX). Le module d'évaluation des coûts implémenté dans ProSimPlus® sépare les coûts et gains en quatre groupes : les coûts d'investissement, les coûts de maintenance, les coûts d'exploitation et les gains d'exploitation.

Les coûts de fonctionnement réunissent les coûts de maintenance, les gains et les coûts d'exploitation. Les coûts d'exploitation peuvent être calculés à partir des différents flux d'utilité et de matière.

Les opérations pour obtenir les coûts d'investissement doivent en revanche se baser sur des méthodes pour estimer les investissements engendrés par les opérations unitaires décrites dans le procédé. Trois méthodes sont présentes dans ProSimPlus®, la méthode multiplicative simple (MPS), la méthode pré-estime (MPE) et la méthode des modules fonctionnels (MMF).

Afin de calculer l'investissement, certains éléments sont communs aux différentes méthodes. Le prix réel monté d'un équipement se calcule en multipliant le prix de base par un facteur de correction pour obtenir le prix réel non monté et ensuite ce prix réel non monté par un facteur de montage et de taille pour obtenir le prix réel monté (équation 28. et Figure 2.10.).

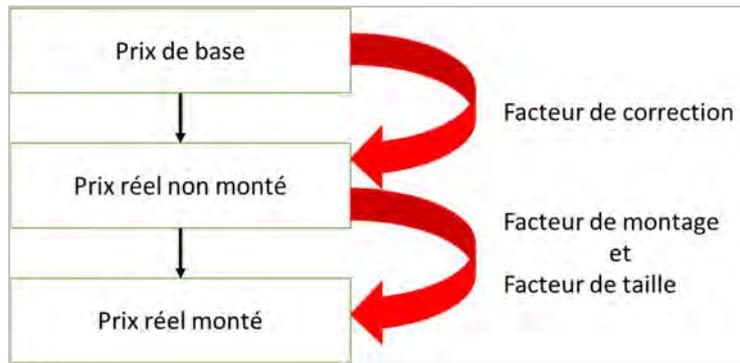


Figure 2.10. Agrégation des différents prix pour l'obtention du prix réel monté

Afin de calculer le prix de base il faut donc utiliser une des méthodes proposées. Tout d'abord la méthode MMF est la méthode la plus simple qui se base sur des paramètres opératoires (pression, débit, ...). Le prix de base est calculé à partir des paramètres opératoires du procédé (Equation 32.).

Equation 32. $\ln(\text{Prix de base}) = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3\ln(X_3) + A_4\ln(X_4) + A_5\ln(X_5) + A_6\ln(X_6) + A_7\ln(\ln(X_7))$

Avec A_i les coefficients de corrélation et X_i les paramètres opératoires.

Ensuite le prix réel non monté est calculé à partir du prix de base et de facteurs correctifs qui prennent en compte le matériau employé et éventuellement la pression (Equation 33.).

Equation 33. $\text{Prix réel non monté} = \text{Prix de base} \times (1 + \sum \text{Facteur correctif})$

Enfin le prix réel monté est calculé à l'aide d'un facteur de montage (Equation 34.). Ce facteur de montage dépend de la catégorie de l'équipement

Equation 34. $\text{Prix réel monté} = \text{Prix réel non monté} + \text{Prix de base} \times (\text{Facteur de montage} - 1)$

L'autre méthode, majoritairement utilisée dans ce manuscrit est la MPE, celle-ci se base sur des paramètres technologiques et opératoires. Ainsi chaque équipement est défini comme un ensemble de sous-équipement (Figure 2.11.).

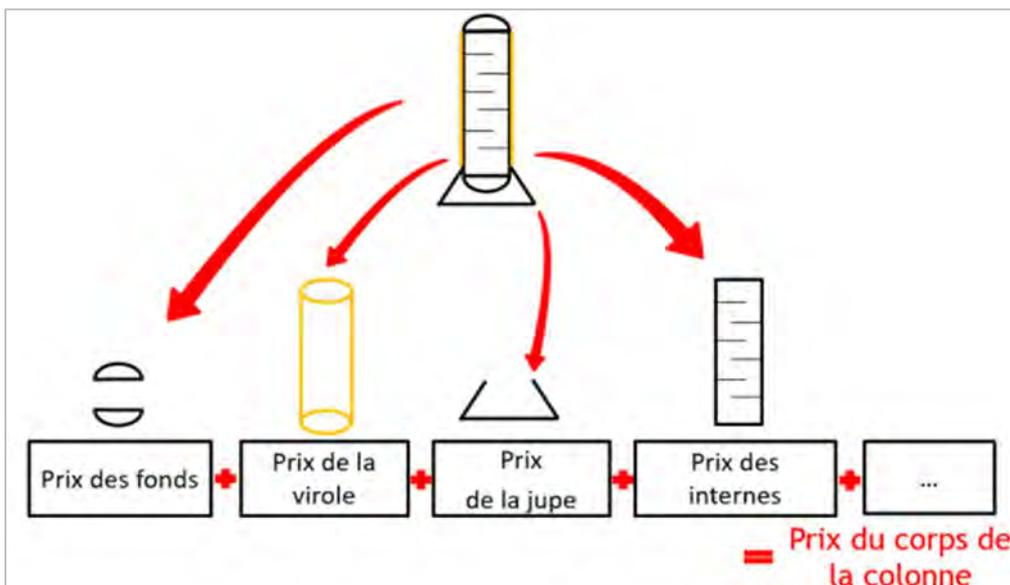


Figure 2.11. Exemple de prix d'une colonne comme la somme de sous équipements d'une colonne – Méthode MPE

Le prix de base est calculé par rapport à des valeurs fournies par l'expérience (et comprises directement dans la base de donnée de ProSimPlus®) qui donnent des graphes de coûts de bases en fonction d'un paramètre caractéristique, tel que la surface pour des échangeurs de chaleur par exemple (Tableau A3. en annexe 1). Une durée de vie des équipements est également définie, elle est fixée à 10 ans dans le cadre de ces travaux.

Le prix réel non monté est calculé de la même manière qu'avec la MMF *via* l'équation 33. Le prix réel monté est ensuite calculé à partir d'un facteur de montage et d'un facteur de taille (Equation 35.).

Equation 35. Prix réel monté = Prix de base × Facteur de montage × Facteur de taille + (Prix réel non monté – Prix de base)

Avec le facteur de taille qui est une fonction du prix réel non monté des équipements de chaque catégorie.

Ensuite il convient de calculer différentes valeurs économiques qui vont permettre les comparaisons économiques.

Les coûts de maintenances sont calculés comme un pourcentage annuel du prix réel non monté (5%). Ils peuvent également être définis comme une constante annuelle (dans le cas où la valeur serait connue) ou comme un pourcentage du prix réel monté.

Les gains d'exploitation regroupent les gains issus de la production de matière, de l'entrée de matière rémunératrice et de la production d'électricité. Enfin les coûts d'exploitation sont calculés à partir des coûts de la matière consommée, de la matière produite, de l'électricité consommée et du recours au utilités.

Les prix des matières premières et des produits sont issus du site Alibaba.com qui fournit des tarifs industriels pour des grandes capacités d'approvisionnement. Les fournisseurs ont été choisis de manière à ce que les produits correspondent en terme de qualité à ceux nécessaires dans notre procédé. Les tarifs les plus faibles à la date du 14 janvier 2021 ont été choisis pour les réactifs comme pour les produits afin de ne pas gonfler les revenus des différents procédés.

Différents tableaux de résultats sont fournis par ProSimPlus® à l'issue de la simulation, le tableau présentant le plus d'intérêt pour nous est le tableau des résultats globaux. Il rassemble les différents coûts d'investissement, coût de maintenance, gain d'exploitation, coût d'exploitation et calcule le solde d'exploitation (Equation 36.).

Equation 36. Solde d'exploitation = Gain d'exploitation – Coût d'exploitation

Le bénéfice brut (€/an) est donc la valeur objectif à atteindre d'un point de vue économique (Equation 37. Calculé à l'aide des équation 38. 39.).

Equation 37. Bénéfice brut = Gain d'exploitation – Coût opératoire

Equation 38. Coût opératoire = Coût d'exploitation + Amortissement

Equation 39. Amortissement = $\frac{\text{Investissement}}{\text{durée de vie de l'équipement}}$

Le procédé ayant un bénéfice brut plus élevé sera l'alternative la plus avantageuse du point de vue économique.

6. Stratégie d'optimisation

Au sein de ces travaux de thèse, différentes stratégies d'optimisation ou d'amélioration des performances des procédés ont été utilisées :

- L'utilisation des modules de gestion des contraintes (SPEC) de ProSimPlus®, la méthode la plus utilisée.
- Des études de sensibilité.
- L'utilisation du module d'optimisation de ProSimPlus®.

Afin d'étudier les différentes solutions pour l'optimisation, il faut définir les termes et les différents usages possibles. Un critère correspond à la fonction objectif à optimiser. Une variable d'action est un paramètre qui influence le comportement du procédé, et donc le critère, et qui peut être ajuster pour l'optimisation. Enfin une contrainte est une spécification à respecter en tentant d'atteindre la fonction objectif. L'utilisation des différentes solutions pour l'optimisation va dépendre du couple critère-variable d'action.

Dans le cas où il n'y a qu'une variable d'action, la méthode à utiliser est l'analyse de sensibilité. Dans le cas où il y a plusieurs variables d'actions pour un seul critère, l'utilisation du module d'optimisation utilisant la méthode *Sequential Quadratic Programming* (SQP) est préconisée. Enfin dans le cas où il y a plusieurs variables d'actions pour plusieurs critères, l'utilisation du module d'optimisation stochastique basé l'Algorithme Génétique (AG) est suggérée.

6.1. Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité est utilisée au sein de ces travaux pour l'optimisation monocritère, et l'optimisation multicritère ne possédant qu'une seule variable (Plusieurs fonctions objectifs pour une seule variable d'action).

La méthode de calcul est simple : les critères d'intérêts sont calculés et la variable d'action est bornée et son pas est défini. L'outil renvoie alors les résultats des différents critères en fonction des valeurs de la variable.

Le problème de cette analyse est que l'optimum doit être renseigné par l'utilisateur et ce n'est pas forcément une évidence lorsque plusieurs critères sont définis. Pour l'optimisation multicritères l'analyse de sensibilité permet de borner les variables pour ensuite réaliser une étude d'optimisation.

6.2. Optimisation

Dans le cadre de cette thèse, le module d'optimisation utilisé est le module d'optimisation stochastique. Ce module d'optimisation se base sur l'utilisation d'un algorithme génétique pour la résolution du problème. Il permet à la fois de réaliser des optimisations monocritère et multicritère.

Il est d'abord possible de travailler en optimisation monocritère. Le module travaille en maximisation de critère (Equation 40.).

Equation 40. $\max F(X)$

Avec F la fonction objectif, X les variables d'actions.

L'algorithme génétique va donc travailler à obtenir X^* tel $F(X^*) = \max F(X)$

Le principe de l'algorithme génétique peut être défini par un schéma de fonctionnement général (Figure 2.12.).

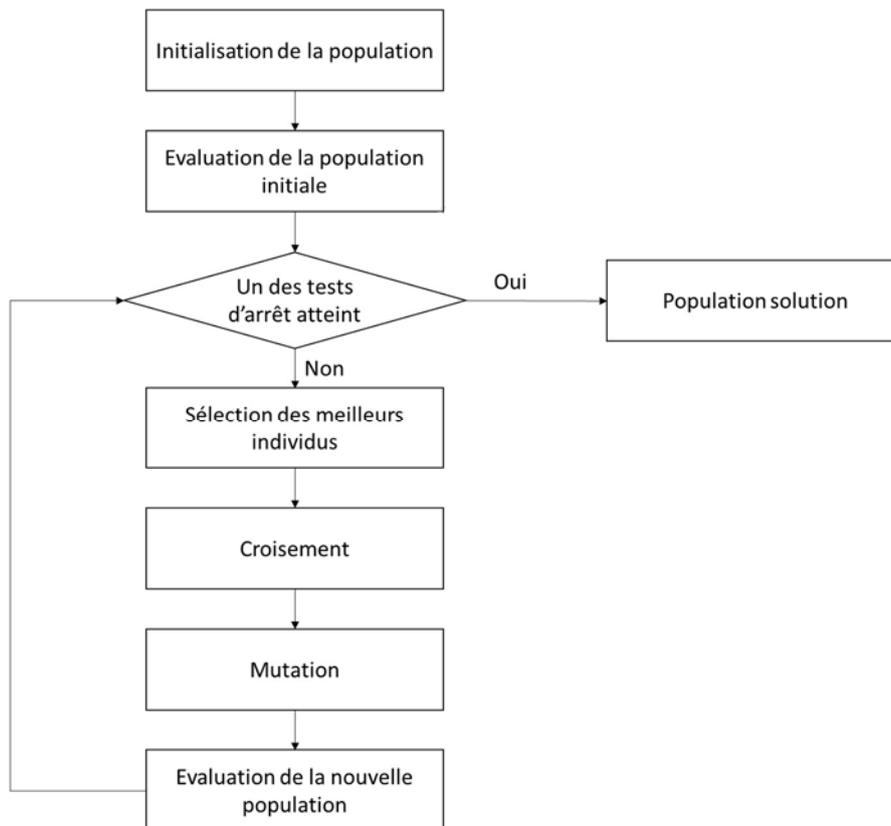


Figure 2.12. Principe général de l'algorithme génétique

Ainsi il apparaît la nécessité de définir certains paramètres de fonctionnement de l'algorithme génétique (Figure 2.12.). Le nombre d'individus par populations, le mécanisme d'évolution, le pourcentage de croisement et de mutation et les critères d'arrêts doivent donc être fixés. Les critères d'arrêts correspondent au maximum d'itération, à la stagnation (faible variation de la fonction objectif) et à la diversité (nombre d'individus non optimaux dans la population).

Ensuite, il est également possible de travailler en optimisation multicritère. Le module travaille toujours en maximisation de critères (Equation 41.)

$$\text{Equation 41. } \max(F_1(X), F_2(X), \dots, F_n(X)) \text{ avec } X \in R^k$$

F_1, F_2, \dots, F_n : les fonctions objectifs

X_1, X_2, \dots, X_n : les variables d'action

Cependant la solution optimale n'est généralement pas la même pour tous les critères. Deux concepts pour la résolution de ce problème ont été introduits par Pareto en 1896, le concept de domination et le concept d'optimalité. Une solution domine une autre si elle est aussi bonne pour tous les critères et si elle est strictement meilleure pour au moins un critère. Une solution est donc optimale si aucun point ne domine la solution. Il apparaît ainsi que les solutions à un problème multicritère forment une zone de Pareto des solutions non dominées.

Figure 2.13. Données du module d'optimisation stochastique par défaut

Afin de faciliter le fonctionnement du module d'optimisation, il est important de définir les bornes des variables, cela permettra au module de ne pas diverger.

6.3. Module de gestion des contraintes

Le dernier module utilisé pour l'optimisation des procédés est le module de gestion des contraintes. Ce module permet de mettre en place un recyclage au sein du procédé. Son fonctionnement est simple : une contrainte est fixée et le module peut intervenir sur une variable de manière à atteindre cette contrainte.

Par exemple dans le cas d'une contrainte de quantité de réactif en excès dans un procédé avec recyclage du réactif, le module permettra de calculer son débit d'alimentation afin de satisfaire la contrainte du procédé.

Le module est également conçu pour être présent au sein des colonnes de distillation et ainsi pouvoir fixer une contrainte « objectif » à atteindre pour la colonne (pureté du distillat ; taux de récupération) en faisant varier un paramètre (le reflux ou la chauffe dans le bouilleur par exemple).

Parmi les nombreux logiciels de simulation des procédés disponibles, il a été choisi de travailler avec ProsimPlus®.

La conception du procédé se divise en trois étapes majeures, la définition du cas d'étude, la collecte des données nécessaires à la conception et la modélisation de l'équilibre de phases. L'intégration énergétique par analyse de pincement permet de recycler l'énergie au sein du procédé à l'aide des outils ProsimPlus® et RReflex. L'analyse économique est effectuée à l'aide d'un module présent dans ProsimPlus® et les méthodes MPE et MMF permettent d'estimer l'investissement.

Enfin trois stratégies d'optimisations sont utilisées pour la conception des procédés présentés dans cette thèse.

II. Evaluation environnementale : chimie verte et analyse de cycle de vie

Dans le cadre des évaluations environnementales réalisées dans cette thèse, les principes de la chimie verte et la méthode d'analyse de cycle de vie ont été utilisés.

Dans une première partie les usages de la chimie verte sont présentés. Ensuite, l'Analyse de Cycle de Vie est largement décrite chapitre car c'est la méthode majoritairement utilisée dans ces travaux. L'ACV est une méthode normée d'analyse environnementale (ISO, 2006a, 2006b) choisie ici en accord avec les recherches bibliographiques présentées dans le chapitre I.

1. Chimie verte

Dans le cadre de ces travaux, les principes de la chimie verte ont été utilisés pour comparer les voies de synthèses. Les principes utilisés dans ces travaux sont rappelés dans le Tableau 2.7. Ces principes sont choisis parmi les douze principes de la chimie verte comme ceux utilisables à l'étape la plus précoce de la conception pour la comparaison de voies de synthèses. Les principes suivants ne sont pas retenus : (4) Conception de produits chimiques plus sûrs, (7) Utilisation de ressources renouvelables, (9) Catalyse (10) Conception de produits en vue de leur dégradation, (11) Observation en temps réel pour prévenir la pollution et (12) Chimie fondamentalement plus fiable. Ils ne sont pas retenus soit car ils ne sont pas applicables à une échelle précoce de la conception (principes 7,9,11 et 12) soit parce que le cas d'étude correspond à la comparaison de la production d'une même molécule et que la comparaison n'est pas possible (principes 4, 10 et 12).

Les principes sont utilisés à l'étape la plus précoce de la conception afin de réaliser une analyse préliminaire de l'impact environnemental de différentes voies de synthèses. Il apparaît difficile de comparer différentes voies de synthèses au regard du faible nombre de principe quantitatif. Il apparaît dans la littérature que cette analyse au regard de la chimie verte se fait majoritairement à l'aide des métriques vertes (Jiménez-González et al., 2012) et qu'il n'existe pas de méthodologie de comparaison à l'aide des principes de la chimie verte.

Il est donc choisi d'attribuer des notes aux voies de synthèses pour chaque principe (1 pour la meilleure et 3 pour la moins bonne). L'attribution des notes dépend du principe étudié (Tableau 2.7.). Pour la prévention, le nombre de coproduit est pris en compte, moins il y a de coproduit plus la note est bonne. Ensuite pour l'économie d'atome, la meilleure note est attribuée à la valeur la plus grande d'économie d'atome. Pour la conception de méthodes de synthèse moins dangereuse, les pictogrammes des réactifs et produits sont analysés. Il est choisi d'attribuer la note en fonction du nombre de pictogrammes : moins il y a de pictogramme, plus la note est bonne. Pour le cinquième principe qui porte sur la suppression des solvants, la note sera meilleure (1) en l'absence de solvants, dans le cas où un solvant est présent, il est comparé selon les pictogrammes. Pour le rendement énergétique, deux consommations énergétiques peuvent être décrites, la température et la pression. Il est choisi de définir deux notes, une pour la pression et une pour la température. Dans les deux cas, la meilleure note est attribuée au paramètre le plus faible. Pour la réduction du nombre de dérivé, le nombre de dérivé est compté, la meilleure note est attribuée à la valeur la plus faible.

Afin de comparer de manière globale, il est choisi de sommer l'ensemble des notes afin d'obtenir une note globale pour chaque voie de synthèse avec la note la plus basse correspondant à la meilleure pour l'environnement. Il n'est pas choisi ici de réaliser de pondération entre les principes choisis et chaque principe présente la même contribution à la note globale.

Tableau 2.7. Principes de la chimie verte utilisés dans ces travaux et paramètre d'intérêt pour l'attribution de la note

N°	Principe	Definition	Attribution de la note
1	Prévention	Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.	Nombre de coproduits
2	Économie d'atomes	Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.	Valeur de l'économie d'atome
3	Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses	Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.	Nombre de pictogrammes associés aux produits et réactifs
5	Solvants et auxiliaires moins polluants	Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.	Pictogrammes des solvants
6	Recherche du rendement énergétique	La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.	Valeurs de la température ou pression de réaction
8	Réduction du nombre de dérivés	Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.	Nombre de dérivés

2. Logiciels d'analyse de cycle de vie

Ces travaux de thèses ont été réalisés à l'aide du logiciel Simapro® Developer v9.1. Cette version permet d'extraire automatiquement des données d'inventaire à partir de fichier Excel®. Le complément Report Maker V2® permet de mettre à jour les données du tableur au fur et à mesure du changement de données sur Simapro®. Cette manipulation permet donc de grandement faciliter la modification des données d'inventaire, puisque ces données sont modifiées à chaque simulation du procédé faisant intervenir des conditions opératoires différentes ou un réarrangement des opérations unitaires. De plus, la version Simapro® Developer offre la possibilité de créer des interfaces directes entre différents logiciels. Cette fonctionnalité peut être utilisée pour lier Simapro® et un simulateur de procédés.

3. Définition des périmètres des études

Il est important de bien définir le périmètre d'une ACV, afin de déterminer quels processus et quels flux d'inventaire sont pris en compte lors de l'évaluation des impacts environnementaux. Dans cette thèse, une approche du berceau à la porte est utilisée.

4. *Choix de l'unité fonctionnelle*

Le choix de l'unité fonctionnelle apparaît dans les données de la norme ISO 14044 présentées dans le chapitre I. Pour le cas spécifique de l'ACV de produit chimique, il a été choisi dans ces travaux de thèse de définir une quantité (1kg) avec une pureté donnée (99,5%) et une localisation précise (en France). Cette unité fonctionnelle permet de répondre à des questions avec une vision du « berceau à la porte ».

5. *Procédés multifonctionnels*

Il apparaît la présence de coproduits dans les travaux réalisés pour la conception du procédé de production du DMC. Sont considérés comme coproduits, les produits présentant une pureté suffisante pour être commercialisés. D'un point de vue méthodologique, il existe trois méthodes pour gérer la multifonctionnalité comme cela a été présenté dans le chapitre 1.

La solution de division des procédés n'est pas adaptée dans ces travaux du fait que l'ensemble des coproduits issus de la production du produit principal. Les solutions possibles pour la prise en compte des coproduits sont l'extension du système et les différentes allocations (massique et économique). Comme la norme ISO 14044 préconise d'éviter l'utilisation de l'allocation, la solution utilisée pour l'ensemble des études sera l'extension des limites du système.

6. *Réalisation de l'inventaire du cycle de vie : données de premier plan*

L'inventaire du cycle de vie consiste à récolter les données d'intrant et de sortant du périmètre de l'étude. L'approche processus sera celle utilisée dans cette thèse. Cette approche est celle qui est majoritairement utilisée.

Ainsi, il est proposé d'utiliser les bilans matière et énergie générés par la simulation de procédés pour compléter les inventaires du cycle de vie des procédés étudiés. Puis, l'ensemble des flux collectés lors de la phase d'inventaire sont rapportés à l'unité fonctionnelle utilisée pour chacun des scénarios d'étude.

7. *Bases de données pour l'inventaire du cycle de vie : données d'arrière-plan*

Des bases de données existent pour rassembler les données d'arrière-plan disponibles. Dans l'industrie chimique il est préconisé d'utiliser la base de donnée ecoinvent v3.7 qui est celle présentant le plus grand nombre de processus.

La base de donnée ecoinvent v3.7 est utilisée dans l'ensemble de ces travaux. Le système de données utilisés est Cut-off. Les processus sont choisis pour correspondre à des données françaises (FR) lorsqu'elles sont disponibles, européennes sinon (RER) et dans un dernier recours mondiales (GLO).

8. *Evaluation des impacts du cycle de vie*

Le Tableau 2.8. présente les principales méthodes disponibles dans le logiciel Simapro developer v9.1.1.1. La méthode « *Environmental Footprint v3.0* » (ou EF 3.0) est celle qui a été utilisée au cours de ces travaux de thèse. C'est la méthode qui considère le plus de substances et qui est recommandée par l'Union Européenne. En revanche, la méthode ne présente pas de catégories de dommages. La méthode ReCiPe 2016, recommandée par la SETAC, sera utilisée pour vérifier la sensibilité des résultats

à la méthode d'évaluation. Il apparaît que les méthodes utilisés pour les calculs d'indicateurs sont équivalentes entre les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016 pour les trois méthodes de grande robustesse et la catégorie **rayonnements ionisants**.

Tableau 2.8. Comparaison des principales méthodes d'évaluation disponibles dans Simapro

Méthode	Indicateurs de Problèmes	Indicateurs de Dommages	Substances	Etapes supplémentaires
ReCiPe 2016 (v1.04)	18	3	50 007	Normalisation
Environmental Footprint (v3.0)	16	X	61 730	Normalisation et Pondération
CML IA (v3.06)	11	X	3 944	Normalisation
IMPACT 2002+ (v2.15)	15	4	11 752	Normalisation et Pondération
ILCD 2011 (v1.11)	16	X	26 350	Normalisation et Pondération
TRACI 2.1 (v1.05)	10	X	33 714	Normalisation
USETox 2 (v1)	3	X	22 410	
IPCC 2013 (v1.03)	1	X	212	
AWARE (v1.03)	1	X	1 851	

Au sein de la méthode EF 3.0, différents niveaux de robustesse des catégories sont identifiés ("PEFCR Guidance v6.3," 2017) :

- Niveau I : recommandé et satisfaisant
- Niveau II : recommandé mais nécessitant des améliorations
- Niveau III : recommandé mais à appliquer avec prudence

Le Tableau 2.9. présente la méthode EF 3.0 avec la liste des catégories *mid-point*, les modèles multimédia/doses-réponses derrière et le niveau de robustesse.

Tableau 2.9. Liste des recommandation EF 3.0 pour les catégories midpoint ("PEFCR Guidance v6.3," 2017)

Catégorie d'impact	Indicateur	Unité	Recommandations	Robustesse
Changement climatique	Radiation forcing en tant que potentiel de réchauffement climatique (GWP100)	kg CO ₂ eq	Modèle de référence du GIEC	I
Appauvrissement de la couche d'ozone	Potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (ODP)	kg CFC-11 eq	Etat d'équilibre ODPs comme dans (WMO, 1999)	I
Toxicité humaine – cancer	Unité de toxicité comparée pour l'homme	Ctuh	Modèle USEtox (Rosenbaum et al., 2008)	III
Toxicité humaine – Autre que cancer	Unité de toxicité comparée pour l'homme	Ctuh	Modèle USEtox (Rosenbaum et al., 2008)	III
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	Impact sur la santé humaine	Disease incidence	PM method recommandée par (United Nations Environment Programme, 2016)	I
Rayonnements ionisants	Efficacité de l'exposition humaine par rapport à l'U ²³⁵	kBq ²³⁵ eq	Modèle de santé humaine tel que développé par Dreicer et al. 1995 (Frischknecht et al., 2000)	II
Formation photochimique d'ozone	Augmentation de la concentration troposphérique de l'ozone	kg NMVOC eq	Modèle LOTOS-EUROS (van Zelm et al., 2008)	II
Acidification	Dépassement accumulé	mol H ⁺ eq	Dépassement accumulé (Posch et al., 2008; Seppälä et al., 2006)	II
Eutrophisation terrestre	Dépassement accumulé	mol N eq	Dépassement accumulé (Posch et al., 2008; Seppälä et al., 2006)	II
Eutrophisation, eau douce	Fraction des nutriments atteignant le compartiment final d'eau douce	kg P eq	Modèle EUTREND (Goedkoop et al., 2009)	II
Eutrophisation, eau de mer	Fraction des nutriments atteignant le compartiment final d'eau de mer	kg N eq	Modèle EUTREND (Goedkoop et al., 2009)	II
Ecotoxicité, eau douce	Unité de toxicité comparée pour les écosystèmes	CTUe	Modèle USEtox (Rosenbaum et al., 2008)	III
Land use	Indice de qualité des sols	Pt	Indice de qualité des sols basé sur LANCA (Beck, 2010; Bos et al., 2016)	III
Utilisation de l'eau	Potentiel de privation en eau de l'utilisateur	m ³	Eau disponible restante (AWARE) recommandée par (United Nations Environment Programme, 2016)	III
Utilisation des ressources, minéraux et métaux	Epuisement des ressources abiotiques	kg Sb eq	CML 2002 (Guinée and Lindeijer, 2002)	III
Utilisation des ressources, fossiles	Epuisement des ressources abiotiques - combustible fossile	MJ	CML 2002 (Guinée and Lindeijer, 2002)	III

9. Résultats de l'analyse de cycle de vie

Ensuite, il est nécessaire d'interpréter les résultats de l'évaluation des impacts. Pour cela, trois types de résultats sont utilisés dans cette thèse : les résultats « bruts », l'identification de « points chauds », et les comparaisons.

- Les résultats bruts correspondent aux valeurs obtenues par la méthode d'évaluation d'impacts, ces valeurs peuvent ainsi être comparées avec des données de la littérature par exemple.
- L'identification des points chauds permet d'identifier les étapes d'un cycle de vie ou d'un procédé qui sont particulièrement impliquées dans l'impact global. Ces résultats sont présentés en contribution relative à l'impact du procédé, de manière à ce que la somme du pourcentage relatif de chaque étape soit égale à 100%.
- Les comparaisons de différents scénarios sont les derniers résultats obtenus dans cette thèse. Les résultats sont rapportés en pourcentage relatif du scénario le plus impactant.

L'intérêt de travailler en contribution relative (en pourcentage) est que l'ensemble des catégories peuvent être présentées sur une même figure.

10. Analyse d'incertitude

Il est essentiel de réaliser des analyses d'incertitude et de sensibilité afin de conserver une robustesse maximale des résultats. La méthode préconisée pour l'analyse d'incertitude en ACV est l'analyse de Monte Carlo (Olivier Jolliet et al., 2017). Cette méthode permet de déterminer l'importance de la différence entre deux scénarios.

Pour réaliser l'analyse de Monte Carlo, il faut identifier le type de distribution de probabilité ainsi que des indicateurs de qualités de données. Le résultat de l'analyse de Monte Carlo est calculé en sélectionnant une valeur pour chaque paramètre d'entrée tirée au sort dans la distribution. Pour le cas spécifique de l'ACV, la distribution lognormale est appliquée par défaut. Cette distribution présente l'avantage d'éliminer les scénarios impossibles tels que des valeurs négatives d'émissions ou de procédés (Olivier Jolliet et al., 2017). La matrice de pedigree présente des notes allant de 1 à 5 (Tableau 2.10.) et permet de qualifier la qualité de la donnée *via* un écart type.

Tableau 2.10. Matrice de pedigree utilisée pour évaluer la qualité des données de premier-plan et d'arrière-plan

Score Indicateur de qualité	1	2	3	4	5 (Par défaut)
Fiabilité	Données vérifiées basées sur des mesures	Données vérifiées partiellement basées sur des hypothèses ou données non vérifiées basées sur des mesures	Données non vérifiées partiellement basées sur des estimations certifiées	Estimations certifiées	Estimation non certifiées
Facteur d'incertitude	1	1,05	1,1	1,2	1,5
Exhaustivité	Données représentatives provenant de l'ensemble des sites pertinents sur le marché considéré sur une période adéquate pour compenser des variations normales	Données représentatives provenant de plus de 50% des sites pertinents sur le marché considéré sur une période adéquate pour compenser des variations normales	Données représentatives provenant de plus de certains sites seulement (<< 50%) pertinents pour le marché considéré ou >50% des sites mais depuis des périodes plus courtes	Données représentatives provenant d'un seul site pertinent pour le marché considéré ou de certains sites mais depuis des périodes plus courtes	Représentativité inconnue ou données provenant d'un faible nombre de sites et depuis des périodes plus courtes
Facteur d'incertitude	1	1,02	1,05	1,1	1,1
Corrélation temporelle	Moins de 3 années d'écart par rapport à notre année de référence	Moins de 6 années d'écart par rapport à notre année de référence	Moins de 10 années d'écart par rapport à notre année de référence	Moins de 15 années d'écart par rapport à notre année de référence	Age des données inconnu ou plus de 15 années d'écart par rapport à notre année de référence
Facteur d'incertitude	1	1,03	1,1	1,2	1,5
Corrélation géographique	Données issues de la zone étudiée	Données moyennes relatives à une zone plus étendue dans laquelle se trouve la zone étudiée	Données issues d'une zone avec des conditions de production similaires	Données issues d'une zone avec des conditions de production légèrement similaires	Données issues d'une zone inconnue ou radicalement différente
Facteur d'incertitude	1	1,01	1,02	-	1,1
Corrélation technologique	Données issues d'entreprises, de processus et de matériaux à l'étude	Données issues de processus et matériaux à l'étude mais provenant de différentes entreprises	Données issues de processus et de matériaux à l'étude mais de technologie différentes	Données portant sur des processus ou matériaux apparentés	Données portant sur des processus apparentés à l'échelle expérimentale ou de technologie différente
Facteur d'incertitude	1	-	1,2	1,5	2

L'analyse de Monte-Carlo utilise une méthode à forte intensité de données pour estimer l'incertitude sur les résultats finaux en passant par des milliers de simulations basées sur les valeurs possibles des paramètres d'entrée (O. Jolliet et al., 2017) (Rosenbaum et al., 2008).

Finalement, l'incertitude finale est calculée à l'aide de l'Équation 42. (O. Jolliet et al., 2017; Citroth et al., 2016; Frischknecht et al., 2007) :

$$\text{Equation 42. } GSD^2 = \exp \sqrt{\ln(U_R)^2 + \ln(U_C)^2 + \ln(U_G)^2 + \ln(U_T)^2 + \ln(U_L)^2 + \ln(U_B)^2}$$

Où U indique les facteurs d'incertitude basés sur :

- U_R la fiabilité,
- U_C l'exhaustivité
- U_G la corrélation géographique
- U_T la corrélation temporelle
- U_L la corrélation technologique
- U_B l'incertitude de base (UB).

De manière concrète, au sein du logiciel Simapro®, il est nécessaire d'entrer une matrice de pedigree pour l'ensemble des processus utilisés. Il est important de noter que la matrice n'est pas disponible pour les processus avec lien externe vers Excel. Il faut donc transformer les processus en supprimant les liens avant de leur ajouter une matrice de pedigree. Ensuite, il est possible de réaliser l'analyse d'incertitude qui donne comme résultat le pourcentage d'occurrence pour lequel un scénario A est supérieur ou inférieur à un scénario B (Figure 2.14.).

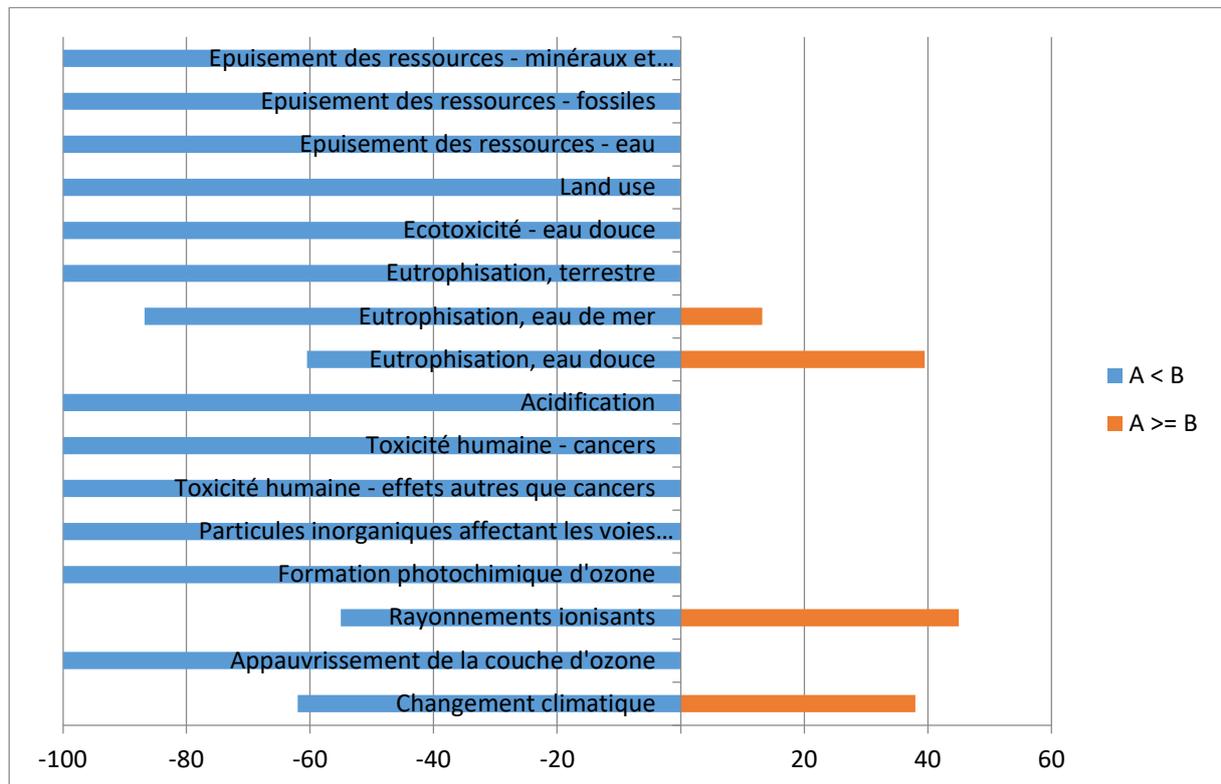


Figure 2.14. Exemple de résultat obtenu par analyse Monte Carlo pour la comparaison de scénarios A et B avec la méthode EF 3.0

La première solution proposée pour l'évaluation environnementale est l'utilisation de la chimie verte, avec en particulier les principes de la chimie verte. Un système de note a été développé pour permettre de comparer différentes solutions de manière quantitative.

Ensuite les paramètres permettant la réalisation de l'ACV sont présentés. Le logiciel d'ACV utilisé ici est Simapro® developper v9.1. Une approche du berceau à la porte sera utilisée comme frontières du système. L'unité fonctionnelle sera définie avec une quantité, une pureté et une localisation. Pour la prise en compte de la multifonctionnalité des procédés, l'extension du système sera utilisée comme préconisé par la norme. L'approche processus est utilisée et les bilans matière et énergie sont fournis par la simulation des procédés. La base de données d'arrière-plan utilisée est ecoinvent v3.7. Deux méthodes d'évaluation des impacts sont utilisées, EF 3.0 pour la majorité des résultats et ReCiPe 2016 pour l'analyse de sensibilité. Enfin l'analyse d'incertitude est effectuée à l'aide de la méthode de Monte Carlo.

III. Couplage analyse de cycle de vie – simulation des procédés

1. Difficultés pour le couplage

L'utilisation d'un logiciel de simulation des procédés permet d'assister l'ACV, en facilitant la réalisation de l'inventaire du cycle de vie.

Il est nécessaire d'identifier les données qui seront obtenues grâce à la simulation et les autres données qui peuvent être obtenues à partir de recherche bibliographique, de recommandations liés à l'ACV. Par exemple dans ce manuscrit, les données d'infrastructure sont fournies par les recommandations de la base de donnée ecoinvent et les données relatives au catalyseur directement par la littérature.

Il faut ensuite définir la correspondance entre les processus ecoinvent disponibles et les données issues de la simulation. Les données disponibles dans les processus ecoinvent n'étant pas variable, il est possible d'utiliser l'outil de simulation pour faire varier les données des bilans matière et énergie pour correspondre au mieux aux données utilisées pour l'ACV. Par exemple une sortie de matière première possédant une pression et une température donnée dans le processus ecoinvent peut être modifiée dans la simulation pour atteindre les valeurs souhaitées.

2. Outils de couplage

Le développement de cette méthode de couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés se base sur trois logiciels : ProSimPlus® pour la simulation des procédés, Simapro® pour l'analyse de cycle de vie et Excel® pour lier les deux premiers outils (Figure 2.15.).



Figure 2.15. Configuration classique du couplage

Le développement de l'application de la méthode est donc basé sur deux logiciels essentiellement : un logiciel de simulation de procédés industriels, ProSimPlus®, et un logiciel d'Analyse de Cycle de Vie, Simapro®, couplés *via* Excel®, utilisé comme intermédiaire.

Le schéma fonctionnel présenté sur la Figure 2.15. décrit le principe de fonctionnement du couplage logiciel. La première étape consiste à créer le procédé sur le logiciel de simulation ProSimPlus®. Lors de cette étape, les opérations unitaires constitutives du procédé sont donc modélisées. Une feuille de calcul Excel® est également générée par un script Visual Basic codé au sein du procédé simulé sur ProSimPlus®. L'ensemble des flux entrants et sortants, intermédiaires et finaux, matière et énergie apparaissant au cours de la simulation sont donc générés automatiquement à la fin de la simulation sur l'interface Excel®, dans des cellules spécifiques (étape 2).

Les feuilles Excel® sont mises en forme. Une feuille correspond aux données extraites directement de ProSimPlus®, une feuille correspond aux données rapportées à l'unité fonctionnelle et une dernière feuille correspond aux données telles qu'utilisées dans Simapro®.

Ensuite, les valeurs d'inventaire sont récupérées dans Simapro® depuis la feuille de calcul Excel®. Il s'agit de l'étape 4. L'impact du cycle de vie est évalué à l'aide de Simapro®

Enfin les données sont renvoyées vers Excel pour y être traitées *via* le complément Report maker de Simapro®. Ainsi, il est possible de réaliser cette opération de manière itérative de façon à améliorer les performances du procédé étudié.

Le couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés ne peut pas être effectué par un lien direct entre les outils ProsimPlus® et Simapro®. C'est une interface Excel® qui permet de réaliser ce lien.

Références bibliographiques

- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 21, 116–128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
- Beck, T. (Ed.), 2010. LANCA: Land use indicator value calculation in life cycle assessment. Fraunhofer-Verl, Stuttgart.
- Bos, U., Horn, R., Beck, T., Lindner, J.P., Fischer, M., 2016. LANCA - Characterization Factors for Life Cycle Impact Assessment: Version 2.0. Fraunhofer Verlag, Stuttgart.
- Broeren, M.L.M., Zijp, M.C., Waaijers-van der Loop, S.L., Heugens, E.H.W., Posthuma, L., Worrell, E., Shen, L., 2017. Environmental assessment of bio-based chemicals in early-stage development: a review of methods and indicators. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 11, 701–718. <https://doi.org/10.1002/bbb.1772>
- Brown, O.L.I., 1951. The Clausius-Clapeyron equation. *J. Chem. Educ.* 28, 428. <https://doi.org/10.1021/ed028p428>
- Chauvel, A., Institut français du pétrole (Eds.), 2001. Manuel d'évaluation économique des procédés, Nouv. éd. rev. et augm. ed, Publications de l'Institut français du pétrole. Technip, Paris.
- Ciroth, A., Muller, S., Weidema, B., Lesage, P., 2016. Empirically based uncertainty factors for the pedigree matrix in ecoinvent. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 21, 1338–1348. <https://doi.org/10.1007/s11367-013-0670-5>
- DIPPR | Design Institute for Physical Properties [WWW Document], 2019. URL <https://www.aiche.org/dippr> (accessed 8.30.21).
- Flory, P.J., 1942. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics* 10, 51–61. <https://doi.org/10.1063/1.1723621>
- Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., 1975. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.* 21, 1086–1099. <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>
- Friedler, F., 2010. Process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction. *Applied Thermal Engineering* 30, 2270–2280.
- Frischknecht, R., Braunschweig, A., Hofstetter, P., Suter, P., 2000. Human health damages due to ionising radiation in life cycle impact assessment. *Environmental Impact Assessment Review* 20, 159–189. [https://doi.org/10.1016/S0195-9255\(99\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0195-9255(99)00042-6)
- Frischknecht, R., Jungbluth, N., Althaus, H.-J., Doka, G., Heck, T., Hellweg, S., Hischer, R., Nemecek, T., Rebitzer, G., Spielmann, M., Wernet, G., 2007. Overview and methodology Data v20 (2007) Ecoinvent report No 1. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf.
- Gmehling, J., Li, J., Schiller, M., 1993. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 178–193. <https://doi.org/10.1021/ie00013a024>
- Goedkoop, M., Heijungs, R., Huijbregts, M., Schryver, A., Struijs, J., Zelm, R., 2009. Recipe 2008. A life.
- Guinée, J.B., Lindeijer, E. (Eds.), 2002. Handbook on life cycle assessment: operational guide to the ISO standards, Eco-efficiency in industry and science. Kluwer, Dordrecht.
- Huggins, M.L., 1942. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF LONG-CHAIN COMPOUNDS. *Annals of the New York Academy of Sciences* 43, 1–32. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1942.tb47940.x>
- Hukkerikar, A.S., Sarup, B., Ten Kate, A., Abildskov, J., Sin, G., Gani, R., 2012. Group-contribution+ (GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. *Fluid Phase Equilibria* 321, 25–43. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.02.010>
- ISO, 2006a. ISO 14040: Environmental Management – Life Cycle Assessment –Principles and framework. International Organization for Standardization (ISO). Geneve, Switzerland.

- ISO, 2006b. ISO 14044: Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines. International Organization for Standardization (ISO). Geneva, Switzerland.
- Jiménez-González, C., Constable, D.J.C., Ponder, C.S., 2012. Evaluating the “Greenness” of chemical processes and products in the pharmaceutical industry—a green metrics primer. *Chem. Soc. Rev.* 41, 1485–1498. <https://doi.org/10.1039/C1CS15215G>
- Jolliet, Olivier, Saadé, M., Crettaz, P., 2017. Analyse du cycle de vie : Comprendre et réaliser un écobilan. PPUR Presses Polytechniques.
- Jolliet, O., Saadé-Sbeih, M., Crettaz, P., Jolliet-Gavin, N., Shaked, S., 2017. Analyse du Cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan (éd. 3), 3e édition. ed. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Julio, R., 2018. Développement d’une méthode d’évaluation multi-indicateurs des systèmes agro-industriels, basée sur la pensée cycle de vie, pour une éco-conception des procédés de production.
- Linnhoff, B., Hindmarsh, E., 1982. Pinch design method for heat exchanger networks, I. *Chem. Presented at the Engng Symp.*
- Marrero, J., Gani, R., 2001. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria* 183–184, 183–208. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00431-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00431-9)
- Mercer, S.M., Andraos, J., Jessop, P.G., 2012. Choosing the Greenest Synthesis: A Multivariate Metric Green Chemistry Exercise. *Journal of Chemical Education* 89, 215–220. <https://doi.org/10.1021/ed200249v>
- PEFCR Guidance v6.3, 2017.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O’Connell, J.P., 2001. The properties of gases and liquids, 5th ed. ed. McGraw-Hill, New York.
- Posch, M., Seppälä, J., Hettelingh, J.-P., Johansson, M., Margni, M., Jolliet, O., 2008. The role of atmospheric dispersion models and ecosystem sensitivity in the determination of characterisation factors for acidifying and eutrophying emissions in LCIA. *Int J Life Cycle Assess* 13, 477. <https://doi.org/10.1007/s11367-008-0025-9>
- Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14, 135–144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- Rosenbaum, R.K., Bachmann, T.M., Gold, L.S., Huijbregts, M.A.J., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., Hauschild, M.Z., 2008. USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int J Life Cycle Assess* 13, 532. <https://doi.org/10.1007/s11367-008-0038-4>
- Scott, R.L., 1956. Solutions of Nonelectrolytes. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 7, 43–66. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.07.100156.000355>
- Seppälä, J., Posch, M., Johansson, M., Hettelingh, J.-P., 2006. Country-dependent Characterisation Factors for Acidification and Terrestrial Eutrophication Based on Accumulated Exceedance as an Impact Category Indicator (14 pp). *Int J Life Cycle Assessment* 11, 403–416. <https://doi.org/10.1065/lca2005.06.215>
- Teh, Y.S., Rangaiah, G.P., 2002. A Study of Equation-Solving and Gibbs Free Energy Minimization Methods for Phase Equilibrium Calculations. *Chemical Engineering Research and Design* 80, 745–759. <https://doi.org/10.1205/026387602320776821>
- United Nations Environment Programme, 2016. UNEP frontiers 2016 report: Emerging issues of environment concern.
- van Zelm, R., Huijbregts, M.A.J., den Hollander, H.A., van Jaarsveld, H.A., Sauter, F.J., Struijs, J., van Wijnen, H.J., van de Meent, D., 2008. European characterization factors for human health damage of PM10 and ozone in life cycle impact assessment. *Atmospheric Environment* 42, 441–453. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.072>
- Wilson, G.M., Deal, C.H., 1962. Activity Coefficients and Molecular Structure. *Activity Coefficients in Changing Environments-Solutions of Groups.* *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1, 20–23. <https://doi.org/10.1021/i160001a003>

WMO (Ed.), 1999. Annual Report 1998.

Chapitre 3.

Modélisation et simulation d'une voie de synthèse alternative du DMC

Sommaire

I.	Inventaire des données nécessaires à la simulation	118
1.	Ensemble des molécules présentes	118
2.	Propriétés des corps purs	118
3.	Propriétés réactionnelles	119
4.	Propriétés des mélanges	123
5.	Description du procédé	124
6.	Conception du procédé	125
6.1.	Réaction 1	125
6.2.	Séparation 1	125
6.3.	Réaction 2	125
6.4.	Séparation 2	125
II.	Trois scénarios de modélisations des réactions	126
1.	Description des étapes du procédé pour les trois scénarios	127
1.1.	Réaction 1	127
1.2.	Séparation 1	129
1.3.	Réaction 2	130
1.4.	Séparation 2	133
1.5.	Réseau de chaleur	135
2.	Résultats des trois scénarios	135
2.1.	Résultats du scénario A « conversion »	136
2.2.	Résultats du scénario B « équilibre »	139
2.3.	Résultats du scénario C « cinétique »	141
3.	Comparaison des trois scénarios	143
III.	Optimisation du procédé d'obtention du DMC	145
1.	Présentation des conditions communes aux trois scénarios de séparation	145
1.1.	Réaction 1	146
1.2.	Séparation 1	146
1.3.	Réaction 2	146
1.4.	Réseau de chaleur	147
2.	Alternatives technologiques pour la séparation 2	147
2.1.	Simulation du scénario D « colonne seule à haute pression »	147
2.2.	Simulation du scénario E « changement de pression »	148
2.3.	Simulation du scénario F « distillation extractive »	150
2.4.	Résultats des simulations	152
3.	Intégration énergétique des différents scénarios	158
3.1.	Courbes composées	158
3.2.	Réseau d'échangeurs de chaleur avec RReflex	160
3.3.	Conception du réseau d'échangeurs avec ProsimPlus®	162
3.3.1.	Intégration énergétique du scénario D « colonne seule à haute pression »	162
3.3.2.	Intégration énergétique du scénario E « changement de pression »	165
3.3.3.	Intégration énergétique du scénario F « distillation extractive »	168
3.4.	Analyse des bénéfices économiques de l'intégration énergétique	170
3.4.1.	Bénéfices économiques de l'intégration du scénario D	170
3.4.2.	Bénéfices économiques de l'intégration du scénario E	170
3.4.3.	Bénéfices économiques de l'intégration du scénario F	171

4. Comparaison des trois scénarios de séparations.....	172
IV. Conclusions du chapitre 3	174
Références bibliographiques	176

I. Inventaire des données nécessaires à la simulation

L'objectif de ce chapitre est de décrire les modélisations/simulations réalisées au cours de ces travaux de thèse et qui serviront à alimenter les analyses environnementales développées au chapitre suivant. Un certain nombre de données sont nécessaires à rassembler avant de pouvoir réaliser la modélisation, elles sont présentées dans ce sous-chapitre I.

1. Ensemble des molécules présentes

Dans un premier temps, il faut regrouper l'ensemble des molécules qui vont intervenir dans le procédé et analyser si elles sont présentes ou non dans la base de données de ProsimPlus®. Les molécules suivantes sont présentes dans la base de données : Méthanol, Ammoniac, Carbonate de Diméthyle, Urée, Dioxyde de carbone, Eau et Ethylène Glycol. Les deux dernières molécules ne font pas partie du schéma réactionnel mais apparaissent pour les besoins des utilités froides et chaudes pour le réseau d'échangeur de chaleur.

2. Propriétés des corps purs

Pour l'ensemble des molécules présentes dans la base de données, aucune des valeurs n'est modifiée et l'ensemble des caractéristiques sont conservées telles que décrites dans la base de données.

Ensuite, il faut identifier les molécules absentes de la base de données. Les deux molécules absentes dans le cas de notre cas d'étude sont le Carbamate de méthyle (MC) et le N,N Carbamate de diméthyle (NMMC) qui sont des molécules peu décrites dans la littérature. Le Tableau A1. en annexe 1 rassemble les propriétés physico-chimiques nécessaires pour la simulation du schéma technologique pour produire du DMC *via* la méthanolyse de l'urée. Les propriétés ont été définies par les modèles sélectionnés et décrits dans le chapitre II. Par exemple, les propriétés physico-chimiques standard de composants purs tels que l'enthalpie de vaporisation et la température de bulle, l'enthalpie et la température de fusion, la masse volumique et la viscosité sont nécessaires pour le calcul de flux massique et d'énergie ainsi que pour le dimensionnement des équipements. Pour la réaction chimique, il est nécessaire de connaître l'enthalpie de formation standard ΔH_i^{0f} et l'entropie absolue standard S_i^{0f} pour calculer la constante d'équilibre d'une réaction. Nous aurons également besoin d'utiliser des modèles des propriétés en fonction de la température pour la pression saturante, les enthalpies de changement de phases et les chaleurs spécifiques dans différents états physiques nécessaires pour le design des colonnes de distillation.

Pour le MC, plusieurs données de propriétés physico-chimiques ont été repérées dans la littérature mais les propriétés thermo-chimiques ΔH^{0f} , ΔG^{0f} et S^{0f} manquent. Des valeurs de ΔH^{0f} et S^{0f} à l'état de gaz parfait à 298,15 K pour le MC ont été obtenus par la méthode de Benson basée sur la contribution de groupes chimiques (Zeng et al., 2010). Les valeurs à l'état standard solide à 298,15 K peuvent être ensuite calculées en utilisant l'enthalpie de sublimation. Ces paramètres thermodynamiques sont indispensables pour obtenir un modèle de la constante d'équilibre de la réaction R1 en fonction de la température (équations 11. à 16. du Chapitre II). Une erreur absolue de 0,34 kJ.mol⁻¹ a été obtenue entre la valeur prédite et la valeur expérimentale de la réaction à 433,15 K et 1,8 MPa (Zeng et al., 2010). Nous avons utilisé cette méthode pour estimer ΔH^{0f} , S^{0f} et ΔG^{0f} pour l'état « gaz parfait » et « standard solide » du NMMC à 298,15 K. Le NMMC étant une molécule peu

étudiée dans la littérature, un grand nombre de propriétés sont prédites par des méthodes de contribution de groupes. Nous avons utilisé le logiciel ProPred (www.pseforspeed.com/icas/propred/) conçu par le département *Computer-Aided Process Engineering Center* (CAPEC) de l'Université Technique de Danemark (Nielsen et al., 2001). La méthode de Marrero et Gani (MG) est la plus utilisée car les valeurs de la contribution de chaque groupe chimique (Equation. 2, Chapitre 2. Matériel et méthodes) ont été recalculées en 2012 par CAPEC avec une base de données expérimentale actualisée (Hukkerikar et al., 2012).

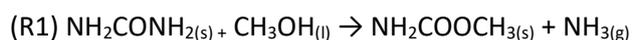
La molécule de NMMC est représentée par une liaison simple de deux groupes du premier ordre, CH₃O et CO(NH)CH₃ avec une occurrence égale à 1. Les valeurs de propriétés sont reportées dans le Tableau A1. de l'annexe 1. Le NMMC a une température de bulle inférieure au MC. Sa température de fusion est inférieure à 298,15 K, donc le NMMC est liquide à température ambiante comme décrit par différents fournisseurs dans le marché international (Aksci.com Methyl methylcarbamate). La méthode de MG permet également de déterminer la variation de la valeur d'une propriété avec la température. Des modèles ont été obtenus pour la pression de vapeur, la chaleur spécifique à l'état gaz et liquide (Tableau A2., annexe 1).

3. Propriétés réactionnelles

Une fois l'ensemble des données relatives aux corps pur rassemblées, nous avons analysé les données disponibles pour modéliser les différentes réactions chimiques. Ces travaux n'ont pas donné lieu à des essais au laboratoire, ainsi toutes les données sont issues de modèle ou de la littérature.

Il existe trois manières de modéliser une réaction chimique, le taux de conversion, le modèle cinétique et le modèle d'équilibre. Ces trois modèles sont étudiés ici pour chaque réaction chimique impliquée dans le procédé d'obtention du DMC.

- Pour la réaction de production du carbamate de méthyle :



Selon les données trouvées dans la littérature (Chapitre 1, section 2.1), c'est une réaction sans catalyseur et avec un taux de conversion de 100%. Le modèle d'équilibre proposé par Kongpanna et al., (2015), et ensuite utilisé par Vázquez et al., (2018), n'est pas adapté aux conditions réelles de la réaction car elle est considérée en phase vapeur. Donc, nous avons utilisé la méthode proposée par Zeng et al., (2010) pour déterminer la constante d'équilibre de la réaction à différentes valeurs de température en suivant le chemin thermodynamique (Figure 3.1.).

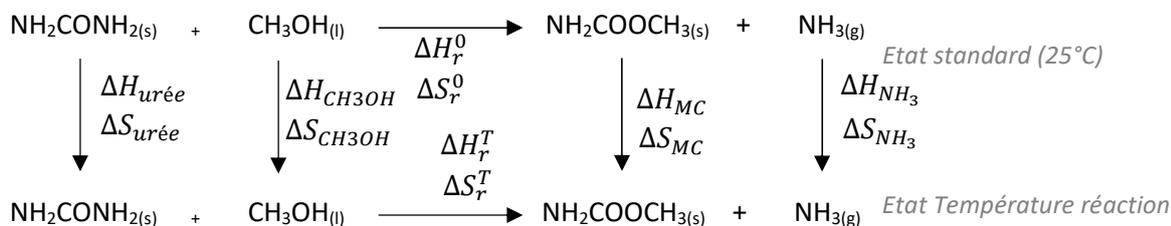


Figure 3.1. Chemin thermodynamique pour calculer l'enthalpie libre à la température de la réaction

Les enthalpies libres de la réaction ΔG_r^0 et ΔG_r^T sont calculées en utilisant l'équation 16 et 16.a du chapitre II. Les valeurs de ΔH et ΔS sont calculées par l'équation 16.b pour le méthanol, par l'équation 16.c pour l'urée et le MC et par l'équation 16.d pour l'ammoniac.

Nous avons utilisé le logiciel FactSage (Bale et al., 2016) pour déterminer le modèle de $K_{equilibre}$ en fonction de la température. L'intervalle de température (373 – 443 K) est suggéré par une étude de la réaction avec différents catalyseurs (Huang et al., 2015). La pression de travail du réacteur est fixée pour travailler à la température de bulle du méthanol (10 et 40 bar). La Figure 3.2. montre les résultats ainsi que le modèle polynomial de degré 2 (équation 1) que nous avons utilisés pour modéliser la réaction. Il faut signaler que la constante d'équilibre calculée à 160°C de 7,34 est très proche de la valeur déterminée expérimentalement par Zeng et al. (2010) de 7,23. Il faut noter que la constante d'équilibre augmente avec la température de la réaction.

Equation 43. $K_{equilibre}^{R1} = 36,74 - 0,1993 \times T + 0,0003 \times T^2$ avec T (K)

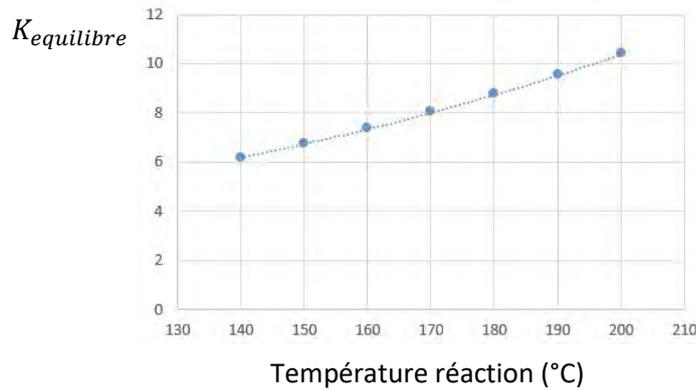


Figure 3.2. Modèle de $K_{equilibre}$ en fonction de la température pour la réaction (R1)

Sun et al., (2004) ont étudié la cinétique de la réaction (R1) sans catalyseur. Cependant, ce modèle n'a jamais été utilisé pour la simulation de la réaction. Ils ont proposé un réacteur semi-continu pour étudier la cinétique de (R1) avec une alimentation continue du méthanol afin de maintenir le ratio méthanol/urée constant dans le milieu réactionnel. Le mélange vapeur méthanol-ammoniac est alors extrait du réacteur en continu afin de pousser l'équilibre vers la formation des produits.

Les données expérimentales de la variation de la concentration de l'urée avec le temps de la réaction (Figure 3.3.) ont été utilisées pour calculer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation pour une réaction de premier ordre par rapport aux deux réactifs, donnant le modèle cinétique suivant :

Equation 44. $r_{urée} = - \left(k_0 \times e^{-\frac{EA}{RT}} \right) \times C_{CH3OH} \times C_{urée}$

Où : facteur pré-exponentiel $k_0 = 1,61449 \times 10^{11} \left(\frac{mol}{L \times s} \right)$

L'énergie d'activation $EA = 129,41 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$

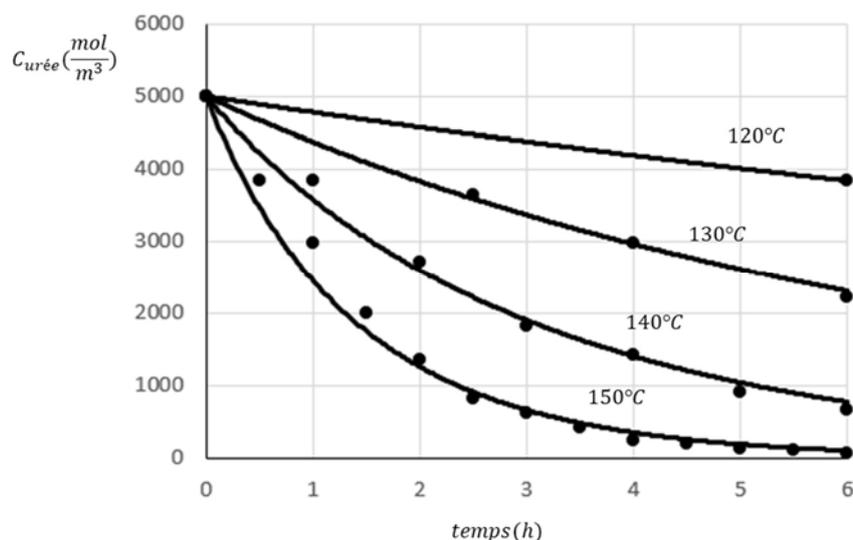
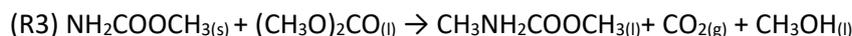


Figure 3.3 Données expérimentales de l'étude cinétique de la réaction (R1) (Sun et al., 2004)

La vitesse de disparition de l'urée augmente avec la température. Il faut noter que dans les études de simulation de cette réaction (chapitre 1, tableau 1.7), la réaction a lieu à une pression supérieure à 8 bar afin de maintenir le méthanol dans le milieu réactionnel liquide.

- Pour les réactions de production du carbonate de méthyle :



Une colonne de distillation réactive a été choisie pour effectuer la modélisation/simulation du système réactionnel (R2+R3). La réaction (R3) est la plus incertaine puisque la réaction est celle qui a donné lieu au plus faible nombre de publications. Dans un premier temps, nous avons utilisé le modèle du taux de conversion en fixant leurs valeurs à partir d'une analyse de la littérature (Chapitre 1. Tableaux 1.8. et 1.9.). Des taux de conversion respectivement égaux à 50% et 2% ont été fixés pour les réactions (R2) et (R3).

Ensuite, l'étude de modélisation/simulation de la colonne réactive a été menée en utilisant un modèle de la constante d'équilibre déterminé à partir du modèle expérimental proposé par Wang et al. (2007) (Chapitre 1, Tableau 1.9.). En considérant qu'à l'équilibre les constantes de vitesse de la réaction directe et inverse sont égales ; les valeurs de $K_{equilibre}$ à températures différentes peuvent être calculées pour obtenir ainsi un modèle pour $K_{equilibre}$ pour la réaction (R2) (Figure 3.4. et équation 3.).

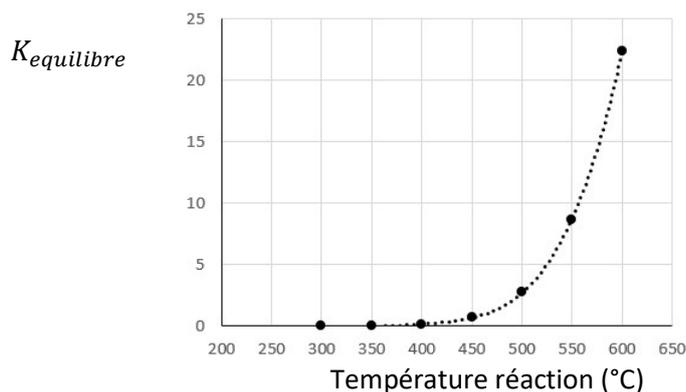


Figure 3.4. Variation de $K_{\text{équilibre}}$ calculée à partir du modèle cinétique proposé par Wang et al. (2007)

Equation 45. $K_{\text{équilibre}}^{R2} = 158,5 - 1,7027 \times T + 0,0068 \times T^2 + 10^{-5} \times T^3 + 8 \times 10^{-9} \times T^4$
avec T (K)

Les cinétiques des deux réactions (R2) et (R3) ont été obtenues dans un autoclave avec l'oxyde de zinc comme catalyseur et le méthanol en excès (Zhao et al., 2012). La variation de la concentration des molécules de MC, DMC et NMMC en fonction du temps pour quatre température a été obtenue (Figure 3.5.). Nous avons constaté que la vitesse de production du coproduit NMMC augmente avec la température. Il faut donc trouver la température optimale pour obtenir un rendement maximal du DMC par la réaction (R2).

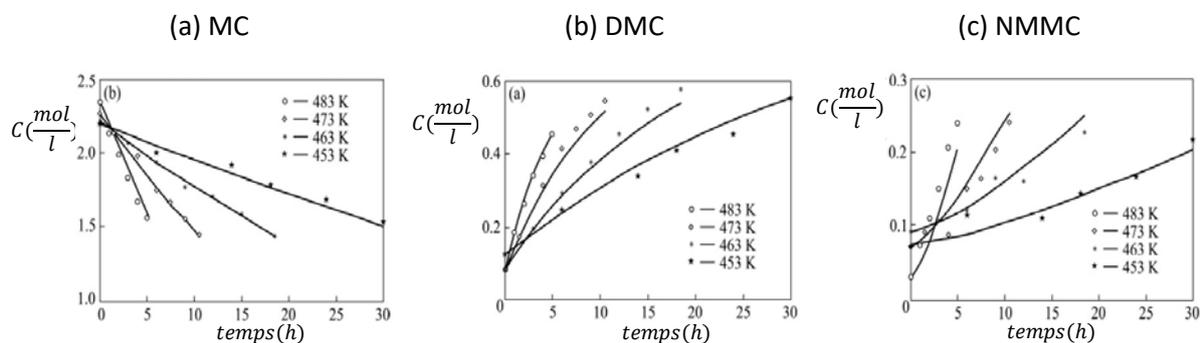


Figure 3.5. Etude expérimentale de la cinétique des réactions R2 et R3 publié par Zhao et al. (2012)

Le modèle cinétique de l'équation 46 a été proposé par Zhao et al., (2012) et les paramètres des modèles sont reportés dans le Tableau 3.1.

Equation 46.

$$r_{MC} = - \left(kO^{R2} \times e^{-\frac{EA^{R2}}{R \times T}} \right) \times C_{MC}^a - \left(kO^{R3} \times e^{-\frac{EA^{R3}}{R \times T}} \right) \times C_{MC}^b \times C_{DMC}^c$$

$$r_{DMC} = \left(kO^{R2} \times e^{-\frac{EA^{R2}}{R \times T}} \right) \times C_{MC}^a - \left(kO^{R3} \times e^{-\frac{EA^{R3}}{R \times T}} \right) \times C_{MC}^b \times C_{DMC}^c$$

$$r_{NMMC} = \left(kO^{R3} \times e^{-\frac{EA^{R3}}{R \times T}} \right) \times C_{MC}^b \times C_{DMC}^c$$

Tableau 3.1. Coefficients pré-exponentiels, énergies d'activation et ordre des réactions R2 et R3

k_0^{R2} (s ⁻¹)	E_A^{R2} (kJ.mol ⁻¹)	a	k_0^{R3} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E_A^{R3} (kJ.mol ⁻¹)	b	c
2,35 x 10 ⁶	104	1,09	6,17 x 10 ⁹	135	1,11	1,5

En conclusion, la simulation des réactions (R1), (R2) et (R3) a été réalisée avec le logiciel ProSimPlus® en considérant une colonne de distillation réactive pour (R2+R3) et trois modèles : taux de conversion pour les réactifs limitant ; $K_{equilibr}$ de la réaction en fonction de la température et un modèle cinétique (Tableau 3.2.)

Tableau 3.2. Ensemble des scénarios disponibles pour la modélisation des trois réactions

Scénario	Type de Modèle	(R1)	(R2)	(R3)
A	Taux de conversion (%)	τ (urée) = 100	τ (MC) = 50	τ (DMC) = 2
B	Equilibre	Equation 43	Equation 45	τ (DMC) = 2
C	Cinétique	Equation 44	Equation 46	

4. Propriétés des mélanges

L'autre problématique qui apparaît pour la modélisation d'un procédé est la séparation des différents réactifs/produits. Pour cela, il faut définir les équilibres liquides-vapeurs des mélanges binaires possibles parmi tous les constituants de mélange issus de la réaction. Nous avons choisi un modèle thermodynamique type dit "hétérogène" (équation 22 du Chapitre II) où le modèle de Wilson a été utilisé pour déterminer les coefficients d'activités de chaque molécule en fonction de la température et la composition dans la phase liquide. Les coefficients d'interaction binaire ont été publiés par Wang et al. (2007) (Tableau 3.3.).

Tableau 3.3. Valeurs des binaires tels qu'introduits dans ProsimPlus®, modèle de Wilson (Wang et al., 2011)

Constituant i	Constituant j	A_{ij0} (cal.mol ⁻¹)	A_{ji0} (cal.mol ⁻¹)
Carbamate de méthyle	Methanol	-337,42	442,38
Carbamate de méthyle	Ammoniac	5288,74	-1393,56
Carbamate de méthyle	Carbonate de diméthyle	63,03	-239,75
Méthanol	Ammoniac	-132,34	-446,62
Méthanol	Carbonate de diméthyle	188,75	800,24
Méthanol	NMMC	442,38	-337,42
Ammoniac	Carbonate de diméthyle	401,64	-930,91
Ammoniac	NMMC	-1393,56	5288,74
Carbonate de diméthyle	NMMC	-293,75	63,03

Le modèle de Wilson sert à concevoir les colonnes de distillation pour séparer les mélanges issus de la réaction (R1) (réacteur CSTR ou piston) et le produit distillat et résidu de la colonne de distillation réactive. L'étape de séparation finale du procédé concerne la purification du DMC de son mélange binaire avec le méthanol. Pour cette séparation, nous allons considérer que seulement le mélange méthanol - DMC a des coefficients d'interaction binaire différents de zéro. Donc la phase liquide de

toutes les autres mélanges binaires sont modélisés avec la loi de Raoult. Nous utilisons le modèle NRTL pour le calcul de l'équilibre liquide – vapeur du mélange méthanol – DMC. Les coefficients d'interaction binaires sont issus de publications récentes dédiées à la séparation de ce mélange en utilisant deux colonnes opérant à pression différentes ou par distillation extractive (chapitre 1, section 3).

En conclusion, deux modèles, NRTL et Wilson, ont été utilisés dans cette thèse pour le mélange Méthanol-DMC. Le modèle Wilson a été retenu pour la modélisation des équilibres liquide - vapeur des mélanges à pression de travail inférieure à 6 bar. Le modèle NRTL avec les coefficients binaires décrit par Matsuda et al. (2019) permet de mieux modéliser les mélanges à pression plus élevées (Tableau 3.4.). L'utilisation de ces deux modèles permet d'obtenir un bon accord entre les résultats du calcul et les valeurs expérimentales. Par exemple, le modèle Wilson conduit au calcul d'une composition azéotropique à 85% en méthanol à 1 bar. Ces valeurs sont en accord avec celles décrites dans la littérature. Par contre, ce même modèle ne permet d'obtenir, à 16 bar, qu'un azéotrope à 89% en méthanol alors que dans la littérature un azéotrope à 97% en méthanol est reporté à 15 bar (Wang et al., 2010). Le modèle NRTL permet d'atteindre des résultats plus cohérents à haute pression.

Tableau 3.4. Valeurs des binaires tels qu'introduites dans ProsimPlus®, modèle de NRTL (Matsuda et al., 2019)

Constituant i	Constituant j	C_{ij0} (J.mol ⁻¹)	C_{ji0} (J.mol ⁻¹)	A_{ij0} (cal.mol ⁻¹)
Méthanol	Carbonate de diméthyle	5851,36	-1594,8	0,3

5. Description du procédé

Il est donc nécessaire de réaliser une analyse des étapes nécessaires pour la conception du procédé de production du carbonate de diméthyle par méthanolyse de l'urée. La définition de chaque étape provient de l'analyse des procédés proposés dans la littérature (Chapitre 1, Tableau 1.9.). Plusieurs étapes peuvent être identifiées et sont liées au système réactionnel (R1) et (R2+R3). Le procédé résultant est décrit dans la Figure 3.6. Il est décomposé au cours de ces travaux en quatre étapes. La première étape, *réaction 1*, est la production de l'intermédiaire MC par réaction (R1) du méthanol avec l'urée. Ensuite, il est nécessaire d'éliminer l'ammoniac du mélange issu de cette réaction avec l'étape séparation 1. L'étape *réaction 2* correspond à l'étape de production du DMC dans une colonne de distillation réactive au cours de laquelle la réaction concurrente de production du NMMC a également lieu. Enfin, l'étape *séparation 2* correspond à la séparation de l'ensemble des produits issus de la colonne de distillation réactive. Le méthanol est recyclé dans le procédé, le DMC produit avec une pureté donnée et l'ammoniac est produit.

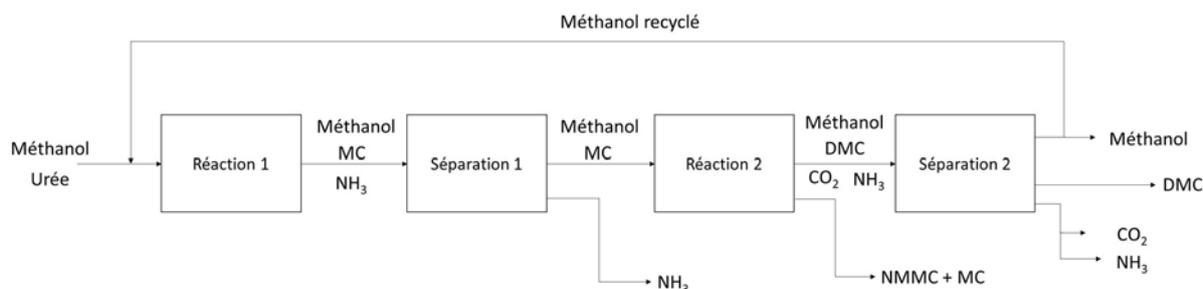


Figure 3.6. Description des flux de matières du procédé pour la conception des différentes étapes pour la production du DMC

6. Conception du procédé

Une fois l'ensemble des étapes défini, il est nécessaire de concevoir le procédé à l'aide des modules présents dans l'outil de modélisation, ProsimPlus®. Dans cette partie, seul le choix des modules sera présenté en forme de diagramme de boîtes noires en considérant les études de simulation publiées dans la littérature (Chapitre 1). Les choix de la technologie et de leurs paramètres d'opération seront présentés dans les sections suivantes.

6.1. Réaction 1

Pour réaliser l'étape *réaction 1*, au cours de laquelle la réaction (R1) se produit, il faut définir les équipements nécessaires pour alimenter les réactifs de la réaction (R1) dans les conditions de température et pression requises pour un rendement maximal de production de MC. Donc, à partir de la température et de la pression des alimentations de l'urée solide et méthanol, il faudra analyser l'inclusion de mélangeurs, des pompes et d'échangeurs de chaleur.

6.2. Séparation 1

La première séparation ne prend en compte qu'une extraction d'ammoniac du mélange en tant que produit distillat avec la pureté requise pour la réutilisation dans la production de l'urée. La littérature montre qu'une colonne de distillation avec un condenseur partiel est la meilleure alternative technologique afin d'atteindre une pureté et un taux de récupération élevés.

6.3. Réaction 2

Pour réaliser les réactions (R2) et (R3) du produit résidu provenant de la *séparation 1*, une colonne de distillation réactive avec un condenseur partiel permet d'obtenir un rendement maximal de production de DMC. En fonction du ratio de débit d'alimentation méthanol/MC les molécules légères (ammoniac, méthanol, DMC) vont être obtenues dans le distillat tandis que les produits lourds (MC et NMMC) vont sortir en pied de la colonne. Il faudra également ajouter les équipements nécessaires pour alimenter les réactifs de la réaction (R2) dans les conditions de température et pression requises pour un rendement maximal de production de DMC.

6.4. Séparation 2

Pour cette étape, plusieurs colonnes de distillation sont à prévoir. Tout d'abord, une colonne de distillation pour la purification des gaz (NH_3 et CO_2) depuis le mélange avec le méthanol et le DMC est nécessaire. Le produit résidu de cette colonne est principalement composé de méthanol – DMC. Il est nécessaire de séparer ces deux composés pour obtenir notre produit DMC et recycler le méthanol vers la colonne de distillation réactive. Trois alternatives technologiques seront étudiées dans le cadre de notre étude : une colonne de distillation à haute pression, deux colonnes de distillation connectées opérant à pressions différentes et la distillation extractive.

L'ensemble des données nécessaires à la modélisation ont été rassemblées. L'absence de données dans la base de données pour le MC et le NMMC a fait émerger une difficulté particulière. Aussi, des données cinétiques reportées dans la littérature ont été utilisées pour estimer les données manquantes et permettre de modéliser pour la première fois toutes les réactions et ainsi comparer leur rendement en utilisant trois types de modèles : le taux de conversion de réactif limitant, la constante d'équilibre et la cinétique.

Le procédé étudié est décrit par 4 étapes générales comprenant les réactions et les séparations de mélanges issus de la réaction. Deux modèles thermodynamiques d'équilibre liquide-vapeur, Wilson et NRTL, ont été choisis en fonction de leur performance pour estimer la composition de l'azéotrope méthanol – DMC à différentes pressions. Différentes alternatives technologiques pour la séparation de cet azéotrope en particulier ont été identifiées : la colonne seule haute pression, les deux colonnes opérant à différentes pressions et la distillation extractive.

II. Trois scénarios de modélisations des réactions

La première étude de ce manuscrit porte sur la comparaison des trois scénarios de modélisations de la réaction chimique. Nous allons tout d'abord présenter l'étude de chaque étape du procédé et ensuite le schéma du procédé de production de DMC résultant pour les trois modèles de réaction, conversion, équilibre et cinétique. Au sein de la thèse, trois premiers scénarios sont étudiés pour le système réactionnel. Leurs conditions varient selon les modèles thermodynamiques utilisés (Tableau 3.5.). Le scénario A « conversion » correspond au modèle le plus simple, le scénario B « équilibre » correspond à un modèle de connaissance intermédiaire et enfin le scénario C « cinétique » correspond au modèle le plus robuste nécessitant le plus de données. Les équations et les valeurs des paramètres pour les scénarios B et C sont reportées dans le Tableau 3.4 de la section précédente.

Tableau 3.5. Différents modèles des trois scénarios étudiés dans la thèse

Scénario/Réaction	A « Conversion »	B « Equilibre »	C « Cinétique »
Réaction (R1)	Conversion $\tau_{urée} = 100\%$	Equilibre $K = f(T)$	Cinétique $k(T) = k_0 \times e^{-EA/RT}$
Réaction (R2)	Conversion $\tau_{MC} = 50\%$	Equilibre $K = f(T)$	Cinétique $k(T) = k_0 \times e^{-EA/RT}$
Réaction (R3)	Conversion $\tau_{DMC} = 2\%$	Conversion $\tau_{DMC} = 2\%$	Cinétique $k(T) = k_0 \times e^{-EA/RT}$

Les flux de matière et d'énergie de chaque scénario vont permettre leur évaluation environnementale avec l'ACV. Une évaluation économique sera effectuée avec le module COST de ProSimPlus®.

Le procédé est décrit en quatre étapes. Pour chaque étape, il est précisé le scénario choisi pour effectuer les différentes études de modélisation et simulation du procédé d'obtention du DMC avec le logiciel ProSimPlus®. Nous avons considéré 100 kmol.h^{-1} d'alimentation d'urée en considérant les études de simulation analysées reportés dans la littérature (Chapitre 1, Tableau 1.7.).

1. Description des étapes du procédé pour les trois scénarios

1.1. Réaction 1

Cette étape correspond à la production du Methyl Carbamate (MC) au cours de la réaction (R1). Deux possibilités sont offertes par le logiciel ProsimPlus®, un réacteur PFR ou un réacteur CSTR. Les méthodes de calculs qui justifient le choix d'un PFR pour les scénarios B et C dans ces travaux de thèse sont décrits dans le chapitre 2 Matériel et méthodes. Il est apparu au cours de l'étude du procédé étudié dans la littérature, que la problématique du mélange de l'urée solide et du méthanol liquide en début de procédé n'était pas prise en compte. L'ajout d'un module cuve va permettre de prendre en compte les problématiques économiques associées. Ce module n'aura par ailleurs aucun impact sur les bilans matière et énergie du procédé. Selon les procédés étudiés dans la littérature (Chapitre 1, Tableau 1.7.), la réaction (R1) a lieu à haute pression (8 - 15 bar) et la température de la réaction est légèrement inférieure à la température de bulle du méthanol (140 - 200 °C). Une température optimale de la réaction doit être cherchée dans cet intervalle. Pourtant, la solution d'urée dans le méthanol sortant de la cuve agitée doit subir une augmentation de pression avec une pompe ainsi que de la température avec un échangeur de chaleur à l'aide d'utilité chaude (vapeur à haute pression).

La réaction (R1) est modélisée dans un réacteur simple pour le scénario A (Figure 3.7.) car le modèle taux de conversion n'a pas d'impact sur la taille du réacteur. Un réacteur tubulaire (PFR) est utilisé pour les scénarios B et C (Figure 3.8.).

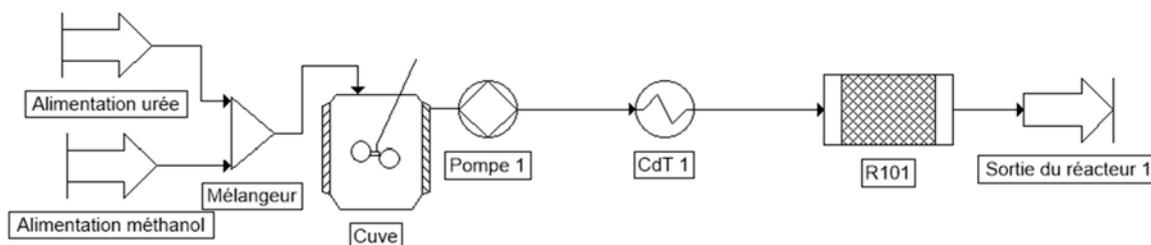


Figure 3.7. Schéma de l'étape réaction 1 modélisée avec un réacteur simple R101 *CdT = consigneur de température

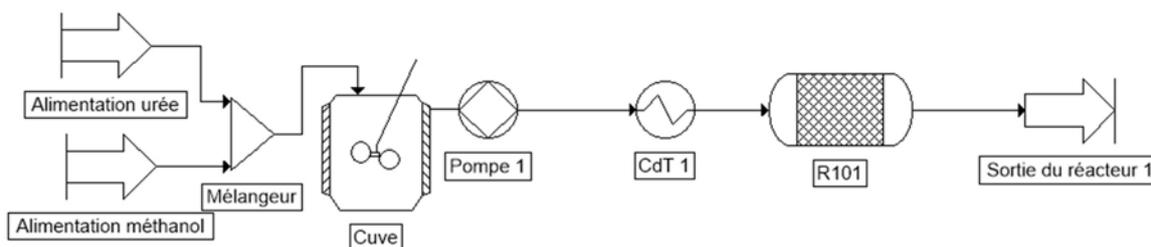


Figure 3.8. Schéma de l'étape réaction 1 modélisée avec un réacteur tubulaire R101 (PFR) *CdT = consigneur de température

Le rapport de débit d'alimentation méthanol/urée varie entre 1,7 et 4,3 selon études de la littérature (Chapitre 1, Tableau 1.7.). Dans notre étude, une valeur de 2 a été obtenue par analyse de sensibilité pour le scénario C pour une conversion d'urée supérieure à 95%. De la même manière, les conditions de pression et de température ont été établies en donnant des valeurs intermédiaires à celles trouvées dans la littérature. Les conditions pour la simulation de le scénario A et B sont identiques avec $T = 115^{\circ}\text{C}$

et $P = 10$ bar. Pour le scénario C, la température est fixée à 180°C afin de minimiser le volume nécessaire dans le réacteur piston. L'ensemble des conditions de cette étape du procédé sont décrites dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape réaction 1

Opération	Conditions	Scénario A « Conversion »	Scénario B « Equilibre »	Scénario C « Cinétique »
Alimentation méthanol	Débit (kmol.s^{-1})	200		
	Pression, température	1bar, 25°C		
Alimentation urée	Débit (kmol.s^{-1})	100		
	Pression, température	1bar, 25°C		
Cuve agitée	Pression, température	1bar, 25°C		
Pompe	Pression de sortie (bar)	10	10	10
Consignateur de Température	Température de sortie ($^{\circ}\text{C}$)	115	115	180
Réacteur	Type	Réacteur simple	PFR	
	Ratio débit molaire Méthanol/urée	1,3		2
	Température	Température constante		
	Longueur (m)	N/A		5
	Diamètre (m)	N/A		1
	Nombre de tubes	N/A		10

N/A = Non Applicable

Pour le scénario B, le réacteur piston (PFR) permet la réalisation de la réaction avec un modèle d'équilibre mais les dimensions du réacteur n'ont pas d'influence sur les résultats, la simulation avec un réacteur simple n'était pas possible. En effet, l'équilibre entraîne une réaction considérée comme instantanée et donc le temps de séjour n'a pas d'impact. Le volume du réacteur pour le scénario A et B sera déterminé par les autres phénomènes de transfert limitants. Il s'agit généralement du transfert de matière à l'aide d'un système d'agitation afin d'obtenir un mélange entièrement homogène au sein du réacteur. Un temps de séjour sera donc défini et ainsi le volume du réacteur. Il faut noter que le taux de conversion de l'urée avec le modèle cinétique dans le réacteur piston n'atteint pas 100% (99,85%) avec un volume total de 56 m^3 . La variation des fractions molaire dans le réacteur montre une superposition des valeurs pour l'ammoniac et le MC produit ainsi qu'une diminution proche de 0 de la fraction d'urée (Figure 3.9.).

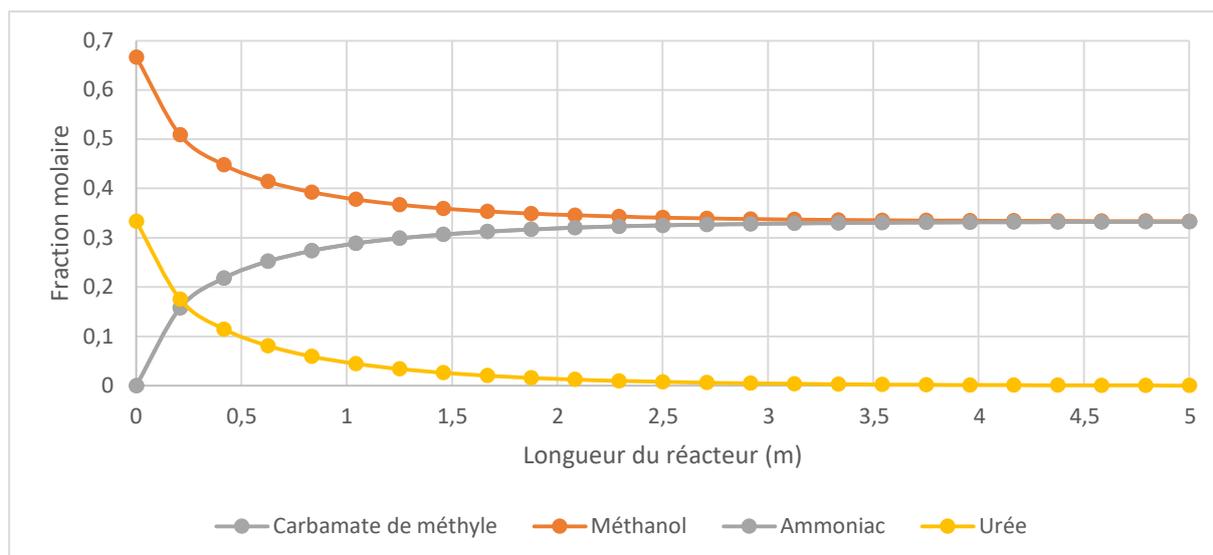


Figure 3.9. Variation des fractions molaires au sein de la longueur du réacteur 1 pour le scénario C

1.2. Séparation 1

Cette étape correspond à l'extraction de l'ammoniac produit par la première réaction en tant que produit distillat. Le produit résidu est composé essentiellement de méthanol et du MC, l'intermédiaire réactionnel pour la production de DMC. Une colonne de distillation à condenseur partiel est utilisée pour extraire l'ammoniac (Figure 3.10.).

La pression est fixée à la pression optimale de travail de la colonne de distillation réactive afin d'éviter l'ajout d'un compresseur ou d'une vanne de détente avant l'étape suivante. Le design de la colonne de distillation (nombre d'étages total d'équilibre, position de l'alimentation et taux de reflux) a été déterminé pour satisfaire une pureté de l'ammoniac dans le distillat de 99,9 %.

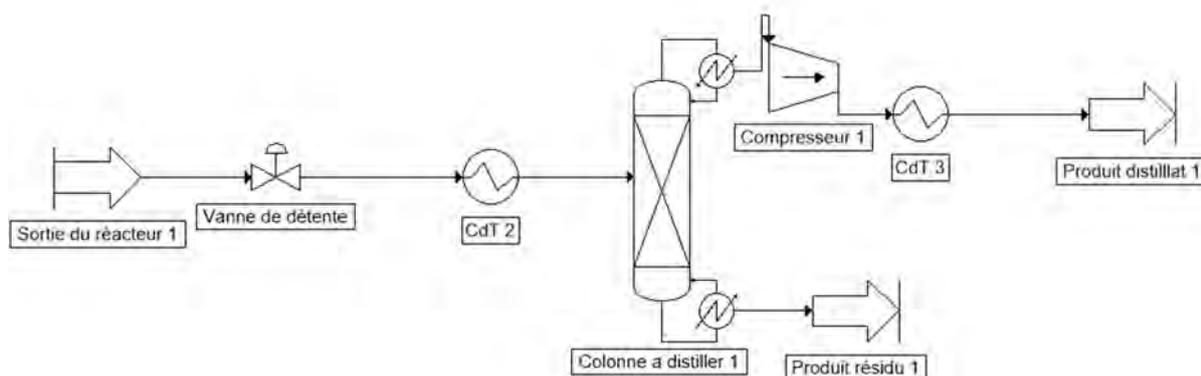


Figure 3.10. Schéma du scénario de séparation de l'ammoniac *CdT = Consignateur de Température

Le design préliminaire de la colonne de distillation a été réalisé à l'aide du module *shortcut* en fixant le taux de récupération de composant clé léger dans le distillat (ammoniac) et du composant lourd dans le résidu (méthanol). Même si la méthode *shortcut* considère la séparation d'un mélange idéal, elle permet la détermination des valeurs initiales des paramètres d'opération de la colonne de distillation : nombre total d'étages d'équilibre, position de l'alimentation, taux de reflux et chaleur à fournir dans le bouilleur. Ensuite, ces paramètres sont définis initialement dans le module colonne de

distillation avec un condenseur partiel. Le module de gestion des contraintes interne permet d'obtenir le taux de reflux pour satisfaire la contrainte de pureté d'ammoniac de 99,9% dans le produit distillat. Les conditions de fonctionnement sont décrites dans le tableau 3.7. Il faut préciser que la pression de travail a été fixée à 5 bar car c'est la pression de la colonne de distillation réactive. Les scénarios A et B sont très proches. Le scénario C nécessite un taux de reflux légèrement supérieur et donc une quantité de chaleur plus importante pour le bouilleur et le condenseur. Ces résultats s'expliquent par les différences de quantité de matière alimenté à la colonne, le ratio méthanol/urée étant supérieur dans le scénario C, la quantité de matière sera supérieure.

Un compresseur et un consigneur de température sont également conçus sur le courant de sortie d'ammoniac (Produit distillat 1) afin de stocker le produit dans des réservoirs à haute pression et à température ambiante, dont le contenu sera ensuite envoyé au procédé de production de l'urée. Ces éléments seront nécessaires pour l'analyse de cycle de vie du procédé complet.

Tableau 3.7. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 1

Opération	Conditions	Scénario A « Conversion »	Scénario B « Equilibre »	Scénario C « Cinétique »
Vanne de détente	Pression de sortie (bar)	5	5	5
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	Non utilisé 98 °C	89,51 °C	93,46 °C
Colonne de distillation	Nombre d'étage	16	16	15
	Etage d'alimentation	6	6	7
	Taux de reflux	1,5	1,5	2
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	1615,58	1815,06	2396,7
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	1034,55	1019,93	1666,71
Compresseur produit distillat	Pression de sortie (bar)	15,2	15,2	15,2
Consignateur de température Produit distillat	Température de sortie (°C)	25	25	25

1.3. Réaction 2

La modélisation des réactions (R2) et (R3) avec des taux de conversion permet de réaliser une modélisation la plus « simple » possible, cette idée n'est pas cohérente avec la modélisation d'une colonne de distillation réactive. La modélisation est donc effectuée avec l'enchaînement d'un réacteur simple pour les réactions et d'une colonne de distillation pour la séparation (Figure 3.11.).

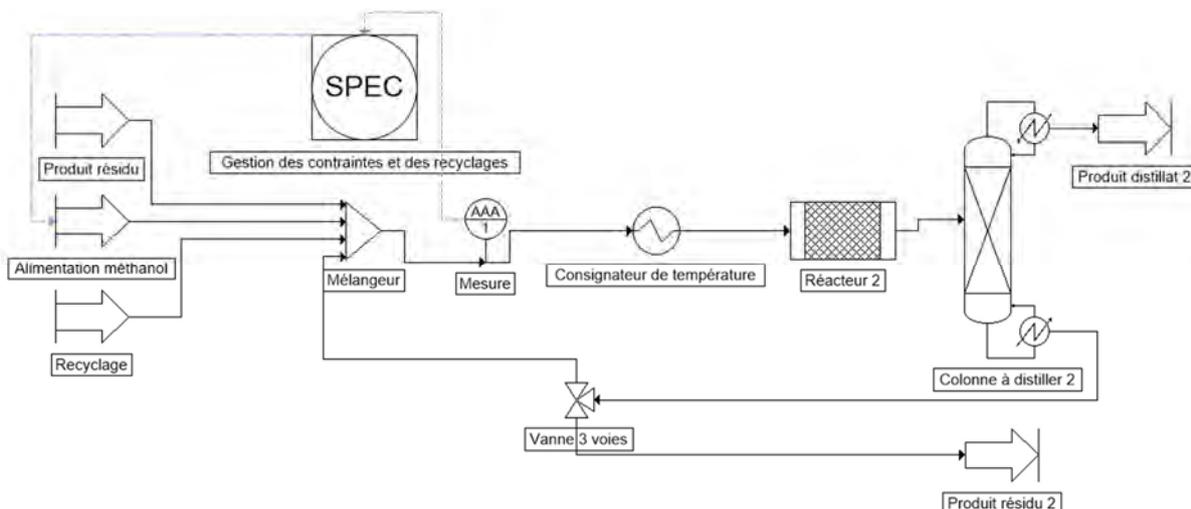


Figure 3.11. Schéma de modélisation de l'étape réaction 2 dans le scénario A « conversion »

En effet, il est difficile de concevoir une colonne de distillation réactive sans avoir un modèle d'équilibre ou cinétique. Celle-ci sera donc modélisée uniquement pour les scénarios B et C. Il faut signaler que pour la première fois, les deux réactions (R2) et (R3) sont considérées avec un modèle d'équilibre approprié pour (R2) (phase liquide où le MC est en solution) pour le scénario B et avec un modèle cinétique pour les deux réactions (R2) et (R3) (scénario C). Les conditions d'opérations de la colonne de distillation réactive avec condenseur partiel et deux alimentations à sa température de bulle sont déterminées *via* l'utilisation du module d'optimisation de l'algorithme génétique disponible sur ProSimPlus®. Les contraintes de cette étape sont les suivantes : fraction molaire de MC et de NMMC dans le produit distillat inférieur à 0,01%. Le schéma de modélisation de cette étape pour les scénarios B et C apparaît en Figure 3.12.

Le design de la colonne de distillation réactive pour les scénarios B et C a été effectué selon la méthodologie suivante :

- 1- Fixer le nombre total d'étages d'équilibre (valeur minimale = 30 étages selon l'étude de la littérature).
- 2- Fixer la position de l'alimentation du produit résidu méthanol/MC provenant de l'étape *séparation 1*.
- 3- Fixer la position de l'alimentation du méthanol pur en dessus de l'alimentation méthanol/MC. Laisser au moins 20 étages dans la section réactive placée entre les deux alimentations.
- 4- Etablir la valeur initiale de la rétention liquide dans chaque étage de la section réactive pour le scénario C.
- 5- Utiliser le module d'optimisation de l'algorithme génétique afin de maximiser le taux de conversion du MC. Les variables d'optimisation sont la pression de travail de la colonne (4-8 bar), le débit molaire de méthanol pur (100-300 kmol.h⁻¹), la chaleur à fournir dans le bouilleur (5000-30000 kW) et le taux de reflux (0,1-5). Les paramètres de l'algorithme génétique sont les suivants : méthode d'évolution : Roulette biaisée de Goldberg, nombre d'individus de la population = 200 ; taux de croisement deux points = 0,8 ; mutation sur deux locus = 0,2, critère d'arrêt à la génération 30. La simulation a été effectuée trois fois afin de vérifier la reproductibilité des paramètres d'opération donnant le meilleur taux de conversion du MC.

- 6- Etude de sensibilité du nombre d'étages et de la rétention liquide (scénario C) de la section réactive sur le débit partiel du DMC dans le produit distillat afin de trouver le meilleur compromis pour maximiser le taux de conversion de MC et la sélectivité de la réaction (R2).
- 7- Correction du nombre d'étages dans la section de rectification et la section d'épuisement à partir du profil de température dans chaque section.

Il faut signaler que les paramètres de design de la colonne réactive pour le scénario B ont été utilisés comme valeurs de références pour le scénario C.

Tableau 3.8. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape réaction 2

Opération	Conditions	Scénario A « conversion »	Scénario B « équilibre »	Scénario C « cinétique »
Ratio débit molaire méthanol/MC		5	3,6	3,8
Pompe	Pression de sortie (bar)	5	5	5
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	121 °C	109,07 °C	111,3 °C
Réacteur	Type	Réacteur simple	N/A	N/A
Colonne de distillation	Type	Conventionnelle	Réactive	
	Nombre total d'étages	25	23	35
	Etage d'alimentation 1	16*	10*	10*
	Etage d'alimentation 2	N/A	22*	26*
	Taux de reflux	0,2	0,18	3,69
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	1264	5648	22 181
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	1246	831	16 848
	Position Plateaux réactifs*	N/A	10 – 22	10 – 26
	Rétention liquide (m ³)	N/A	2,5	2,75

N/A = Non Applicable, * plateau 1 correspond au condenseur partiel

L'emploi de la colonne réactive a permis une diminution du ratio méthanol/MC. En comparant les deux colonnes de distillation réactives des scénarios B et C, on observe une grande différence de fonctionnement. Ces différences s'expliquent pas le fait que dans la scénario B, les réactions sont considérées comme instantané, le temps de séjour des molécules dans la section réactive n'a pas d'impact. Dans le scénario C, le temps de séjour dans la section réactive de la colonne permet l'occurrence de la réaction et la production du DMC. L'augmentation du reflux dans ce scénario permet d'augmenter la conversion mais entraine une plus grande consommation énergétique.

L'emploi du module de gestion des contraintes et des recyclages (SPEC) présenté dans le chapitre 2 (I.6. Stratégie d'optimisation) est nécessaire afin de respecter la contrainte du ratio de débit molaire du méthanol/MC d'alimentation au réacteur (scénario A) ou dans la colonne de distillation réactive (scénario B et C). Ce module permet de calculer automatiquement le débit d'alimentation externe de méthanol pur en fonction de son débit partiel dans les courants du recyclage provenant de colonnes de distillation en aval. Les contraintes introduites pour les scénarios A, B et C sont décrites dans le Tableau 3.8.

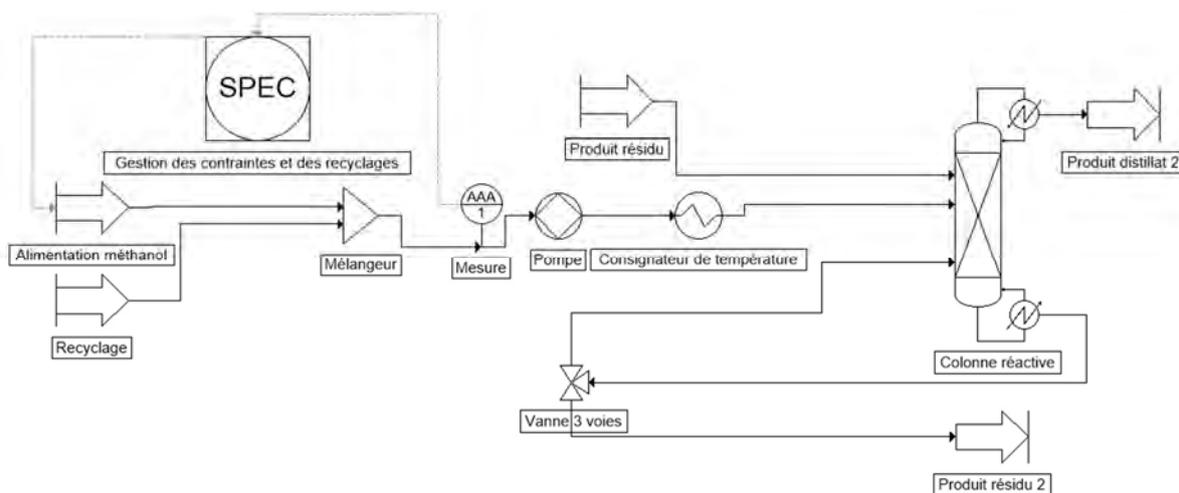


Figure 3.12. Schéma de la modélisation de la production du DMC avec le modèle d'équilibre (scénario B) et le modèle cinétique (scénario C)

1.4. Séparation 2

Cette partie est celle possédant le plus d'alternatives envisageables, de par le fait que cette étape correspond à la séparation de trois produits et que les alternatives de séparation sont nombreuses. Dans cette étape, l'objectif est l'extraction d'ammoniac du produit distillat 2 (Figure 3.11. et 3.12.) et ensuite la purification du DMC avec la récupération d'un maximum de méthanol pour recycler dans le procédé.

Les contraintes suivantes sont fixées pour les trois alternatives : Taux de récupération supérieur à 95%, pureté de l'ammoniac dans le distillat de la première colonne = 99,99 % et Pureté du DMC dans le produit résidu de la seconde colonne = 99,5%.

Une alternative proposée dans la littérature met en œuvre quatre colonnes de distillation : deux colonnes (8 bar) servant la purification respectivement de l'ammoniac et du carbamate de méthyle et deux autres colonnes (16 bar) servant à la séparation du DMC et du méthanol (Vázquez et al., 2018) (Figure 1.14. Chapitre 1). Dans le cas de (Monteiro et al., 2009), seules trois colonnes de distillation sont conçues (Figure 1.13. Chapitre 1) : une pour purifier l'ammoniac (15 bar) et deux colonnes pour purifier le DMC (15 bar). Pour la séparation du mélange azéotrope méthanol/DMC, différents scénarios sont proposés dans la littérature. Ils ont été présentés dans le chapitre 1, II. 3. Modèle d'équilibre liquide-vapeur.

Alternative 1 : Modélisation de deux colonnes de distillation connectées où toutes les alimentations sont à la température de bulle (Figure 3.13.) :

- Colonne 1 : Séparation du mélange gaz (NH_3 et CO_2) du produit distillat 2 provenant de la colonne de distillation conventionnelle (scénario A) ou réactive (scénario B et C).
- Colonne 2 : Purification de DMC à haute pression (16 bar) du produit résidu de la colonne 1.

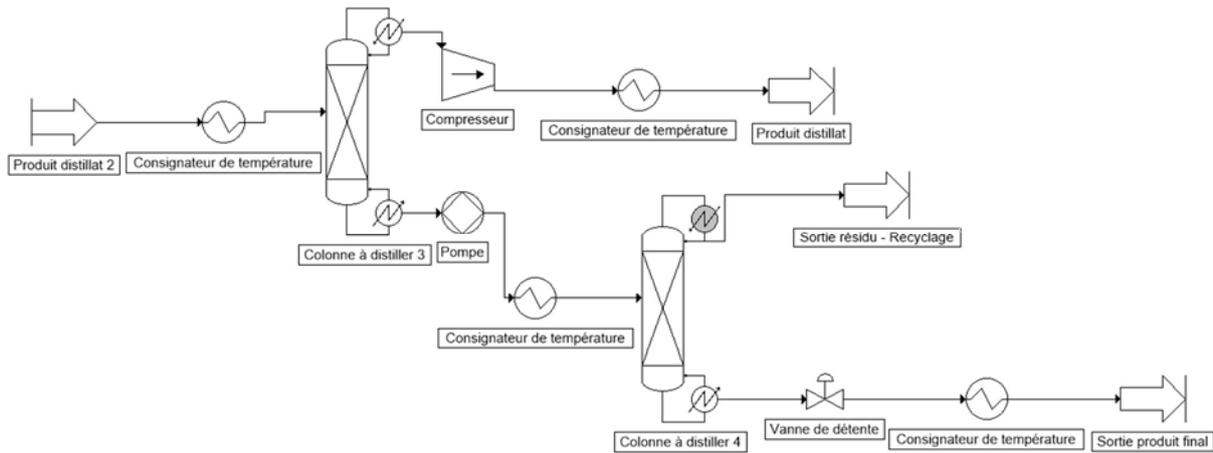


Figure 3.13. Schéma de la modélisation de la purification de l'ammoniac et du DMC avec une seule colonne de distillation à haute pression

Les conditions d'opération de cette alternative sont décrites dans le Tableau 3.9. Les conditions d'opération de la colonne à distiller 3 sont similaires pour les trois scénarios. Il apparaît une variation des conditions plus importante que sur les étapes précédentes. Cela est dû au fait que les résultats de la colonne de distillation réactive entraînent une grande variation de conditions. Il apparaît également un compresseur et un consignateur de température sur le courant de sortie d'ammoniac/dioxyde de carbone. Ils seront nécessaires pour l'analyse de cycle de vie des parties suivantes. Les autres alternatives envisagées pour cette séparation sont présentées dans la partie suivante.

Tableau 3.9. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 2

Opération	Conditions	Scénario A « Conversion »	Scénario B « Equilibre »	Scénario C « Cinétique »
Alimentation depuis l'étape réaction 2	Type de courant	Sortie du réacteur simple	Distillat colonne de distillation réactive	
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	88,45 °C	77,84 °C	71,4 °C
Colonne 3 de distillation avec condenseur partiel	Nombre d'étage	18	11	16
	Etage d'alimentation	8	7	4
	Taux de reflux	1,5	0,8	1
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	1875,87	1413,3	1708,87
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	1063,84	578,76	777,53
Pompe	Pression de sortie (bar)	16	16	16
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	N/A	N/A	157,14 °C
Colonne 4 avec condenseur total	Courant d'alimentation	Produit résidu de la colonne 3		
	Nombre d'étage	42	28	25
	Etage d'alimentation	25	22	20
	Taux de reflux	4	6	8
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	21 287	18 049	23 698
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	20 139	17 142	23 513
Compresseur	Pression de sortie (bar)	15,2	15,2	15,2
Consignateur de température	Température de sortie (°C)	25	25	25
Vanne de détente sortie DMC	Pression de sortie (bar)	1	1	1
Consignateur de température sortie DMC	Température de sortie (°C)	25	25	25

N/A = Non Applicable

1.5. Réseau de chaleur

Afin de prendre en compte les consommations énergétiques, nous avons ajouté un sous-flowsheet pour déterminer le débit de l'eau de refroidissement du procédé. La même procédure a été utilisée pour déterminer le débit de la vapeur d'eau à P = 60 bar et pour chauffer l'ensemble des opérations du procédé.

Le besoin de chaque type d'utilité total (à extraire ou à fournir) pour le procédé a été déterminé à l'aide du module Windows Script.

2. Résultats des trois scénarios

Dans cette partie, le schéma du procédé complet pour la production du DMC pour chaque scénario est présenté. L'objectif de l'utilisation de la modélisation des procédés est d'obtenir les flux de matière et

d'énergie afin de réaliser l'évaluation environnementale de chaque scénario par la méthode d'ACV. Dans cette partie, les schémas complets pour la production de DMC de chaque scénario, ainsi que les flux de matière et d'énergie, seront présentés.

2.1. Résultats du scénario A « conversion »

Le schéma du procédé de production de DMC avec le scénario A est présenté dans la Figure 3.14. Le procédé est constitué par l'assemblage des opérations unitaires *réaction 1* (Figure 3.7.), *séparation 1* (Figure 3.10.), *réaction 2* (Figure 3.11.) et *séparation 2* (Figures 3.13.).

L'ensemble des débits partiels des constituants ainsi que les pressions et températures des courants d'alimentations et de sorties des principaux modules sont référencés en annexe (Tableau A7.). Afin d'analyser les différents scénarios, il est nécessaire d'analyser le taux de conversion des différentes réactions. La réaction (R1) est la plus simple à analyser : le taux de conversion de l'urée est de 100%, le taux de récupération de l'ammoniac est de 99,98% avec une pureté de 99,99% dans la colonne de distillation.

Le taux de conversion du MC en DMC est de 50%, mais l'utilisation d'une grande quantité de recyclage permet d'atteindre des résultats plus intéressants du point de vue de la conversion de l'urée en DMC globale. Les séparations des produits des réactions (R2) et (R3) permettent une récupération de 95,4% de l'ammoniac produit avec une pureté de 99%. De plus, la conversion de la réaction atteint 50% à l'aide de l'équation 5, ce qui correspond à la valeur fixée dans le réacteur. La sélectivité de la réaction vaut 99,3% dans la colonne réactive (Equation 47.).

$$\text{Equation 47. } t = \frac{MC_{\text{alimenté colonne}} - MC_{\text{sortie pied colonne}}}{MC_{\text{alimenté colonne}}}$$

$$\text{Equation 48. } s = \frac{DMC_{\text{produit}}}{MC_{\text{alimenté}} - MC_{\text{résidu}}}$$

Les flux de matière et d'énergie à utiliser pour l'évaluation environnementale avec la méthode ACV sont compilés dans le Tableau 3.10. Il apparaît sur le procédé complet une conversion de l'urée en DMC de 94,3%, ce qui est dû au recyclage du MC au sein du procédé. Le produit DMC est obtenu avec une pureté de 99,5%.

Tableau 3.10. Bilan matière et énergie du procédé scénario A « conversion »

Bilan matière	Alimentation			Sortie				
	Méthanol 1	Urée	Méthanol 2	Ammoniac 1	Ammoniac 2	Déchet NMMC	Déchet MeOH	DMC
MC (kmol.h ⁻¹)	0	0	0	0	0	3,78	0	0
MeOH (kmol.h ⁻¹)	130	0	69,81	0,01	0,05	0	4,77	0,47
NH ₃ (kmol.h ⁻¹)	0	0	0	99,98	95,33	0	0,05	0
DMC (kmol.h ⁻¹)	0	0	0	0	0,001	0,15	0,05	94,3
Urée (kmol.h ⁻¹)	0	100	0	0	0	0	0	0
NMMC (kmol.h ⁻¹)	0	0	0	0	0	0,86	0	0
CO ₂ (kmol.h ⁻¹)	0	0	0	0	0,85	0	0	0
Bilan énergie	Utilité Chaud			Utilité Froide				
Energie (kW)	35 364			33 139				
débit d'eau (kg.h ⁻¹)	70 498 (vapeur à 60bar)			158 051 (eau à 15°C)				

Méthanol 1 correspond à la première alimentation en méthanol, Méthanol 2 à la seconde. Ammoniac 1 correspond à la sortie d'ammoniac de la colonne à distiller 1 et Ammoniac 2 à la sortie de la colonne à distiller 3

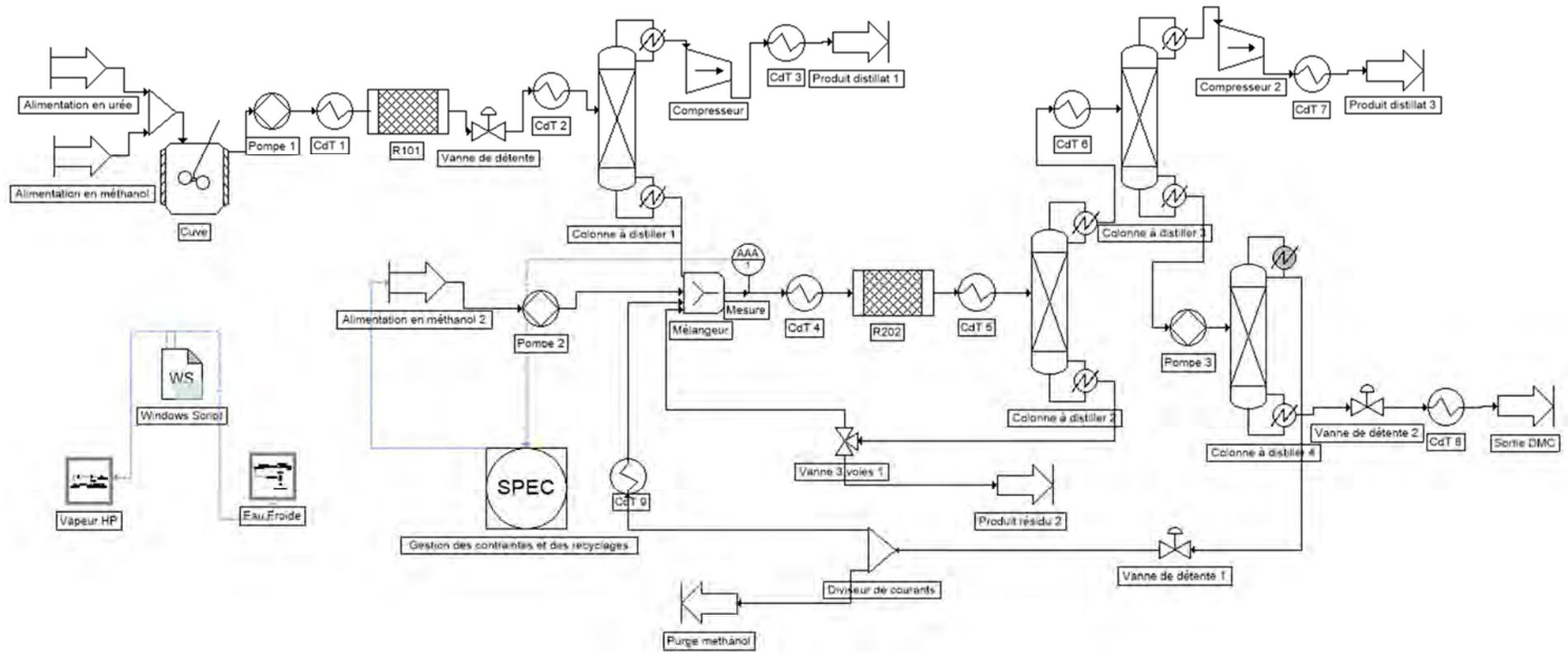


Figure 3.14. Schema du procédé pour le scénario A « conversion » *CdT = consigne de température

2.2. Résultats du scénario B « équilibre »

Le schéma du procédé de production de DMC avec le scénario B est présenté dans la Figure 3.15. Le procédé est constitué par l'assemblage des opérations unitaires *réaction 1* (Figure 3.8.), *séparation 1* (Figure 3.10.), *réaction 2* (Figure 3.12.) et *séparation 2* (Figures 3.13.). L'ensemble des débits partiels des constituants ainsi que les pressions et températures des courants d'alimentations et de sorties des principaux modules sont référencés en annexe (Tableau A8.).

La réaction (R1) est la plus simple à analyser, le taux de conversion de l'urée est de 98,58% dans le réacteur R101, le taux de récupération de l'ammoniac est de 99,99% avec une pureté de 99,99% dans la colonne à distiller 1.

Les séparations des réactions (R2) et (R3) permettent une récupération de 97,28% de l'ammoniac produit avec une pureté de 99,83%. De plus, la conversion de la réaction est calculée à l'aide de l'équation 5. On obtient pour le scénario B une conversion de 97%. La sélectivité dans la colonne réactive est de 98,5% pour ce scénario.

Le *flowsheet* peut ainsi être décrit en rassemblant les résultats de simulation obtenus dans les quatre étapes détaillées précédemment (Figure 3.15.). Ainsi, les résultats des bilans matière et énergie sont compilés dans le Tableau 3.11. Il apparaît sur le procédé complet une conversion de l'urée en DMC de 99,12%.

Tableau 3.11. Bilan matière et énergie du procédé scénario B

Bilan matière	Alimentation			Sortie				
	Méthanol 1	Urée	Méthanol 2	Ammoniac 1	Ammoniac 2	Déchet NMMC	Déchet MeOH	DMC
MC (kmol.h ⁻¹)						0,11		
MeOH (kmol.h ⁻¹)	130		70,5	0,01	0,03	0,34	2,84	0,47
NH ₃ (kmol.h ⁻¹)				98,57	98,2		0,14	
DMC (kmol.h ⁻¹)					0,001	0,05	0,03	98,12
Urée (kmol.h ⁻¹)		100				1,4		
NMMC (kmol.h ⁻¹)						0,13		
CO ₂ (kmol.h ⁻¹)					0,14			
Bilan énergie	Utilité Chaud			Utilité Froide				
Energie (kW)	27 767			27 058				
débit d'eau (kg.h ⁻¹)	55 353 (vapeur à 60bar)			129 048 (eau à 15°C)				

Méthanol 1 correspond à la première alimentation en méthanol, Méthanol 2 à la seconde. Ammoniac 1 correspond à la sortie d'ammoniac de la colonne à distiller 1 et Ammoniac 2 à la sortie de la colonne à distiller 3.

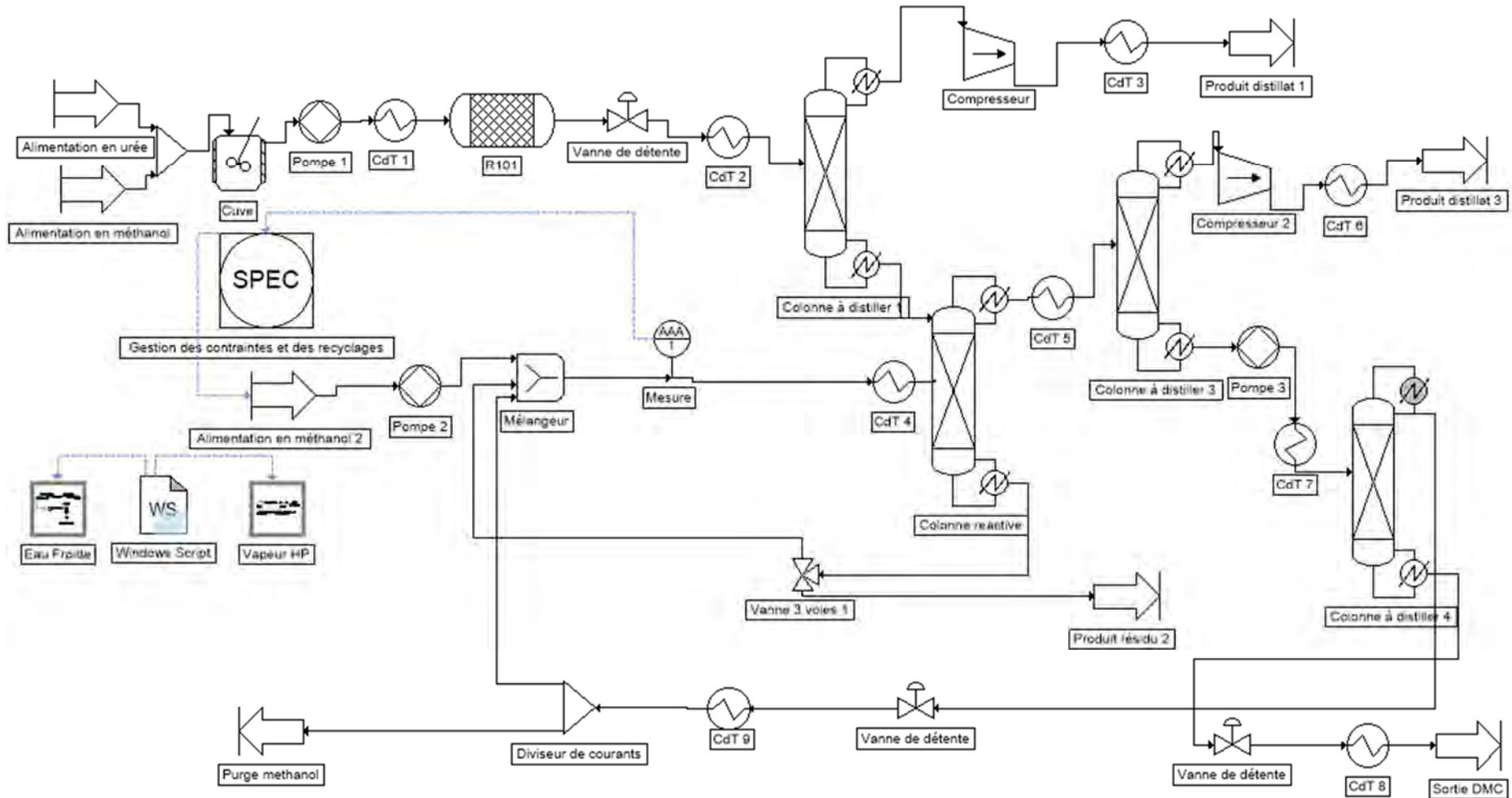


Figure 3.15. Schéma du procédé pour le scénario B « équilibre » *CdT = consigne de température

2.3. Résultats du scénario C « cinétique »

Le schéma du procédé de production de DMC avec le scénario C est présenté dans la Figure 3.16. Le procédé est constitué par l'assemblage des opérations unitaires *réaction 1* (Figure 3.8.), *séparation 1* (Figure 3.10.), *réaction 2* (Figure 3.12.) et *séparation 2* (Figures 3.13.).

La réaction (R1) est la plus simple à analyser, le taux de conversion de l'urée est de 99,85%, le taux de récupération de l'ammoniac est de 99,91% avec une pureté de 99%.

Les séparations des réactions (R2) et (R3) permettent une récupération de 99,7% de l'ammoniac produit avec une pureté de 94,5%. La conversion dans la colonne à distiller vaut 95% pour le scénario C et la sélectivité atteint 85,8%.

Ainsi les résultats des bilans matière et énergie sont compilés dans le Tableau 3.12. Il apparaît sur le procédé complet une conversion de l'urée en DMC de 84,1%.

Tableau 3.12. Bilan matière et énergie du procédé scénario C

Bilan Matière	Alimentation			Sortie				
	Méthanol 1	Urée	Méthanol 2	Ammoniac 1	Ammoniac 2	Déchet NMMC	Déchet MeOH	DMC
MC (kmol.h ⁻¹)						5,08		
MeOH (kmol.h ⁻¹)	200		17,07	1,00	0,30		30,33	0,42
NH ₃ (kmol.h ⁻¹)				99,77	90,00		0,04	
DMC (kmol.h ⁻¹)					0,03		1,03	84,1
Urée (kmol.h ⁻¹)		100				0,15		
NMMC (kmol.h ⁻¹)						4,8		
CO ₂ (kmol.h ⁻¹)					4,8			
Bilan énergie	Utilité Chaud			Utilité Froide				
Energie (kW)	53 457			52 139				
débit d'eau (kg.h ⁻¹)	106 566			248 668				

Méthanol 1 correspond à la première alimentation en méthanol, Méthanol 2 à la seconde. Ammoniac 1 correspond à la sortie d'ammoniac de la colonne à distiller 1 et Ammoniac 2 à la sortie de la colonne à distiller 3.

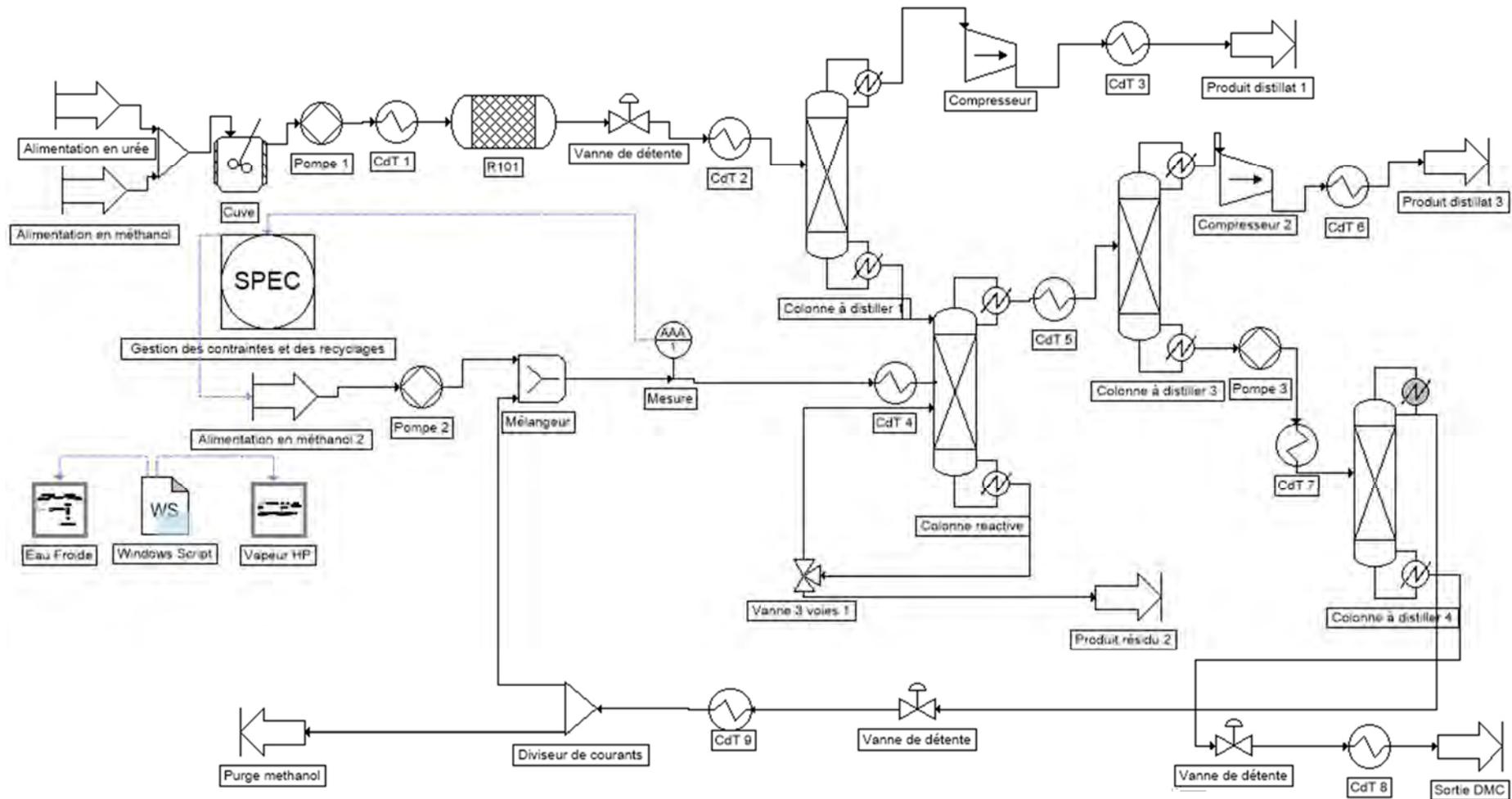


Figure 3.16. Schéma du procédé pour le scénario C « cinétique » *CdT = consigneur de température

3. Comparaison des trois scénarios

L'étude précédente a permis de comparer, selon les trois scénarios, l'impact de la complexité de modèles utilisés dans la simulation des réactions chimiques impliquées dans notre procédé sur la consommation des matières premières, le rendement de production de l'ammoniac et du DMC et du produit indésirable qu'est le NMMC.

L'ensemble des éléments de comparaison sont décrits dans le Tableau 3.13.

Il est important de signaler que la consommation de méthanol est presque la même pour les trois scénarios sur la base de 100 kmol.h^{-1} d'urée. La production d'ammoniac est également très similaire avec la pureté nécessaire pour la réutilisation dans la production d'urée. Il apparaît que la quantité de DMC produite dans le scénario C est inférieure à celles produites dans les deux autres scénarios. La quantité de méthanol nécessaire au procédé est supérieure de seulement 8% dans le scénario C, alors que le rapport méthanol/urée passe de 1,3 à 2. Cependant, la production du DMC est la plus élevée pour le scénario B pour lequel il faut noter que le modèle d'équilibre a été obtenu par des méthodes d'estimation. C'est une solution acceptable devant l'absence des données expérimentales. Elle permet d'effectuer un design initial du procédé de production du DMC et de réaliser son évaluation environnementale. En fait, comme nous l'avons montré dans les résultats de simulation de chaque étape, les conditions d'opérations sont assez similaires pour les colonnes de distillation conventionnelles en termes de nombre total d'étages et de la position des alimentations. La différence est plus significative pour le design de la colonne de distillation réactive. C'est tout à fait logique car la rétention liquide dans les plateaux réactifs devient une variable d'opération essentielle lorsque nous utilisons un modèle cinétique. Pour obtenir un taux de conversion du MC supérieur à 95%, la colonne de distillation réactive nécessite un taux de reflux beaucoup plus élevé. Ce résultat se retrouve donc dans les consommations énergétiques des procédés, avec les scénarios A et B qui représentent une consommation énergétique autour de la moitié de la consommation du scénario C. En terme de conversion (équation 5.), le scénario A ne présente pas des résultats intéressants et les scénarios B et C présentent des résultats équivalents supérieurs à 90%. En terme de sélectivité (équation 6.) les scénarios A et B ont des valeurs équivalentes, supérieures à 98% alors que le scénario C ne présente qu'une sélectivité supérieure à 85%.

Pour la suite de notre étude, nous retenons le scénario C conçu avec le modèle cinétique, car l'analyse des résultats de la littérature souligne que les réactions qui régissent la voie de synthèse innovante étudiée sont contrôlées par la cinétique.

Tableau 3.13. Résultats caractéristiques des trois scénarios

	Scénario A « Conversion »		Scénario B « Equilibre »		Scénario C « Cinétique »
	Valeur	$\Delta(A-C)/C$	Valeur	$\Delta(B-C)/C$	Valeur
Production de DMC (kmol.h ⁻¹)	94,3	+ 12%	98,12	+ 17%	84,1
Alimentation de méthanol total (kmol.h ⁻¹)	199,81	- 8%	200,5	- 8%	217,07
Ammoniac récupéré (kmol.h ⁻¹)	195,31	- 3%	196,77	- 4%	189,77
Déchet NMMC (kmol.h ⁻¹)	4,8	- 52%	2	- 80%	10
Utilité chaude (kW.kmol ⁻¹ DMC)	375	- 41%	283	- 55%	635,6
Utilité froide (kW.kmol ⁻¹ DMC)	351,4	- 43%	275,8	- 56%	620

Trois procédés de production de DMC ont été conçus par simulation avec un niveau de complexité croissante pour la modélisation des réactions chimiques, le scénario A « conversion », le scénario B « équilibre » et le scénario C « cinétique ».

Les trois scénarios montrent des consommations de méthanol analogues ainsi qu'un bon rendement de production d'ammoniac. Une production moins élevée de DMC est obtenue avec le modèle « cinétique » avec une consommation plus importante des utilités chaudes et froides.

Le modèle « cinétique » est issu des données expérimentales qui montrent que les trois réactions ne sont pas contrôlées par l'équilibre. Le modèle « cinétique » est choisi pour continuer les études d'optimisation du procédé obtenu, des points de vues énergétiques et environnementales.

III. Optimisation du procédé d'obtention du DMC

Il apparaît, à la vue des connaissances sur les réactions impliquées dans la voie de synthèse d'étude, que le modèle cinétique est celui qui entraîne les résultats les plus proches de la réalité. Ce scénario a donc été choisi pour réaliser une optimisation des performances du procédé.

Trois scénarios de séparation pour la purification du mélange DMC-méthanol issu de la colonne de distillation réactive avec le modèle cinétique, ont été comparés. Le premier scénario reprend les données de la partie précédente avec une simple colonne haute pression, le second scénario met en œuvre un changement de pression afin de séparer l'azéotrope et enfin le dernier scénario est une distillation extractive en utilisant le lactate d'éthyle comme co-solvant. Ces différents scénarios ont été optimisés d'un point de vue énergétique, avec l'intégration énergétique par analyse de pincement, avant d'être comparés.

De la même manière que pour les trois scénarios précédents, les résultats des simulations sont présentés ici et seront analysés d'un point de vue environnemental et économique dans le chapitre IV.

1. Présentation des conditions communes aux trois scénarios de séparation

Pour la séparation du méthanol et du DMC, différents scénarios sont donc proposés dans la littérature pour réaliser la séparation, malgré l'azéotrope entre les deux molécules à pression atmosphérique. Mais d'autres scénarios peuvent également être proposés. Il existe trois scénarios qui apparaissent viables dans ce procédé : la distillation par changement de pression, la distillation haute pression et la distillation extractive.

Dans ce sous-chapitre, trois scénarios pour l'étape *séparation 2* sont comparés. L'ensemble du procédé est conçu sur la base du scénario C du chapitre III. Les scénarios de séparation proposés sont les suivants, scénario D colonne simple haute pression, scénario E changement de pression et scénario F distillation extractive.

L'établissement de trois scénarios va permettre de différencier à la fois la quantité de chaleur nécessaire mais également la quantité de chaleur récupérable par intégration énergétique. De plus, cette étape permet d'identifier les potentielles différences économiques engendrées par ces scénarios.

Ces trois scénarios se basent sur une étude approfondie de la conception de ce procédé. Ainsi, des modifications sont effectuées par rapport au scénario C du chapitre III.

Les scénarios D, E et F n'engendrent pas de différences sur les deux premières parties de la voie de synthèse (*réaction 1* et *séparation 1*). En effet, les différences entre les trois scénarios se situant sur la partie séparation, cela n'a une influence que sur les deux dernières parties du procédé (*réaction 2* et *séparation 2*).

Dans un premier temps, nous allons donc présenter les étapes *réaction 1*, *séparation 1* et *réaction 2* pour lesquelles les conditions des trois scénarios sont similaires. Pour ces étapes, seules les différences avec les conditions du scénario C ont été présentées ci-dessous. Pour l'étape *réaction 2*, les conditions ne sont également pas modifiées, mais les résultats sont influencés par le courant de recyclage de l'étape *séparation 2* qui est modifiée. Pour cette dernière étape, l'ensemble des conditions est présenté.

1.1. Réaction 1

L'alimentation du procédé est définie de façon à avoir un rapport méthanol/urée $R = 1,87$ pour les scénarios D, E et F contre $R = 2$ pour le scénario C. A la différence du scénario C, l'ensemble du méthanol nécessaire à la voie de synthèse est fourni dans cette étape. Le rapport est donc fixé par analyse de sensibilité de manière à répondre aux nécessités des réactions (R1) et (R2). Pour les scénarios D et E la température d'entrée est fixée comme égale à la température de bulle du mélange. Pour le scénario F la température est fixée à 180 °C, la température de fonctionnement du réacteur. L'ensemble des conditions différents des conditions du scénario C sont décrites dans le Tableau 3.14.

Tableau 3.14. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape réaction 1

Opération	Conditions	Scénario C	Scénario D	Scénario E	Scénario F
Alimentations	Ratio méthanol/Urée	2	1,87		
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	180	154 (Température de bulle)		180

1.2. Séparation 1

Pour cette étape, tous les paramètres fixés sont équivalents au scénario C. Le consigneur de température est fixé à température de bulle pour les scénario D et E (Tableau 3.15.). De la même manière la variation de composition entre les scénarios entraine une différence de consommation énergétique de la colonne de distillation 2 qui est paramétrée d'une façon similaire.

Tableau 3.15. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 1

Opération	Conditions	Scénario C	Scénario D, E et F
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	93,46 °C	92,88 °C
Colonne de distillation	Nombre d'étage	15	15
	Etage d'alimentation	7	7
	Taux de reflux	2	2
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	2397	2169
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	1667	1457

1.3. Réaction 2

Au cours de cette étape, l'alimentation en méthanol est supprimée par rapport au scénario C. Les conditions de fonctionnement de la colonne réactive sont équivalentes. Les consommations énergétiques engendrées par la colonne sont du même ordre de grandeur pour les quatre scénarios (Tableau 3.16.). La suppression de l'alimentation en méthanol à cette étape permet de mieux contrôler la quantité de méthanol purgée et ainsi de diminuer les déchets. Il y a également moins de flux dans le procédé complet, ce qui entraine une diminution des consommations énergétiques des différents échangeurs.

Tableau 3.16. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape réaction 2

Opération	Conditions	Scénario C	Scénarios D, E et F
Colonne de distillation réacteur	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	22 181	D : 21 689 E : 21 862 F : 21 439
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	16 848	D : 16 502 E : 16 628 F : 16 358

1.4. Réseau de chaleur

Ces scénarios correspondant à l'optimisation du scénario C, il a été remarqué que les colonnes d'extraction de l'ammoniac (colonne à distiller 1 et 3) présentent une température de sortie inférieure à 25°C. Pour cette raison, l'utilisation d'une utilité froide « classique », de l'eau à 15°C, n'est pas possible. Pour ces trois scénarios, un réseau d'eau sous-refroidie permettant de répondre à des refroidissements inférieurs à 25°C a donc été modélisée. Ce réseau s'ajoute aux réseaux d'utilités présentés pour le scénario C.

2. Alternatives technologiques pour la séparation 2

Trois scénarios de séparation/purification du DMC sont proposés. Le scénario D s'apparente au scénario C présenté dans la partie II de ce chapitre, mais des modifications ont été effectuées, notamment sur les trois premières étapes du procédé présentées ci-dessus. Des différences de conception apparaissent également sur la *séparation 2* qui est le sujet de la comparaison entre les scénarios D, E et F. Dans le scénario E, la méthode de changement de pression pour modifier l'azéotrope est utilisée. Dans un premier temps, une colonne de distillation permet comme dans le scénario D d'éliminer l'ammoniac du mélange. Ensuite, un enchaînement de deux colonnes, une haute pression et une basse pression, permet la récupération du DMC. Enfin le scénario F met en œuvre la distillation extractive pour purifier le DMC à l'aide du lactate d'éthyle.

2.1. Simulation du scénario D « colonne seule à haute pression »

Le scénario D correspond pour l'étape *séparation 2* à l'enchaînement de deux colonnes : une première à pression atmosphérique pour enlever les gaz du mélange (NH₃ et CO₂) et une seconde à haute pression (16bar) pour extraire le DMC en bas de colonne.

Modélisation de deux colonnes de distillation connectées où toutes les alimentations sont à la température de bulle (Figure 3.17.) :

- Colonne 1 : Séparation du mélange gaz (NH₃ et CO₂) du produit distillat provenant de la colonne de distillation conventionnelle (scénario A) ou réactive (scénario B et C)
- Colonne 2 : Purification de DMC à haute pression (16 bar) du produit résidu de la colonne 1

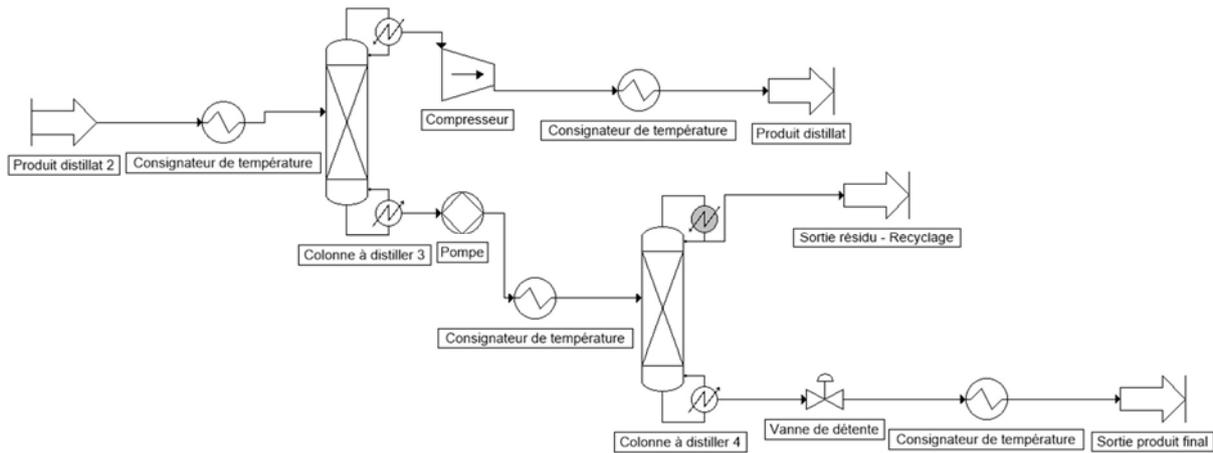


Figure 3.17 Schéma de la modélisation de la séparation par haute pression

L'ensemble des conditions de cette étape est décrit dans le Tableau 3.17. Il apparaît une variation des conditions plus importante que sur les étapes précédentes. Cela est dû au fait que les résultats de la colonne de distillation réactive entraînent une grande variation de conditions. Il apparaît également un compresseur et un consignateur de température sur le courant de sortie d'ammoniac/dioxyde de carbone. Cette étape présente peu d'intérêt du point de vue de procédé mais sera nécessaire pour l'analyse de cycle de vie des parties suivantes.

Tableau 3.17. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 2 des scénarios C et D

Opération	Conditions	Scénario C	Scénario D
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	Température de bulle = 71,4 °C	Température de bulle = 65,1 °C
Colonne de distillation 3	Nombre d'étage	16	26
	Etage d'alimentation	4	4
	Taux de reflux	1	1,998
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	1709	2504
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	778	1508
Pompe	Pression de sortie (bar)	16	16
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	Température de bulle = 157,14 °C	157,25
Colonne de distillation 4	Nombre d'étage	25	25
	Etage d'alimentation	20	20
	Taux de reflux	8	8
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	23 698	22 984
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	23 514	22 802

2.2. Simulation du scénario E « changement de pression »

Le scénario E correspond pour l'étape *séparation 2* à l'enchaînement des trois colonnes : une première à pression atmosphérique pour enlever les gaz du mélange (NH₃ et CO₂), une seconde à haute pression

(13bar) pour extraire le DMC en bas de colonne et enfin une dernière à pression atmosphérique pour purifier le méthanol recyclé dans le procédé.

Modélisation de trois colonnes de distillation connectées où toutes les alimentations sont à la température de bulle (Figure 3.18.) :

- Colonne 1 : Séparation du mélange gaz (NH_3 et CO_2) du produit distillat provenant de la colonne de distillation ou réactive.
- Colonne 2 : Purification de DMC à haute pression (13 bar) du produit résidu de la colonne 1.
- Colonne 3 : Purification du méthanol provenant du produit de la colonne 2 à pression atmosphérique.

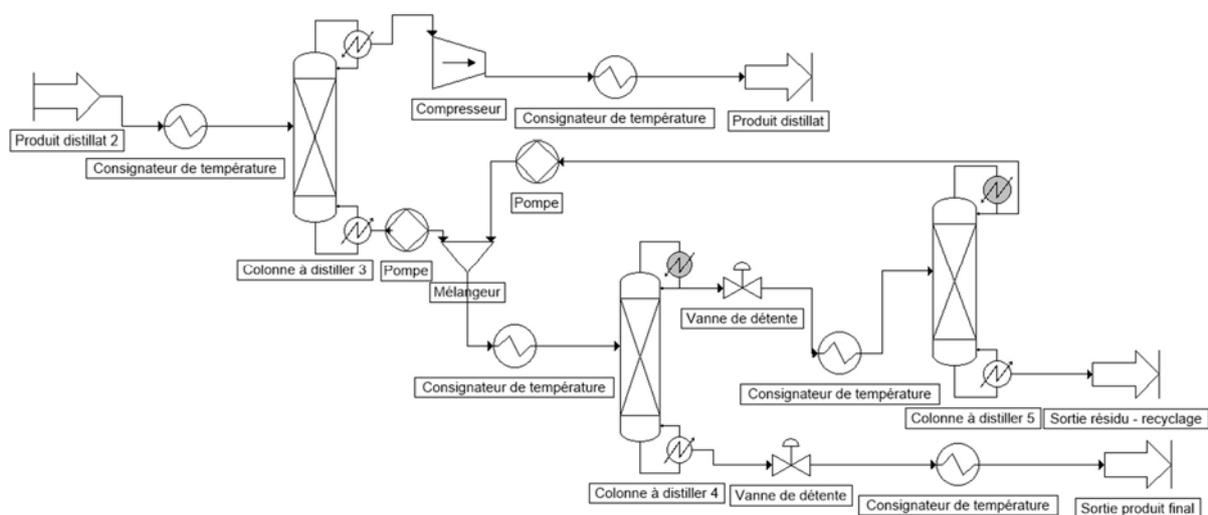


Figure 3.18. Schéma de la modélisation de la séparation par changement de pression

Les conditions de cette étape sont décrites dans le Tableau 3.18. Les colonnes à distiller 4 et 5 correspondent à une consommation aux bouilleurs de 15 627 kW contre 22 984 kW pour la seule colonne haute pression du scénario D.

Tableau 3.18. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 2 du scénario E

Opération	Conditions	Scénario E
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	Température de bulle = 68,6 °C
Colonne à distiller 3	Nombre d'étage	26
	Etage d'alimentation	4
	Taux de reflux	2
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	2464,87
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	1505,58
Pompe	Pression de sortie (bar)	13
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	Température de bulle = 148,4 °C
Colonne à distiller 4	Nombre d'étage	43
	Etage d'alimentation	35
	Taux de reflux	1,3
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	8832
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	8661
Vanne de détente	Pression de sortie (bar)	1
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	Température de bulle = 63,8 °C
Colonne à distiller 5	Nombre d'étage	28
	Etage d'alimentation	18
	Taux de reflux	13,9
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	6796
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	6795

2.3. Simulation du scénario F « distillation extractive »

Comme présenté dans le Chapitre 1. Etat de l'art, de nombreuses molécules apparaissent comme des solvants potentiels pour l'extraction du DMC du mélange Méthanol/DMC. Différentes études préconisent par exemple l'aniline comme solvant, mais celui-ci est toxique pour l'homme et l'environnement. Le solvant choisi est le lactate d'éthyle car, outre ses caractéristiques pour la réalisation de cette séparation (Matsuda et al., 2017), il est identifié comme un solvant vert et renouvelable (Aparicio and Alcalde, 2009).

L'étape de séparation commence de la même manière que pour les scénarios précédents, avec une première colonne à pression atmosphérique pour enlever les gaz du mélange (NH₃ et CO₂). Ensuite, le co-solvant lactate d'éthyle est introduit dans une seconde colonne à pression atmosphérique. Cette colonne permet l'extraction du méthanol. Enfin une dernière colonne à pression atmosphérique pour séparer le lactate d'éthyle du DMC.

Modélisation de trois colonnes de distillation connectées où toutes les alimentations sont à la température de bulle avec introduction d'un co-solvant (Figure 3.19.) :

- Colonne 1 : Séparation du mélange gaz (NH₃ et CO₂) du produit distillat provenant de la colonne de distillation réactive.
- Colonne 2 : Extraction du méthanol à pression atmosphérique, mélange lactate d'éthyle DMC en pied de colonne.
- Colonne 3 : Purification du DMC à pression atmosphérique en tête de colonne. Lactate d'éthyle recyclé en pied de colonne.

L'intérêt apparent de cette alternative est le travail à pression atmosphérique de l'ensemble du train de colonne pour cette séparation finale.

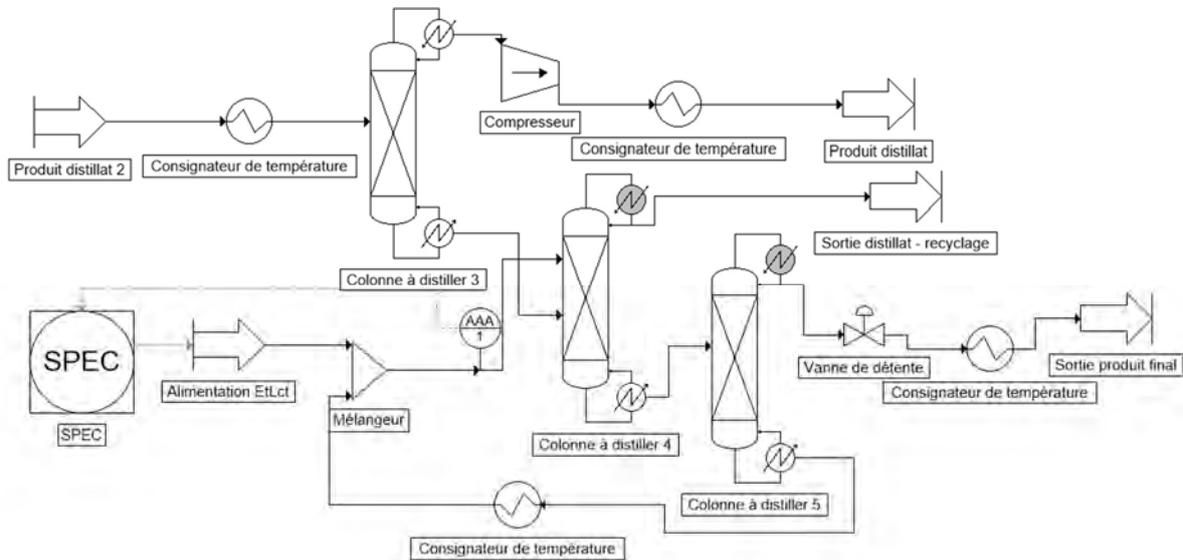


Figure 3.19. Schéma de la modélisation de la séparation par distillation extractive

L'ensemble des conditions de cette étape est décrit dans le Tableau 3.19. La quantité de lactate d'éthyle nécessaire à la bonne extraction du DMC est de 300 kmol.h^{-1} . Cette valeur est maintenue constante par le module SPEC qui influe sur la quantité de matière alimentée dans le système. En régime permanent, une grande majorité de lactate d'éthyle est recyclée dans le procédé, les pertes sont compensées par l'alimentation.

Tableau 3.19. Conditions de fonctionnement des opérations unitaires de l'étape séparation 2 du scénario F

Opération	Conditions	Scénario F
Consignateur de Température	Température de sortie (°C)	Température de bulle = 16,2 °C
Colonne à distiller 3	Nombre d'étage	26
	Etage d'alimentation	4
	Taux de reflux	1
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	1916
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	860
Alimentation en Lactate d'éthyle	Quantité de lactate d'éthyle (kmol.h ⁻¹)	0,4
Colonne à distiller 4	Nombre d'étage	31
	Etage d'alimentation Lactate d'éthyle	22
	Etage d'alimentation DMC	5
	Taux de reflux	3
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	13 329
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	11 672
Colonne à distiller 5	Nombre d'étage	22
	Etage d'alimentation	12
	Taux de reflux	0,97
	Quantité de chaleur au bouilleur (kW)	2098
	Quantité de chaleur au condenseur (kW)	1587
Consignateur de température	Température de sortie (°C)	70 °C

2.4. Résultats des simulations

Les résultats des simulations des trois scénarios sont présentés ci-dessus sans intégration énergétique. Pour le scénario D, les résultats des bilans matière et énergie sont compilés dans le Tableau 3.20. et l'ensemble des flux de matières entrants et sortants des principaux modules est décrit en annexe (Tableau A10.). Pour le scénario E, ces résultats sont présentés dans le Tableau 3.21. et en annexe (Tableau A12.) et enfin pour le scénario F ils sont présentés dans le Tableau 3.22. et en annexe (Tableau A14.).

Les schémas du procédé de production de DMC avec les scénarios D, E et F sont présentés respectivement dans les figures 3.20., 3.21. et 3.22. Ils sont constitués par l'assemblage des étapes *réaction 1* (Figure 3.8.), *séparation 1* (Figure 3.10.), *réaction 2* (Figure 3.12.) et *séparation 2* (Figure 3.17. pour le scénario D, Figure 3.18. pour le scénario E et Figure 3.19. pour le scénario F).

La réaction (R1) est la plus simple à analyser, avec des taux de conversions de l'urée de 99,79% pour les trois scénarios. Le taux de récupération de l'ammoniac est supérieur à 99,9% avec une pureté supérieure à 99%. Les séparations des produits des réactions (R2) et (R3) permettent une récupération supérieure à 99,9% de l'ammoniac avec des puretés de 92,4% (scénario D), 93,77% (scénario E) et 94,8% (scénario F), car il contient du CO₂ produit par la réaction (R3). Cependant les deux produits peuvent être utilisés pour la production de l'urée.

Le procédé du scénario D présente ainsi une conversion de l'urée en DMC de 83,6% contre 81,5% pour le scénario E et 85,6% pour le scénario F. Les sélectivités au sein de la colonne réactive de chaque scénario sont du même ordre, 93% dans le scénario D 91% dans le scénario E et 90% dans le scénario F.

Tableau 3.20. Bilan matière et énergie du procédé scénario D

Bilan Matière	Alimentation		Sortie				
	Méthanol	Urée	Ammoniac 1	Ammoniac 2	Déchet NMMC	Déchet MeOH	DMC
MC (kmol.h ⁻¹)					4,6		
MeOH (kmol.h ⁻¹)	187		0,5	0,15		2,6	0,42
NH ₃ (kmol.h ⁻¹)			99,7	89,9			
DMC (kmol.h ⁻¹)				0,02		0,12	83,6
Urée (kmol.h ⁻¹)		100			0,01		
NMMC (kmol.h ⁻¹)					5,8		
CO ₂ (kmol.h ⁻¹)				5,8			
Bilan énergie	Utilité Chaud		Utilité Froide			Utilité glycolée	
Energie (kW)	51 220		50 839			2 965	
Débit d'eau (kg.h ⁻¹)	102 106 (Vapeur à 60 bar)		4 368 130 (Eau à 15°C)			57 980 (Eau glycolée à -10°C)	

Ammoniac 1 correspond à la sortie d'ammoniac de la colonne à distiller 1 et Ammoniac 2 à la sortie de la colonne à distiller 3

Tableau 3.21. Bilan matière et énergie du procédé scénario E

Bilan Matière	Alimentation		Sortie				
	Méthanol	Urée	Ammoniac 1	Ammoniac 2	Déchet NMMC	Déchet MeOH	DMC
MC (kmol.h ⁻¹)					3,9		
MeOH (kmol.h ⁻¹)	187		0,5	0,15		4,7	0,41
NH ₃ (kmol.h ⁻¹)			99,7	89,2			
DMC (kmol.h ⁻¹)				0,02		0,16	81,5
Urée (kmol.h ⁻¹)		100			0,01		
NMMC (kmol.h ⁻¹)					7,2		
CO ₂ (kmol.h ⁻¹)				7,2			
Bilan énergie	Utilité Chaud		Utilité Froide			Utilité glycolée	
Energie (kW)	44 652		41 778			2 965	
Débit d'eau (kg.h ⁻¹)	89 012 (Vapeur à 60 bar)		3 589 560 (Eau à 15°C)			57 980 (Eau glycolée à -10°C)	

Ammoniac 1 correspond à la sortie d'ammoniac de la colonne à distiller 1 et Ammoniac 2 à la sortie de la colonne à distiller 3

Tableau 3.22. Bilan matière et énergie du procédé scénario F

Bilan Matière	Alimentation			Sortie				
	Méthanol	Urée	Lactate d'éthyle	Ammoniac 1	Ammoniac 2	Déchet NMMC	Déchet MeOH	DMC
MC (kmol.h ⁻¹)						5,1		
MeOH (kmol.h ⁻¹)	187			1	0,3		1	0,03
NH ₃ (kmol.h ⁻¹)				99,7	90,5			
DMC (kmol.h ⁻¹)					0,04		0,02	85,6
Urée (kmol.h ⁻¹)		100				0,01		
NMMC (kmol.h ⁻¹)						4,65		
CO ₂ (kmol.h ⁻¹)					4,65			
Lactate d'éthyle (kmol.h ⁻¹)			0,4					0,4
Bilan énergie	Utilité Chaud			Utilité Froide			Utilité glycolée	
Energie (kW)	44 148			40 651			2 526	
Débit d'eau (kg.h ⁻¹)	88 007 (Vapeur à 60 bar)			3 492 730 (Eau à 15°C)			49 395 (Eau glycolée à -10°C)	

Ammoniac 1 correspond à la sortie d'ammoniac de la colonne à distiller 1 et Ammoniac 2 à la sortie de la colonne à distiller 3

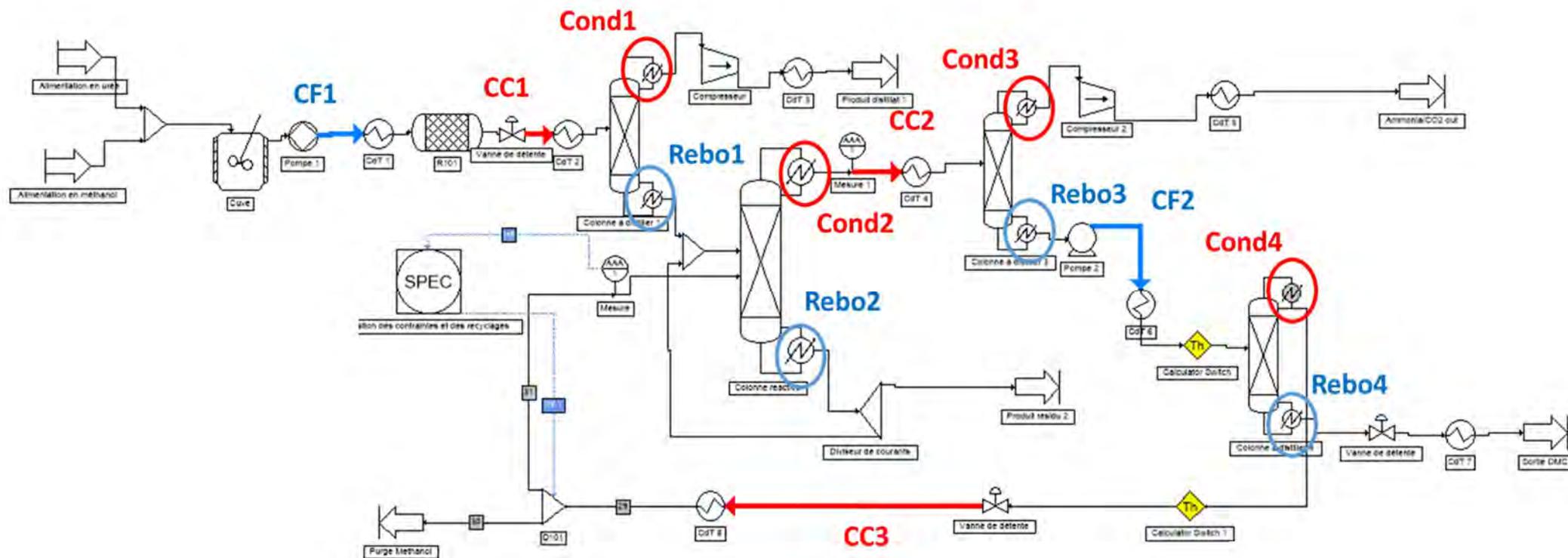


Figure 3.20. Schéma du scénario D sans échangeur additionnel

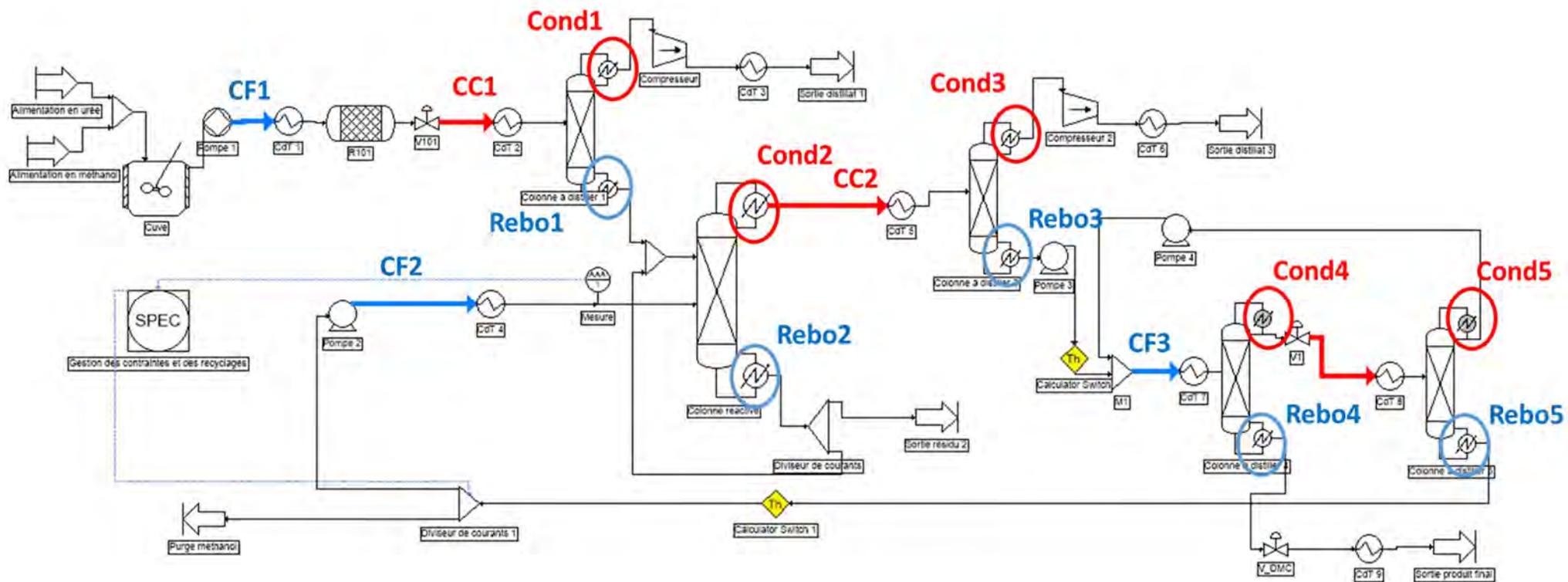


Figure 3.21. Schéma du procédé du scénario E avec identification des courants chauds et froids

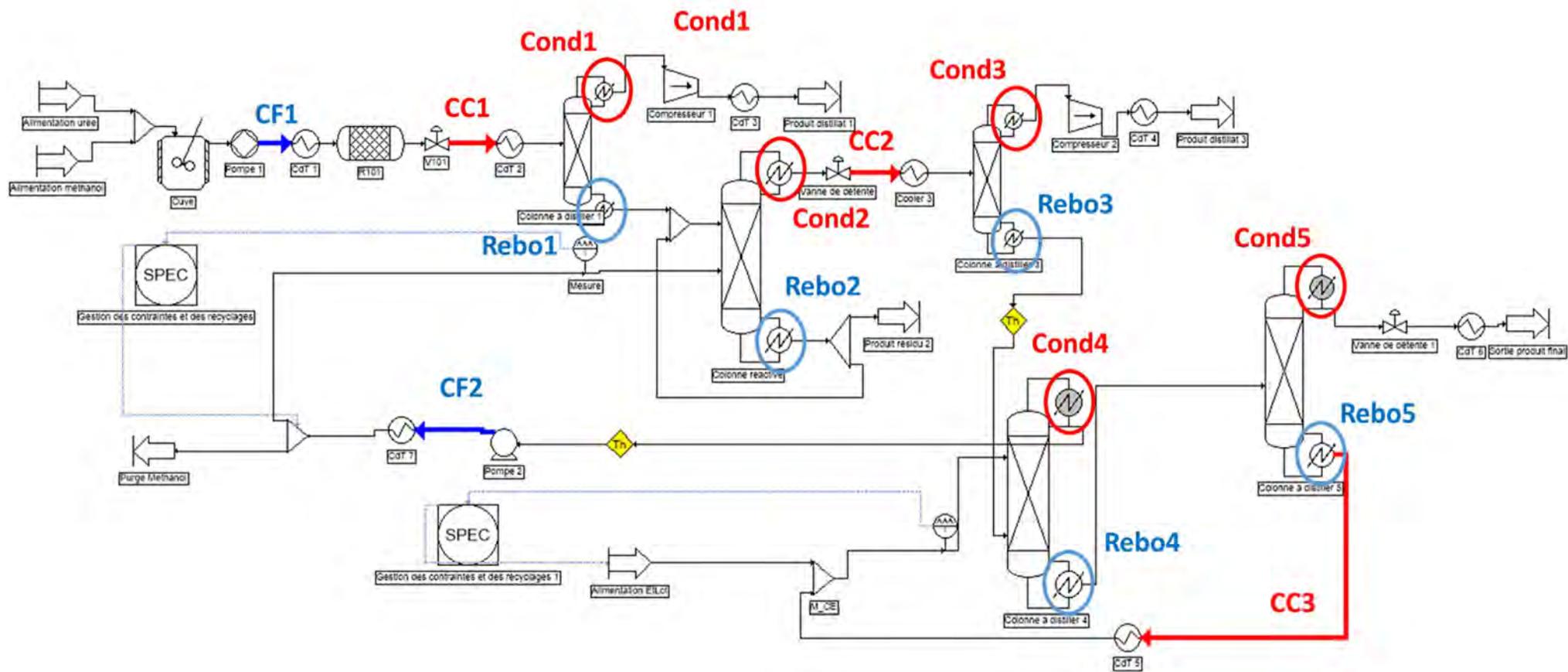


Figure 3.22. Schéma du procédé F avec identification des courants chauds et froids

3. Intégration énergétique des différents scénarios

L'intégration énergétique est effectuée avec l'analyse de pincement. La méthode permettant la réalisation de cette méthode est décrite dans le chapitre 2 Matériel et méthodes. Dans un premier temps, les courants chauds et froids sont identifiés (Figures 3.23., 3.24. et 3.25.). Il est important de noter que le réacteur 1 (noté R101) n'est pas pris en compte dans l'analyse, tout comme les consignateurs de températures de refroidissement de sortie (Consignateurs 3, 5 et 7). Les éléments appelant de l'utilité glycolée ne sont également pas pris en compte dans l'intégration. Un pincement de 10°C est choisi d'après l'analyse de la littérature qui préconise cette valeur pour les procédés utilisant des utilités (Energy, 2003).

3.1. Courbes composées

Le module d'analyse de pincement de ProsimPlus® permet le calcul des courbes composées pour les trois scénarios. Le scénario D conduit à une quantité d'énergie récupérable de 6344 kW, ce qui correspond à 12 % de la chaleur impliquée dans le procédé (Figure 3.23.).

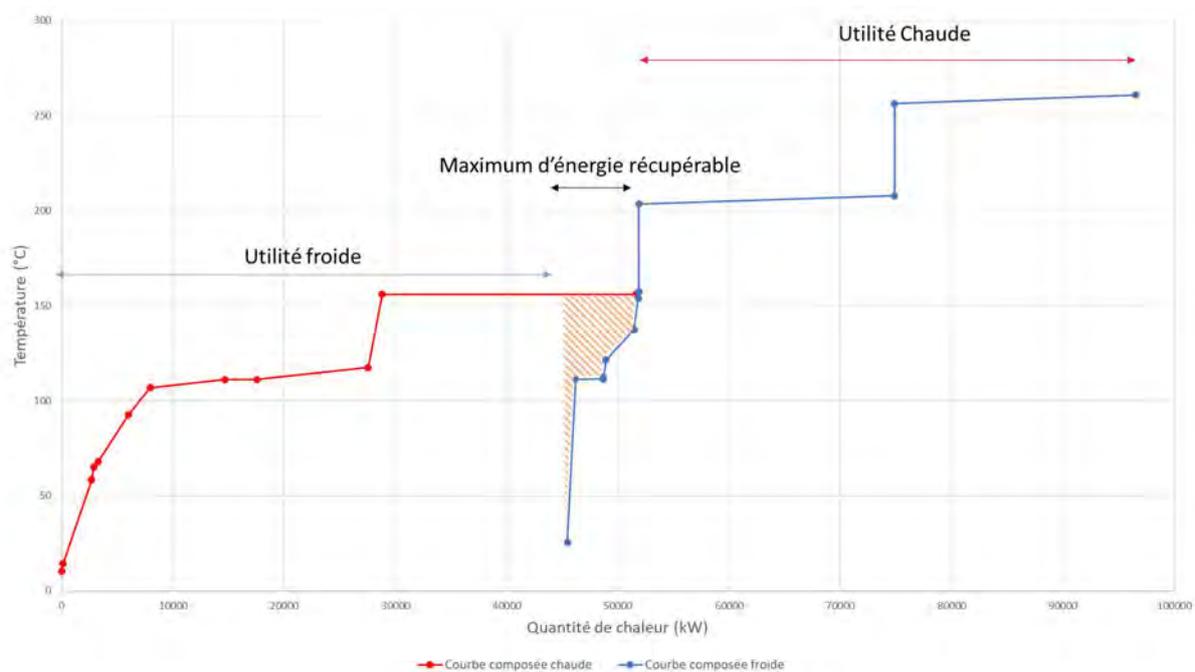


Figure 3.23. Courbes composées chaude et froide du scénario D

Pour le scénario E, la quantité d'énergie récupérable est de 13 822 kW, ce qui correspond à 31 % de la chaleur impliquée dans le procédé (Figure 3.24.).

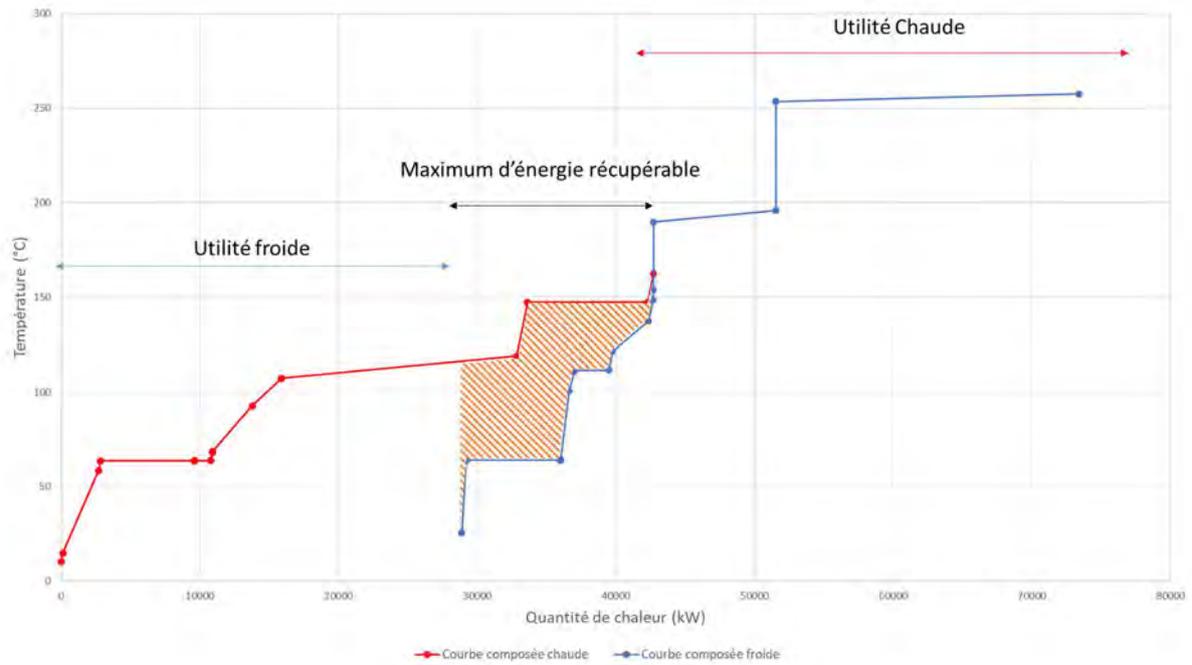


Figure 3.24. Courbes composées chaude et froide du scénario E

Enfin pour le scénario F, on obtient une quantité d'énergie récupérable de 7252 kW, ce qui correspond à 16 % de l'utilité chaude impliquée dans le procédé (Figure 3.25.).

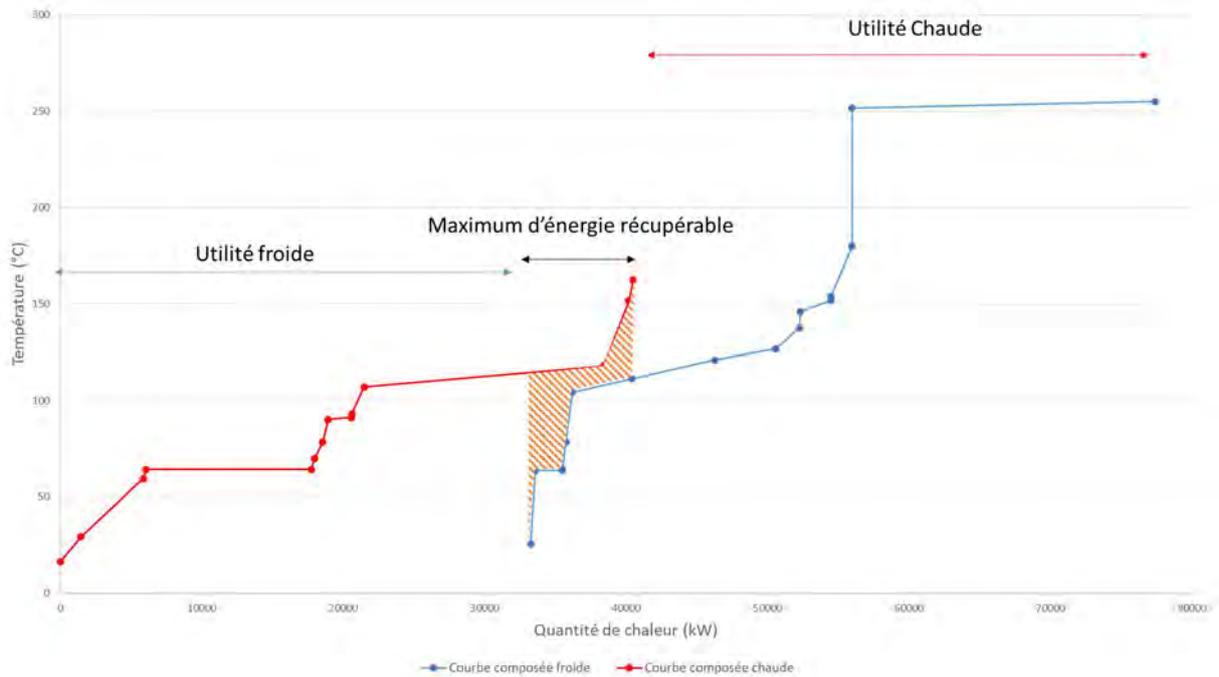


Figure 3.25. Courbes composées chaude et froide du scénario F

Le scénario E est celui qui permet le plus de récupération d'énergie (Tableau 3.23.) que ce soit pour la valeur brute ou la valeur relative. Ce résultat entraîne que le scénario E est également celui consommant le moins d'énergie. Le scénario D est celui pour lequel la récupération d'énergie est la plus faible et il présente donc la plus grande valeur de minimum d'utilité requise.

Tableau 3.23. Résumé des chaleurs requises et récupérables dans les trois scénarios

	Scénario D « Colonne seule à haute pression »	Scénario E « Changement de pression »	Scénario F « Distillation extractive »
Maximum d'énergie récupérable (kW)	6344	13 822	7251
Maximum d'énergie récupérable (% de l'utilité chaude initiale)	12	31	16
Minimum d'utilité chaude requise (kW)	44 876	30 830	36 897
Minimum d'utilité froide requise (kW)	44 495	27 956	33 400

3.2. Réseau d'échangeurs de chaleur avec RReflex

L'outil RReflex a été retenu pour la conception du réseau d'échangeur de chaleur.

Les valeurs fournies par ProsimPlus® permettent la conception du réseau d'échangeurs de chaleur. L'ensemble des valeurs fournies à l'outil sont décrites en annexe 1 (Tableau A11. Pour le scénario D, Tableau A13. Pour le scénario E et Tableau A15. Pour le scénario F).

Dans un premier temps, l'outil permet la conception du réseau au maximum d'énergie récupérable pour le scénario D avec six échangeurs et pour le scénario E avec huit échangeurs.

Pour le scénario D, les réseaux avec 1 à 6 échangeurs sont analysés en fonction de l'énergie économisée par ceux-ci (Figure 3.26.). Les réseaux à 4, 5 et 6 échangeurs aboutissent à la même quantité d'énergie récupérée. Les deux réseaux identifiés comme intéressants d'un point de vue énergétique et économique sont les réseaux à 3 et 4 échangeurs, car ils représentent les meilleurs compromis.

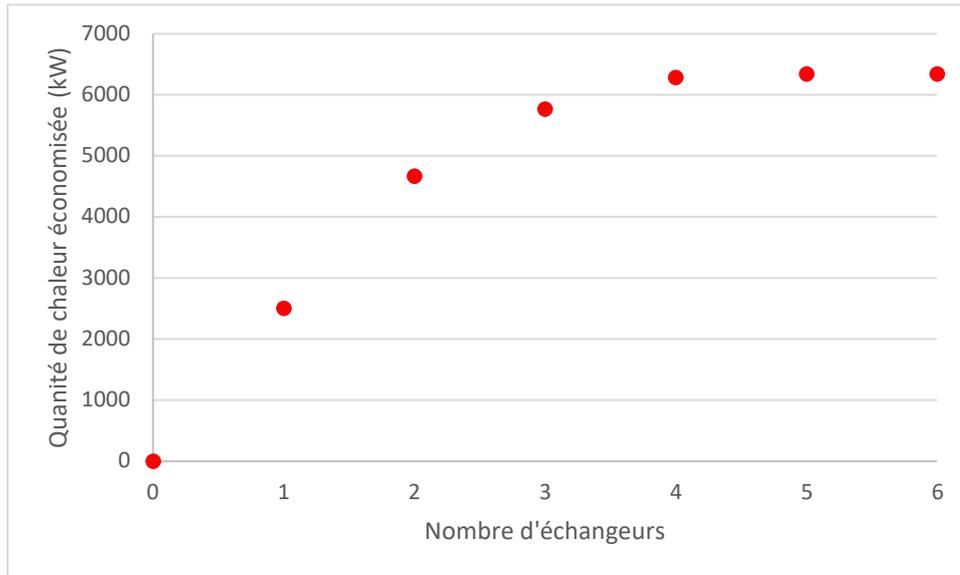


Figure 3.26. Energie économisée en fonction du nombre d'échangeurs pour le scénario D

Ensuite, pour le scénario E, les réseaux avec 1 à 8 échangeurs sont analysés en fonction de l'énergie économisée par ceux-ci (Figure 3.27.). Les réseaux à 5, 6, 7 et 8 échangeurs aboutissent à la même quantité d'énergie récupérée. Les trois réseaux identifiés comme intéressants des points de vues énergétiques et économiques sont les réseaux à 3, 4 et 5 échangeurs, car ils représentent les meilleurs compromis.

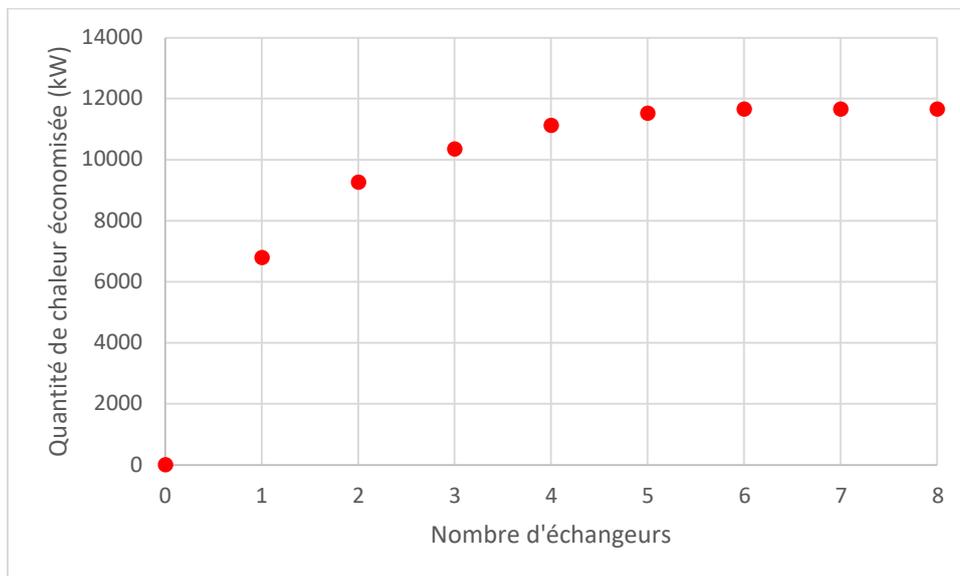


Figure 3.27. Energie économisée en fonction du nombre d'échangeurs pour le scénario E

Et enfin pour le scénario F, les contraintes de réseaux vapeurs ne permettent pas d'atteindre des résultats supérieurs à 75% de récupération par rapport au maximum théorique. Comme cette valeur de récupération est déjà faible, il est choisi de ne s'intéresser qu'à ce réseau à quatre échangeurs.

3.3. Conception du réseau d'échangeurs avec ProsimPlus®

Afin de conserver une stabilité industrielle, les nouveaux échangeurs de chaleurs sont modélisés sans supprimer les anciens échangeurs. Cette configuration permet le démarrage et la maintenance du procédé. Les condenseurs des colonnes de distillations sont impliqués dans des échanges. Cependant, il n'est pas possible de les intégrer directement dans des échanges, car ce n'est pas l'usage qui serait choisi dans l'industrie. Il est donc nécessaire, pour l'intégration des colonnes de distillation, de faire appel à un réseau d'utilité secondaire. La chaleur disponible dans le condenseur sera donc utilisée pour la production de vapeur qui sera ensuite utilisée pour satisfaire des puits d'énergies.

3.3.1. Intégration énergétique du scénario D « Colonne haute pression »

La première alternative à trois échangeurs pour le scénario D est notée scénario D-1, la seconde alternative à quatre échangeurs est notée D-2. La double échelle permettant la conception du scénario D-1 est décrite dans la Figure 3.28, les trois échangeurs sont décrits entre les courants chauds et froids avec les quantités de chaleur échangées et les températures de fonctionnement des échangeurs. Les informations de l'ensemble des doubles échelles sont extraites pour permettre de créer le tableau 3.24. rassemblant l'ensemble des données disponibles dans ces figures.

Le schéma du procédé est décrit dans la Figure 3.29. La double échelle et le schéma du procédé D-2 sont décrits en annexe (Figures A1. et A2.)

Dans les deux scénarios, il a été nécessaire de concevoir un réseau de vapeur secondaire chauffé par Cond4 (le condenseur de la colonne haute pression de purification du DMC). Les échangeurs additionnels sont décrits dans le Tableau 3.24.

Pour le scénario D-1, l'ensemble de l'utilité récupérée correspond à 11% de l'utilité initiale soit 91% du maximum d'énergie récupérable contre 11,7% de l'utilité initiale récupérée pour le scénario D-2, soit 97% du maximum d'énergie récupérable.

Tableau 3.24. Réseaux d'échangeurs de chaleurs des scénarios d'intégration du scénario D

Scénario d'intégration	Echangeur	Quantité de chaleur échangée (kW)	Courant chaud	Tc IN (°C)	Tc OUT (°C)	Courant froid	Tf IN (°C)	Tf OUT (°C)
3 échangeurs D-1	E1	1092,19	CC1	162,46	117,4	CF1	25,6	152,46
	E2	2504,29	Cond4	145,5	145,4	Rebo3	111,386	111,552
	E3	2168,53	Cond4	145,5	145,4	Rebo1	121,482	137,537
4 échangeurs D-2	E1	570,3	CC1	162,46	117,4	CF2	25,6	152,46
	E2	2504,29	Cond4	145,5	145,4	Rebo3	111,386	111,552
	E3	2168,53	Cond4	145,5	145,4	Rebo1	121,482	137,537
	E4	927,13	Cond4	145,5	145,4	CF1	25,6	135,5

Les réseaux vapeurs, créés pour l'intégration énergétique, impliquent l'ajout d'une turbine permettant la génération d'électricité à hauteur de 1039 kW pour le scénario D-1 et 1077kW pour le scénario D-2. Cette énergie sera considérée comme vendue pour l'analyse économique.

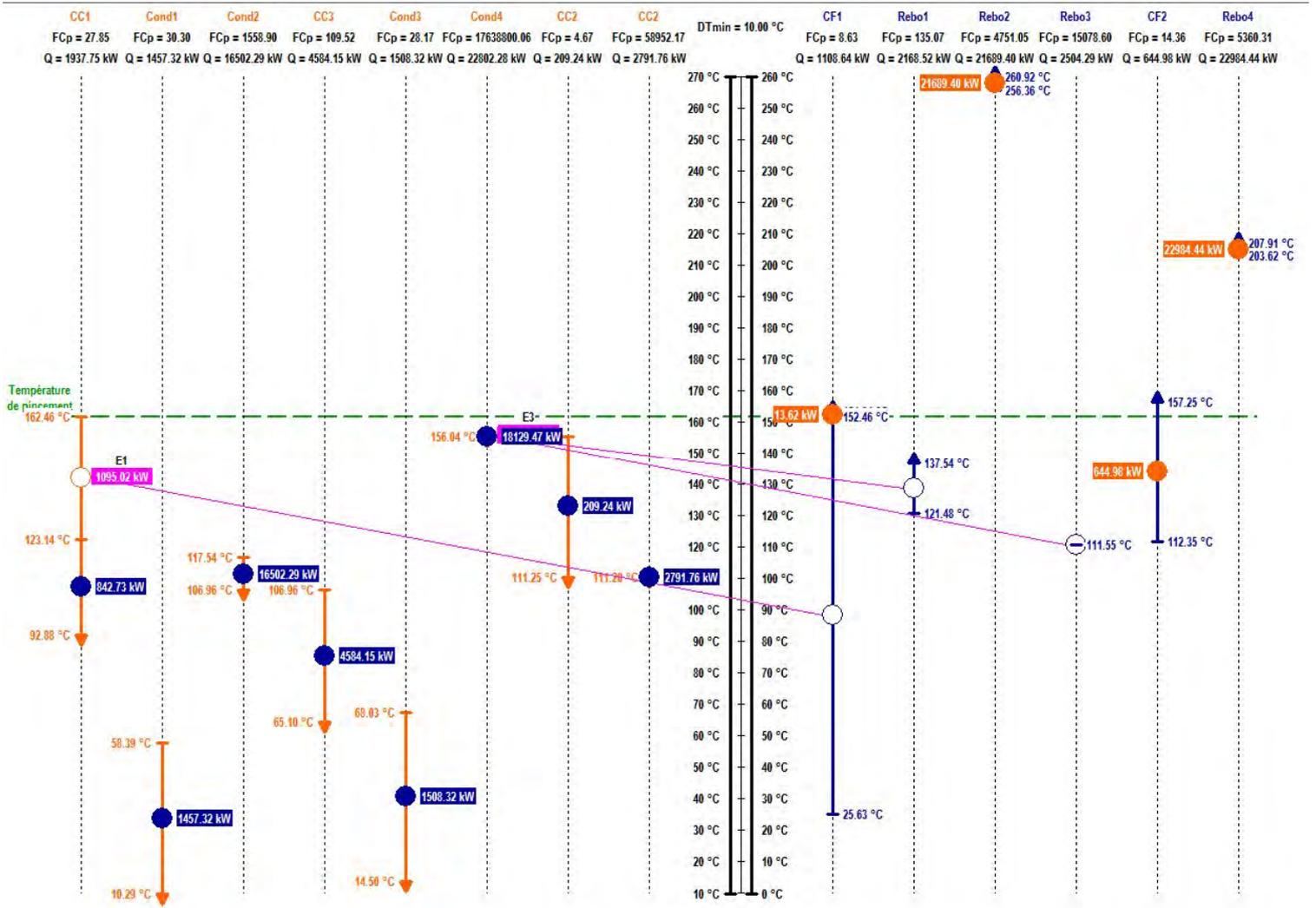


Figure 3.28. Double échelle pour le scénario D-1 avec 3 échangeurs

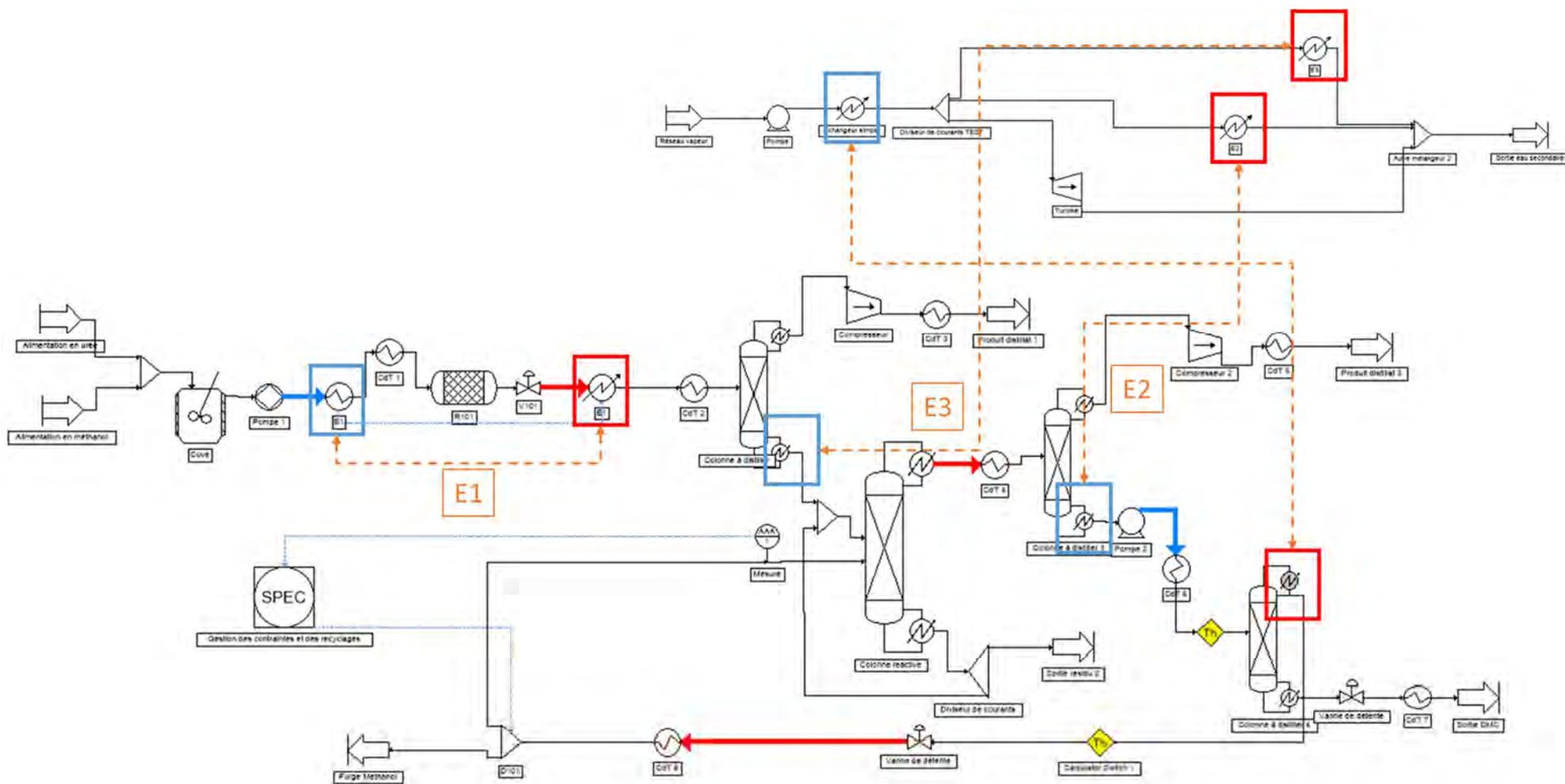


Figure 3.29. Schéma du procédé D-1, intégré avec 3 échangeurs. *CdT = Consignateur de température

3.3.2. Intégration énergétique du scénario E « Changement de pression »

La première alternative à trois échangeurs pour le scénario E a été notée scénario E-1, la seconde à quatre échangeurs a été notée scénario E-2 et la dernière à cinq échangeurs scénario E-3. La double échelle permettant la conception du réseau à quatre échangeurs est décrite dans la figure 3.30. Le schéma du procédé est décrit dans la figure 3.31. La double échelle et le schéma du procédé E-2 sont décrits en annexe (Figures A3. et A4.), ceux du scénario E-3 sont également décrits en annexe (Figures A5. et A6.). Les informations de l'ensemble des doubles échelles sont extraites pour permettre de créer le tableau 3.25. rassemblant l'ensemble des données disponibles dans ces figures.

Dans la conception des trois scénarios il est nécessaire de concevoir deux réseaux d'utilité secondaires chauffés par les condenseurs Cond2 et Cond4 qui permettent des échanges entre les colonnes. L'ensemble des nouveaux échangeurs est décrit dans le tableau 3.25.

Pour le scénario E-1, l'ensemble de l'utilité récupérée correspond à 24% de l'utilité froide initiale soit 75% du maximum d'énergie récupérable. Pour le scénario E-2, l'utilité récupérée correspond à 25% de l'utilité froide initiale soit 79% du maximum d'énergie récupérable. Enfin pour le scénario E-3, récupérée correspond à 26% de l'utilité froide initiale, soit 82% du maximum d'énergie récupérable. Une légère augmentation de la récupération s'observe donc entre les scénarios.

Tableau 3.25. Réseaux d'échangeurs de chaleurs des scénarios d'intégration du scénario E

Scénario d'intégration	Echangeur	Quantité de chaleur échangée (kW)	Courant chaud	Tc IN (°C)	Tc OUT (°C)	Courant froid	Tf IN (°C)	Tf OUT (°C)
3 échangeurs E-1	E1	1092,19	CC1	162,46	117,4	CF1	25,6	152,46
	E2	2464,87	Cond4	136,9	136,8	Rebo1	111,4	111,6
	E3	6796,37	Cond2	100	100	Rebo5	63,9	64
4 échangeurs E-2	E1	900,05	CC1	162,5	123,8	CF3	100,7	148,4
	E2	2464,614	Cond4	136,9	136,8	Rebo3	111,4	111,6
	E3	831,8	Cond4	136,9	136,8	CF1	25,6	126
	E4	6796,37	Cond2	100,1	100	Rebo5	63,9	64
5 échangeurs E-3	E1	398,09	CC1	123,8	111,1	CF2	64,3	111,1
	E2	900,05	CC1	162,5	123,8	CF3	100,7	148,4
	E3	2464,614	Cond4	136,9	136,8	Rebo3	111,4	111,6
	E4	831,8	Cond4	136,9	136,8	CF1	25,6	126
	E5	6796,37	Cond2	100,1	99,9	Rebo5	63,9	64

Le réseau vapeur créé pour l'intégration énergétique permet l'ajout d'une turbine générant 288 kW pour le scénario E-1 et 236,3 kW pour les scénarios E-2 et E-3. Cette énergie sera considérée comme vendue pour l'analyse économique.

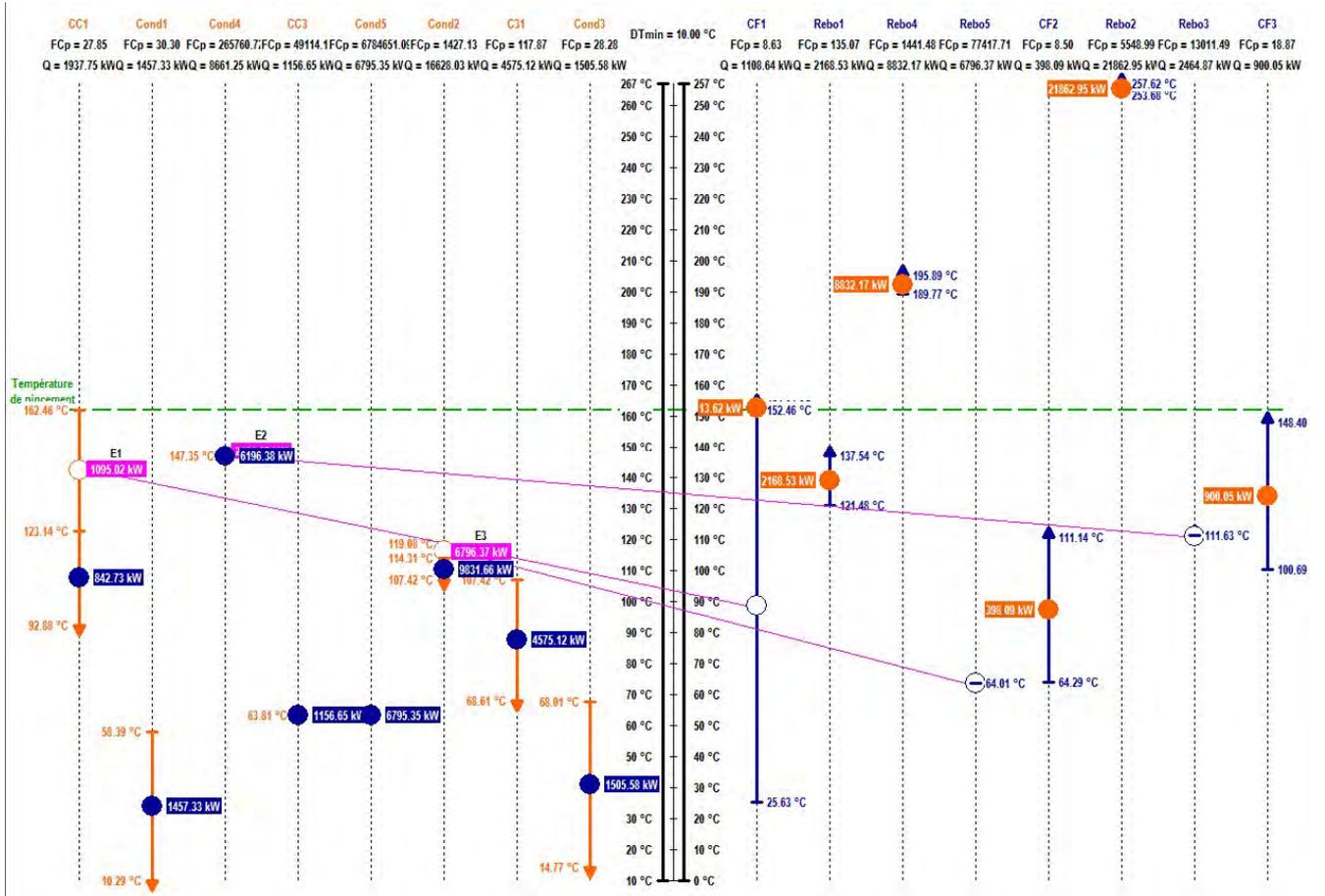


Figure 3.30. Double échelle pour le scénario E-1 avec 3 échangeurs

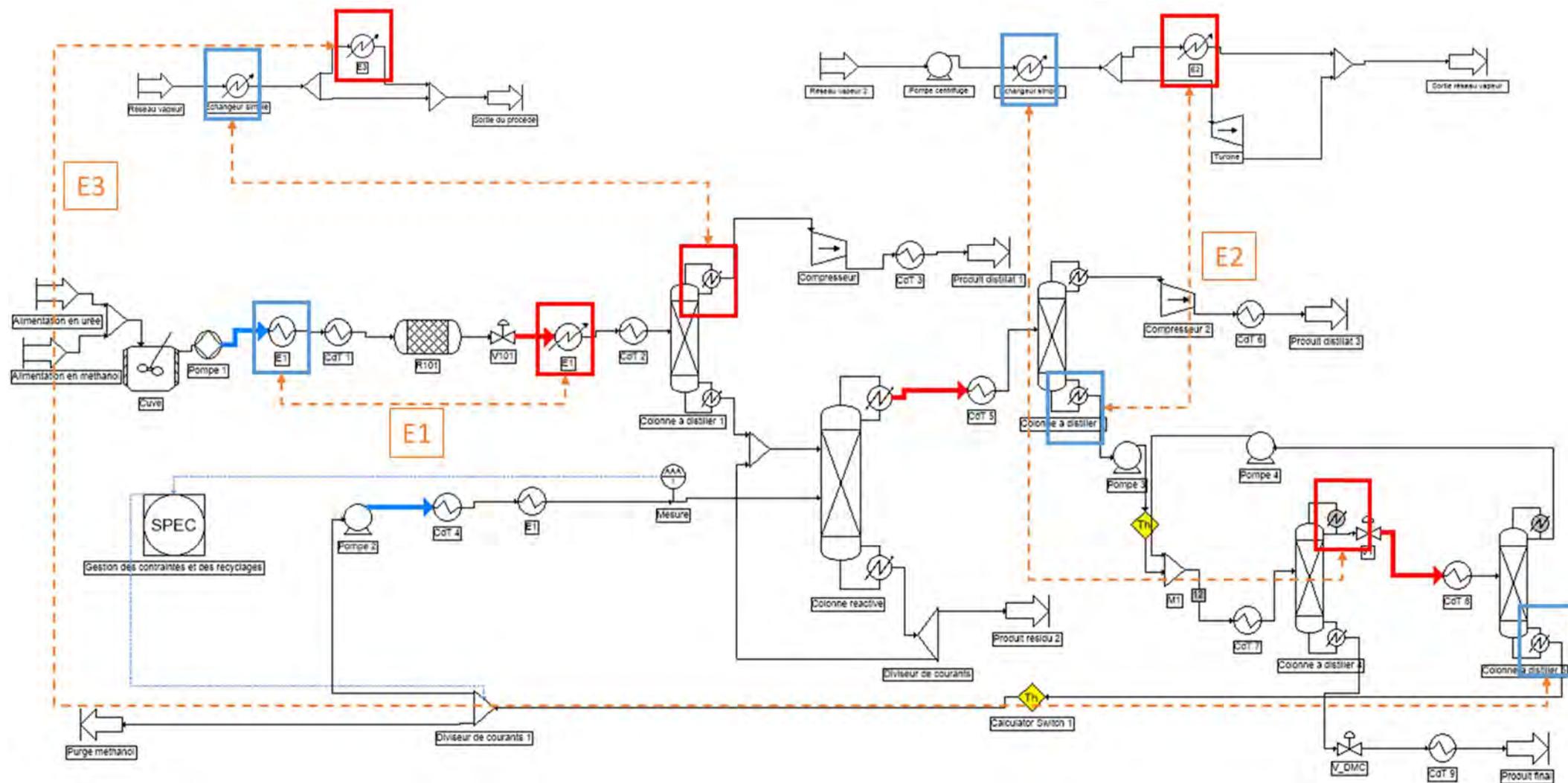


Figure 3.31. Schéma du procédé E-1, intégré avec 3 échangeurs. *CdT = Consigneur de température

3.3.3. Intégration énergétique du scénario F « distillation extractive »

La seule alternative étudiée ici présente quatre échangeurs et sera notée scénario F-1. La double échelle permettant la conception du réseau à quatre échangeurs est décrite dans la figure 3.32. Le schéma du procédé est décrit dans la figure 3.33.

Dans la conception de ce scénario il est nécessaire de concevoir un réseau d'utilité secondaire pour chauffer le Rebo3. Les nouveaux échangeurs sont décrits dans le tableau 3.26. L'utilité récupérée correspond à 12% de l'utilité chaude initiale, soit 72% du maximum d'énergie récupérable.

Tableau 3.26. Réseau d'échangeurs de chaleur du scénario F-1

Echangeur	Quantité de chaleur échangée (kW)	Courant chaud	Tc IN (°C)	Tc OUT (°C)	Courant froid	Tf IN (°C)	Tf OUT (°C)
E1	722,9	CC1	162,46	122	CF1	25,6	152,46
E2	385,45	CC1	145,5	145,4	CF2	64,5	111,28
E3	2168,53	CC2	107,14	59,48	CF1	121,482	137,537
E4	1916,75	CC3	151,65	75,52	Rebo3	63,75	63,75

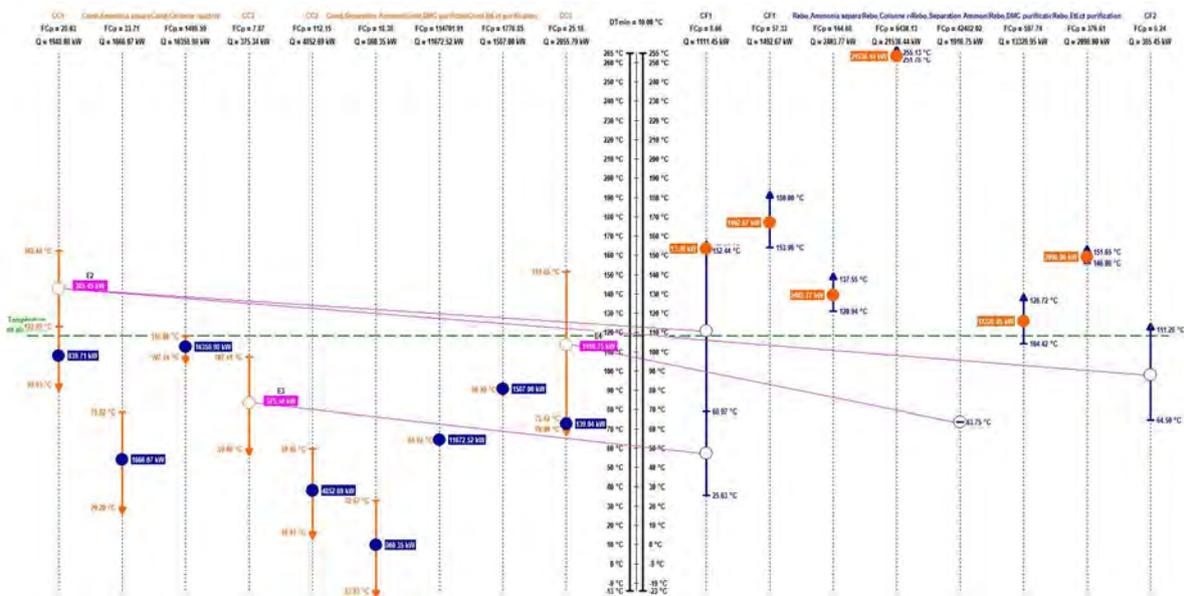


Figure 3.32. Double échelle pour le scénario F-1 avec 4 échangeurs

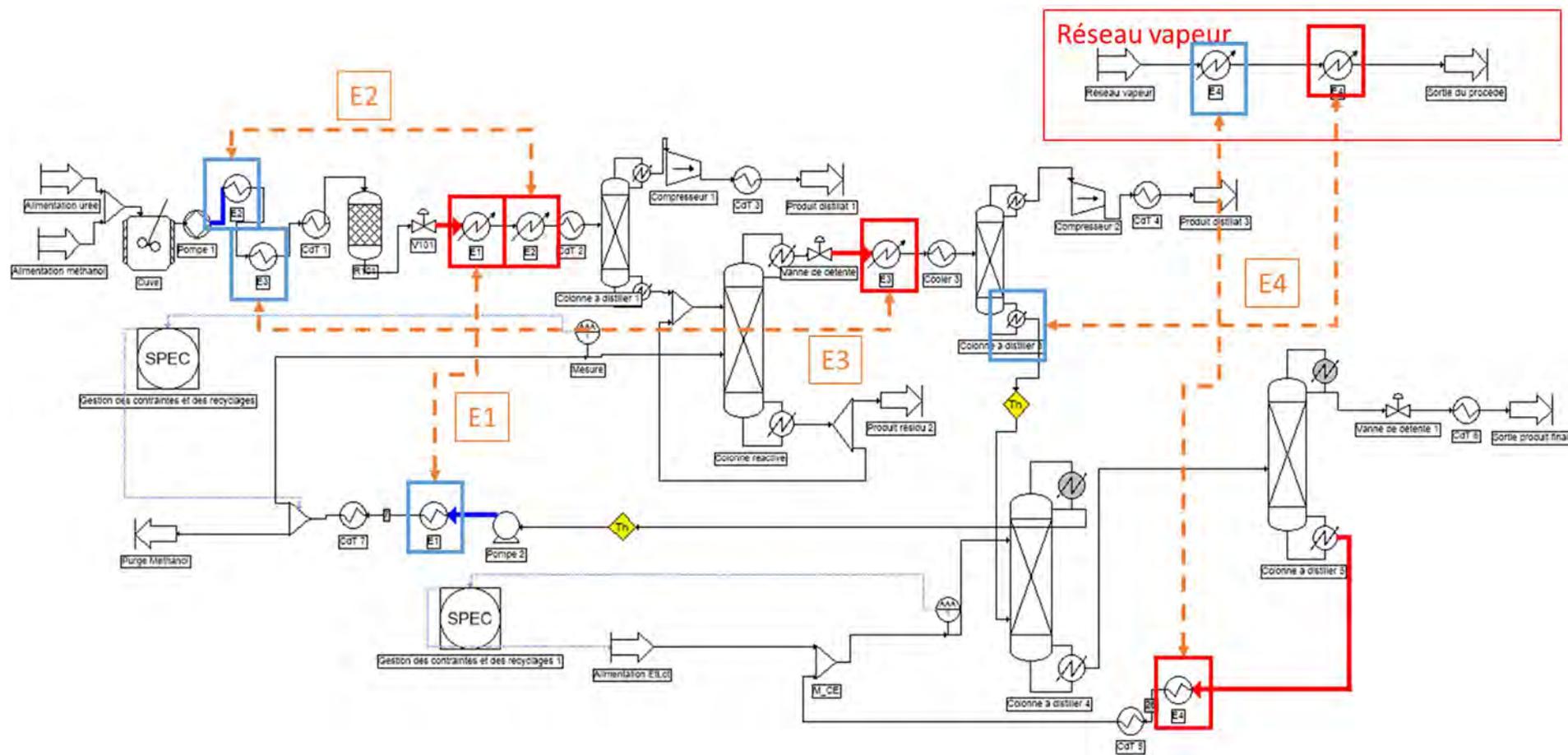


Figure 3.33. Schéma du procédé F-1, intégré avec 4 échangeurs. *CdT = Consigneur de température

3.4. Analyse des bénéfices économiques de l'intégration énergétique

Afin d'étudier l'intérêt de l'intégration énergétique, il convient dans un premier temps de réaliser l'analyse économique de cette intégration. Les résultats sont obtenus grâce au module économique de ProsimPlus et les équations associées aux différents résultats sont décrites dans le Chapitre 2. « Matériel et Méthodes ».

3.4.1. Bénéfices économiques de l'intégration du scénario D « Colonne haute pression »

Les scénarios intégrés (D-1 et D-2) présentent une augmentation significative de l'investissement du fait de l'augmentation du nombre d'échangeurs nécessaires dans le procédé (Tableau 3.27.). En revanche, l'augmentation d'investissement entre le scénario D-1 et le scénario D-2 est faible. Cette différence est faible car le 4^{ème} échangeur est un échangeur ne permettant pas un grand échange de chaleur. Le solde d'exploitation présente des résultats proches avec les scénarios intégrés, mais largement supérieurs au scénario non intégré. Ce résultat s'explique par l'augmentation du gain d'exploitation qui est dû à l'ajout d'une turbine produisant de l'électricité dans les scénarios intégrés. Il s'explique également par la diminution plus importante du coût d'exploitation qui est due à la suppression d'une partie des utilités nécessaires. Les scénarios intégrés présentent ainsi une forte augmentation du bénéfice brut qui montre l'intérêt économique de l'utilisation de l'intégration énergétique. Le bénéfice brut par kg de DMC produit donne des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature (0,24 €/kgDMC pour Vázquez et al., 2018 et 0,13 €/kgDMC pour Fick et al., 2009)

Tableau 3.27. Analyse économique des différentes modélisations du scénario D

	Scénario D	Scénario D-1 3 échangeurs		Scénario D-2 4 échangeurs	
	Valeur	Valeur	Variation (%)	Valeur	Variation (%)
Investissement (x 10 ⁶ €)	9,38	10,76	+ 14,7%	10,77	+14,8%
Solde d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	10,42	12,78	+ 22,6%	12,88	+ 23,6%
Gain d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	68,16	68,71	+ 0,8%	68,67	+ 0,7%
Coût d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	57,74	55,92	- 3,2%	55,79	- 3,4%
Bénéfice brut (x 10 ⁶ €/an)	9,58	11,81	+ 23,3%	11,90	+ 24,2%
Bénéfice brut (€/kg DMC)	0,159	0,196	+ 23,3%	0,198	+ 24,2%

3.4.2. Bénéfices économiques de l'intégration du scénario E « Changement de pression »

L'ensemble des scénarios intégrés présentent une augmentation de l'investissement pour mettre en place l'intégration. Ce résultat est logique puisque cette intégration s'accompagne d'une augmentation du nombre d'échangeurs de chaleurs nécessaires (Tableau 3.28.). En revanche, cette augmentation du nombre d'échangeurs entraîne la diminution des quantités d'utilités chaudes et froides nécessaires, ce qui entraîne une diminution du coût d'exploitation et une augmentation du

solde d'exploitation. L'augmentation du gain d'exploitation pour les scénarios intégrés s'explique par l'ajout d'une turbine produisant de l'électricité au sein du réseau de vapeur additionnel.

Ces résultats montrent le grand intérêt des scénarios présentant l'intégration énergétique sur le bénéfice brut. En particulier, le scénario présentant le plus d'échangeurs additionnels et permettant la plus grande économie d'énergie et le plus grand bénéfice brut malgré l'investissement nécessaire le plus important. Le bénéfice brut par kg de DMC produit donne des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature (0,24 €/kgDMC pour Vázquez et al., 2018 et 0,13 €/kgDMC pour Fick et al., 2009).

Tableau 3.28. Analyse économique des différentes modélisations du scénario E

	Scénario E	Scénario E-1 3 échangeurs		Scénario E-2 4 échangeurs		Scénario E-3 5 échangeurs	
	Valeur	Valeur	Variation (%)	Valeur	Variation (%)	Valeur	Variation (%)
Investissement (x 10 ⁶ €)	7,92	8,48	+ 7,1%	8,51	+ 7,4%	8,56	+ 8,1%
Solde d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	16,76	17,59	+ 5,0%	17,78	+ 6,1%	17,89	+ 6,7%
Gain d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	69,31	69,47	+ 0,2%	69,44	+ 0,2%	69,44	+ 0,2%
Coût d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	52,56	51,88	- 1,3%	51,66	- 1,7%	51,55	- 1,9%
Bénéfice brut (x 10 ⁶ €/an)	16,07	16,84	+ 4,8%	17,03	+ 6,0%	17,13	+ 6,6%
Bénéfice brut (€/kg DMC)	0,274	0,287	+ 4,8%	0,290	+ 6,0%	0,292	+ 6,6%

3.4.3. Bénéfices économiques de l'intégration du scénario F « Distillation extractive »

Le scénario intégré F-1 présente une faible augmentation de l'investissement (Tableau 3.29). Il n'y a, dans ce scénario intégré, pas d'augmentation du gain d'exploitation puisqu'il n'y a pas de réseau vapeur et de turbine produisant de l'électricité dans le réseau conçu. Le coût d'exploitation présente, en revanche, une diminution importante qui entraîne une grande augmentation du bénéfice brut qui est de l'ordre de 20%. Le bénéfice brut par kg de DMC produit donne des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature (0,24 €/kgDMC pour Vázquez et al., 2018 et 0,13 €/kgDMC pour Fick et al., 2009).

Tableau 3.29. Analyse économique des différentes modélisations du scénario F

	Scénario F	Scénario F-1 4 échangeurs	
	Valeur	Valeur	Variation (%)
Investissement (x 10 ⁶ €)	8,48	8,73	+ 2,9%
Solde d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	12,74	15,14	+18,8%
Gain d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	70,80	70,79	- 0,0%
Coût d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	58,06	55,65	- 4,2%
Bénéfice brut (x 10 ⁶ €/an)	11,99	14,37	+ 19,8%
Bénéfice brut (€/kg DMC)	0,195	0,233	+ 19,5%

4. Comparaison des trois scénarios de séparations

Dans un premier temps, il est intéressant de comparer les résultats des bilans matière des trois scénarios (Tableau 3.30.). Les alimentations sont équivalentes, mis à part le scénario F qui prend en compte une faible quantité de lactate d'éthyle pour la colonne de distillation extractive. Sur les deux sorties de production d'ammoniac, les résultats sont équivalents pour les trois scénarios avec la première sortie d'ammoniac qui présente plus d'ammoniac avec une pureté supérieure. Les déchets produits par les trois scénarios sont du même ordre de grandeurs, mais il y a une diminution de la quantité du scénario D au scénario F.

Le DMC est produit avec la même pureté (99,5%) dans les trois scénarios, le scénario F en produisant le plus. Par ailleurs, il est important de noter que les compositions du produit DMC dans les scénarios D et E sont comparables avec du méthanol comme seule impureté, alors que le scénario F présente le solvant d'extraction le lactate d'éthyle. Cette différence n'est pas prise en compte dans les analyses environnementales ou économiques, mais pourrait donner lieu à une analyse plus approfondie sur les impacts de ces traces sur les performances de la molécule.

Tableau 3.30. Bilan matière des trois scénarios D, E et F

		Scénario D « Colonne haute pression »	Scénario E « Changement de pression »	Scénario F « Distillation extractive »
Ammoniac 1	Quantité (kmol.h ⁻¹)	100,2	100,2	100,7
	Pureté NH ₃	99,5	99,5	99,5
Ammoniac 2	Quantité (kmol.h ⁻¹)	96,57	95,87	95,5
	Pureté NH ₃ (%)	92,4	93,8	94,7
Déchets NMMC	Quantité (kmol.h ⁻¹)	11,11	10,41	9,76
Déchets Méthanol	Quantité (kmol.h ⁻¹)	4,86	2,72	1,02
DMC produit	Quantité (kmol.h ⁻¹)	81,91	84	86,03
	Pureté DMC	99,5	99,5	99,5

Donc dans un second temps, il convient de réaliser la comparaison des résultats des bilans énergie des différents scénarios : des scénarios sans intégration énergétique (D, E et F) et des scénarios avec intégration énergétique (D-2, E-3 et F-1) (Tableau 3.31.). Le scénario F apparaît comme le scénario présentant le moins de besoin en utilité entre les trois scénarios non intégrés : les besoins en utilités sont équivalents à ceux du scénario E alors que le scénario D présente des nécessités bien plus importantes.

Après intégration énergétique, c'est le scénario E-3 qui présente le moins de besoin en utilités. En effet, l'intégration énergétique permet l'économie d'une plus grande quantité d'énergie dans ce scénario que dans les deux autres. Le scénario D-2 est toujours celui qui nécessite la plus grande quantité d'utilité.

Tableau 3.31. Comparaison des bilans énergies des scénarios intégrés

	Scénario D « Colonne haute pression »	Scénario E « Changement de pression »	Scénario F « Distillation extractive »
Utilité chaude (kW)	51 220	44 652	44 148
Utilité froide (kW)	50 839	41 778	40 651
Utilité glycolée (kW)	2 965	2 965	2 526
	Scénario D-2 « Colonne haute pression »	Scénario E-3 « Changement de pression »	Scénario F-1 « Distillation extractive »
Utilité chaude (kW)	45 050	33 261	38 954
Utilité froide (kW)	44 669	30 387	35 457
Utilité glycolée (kW)	2 965	2 965	2 526

Enfin, la comparaison des analyses économiques des différents scénarios ne sera pas effectuée dans ce chapitre, elle le sera au chapitre 4 afin de compléter les comparaisons environnementales de ces trois scénarios.

Trois scénarios de séparations ont été proposés pour l'optimisation du procédé de production du DMC : la colonne haute pression, deux colonnes avec changement de pression et la distillation extractive. Ces trois scénarios ont été optimisés d'un point de vue énergétique grâce à l'intégration énergétique.

Les trois scénarios permettent d'obtenir le DMC et le NH₃ dans un même ordre de grandeur. Les performances énergétiques sont en revanche différenciables : la distillation extractive est initialement le scénario le plus intéressant et la colonne haute pression le moins performant.

Après intégration énergétique, l'ordre de ces scénarios change : le scénario par changement de pression devient le plus intéressant d'un point de vue énergétique alors que la colonne haute pression reste le scénario le moins performant.

IV. Conclusions du chapitre 3

Le DMC est une molécule largement étudiée dans la littérature, ce qui permet de l'identifier comme une molécule d'intérêt pour ces travaux. Le choix de la voie de synthèse a été motivé par les problématiques du laboratoire de recherche. Puis, la quantité de données disponible a montré que cette voie présente de l'intérêt pour de nombreux membres de la communauté scientifique.

Les données de la littérature ont été complétées par des méthodes de contribution de groupes afin de pouvoir modéliser trois scénarios. Ces trois scénarios ont été imaginés comme une évolution de la connaissance des données thermodynamiques pour atteindre le scénario le plus proche des résultats en conditions réelles (Figure 3.34.). La voie de synthèse du DMC pour la méthanolyse de l'urée est contrôlée par la cinétique des trois réactions impliquées.

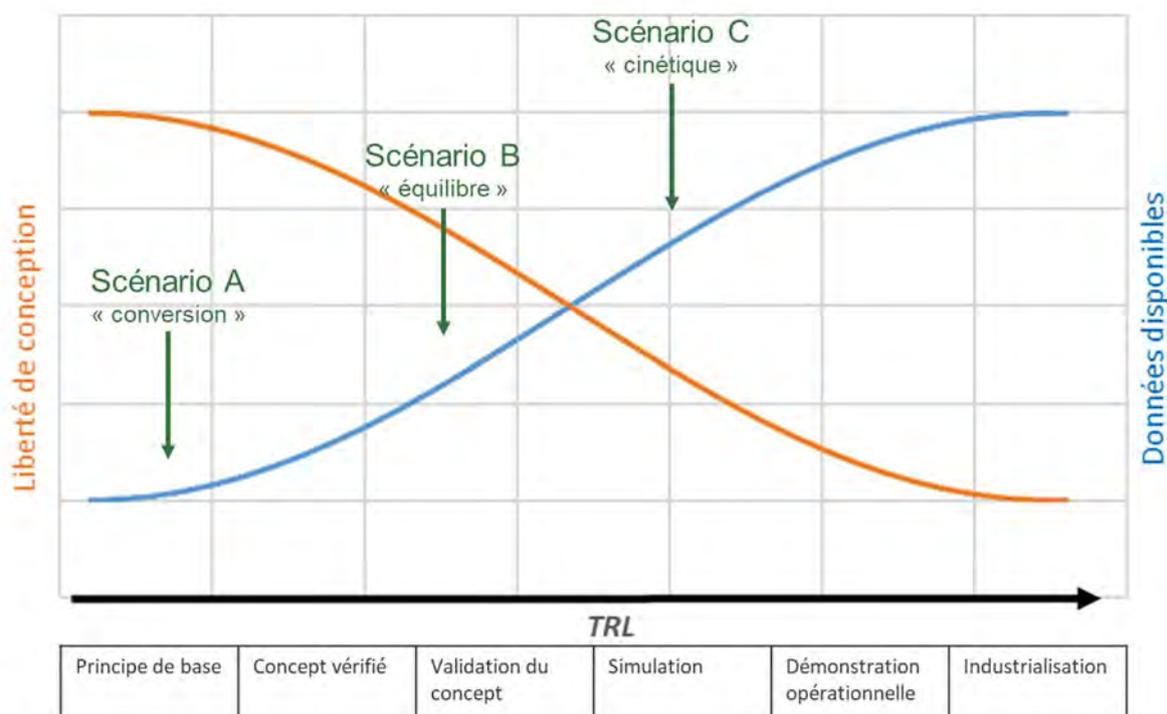


Figure 3.34. Conception des scénarios selon le TRL

Ensuite, trois scénarios de séparation du mélange Méthanol-DMC ont été étudiés et optimisés énergétiquement : le scénario avec une colonne haute pression, celui avec deux colonnes avec changement de pression et enfin la distillation extractive. Pour la première fois l'utilisation du lactate d'éthyle a été proposé comme solvant de séparation. Ces trois scénarios sont issus de la littérature et permettent d'obtenir différentes perspectives pour la production de DMC. Les bilans matière des différents scénarios sont du même ordre de grandeur, les modifications des étapes de séparations entraînent des différences plus importantes sur les bilans énergétiques.

L'intégration énergétique permet de se rapprocher des meilleures performances qui pourraient être obtenues industriellement. Avant cette intégration énergétique, le scénario par distillation extractive semble être celui qui présente le bilan énergétique le plus intéressant. Après l'intégration énergétique, c'est le scénario de séparation avec deux colonnes avec changement de pression qui est le plus

performant. La distillation extractive est également un scénario intéressant puisque son contrôle à l'échelle industrielle est facilité par le fonctionnement à pression atmosphérique.

L'analyse économique des différents scénarios montre un grand intérêt de l'intégration énergétique. L'ensemble des données collectés vont servir à nourrir l'analyse environnementale. Une analyse comparative des résultats économiques des procédés sera menée avec l'analyse environnementale dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- Aksci.com Methyl methylcarbamate [WWW Document], n.d. URL https://aksci.com/item_detail.php?cat=X5906 (accessed 11.25.21).
- Aparicio, S., Alcalde, R., 2009. The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization. *Green Chem.* 11, 65–78. <https://doi.org/10.1039/B811909K>
- Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S.A., Eriksson, G., Gheribi, A.E., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J., Pelton, A.D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P., Van Ende, M.-A., 2016. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad* 55, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.07.004>
- Energy, Canmet, 2003. Pinch Analysis: For the Efficient Use of Energy, Water, and Hydrogen.
- Huang, S., Yan, B., Wang, S., Ma, X., 2015. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* 44, 3079–3116. <https://doi.org/10.1039/C4CS00374H>
- Hukkerikar, A.S., Sarup, B., Ten Kate, A., Abildskov, J., Sin, G., Gani, R., 2012. Group-contribution+ (GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. *Fluid Phase Equilibria* 321, 25–43. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.02.010>
- Kongpanna, P., Pavarajarn, V., Gani, R., Assabumrungrat, S., 2015. Techno-economic evaluation of different CO₂-based processes for dimethyl carbonate production. *Chemical Engineering Research and Design* 93, 496–510. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.013>
- Matsuda, H., Inaba, K., Nishihara, K., Sumida, H., Kurihara, K., Tochigi, K., Ochi, K., 2017. Separation Effects of Renewable Solvent Ethyl Lactate on the Vapor–Liquid Equilibria of the Methanol + Dimethyl Carbonate Azeotropic System. *J. Chem. Eng. Data* 62, 2944–2952. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00185>
- Matsuda, H., Negishi, M., Iino, S., Constantinescu, D., Kurihara, K., Tochigi, K., Ochi, K., Gmehling, J., 2019. Isothermal vapor–liquid equilibria at 383.15–413.15 K for the binary system methanol + dimethyl carbonate and the pressure dependency of the azeotropic point. *Fluid Phase Equilibria* 492, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.03.019>
- Matsuda, H., Takahara, H., Fujino, S., Constantinescu, D., Kurihara, K., Tochigi, K., Ochi, K., Gmehling, J., 2011. Selection of entrainers for the separation of the binary azeotropic system methanol+dimethyl carbonate by extractive distillation. *Fluid Phase Equilibria* 310, 166–181. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.08.007>
- Monteiro, J.G.M.-S., de Queiroz Fernandes Araújo, O., de Medeiros, J.L., 2009. Sustainability metrics for eco-technologies assessment, Part II. Life cycle analysis. *Clean Technologies and Environmental Policy* 11, 459–472. <https://doi.org/10.1007/s10098-009-0205-8>
- Nielsen, T.L., Abildskov, J., Harper, P.M., Papaeconomou, I., Gani, R., 2001. The CAPEC Database. *J. Chem. Eng. Data* 46, 1041–1044. <https://doi.org/10.1021/je000244z>
- Sun, J., Yang, B., Lin, H., 2004. A Semi-continuous Process for the Synthesis of Methyl Carbamate from Urea and Methanol. *Chem. Eng. Technol.* 27, 435–439. <https://doi.org/10.1002/ceat.200401911>
- Vázquez, D., Javaloyes-Antón, J., Medrano-García, J.D., Ruiz-Femenia, R., Caballero, J.A., 2018. Dimethyl Carbonate Production Process from Urea and Methanol, in: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, pp. 731–736. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50129-7>
- Wang, S.-J., Yu, C.-C., Huang, H.-P., 2010. Plant-wide design and control of DMC synthesis process via reactive distillation and thermally coupled extractive distillation. *Computers & Chemical Engineering* 34, 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.05.002>
- Zeng, Z.-X., Li, X.-N., Xue, W.-L., Zhang, C.-S., Bian, S.-C., 2010. Heat Capacity, Enthalpy of Formation, and Entropy of Methyl Carbamate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 5543–5548. <https://doi.org/10.1021/ie9014342>

Chapitre 4.

Analyse environnementale du carbonate de diméthyle à différents niveaux de connaissance

Sommaire

I. Quelle approche préconiser pour le choix d'une voie de synthèse à un stade préliminaire de la conception ? Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie selon les recommandations ecoinvent	180
1. Analyse environnementale via l'application des principes de la chimie verte	181
2. Analyse environnementale via l'application de l'analyse de cycle de vie guidée par les recommandations ecoinvent	184
2.1. Définitions des limites et de l'objectif de cette étude	184
2.2. Inventaire du cycle de vie	184
2.3. Evaluation des impacts environnementaux et interprétation	187
2.3.1. Catégories d'impact de plus grande robustesse (I)	187
2.3.2. Catégories d'impact de robustesse intermédiaire (II)	191
2.3.3. Catégories d'impact de moindre robustesse (III)	193
2.3.4. Normalisation de la comparaison des trois voies de synthèse	195
2.3.5. Agrégation en catégorie de dommages	195
3. Analyse de l'approche	197
3.1. Analyse des résultats du cas d'étude	197
3.2. Conclusion du cas d'étude	198
3.3. Propositions d'améliorations	198
3.4. Discussion	198
3.5. Conclusion	199
II. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : Influence de différents degrés de modélisation	201
1. Définition des limites et de l'objectif de cette étude	201
2. Inventaire du cycle de vie	203
3. Analyse des points chauds des trois scénarios	205
3.1. Analyses des points chauds du scénario A, « conversion »	205
3.1.1. Catégories de plus grande robustesse	206
3.1.2. Catégories de robustesse intermédiaire	207
3.1.3. Catégories de robustesse faible	209
3.1.4. Conclusions de différentes robustesses	210
3.1.5. Sensibilité de la méthode, EF 3.0 et ReCiPe 2016	210
3.2. Analyse des points chauds du scénario B, « équilibre »	212
3.3. Analyse des points chauds du scénario C, « cinétique »	213
4. Comparaison des trois scénarios	215
4.1. Comparaison par catégories d'impact sur l'ensemble du cycle de vie	215
4.2. Comparaison des points chauds des trois scénarios	218
4.3. Comparaison des analyses économiques	222
4.4. Comparaison avec l'analyse de cycle de vie réalisée avec les recommandations ecoinvent	223
5. Conclusions	224
III. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : Amélioration des performances environnementales du procédé	226
1. Définition des limites et de l'objectif de cette étude	226
2. Inventaire du cycle de vie	227
3. Analyse des points chauds des scénarios sans intégration énergétique	230
4. Sélection du scénario de séparation le plus pertinent et intérêt de l'intégration énergétique	235
4.1. Sélection du meilleur scénario d'intégration énergétique	235

4.2.	Intérêt des scénarios intégrés par rapport aux scénarios non intégrés.....	237
5.	Comparaison des différents scénarios de séparation avec intégration énergétique	246
5.1.	Comparaison économique	246
5.2.	Comparaison environnementale.....	247
6.	Comparaison avec la littérature.....	251
7.	Conclusions	254
IV.	Discussion sur les résultats obtenus	255
	Références bibliographique.....	263

L'analyse environnementale du procédé de production du carbonate de diméthyle a été effectuée à différents niveaux de connaissance. Dans un premier temps, l'analyse environnementale a été effectuée au stade le plus précoce de la conception du procédé. Les principes de la chimie verte et l'analyse de cycle de vie ont été utilisés pour comparer les usages et les résultats qu'il est possible d'obtenir. Dans un second temps, les résultats de modélisations avec différents niveaux de connaissances et de difficultés sont comparés au regard de l'analyse de cycle de vie. Enfin un scénario optimal du procédé est recherché avec l'aide de l'analyse de cycle de vie mais également d'une analyse économique. Le scénario ainsi éco conçue a enfin pu être comparé à des résultats industriels issus de la littérature.

I. Quelle approche préconiser pour le choix d'une voie de synthèse à un stade préliminaire de la conception ? Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie selon les recommandations ecoinvent

Comme présenté dans la bibliographie, les méthodes classiquement utilisées dans l'évaluation de nouvelles voies de synthèses se basent sur les douze principes de la chimie verte. A l'autre bout de la conception du procédé, lorsque celui-ci est industrialisé, il est classique d'utiliser l'Analyse de cycle de vie. Les différentes sources de la littérature semblent mettre en opposition les deux approches. L'utilisation de l'ACV au stade de connaissances le plus précoce n'apparaît pas dans la littérature comme un usage classique.

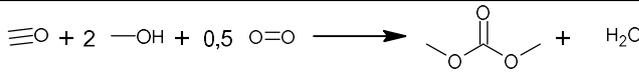
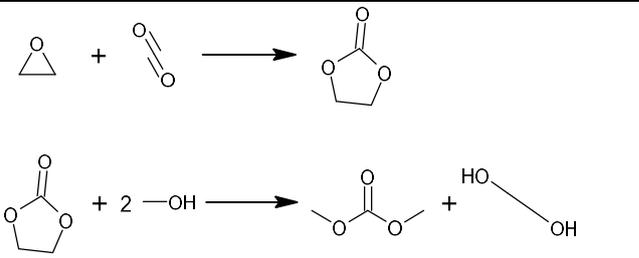
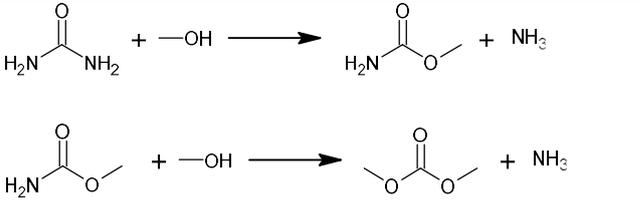
Ce chapitre s'intéresse à la sous-question suivante :

- Dans quelle mesure l'utilisation d'une ACV simplifiée et l'utilisation des principes de la chimie verte peuvent guider le choix d'une voie de synthèse verte ?

Dans ce chapitre, nous allons comparer les usages de la chimie verte et de l'analyse de cycle de vie à un stade de conception préliminaire. L'objectif est d'**identifier la faisabilité et la pertinence** de l'analyse de cycle de vie au stade de conception préliminaire pour le choix d'une voie de synthèse. La comparaison des résultats obtenus par l'analyse de cycle de vie et les principes de la chimie verte permettra d'**analyser les avantages et inconvénients** de chaque approche.

Pour cela, il faut choisir des voies de synthèse à comparer avec la voie de synthèse choisie dans cette thèse. Nous allons nous intéresser à trois voies de synthèse de production de carbonate de diméthyle (DMC), présentées dans le Tableau 4.1. L'objectif est, dans un premier temps, de classer ces trois voies de réaction avec l'aide de la chimie verte, puis de l'analyse de cycle de vie et de comparer les résultats obtenus.

Tableau 4.1. Présentation des trois voies de synthèse

N°	Nom de la voie de synthèse	Schéma réactionnel	Conditions opératoires	Référence
(1)	ENI, carbonylation oxydative du méthanol		120 °C 27 atm	(Garcia-Herrero et al., 2016)
(2)	Asahi, transesterification de l'éthylène carbonate		180 °C 60 atm	(Monteiro et al., 2009)
(3)	Méthanolyse de l'urée		189 °C 10 atm	(Monteiro et al., 2009)

1. Analyse environnementale via l'application des principes de la chimie verte

Les douze principes de la chimie verte apparaissent comme la première solution pour régir l'analyse environnementale de voies de synthèse. Cette étude se penchant sur différentes voies de synthèses, les principes suivants n'ont pas lieu d'être étudiés : (4) Conception de produits chimiques plus sûrs, (10) Conception de produits en vue de leur dégradation, (11) Observation en temps réel pour prévenir la pollution et (12) Chimie fondamentalement plus fiable. En effet, les trois voies comparées produisent la même molécule or ces principes sont basés sur la molécule produite et ne seraient donc pas discriminants. Le principe Catalyse (9) n'a pas été étudié car, au stade de conception considéré, les catalyseurs optimaux pour chaque route ne sont pas encore identifiés. De la même manière, les conclusions du principe Utilisation de ressources renouvelables (7) apparaissent compliquées à cette étape de la conception car les trois voies de synthèse ne sont pas caractérisées par l'utilisation de matières renouvelables. Un travail à part entière serait de comparer les technologies pour biosourcer les réactifs de chaque voie.

Le premier principe est **la prévention**. Il est préférable de ne pas produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter. Les trois voies de synthèse produisent des coproduits (Tableau 4.2). Pour les voies de synthèses (2) et (3), les coproduits sont valorisables alors que l'eau issue de la voie (1) n'a pas de valeur ajoutée, mais il est considéré que la production d'eau n'a pas d'impact environnemental plus néfaste que les deux autres molécules.

Le second principe est **l'économie d'atomes**. Ce principe de la chimie verte est un principe quantitatif dont le calcul a été décrit dans le chapitre I. Le calcul de l'économie d'atome des trois voies de synthèse est décrit en annexe 2 et les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. Au regard des résultats

obtenus, il apparaît de ce point de vue que la voie de synthèse (1) est la plus intéressante, la voie (3) est intermédiaire et la voie (2) est la moins intéressante.

Le troisième principe est **la conception de méthodes de synthèse moins dangereuses**. Ce principe s'intéresse à la toxicité des réactifs et des produits pour l'homme et l'environnement. Les données pour chacune des molécules sont issues du site de l'agence européenne des produits chimiques ("*Homepage* - ECHA, "). Il est donc choisi de se référer aux pictogrammes des différentes molécules. Le méthanol est présent comme réactif dans les trois voies de synthèse en quantité stœchiométrique égale, ses données de sécurité n'entraînent donc pas de différence entre les trois voies de synthèses. Les classifications de danger sont référencées dans le Tableau 4.2. Le réactif et le coproduit de la voie (3) ne sont pas identifiés comme dangereux. Les deux réactifs de la voie (1) présentent des dangers, mais le coproduit n'en présente pas. Le réactif et le coproduit de la voie (3) présentent de nombreux dangers.

Le cinquième principe a pour objectif de **supprimer les solvants ou d'utiliser des solvants les moins toxiques possibles**. Pour ce principe, les trois voies de synthèse entrent dans le même cas avec l'utilisation du méthanol comme réactif et solvant des réactions.

Le sixième principe est **le rendement énergétique**. L'objectif est de réduire les consommations énergétiques dues aux procédés. Les conditions « classiques » des trois voies de synthèse sont listées dans le Tableau 4.1. Des conditions de pression et de température sont disponibles dans la littérature. Il apparaît que la voie de réaction (1) est à une température plus basse (120°C) et que les deux autres voies ((2) 180°C et (3) 189°C) ont des températures équivalentes. Dans le cas des pressions, la voie (3) a lieu à faible pression (10 atm), la voie (1) a lieu à haute pression (27 atm) et la voie (2) a lieu à très haute pression (60 atm). La voie (3) est donc à privilégier étant donné la faible pression utilisée.

Contrairement aux voies (2) et (3), la voie de synthèse (1) ne présente pas de dérivé. Le huitième principe de la chimie verte concernant **la réduction du nombre de dérivés** préconise donc d'utiliser la voie de synthèse (1).

Pour chaque principe étudié, la méthodologie de choix retenue a consisté à attribuer une note de 1 (meilleure) à 3 (moins bonne) à chaque principe. Pour le sixième principe, qui prend en compte le rendement énergétique, l'énergie nécessaire à la température et celle nécessaire à la pression ont été analysées séparément (Tableau 4.2).

Tableau 4.2. Classement des 3 voies de synthèse pour chacun des douze principes (1 le meilleur, 3 le pire)

Principe	Voie (1)		Voie (2)		Voie (3)		
	Données	Note	Données	Note	Données	Note	
Prévention – Coproduit	Eau	1	Ethylène Glycol	1	Ammoniac	1	
Economie d'atome	83%	1	59%	3	72,50%	2	
Synthèse moins dangereuse. Dangers identifiés pour les réactifs (or méthanol) et les produits (or DMC)	Réactifs :  Produits : Pas de toxicité identifié pour l'eau	2	Réactifs :  Produits : 	3	Pas de toxicité identifiée pour l'urée ni pour l'ammoniac	1	
Solvants	Méthanol, réactif solvant	1	Méthanol, réactif solvant	1	Méthanol, réactif solvant	1	
Rendement énergétique	Température	120 °C	1	180 °C	2	189 °C	2
	Pression	27 atm	2	60 atm	3	10 atm	1
Dérivés	Pas de dérivés	1	1 Dérivé	2	1 Dérivé	2	
TOTAL		9		15		10	

L'ensemble des douze principes de la chimie verte ne peut pas être utilisé à cette étape de l'analyse environnementale. L'utilisation des métriques vertes pour réaliser une analyse quantitative peut être effectuée. Cependant, les métriques vertes dérivées du E-factor bien qu'applicables à la voie de synthèse, elles nécessitent des résultats préliminaires, de conversion. Or, les travaux de ce chapitre se situent à une étape antérieure à l'obtention de cette conversion.

L'analyse des notes du Tableau 4.2. indique que les voies de synthèse (1) et (3) sont les meilleures pour quatre principes et intermédiaires pour trois principes. La voie (2) est la moins bonne pour trois des principes. Les conclusions de l'analyse des principes de la chimie verte sont donc de préconiser la voie de synthèse (1) devant la voie de synthèse (3) et devant la voie de synthèse (2).

2. Analyse environnementale via l'application de l'analyse de cycle de vie guidée par les recommandations ecoinvent

2.1. Définitions des limites et de l'objectif de cette étude

L'objectif de cette étude est de comparer trois voies de synthèse de production du DMC. Pour cela l'unité fonctionnelle utilisée pour comparer les impacts sur l'environnement est donc :

Produire 1 kg de DMC

Dans le cadre de cette étude, la pureté du produit n'est pas prise en compte car l'étude *via* les recommandations ecoinvent utilisée dans ce chapitre ne permet pas d'obtenir ce niveau d'information. En effet, seuls les mécanismes réactionnels sont considérés comme connus. Les limites du système comprennent : l'approvisionnement en matières premières, les utilités, les émissions vers l'air et vers l'eau, ainsi que les sortants vers la technosphère (Figure 4.1.).

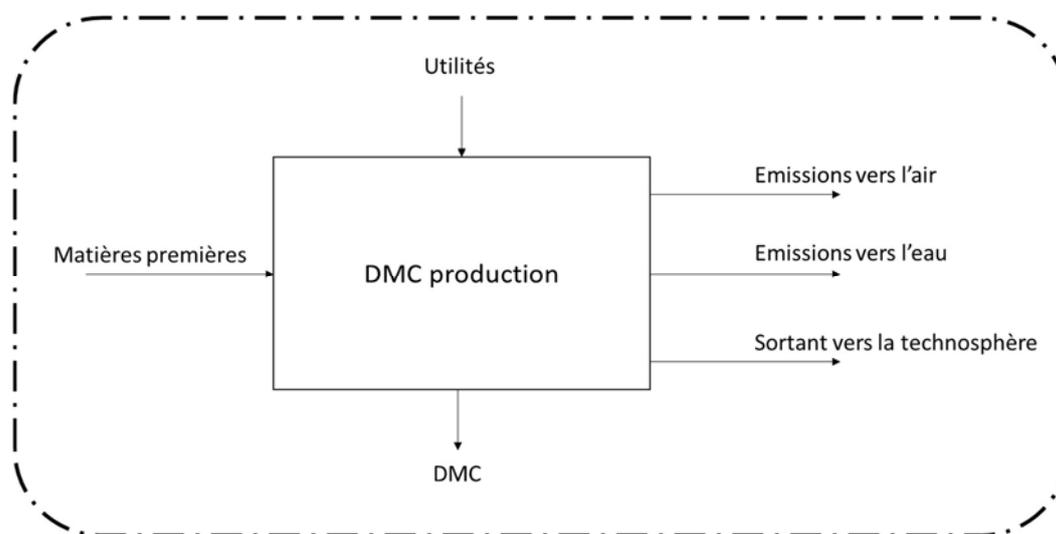


Figure 4.1. Frontières du système étudié

La méthode d'évaluation d'impact EF 3.0 de l'union européenne ("PEFCR Guidance v6.3," 2017; "Recommandations (2013/179/UE)," 2013) est utilisée pour calculer les catégories d'impact intermédiaires suivantes : **Changement climatique, Appauvrissement de la couche d'ozone, Écotoxicité – eau douce, Toxicité humaine – cancers, Toxicité humaine – effets autres que cancers, Particules/substances inorganiques affectant les voies respiratoires, Rayonnements ionisants, Formation photochimique d'ozone, Acidification, Eutrophisation – terrestre, Eutrophisation – aquatique, Eutrophisation – eau douce, Épuisement des ressources – eau, Épuisement des ressources – minéraux et métaux, Land use, Épuisement des ressources – fossiles.**

2.2. Inventaire du cycle de vie

La base de données ecoinvent fournit un ensemble de recommandations permettant de modéliser des processus chimiques et de pallier l'absence de données. Nous allons ici utiliser l'ensemble de ces recommandations pour modéliser la production du DMC par les trois voies de synthèse présentées dans le Tableau 4.1. L'ensemble des recommandations utilisées dans cette partie proviennent de rapports ecoinvent (Althaus et al., 2007; Frischknecht et al., 2007; Hischier et al., 2005) et des résultats

d'un ensemble de 12 usines chimiques produisant 1500 produits différents en Allemagne (Gendorf, 2000).

Dans un premier temps, les réactions étant peu connues et en l'absence d'une valeur plus précise, la conversion de la réaction est prise égale à 95% comme préconisée par Hischier et al. (2005).

Les émissions vers l'air sont considérées comme égales à 0,2% des matières premières. Seules les matières premières gazeuses ou liquides volatiles seront considérées comme émises vers l'air. Une partie de l'eau de refroidissement est émise dans l'air; sa proportion est fixée à 39% dans les rapports disponibles (Althaus et al., 2007; Hischier et al., 2005).

Concernant les émissions vers l'eau, il est considéré qu'un module de traitement des eaux est présent dans l'usine et permet de récupérer 90% des émissions de polluant. Il reste ainsi 10% des polluants résiduels émis vers l'eau. L'eau de refroidissement et l'eau de procédé sont également considérées comme émises dans ce compartiment : la quantité correspond à la quantité d'eau en entrée moins l'eau émise dans l'air.

Les données de consommations énergétiques sont tirées directement de la moyenne des 12 industries présentées dans le rapport environnemental de Gendorf. Les valeurs calculées sont une consommation électrique de $1,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ et une consommation de chauffe au gaz naturel de 2 MJ.kg^{-1} (Gendorf, 2000).

De la même manière, les recommandations préconisent pour l'eau de refroidissement 24 L par kg de produit et pour l'eau de procédé 6 L par kg de produit (Gendorf, 2000).

Le jeu de données "*chemical plants, organics*" est préconisé comme approximation pour l'infrastructure. Comme ce processus est basé sur une capacité de production de 50 000 tonnes par an avec une durée de vie des infrastructures de 50 ans, une quantité de 4×10^{-10} unité par kg est appliquée aux procédés de production de DMC considérés.

Le système de prise en compte des coproduits préconisés par ecoinvent est l'expansion du système (concept détaillé dans le chapitre 2. Matériel et Méthodes).

L'ensemble de ces recommandations est donc utilisé pour générer les données d'inventaires pour les trois voies de synthèse étudiées. L'ensemble de ces données est présenté dans le Tableau 4.3. Les données pour lesquelles les inventaires des différentes voies sont différents sont identifiées en vert.

Tableau 4.3. Données d'inventaire des trois voies de synthèse par unité fonctionnelle (1kg de DMC)

Entrées de la technosphère	Hypothèses de calcul	Valeur		
		Voie (1)	Voie (2)	Voie (3)
Dioxyde de carbone	$m = m_{DMC} \times \frac{M_{CO_2}}{M_{DMC} \times \tau} \quad \tau = 95\%$	N/A	0,515 kg	N/A
Méthanol	$m = m_{DMC} \times \frac{2 \times M_{MeOH}}{M_{DMC} \times \tau} \quad \tau = 95\%$	0,749 kg	0,749 kg	0,749 kg
Monoxyde de carbone	$m = m_{DMC} \times \frac{M_{CO}}{M_{DMC} \times \tau} \quad \tau = 95\%$	0,337 kg	N/A	N/A
Oxyde d'éthylène	$m = m_{DMC} \times \frac{M_{OxEt}}{M_{DMC} \times \tau} \quad \tau = 95\%$	N/A	0,515 kg	N/A
Oxygène	$m = m_{DMC} \times \frac{M_{O_2}}{M_{DMC} \times \tau} \quad \tau = 95\%$	0,187 kg	N/A	N/A
Urée	$m = m_{DMC} \times \frac{M_{urea}}{M_{DMC} \times \tau} \quad \tau = 95\%$	N/A	N/A	0,702kg
Energie Electrique	Estimation	1,2 MJ	1,2 MJ	1,2 MJ
Energie chauffe	Estimation	2 MJ	2 MJ	2 MJ
Infrastructure	Estimation	4×10^{-10} p	4×10^{-10} p	4×10^{-10} p
Entrées de la nature	Hypothèses de calcul	Valeur		
Eau de refroidissement	Estimation	0,024 m ³	0,024 m ³	0,024 m ³
Eau de procédé	Estimation	0,006 m ³	0,006 m ³	0,006 m ³
Emissions vers l'air	Hypothèses de calcul	Valeur		
Dioxyde de carbone	$m = \frac{0,2}{100} \times m_{CO_2}$	N/A	0,00103 kg	N/A
Méthanol	$m = \frac{0,2}{100} \times m_{MeOH}$	0,0015 kg	0,0015 kg	0,0015 kg
Monoxyde de carbone	$m = \frac{0,2}{100} \times m_{CO}$	0,000654 kg	N/A	N/A
Oxyde d'éthylène	$m = \frac{0,2}{100} \times m_{OxEt}$	N/A	0,00103 kg	N/A
Oxygène (kg)	$m = \frac{0,2}{100} \times m_{O_2}$	$3,74 \times 10^{-4}$ kg	N/A	N/A
Eau	Estimation	0,0093 m ³	0,0093 m ³	0,0093 m ³
Emissions vers l'eau	Hypothèses de calcul	Valeur		
Méthanol	$m = (m_{MeOHout} - m_{air}) \times 0,1$	0,0036 kg	0,0036 kg	0,0036 kg
Dioxyde de carbone	$m = m_{CO_2out} \times 0,1$	N/A	0,0025 kg	N/A
Eau	$m = \frac{2 \times M_{H_2O}}{M_{DMC}}$	0,2 kg	N/A	N/A
Monoxyde de carbone	$m = m_{CO_2out} \times 0,1$	0,00153 kg	N/A	N/A
Oxyde d'éthylène	$m = m_{EtOxout} \times 0,1$	N/A	0,0025 kg	N/A
Oxygène	$m = m_{O_2} \times 0,1$	0,0025 kg	N/A	N/A
Urée	$m = m_{ureaout} \times 0,1$	N/A	N/A	0,0035 kg
Eau de refroidissement	Estimation	0,0207 m ³	0,0207 m ³	0,0207 m ³
Sortants	Hypothèses de calcul	Valeur		
Ammoniac	$m = \frac{2 \times M_{NH_3}}{M_{DMC}}$	N/A	N/A	0,378 kg
Ethylène glycol	$m = \frac{2 \times M_{EtGl}}{M_{DMC}}$	N/A	0,174 kg	N/A

N/A = Non Applicable

2.3. Evaluation des impacts environnementaux et interprétation

Les résultats de l'évaluation environnementale sont présentés sur la Figure 4.2. par catégorie d'impact intermédiaire. Pour chaque catégorie d'impact, le scénario avec le plus haut score d'impact est affiché à 100% et les pourcentages correspondants aux autres voies sont présentés en pourcentages relatifs. L'ensemble des données présentées dans la partie 2.3 est décrit dans différentes Figures et tableaux en annexe (Figures B1-B13 et Tableaux B1-B10).

Sur l'ensemble des catégories étudiées, il apparaît que la voie de synthèse (1) implique le plus d'impact dans cinq des seize catégories considérées. La voie de synthèse (2) entraîne le plus d'impacts dans sept des seize catégories. Et la voie de synthèse (3) entraîne le plus d'impacts dans quatre des catégories considérées. Les trois voies sont également comparées avec une analyse d'incertitude de Monte Carlo (1000 itérations) afin de confirmer la significativité des résultats présentés dans la Figure 4.2. Les graphes correspondants sont présentés en annexe 2 (Figures B11, B12 et B13).

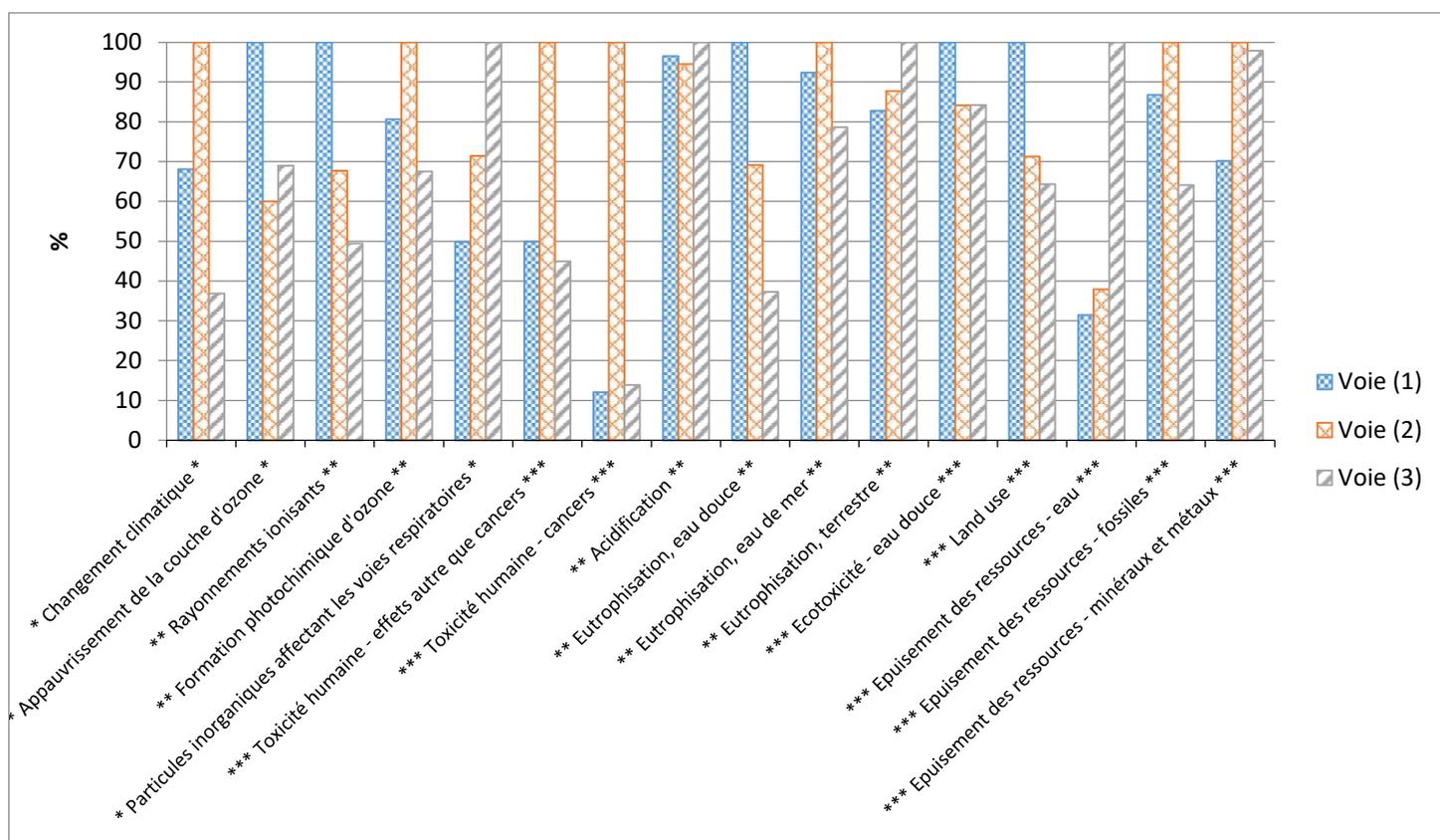


Figure 4.2. Comparaison des trois voies de synthèses sur l'ensemble des catégories EF 3.0 (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, * pour la robustesse I, ** pour la robustesse II et *** pour la robustesse III)

2.3.1. Catégories d'impact de plus grande robustesse (I)

Il est utile de s'intéresser plus en détails aux catégories d'impact les plus robustes (I) ("PEFCR Guidance v6.3," 2017), pour lesquelles les résultats sont les plus fiables. Ces catégories sont listées dans le chapitre 2 « Matériel et Méthodes » et sont les suivantes : **changement climatique**, **appauvrissement de la couche d'ozone** et **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**. Les scores d'impacts pour ces catégories sont présentés dans le Tableau 4.4.

Dans un premier temps, l'analyse approfondie de la catégorie **changement climatique** est effectuée. Il apparaît que, parmi l'ensemble des processus, les différents processus de chauffe contribuent majoritairement aux trois voies de synthèses. La chauffe contribue à 0,399 kg CO₂ eq de la voie (1), 0,427 kg CO₂ eq de la voie (2) et 0,527 kg CO₂ eq de la voie (3). La chauffe contribue donc plus à la voie (3) qu'aux deux autres voies de synthèse. Le faible niveau d'impact de la voie (3) au **changement climatique** est dû à l'urée. En effet, la production d'un kilogramme d'urée consomme 0,733 kg de dioxyde de carbone. Il apparaît donc, pour la catégorie réchauffement climatique un bénéfice pour l'urée de 0,419 kg CO₂ eq pour la voie (3) (Annexe 2, Figure B10. Et Tableau B.10.). Cette contribution relative explique pourquoi l'impact de cette catégorie pour la voie de synthèse (3) est plus faible. La voie de synthèse (2) consomme également du CO₂ mais celui-ci est introduit comme liquide venant de la technosphère. Ce choix est cohérent au regard du processus ecoinvent v3.7 de production de l'Éthylène Carbonate (l'intermédiaire réactionnel de la voie (2)) et des recommandations de la même base de données. La voie (2) présente sensiblement le plus d'impacts et la voie (3) présente significativement le moins d'impacts après l'analyse de Monte Carlo (Annexe 2, Figure B11., B12. et B13.).

Les deux principales substances émises et responsables du **changement climatique**, dans les trois voies de synthèse, sont le dioxyde de carbone et le méthane (Figure 4.3.). Il apparaît cependant une plus faible contribution du méthane à la voie (1) que aux voies (2) et (3).

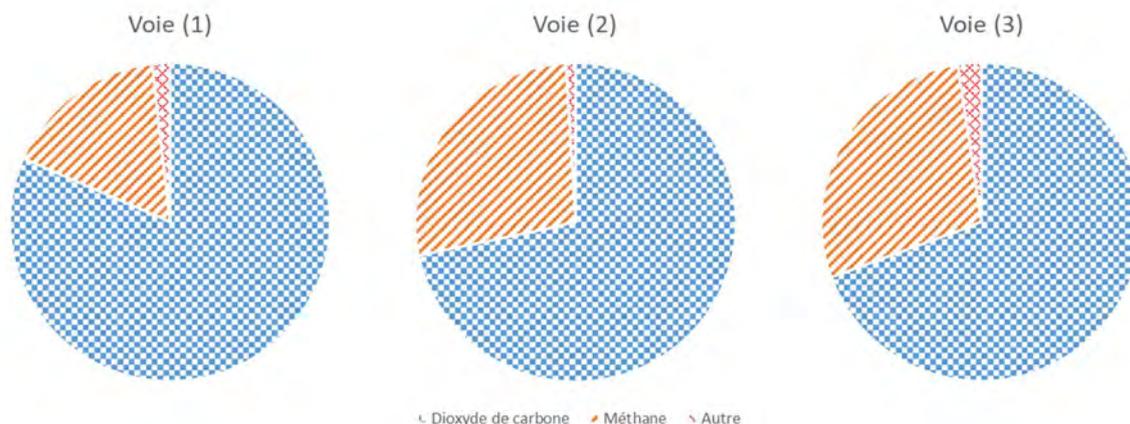


Figure 4.3. Contribution des gaz majoritaires au changement climatique

Dans un second temps, l'analyse approfondie de la catégorie **appauvrissement de la couche d'ozone** montre un nombre de processus plus faible avec 234 non nuls pour les trois voies de synthèse. Si l'on s'intéresse aux substances émises responsables de l'appauvrissement de la couche d'ozone, il apparaît que le bromotrifluorométhane (Halon 1301) et le bromochlorodifluorométhane (Halon 1211) sont les contributeurs majoritaires des trois voies de synthèse (Figure 4.4.).

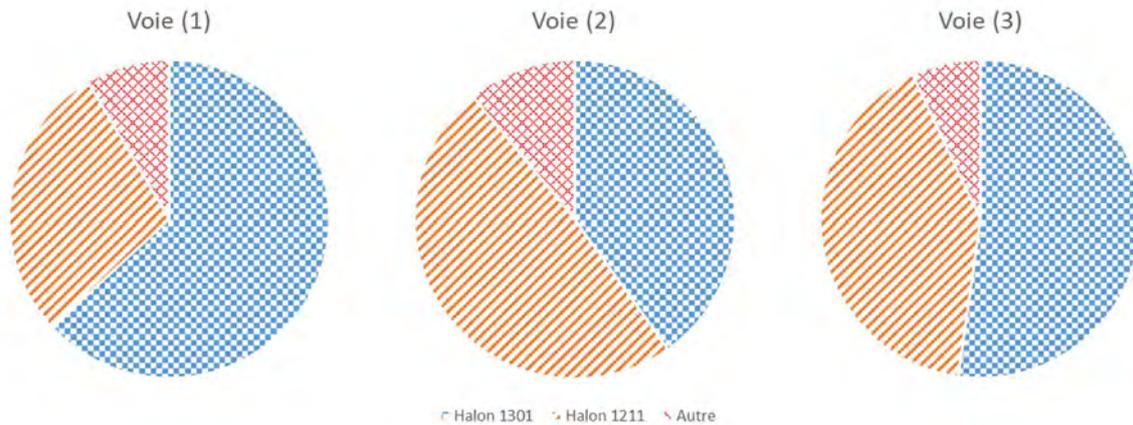


Figure 4.4. Contribution des gaz majoritaires à l'appauvrissement de la couche d'ozone

Les émissions majoritaires sont différentes d'une voie à l'autre. Pour la voie (1), le Halon 1301 est largement majoritaire. Dans la voie (2) c'est le Halon 1211 qui représente plus de la moitié des impacts. Alors que pour la voie (3) les impacts sont mieux répartis entre les substances. Ensuite, il apparaît que la production des matières premières est responsable des impacts majoritaires pour les trois voies de synthèses (Figure B1., B2. et B3. en Annexe 2). Le méthanol et le monoxyde de carbone représentent 89% des impacts de la voie (1) (Tableau et Figure B1.). Le méthanol, l'oxyde d'éthylène et le dioxyde de carbone représentent 82% des impacts de la voie (2) (Tableau et Figure B2.). Enfin, le méthanol et l'urée représentent 89% des impacts de la voie (3) (Tableau et Figure B3.). Pour la majorité des matières premières, leur production à base de pétrole entraîne l'impact sur la catégorie appauvrissement de la couche d'ozone. C'est le cas pour le méthanol qui est produit à partir de gaz naturels (82% de l'impact) (Tableau et Figure B7.), pour le monoxyde de carbone produit à partir de fioul lourd (87% de l'impact) (Tableau et Figure B6.) et de l'urée qui est produite à partir d'ammoniac (82% de l'impact) (Tableau et Figure B10.). L'ammoniac est lui-même produit à partir du gaz naturel (56% de l'impact) et de fioul lourd (42% de l'impact) (Tableau et Figure B4.). L'oxyde d'éthylène de la voie (2) est produit à partir d'oxygène (59% de l'impact) (Tableau et Figure B8.) qui ne nécessite que de l'électricité pour être produit (100% de l'impact) (Tableau et Figure B5.). Le dioxyde de carbone de la voie (2) est issu de la production de chaleur (52% de l'impact) et d'électricité (29% de l'impact) (Tableau et Figure B6.). L'impact lié au méthanol sur les trois voies de synthèses est égal car la quantité de méthanol nécessaire aux trois voies est égale. Ces données expliquent que la voie (2) soit la plus favorable d'un point de vue appauvrissement de la couche d'ozone avec le faible impact des réactifs autre que le méthanol et de l'impact moyen du méthanol. L'extension du système qui entraîne -3% d'impact avec l'éthylène glycol pour la voie (1) contre -33% d'impact avec l'ammoniac pour la voie (3) explique les différences d'impacts entre les deux voies. La voie (1) est sensiblement la plus importante quand les impacts des voies (2) et (3) ne sont pas significativement différentes au regard de l'analyse de Monte Carlo (Annexe 2, Figures B11, B12 et B13).

Enfin, si l'on s'intéresse aux substances émises responsables de la catégorie particules inorganiques affectant les voies respiratoires, il apparaît que les particules de diamètre inférieur à 2,5 µm et le dioxyde de soufre sont les contributeurs majoritaires.

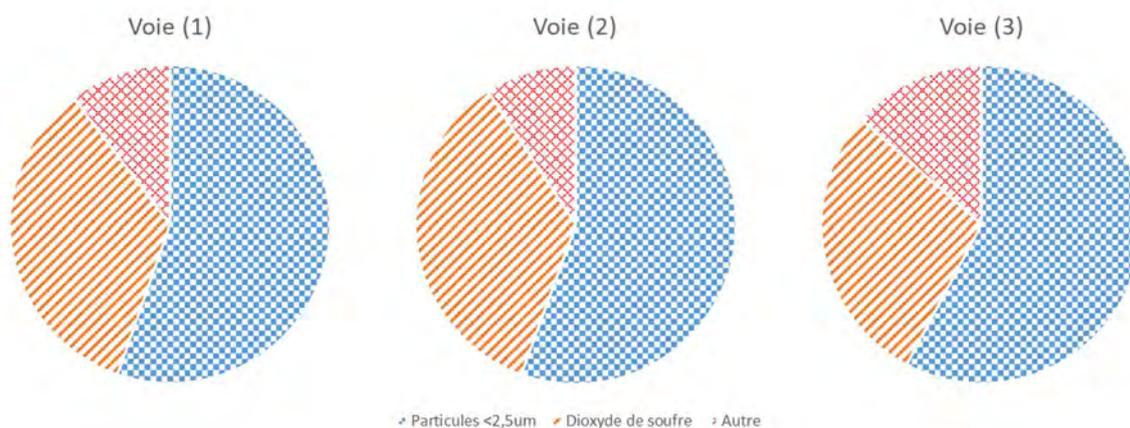


Figure 4.5. Contribution des substances à l'impact sur les particules inorganiques affectant les voies respiratoires

Les contributions des substances sont équivalentes sur les trois voies de synthèse (Figure 4.5.). Si l'on s'intéresse plus en détails à chacune des voies de synthèse, le contributeur majoritaire sur cette catégorie pour la voie (1) est l'approvisionnement en monoxyde de carbone avec 37% des impacts ($1,02 \times 10^{-8}$ *disease incidence*) (Tableau et Figure B1.). Pour la voie (2), l'oxyde d'éthylène est responsable de 54% des impacts ($2,52 \times 10^{-8}$ *disease incidence*) (Tableau et Figure B2.). Pour la voie de synthèse (3), le contributeur majoritaire est l'urée avec 82% des impacts ($7,07 \times 10^{-8}$ *disease incidence*) (Tableau et Figure B3.). Dans les trois cas, c'est l'approvisionnement en matières premières qui est majoritairement impactant, mais l'urée présente des impacts bien plus importants que les autres molécules. C'est la production d'ammoniac nécessaire à la production d'urée qui est majoritairement responsable de cet impact (73% des impacts de l'urée dans la catégorie) (Tableau et Figure B10.). Enfin, la voie (1) entraîne sensiblement le moins d'impacts et la voie (3) présente sensiblement le plus d'impacts.

Tableau 4.4. Scores d'impact des catégories de plus grande robustesse et substances majoritairement contributrices

Catégorie		Substances	Voie (1)	Voie (2)	Voie (3)
Changement climatique	kg CO ₂ eq	214 substances	1,3	1,91	0,701
		Dioxyde de carbone	1,06	1,37	0,491
		Méthane	0,217	0,522	0,2
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	23 substances	$4,18 \times 10^{-7}$	$2,52 \times 10^{-7}$	$2,89 \times 10^{-7}$
		Halon 1301	$2,64 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$	$1,41 \times 10^{-7}$
		Halon 1211	$1,19 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-7}$	$1,18 \times 10^{-7}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	<i>disease incidence</i>	586 substances	$2,75 \times 10^{-8}$	$3,94 \times 10^{-8}$	$5,51 \times 10^{-8}$
		Particule <2,5µm	$1,52 \times 10^{-8}$	$2,19 \times 10^{-8}$	$3,18 \times 10^{-8}$
		Dioxyde de soufre	$9,4 \times 10^{-8}$	$1,39 \times 10^{-8}$	$1,58 \times 10^{-8}$

Il apparaît donc que chacune des trois voies présente une fois significativement le plus d'impact. Mais la voie (1) est la seule à présenter significativement le moins d'impact dans une catégorie.

2.3.2. Catégories d'impact de robustesse intermédiaire (II)

Il est donc intéressant d'analyser les résultats pour les catégories de robustesse intermédiaire (II), **rayonnements ionisants, formation photochimique d'ozone, acidification, eutrophisation - terrestre, eutrophisation - eau douce et eutrophisation - eau de mer**. Les contributions totales et celles des substances sont présentées dans le Tableau 4.5. pour ces catégories.

Nous avons étudié, dans un premier temps, la catégorie **rayonnements ionisants**, qui rend compte de la production d'électricité nucléaire principalement. Les substances émises majoritairement responsables de ces impacts sont le Radon-222 et le Carbone-14. Ces deux molécules représentent pour les trois voies de synthèse plus de 99% de l'impact de la catégorie sur 37 molécules émises dans l'eau ou l'air. Il apparaît donc qu'il faut analyser les différentes voies pour savoir quels processus sont à l'origine des différences de consommations électriques (Tableaux B1. B2. Et B3.). Tout d'abord, la consommation d'électricité directe de chaque voie est analysée, avec 0,195 kBq U-235 eq, la contribution est égale sur les trois voies car issue de la même hypothèse. Mais la différence du simple au double (entre la voie (1) et (3)) est due aux différences de consommations électriques des différents réactifs : le monoxyde de carbone représente 46% (0,228 kBq U-235 eq) des impacts de la voie (1) alors que l'oxyde d'éthylène représente 32% (0,122 kBq U-235 eq) des impacts de la voie (2) et l'urée 26% (0,0699 kBq U-235 eq) des impacts de la voie (3).

Ensuite, il est important d'étudier les contributions à la catégorie **formation photochimique d'ozone**. Les substances impliquées dans cette catégorie sont majoritairement les oxydes d'azote et les composés organiques volatils non méthaniques. Ces substances représentent entre 76 et 78% des impacts de la catégorie, les 57 autres substances impliquées représentent les pourcentages restants. Pour les deux substances, les émissions de la voie (2) sont supérieures, il est donc intéressant d'identifier quels processus entraînent ces différences. De la même manière que pour les résultats précédents, c'est majoritairement la différence de contribution des matières premières qui marque cette différence (Tableaux B1. B2. Et B3.). La contribution de l'oxyde d'éthylène représente 49% des impacts de la catégorie, soit 0,00298 kg NMVOC eq alors que le monoxyde de carbone de la voie (1) ne représente que 35% des impacts avec 0,00146 kg NMVOC eq et l'urée de la voie (3) représente 46% des impacts pour 0,00214 kg NMVOC eq.

Pour la catégorie **acidification**, on peut constater une différence inférieure à 10% entre la voie avec le plus d'impacts et celle avec le moins d'impacts. Les substances impliquées dans cette catégorie sont majoritairement les oxydes d'azotes, le dioxyde de soufre et l'ammoniac. Les trois réactifs expliquent une partie des différences dans les différentes catégories (Tableaux B1. B2. Et B3.). Pour la catégorie acidification, le monoxyde de carbone de la voie (1) représente $3,06 \times 10^{-3}$ mol H⁺ eq, l'oxyde d'éthylène de la voie (2) représente $3,52 \times 10^{-3}$ mol H⁺ eq et l'urée de la voie (3) $5,69 \times 10^{-3}$ mol H⁺ eq. Pour cette catégorie, le classement des contributions de ces réactifs ne correspond pas aux classement des contributions des voies correspondantes. Les différences d'impacts entre les différentes voies de synthèse suivent les mêmes résultats de contribution que les trois réactifs, ces résultats sont confirmés par l'analyse de Monte Carlo (Figures B11. B12. et B13.).

Ensuite, les trois catégories de l'eutrophisation sont les dernières catégories de robustesse intermédiaire. Tout d'abord, l'**eutrophisation – eau douce** marque une différence notable entre les trois voies de synthèses. La voie (1) entraîne des impacts deux fois supérieurs aux impacts de la voie (3). Alors que les voies (2) et (3) ne montrent pas de différences significatives. Pour la voie (1) les deux

réactifs (monoxyde de carbone et oxygène) comptent pour $4,63 \times 10^{-4}$ kg P eq, pour la voie (2) les deux réactifs (oxyde d'éthylène et dioxyde de carbone) comptent pour $3,91 \times 10^{-4}$ kg P eq et pour la voie (3) l'urée représente $1,58 \times 10^{-4}$ kg P eq. Les différences d'impacts des réactifs suffisent à expliquer les différences entre les voies de synthèse (Tableaux B1. B2. Et B3.). Les émissions impliquées dans cette catégorie sont les émissions de phosphate et de phosphore dans l'eau et de phosphore dans l'air. Les émissions de phosphate vers l'eau représentent la majorité des impacts.

L'**eutrophisation d'eau de mer** présente des résultats qui semblent comparables pour les trois voies de synthèse avec un écart entre le plus grand impact (voie 2) et le plus faible (voie 3) inférieur à 25%. Il apparaît néanmoins, au regard de l'analyse de Monte Carlo, que la voie (2) est significativement supérieure à la voie (1) laquelle est significativement supérieure à la voie (3) (Figures B11. B12. et B13.). Les matières premières représentent plus de 85% des impacts de la catégorie pour les trois voies de synthèse avec 1×10^{-3} kg N eq (88%) pour les matières premières de la voie (1), $1,17 \times 10^{-3}$ kg N eq (90%) pour les matières premières de la voie (2) et $9,1 \times 10^{-4}$ kg N eq (89%) pour les matières premières de la voie (3) (Tableaux B1. B2. Et B3.). Les émissions impliquées dans cette catégorie sont les émissions d'oxydes d'azote dans l'air et de nitrate dans l'eau.

Enfin, pour l'**eutrophisation terrestre** les trois voies présentent des impacts qui diffèrent d'au plus 20%, cette différence n'apparaît pas significative avec l'analyse de Monte Carlo (Figures B11. B12. et B13.). Les substances impliquées dans cette catégorie d'impact sont les mêmes que celles impliquées dans la catégorie eutrophisation de l'eau de mer, les deux principaux contributeurs étant ici les oxydes d'azotes et l'ammoniac.

Tableau 4.5. Score d'impact des catégories de robustesse intermédiaire et substances majoritairement contributrices

Catégorie		Substances	Voie (1)	Voie (2)	Voie (3)
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	52 substances	0,492	0,333	0,243
		Radon-222	0,323	0,243	0,171
		Carbone-14	0,167	0,0886	0,071
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	277 substances	$4,19 \times 10^{-3}$	$5,21 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-3}$
		Oxydes d'azote	$2,45 \times 10^{-3}$	$2,64 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$
		COV non méthane	$8,24 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$6,77 \times 10^{-4}$
Acidification	mol H ⁺ eq	194 substances	$6,58 \times 10^{-3}$	$6,45 \times 10^{-3}$	$6,82 \times 10^{-3}$
		Dioxyde de soufre	$4,6 \times 10^{-3}$	$4,35 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$
		Oxydes d'azote	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-3}$
		Ammoniac	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-3}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	14 substances	$5,64 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$
		Phosphate vers l'eau	$5,57 \times 10^{-4}$	$3,82 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^{-4}$
		Phosphore vers l'eau	$7,55 \times 10^{-6}$	$7,53 \times 10^{-6}$	$7,52 \times 10^{-6}$
		Phosphore vers l'air	$6,99 \times 10^{-8}$	$4,52 \times 10^{-8}$	$3,71 \times 10^{-8}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	119 substances	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$9,34 \times 10^{-4}$
		Oxydes d'azote vers l'air	$9,52 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-3}$	$7,55 \times 10^{-4}$
		Nitrate vers l'eau	$1,32 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$5,45 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	135 substances	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-2}$
		Oxydes d'azote vers l'air	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$8,27 \times 10^{-4}$
		Ammoniac vers l'air	$7,7 \times 10^{-4}$	$6,22 \times 10^{-4}$	$5,26 \times 10^{-3}$

2.3.3. Catégories d'impact de moindre robustesse (III)

Enfin, il est possible d'observer les résultats issus de catégories d'impact de moindre robustesse (III) : **toxicité humaine - autre que cancers, toxicité humaine – cancers, écotoxicité – eau douce, land use, épuisement des ressources – eau, épuisement des ressources – fossiles et épuisement des ressources – minéraux et métaux.**

Il apparaît des résultats similaires sur les deux catégories de **toxicité humaine – cancers et autre que cancers**. La voie (2) présente des résultats prépondérants dans les deux cas, mais leurs origines sont différentes : pour la catégorie **toxicité humaine – cancers** ce sont les émissions directes (les émissions d'oxyde d'éthylène sont responsables à elles seules de 30% des impacts) qui provoquent cet impact alors que pour la catégorie **toxicité humaine – autres que cancers** c'est la production du dioxyde de carbone qui engendre cette prédominance (Tableaux B1. B2. et B3.). Dans ces deux catégories la voie (2) présente des impacts significativement supérieurs et les voies (1) et (3) présentent des impacts sensiblement équivalents.

Les résultats de l'**écotoxicité – eau douce** montrent une différence inférieure à 20% mais la voie (1) est significativement supérieure aux deux autres. Les matières premières représentent plus de 85% des impacts dans les trois voies, la différence est donc imputable à une différence de matières premières (Tableaux B1. B2. et B3.).

Le **land use** présente un écart de 35% entre la voie la plus contributrice (1) et la moins contributrice (3). Les valeurs des différentes matières premières et l'extension du système expliquent cette différence : le monoxyde de carbone présentant 3,01 pt pour 60% des impacts de la voie (1) alors que l'oxyde d'éthylène ne représente que 1,49 pt pour 35% des impacts de la voie (2) et l'urée 2,69 pt pour 64% des impacts de la voie (3). L'extension du système entraîne une diminution des impacts de 23% pour la voie (3) et de 16% pour la voie (2) alors que la voie (1) ne bénéficie pas d'une telle réduction (Tableaux B1. B2. et B3.).

Les trois catégories d'épuisement des ressources présentent des résultats tout à fait différents. Tout d'abord, l'**épuisement des ressources – eau** présente des écarts importants avec la prépondérance de la voie (3) mais l'analyse d'incertitude ne montre pas d'écart significatif entre les voies (Figures B11. B12. et B13.). La différence s'explique par la grande consommation d'eau de la production d'urée avec 2,49 m³ depriv. soit 87% de l'impact de la catégorie quand l'oxyde d'éthylène de la voie (2) ne représente que 0,484 m³ depriv. (Tableaux B1. B2. et B3.). La voie (1) présente l'avantage dans cette catégorie de produire de l'eau ce qui se traduit par une contribution négative à cette catégorie.

Pour la catégorie **épuisement des ressources – fossiles**, la voie (3) est la plus avantageuse avec moins de 70% des impacts de la voie (2). La voie (1) est intermédiaire avec 85% des impacts de la voie (2). Les substances consommées entraînant les impacts sur cette catégorie sont le gaz naturel, le pétrole brut, le charbon et l'uranium (Tableau 4.16).

Enfin, la catégorie **épuisement des ressources – minéraux et métaux** présente des résultats avantageux pour la voie (1) qui compte pour 70% des impacts de la voie (2). La voie (3) présente quant à elle un écart inférieur à 10% des impacts de la voie (2) ce qui n'est pas significatif. Cette différence est issue de la production des matières premières des trois voies qui représente plus de 95% des impacts (Tableaux B1. B2. et B3.).

Tableau 4.6. Score d'impact des catégories de faible robustesse et substances majoritairement contributrices de l'épuisement en ressources - fossiles

Catégorie		Substances	Voie (1)	Voie (2)	Voie (3)
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	15 667 substances	1,31 x 10 ⁻⁸	2,61 x 10 ⁻⁸	1,18 x 10 ⁻⁸
Toxicité humaine - cancers	CTUh	9 235 substances	4,32 x 10 ⁻¹⁰	3,59 x 10 ⁻⁹	4,99 x 10 ⁻¹⁰
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	32 797 substances	25,6	21,5	21,5
Land use	Pt	160 substances	5,03	3,58	3,24
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	2 097 substances	0,613	0,739	1,95
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	41 substances	49,8	57,4	36,8
		Gaz Naturel	26,2	32,9	26,1
		Pétrole brut	11,2	14,7	4,54
		Charbon	2,72	2,31	1,6
		Uranium	8,1	6,59	4,29
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	119 substances	1,31 x 10 ⁻⁵	1,87 x 10 ⁻⁵	1,83 x 10 ⁻⁵

2.3.4. Normalisation de la comparaison des trois voies de synthèse

Il apparaît une certaine complexité dans les résultats. Il est important de s'intéresser à la comparaison des résultats d'un point de vue normalisé, comme cela a été explicité dans le chapitre 2. « Matériel et Méthode ». La comparaison des résultats normalisés des trois voies de synthèses sont présentés dans la Figure 4.6. Ces résultats présentés avec la même unité permettent de comparer les différentes catégories entre elles et ainsi d'identifier les catégories pour lesquelles les impacts sont les plus importants.

Il apparaît que les catégories **écotoxicité – eau douce** et **épuisement des ressources – fossiles** sont les catégories pour lesquelles les impacts sont les plus importants. Les catégories **changement climatique**, **eutrophisation – eau douce** et **épuisement des ressources – minéraux et métaux** présentent des impacts intermédiaires. Les catégories **appauvrissement de la couche d'ozone** et **land use** présentent des résultats quasi nuls et l'ensemble des **neuf autres catégories** présente des résultats normalisés faibles.

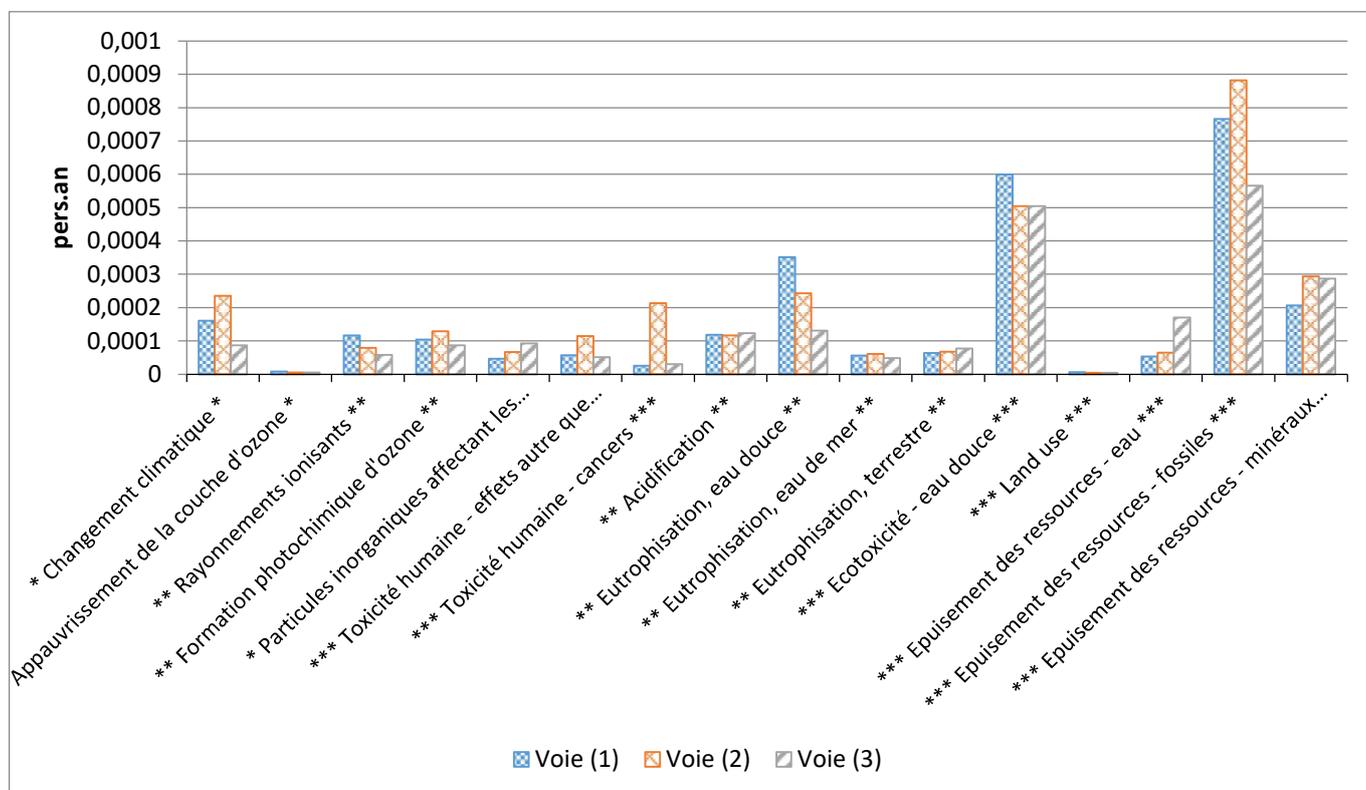


Figure 4.6. Normalisation des résultats de la comparaison entre les trois voies de synthèse

Sur les cinq catégories pour lesquelles l'impact normalisé apparaît plus important, la voie (1) présente deux fois le plus d'impacts et une seule fois le moins d'impacts. La voie (2) présente le plus d'impacts dans les trois autres catégories mais jamais le moins d'impacts. Enfin la voie (3) présente elle le moins d'impacts sur trois catégories de manière significative et sur une catégorie de manière équivalente à la voie (2).

2.3.5. Agrégation en catégorie de dommages

L'agrégation de ces catégories d'impacts en catégories de dommages, Santé Humaine, Ecosystèmes et Ressources peut permettre d'observer des conclusions plus simples. Cela implique de changer de

méthode car la méthode EF 3.0 n'inclue pas des catégories de dommages. ReCiPe 2016 peut permettre d'obtenir ces résultats. Les mêmes inventaires sont analysés *via* la méthode ReCiPe 2016 EndPoint (H). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.7.

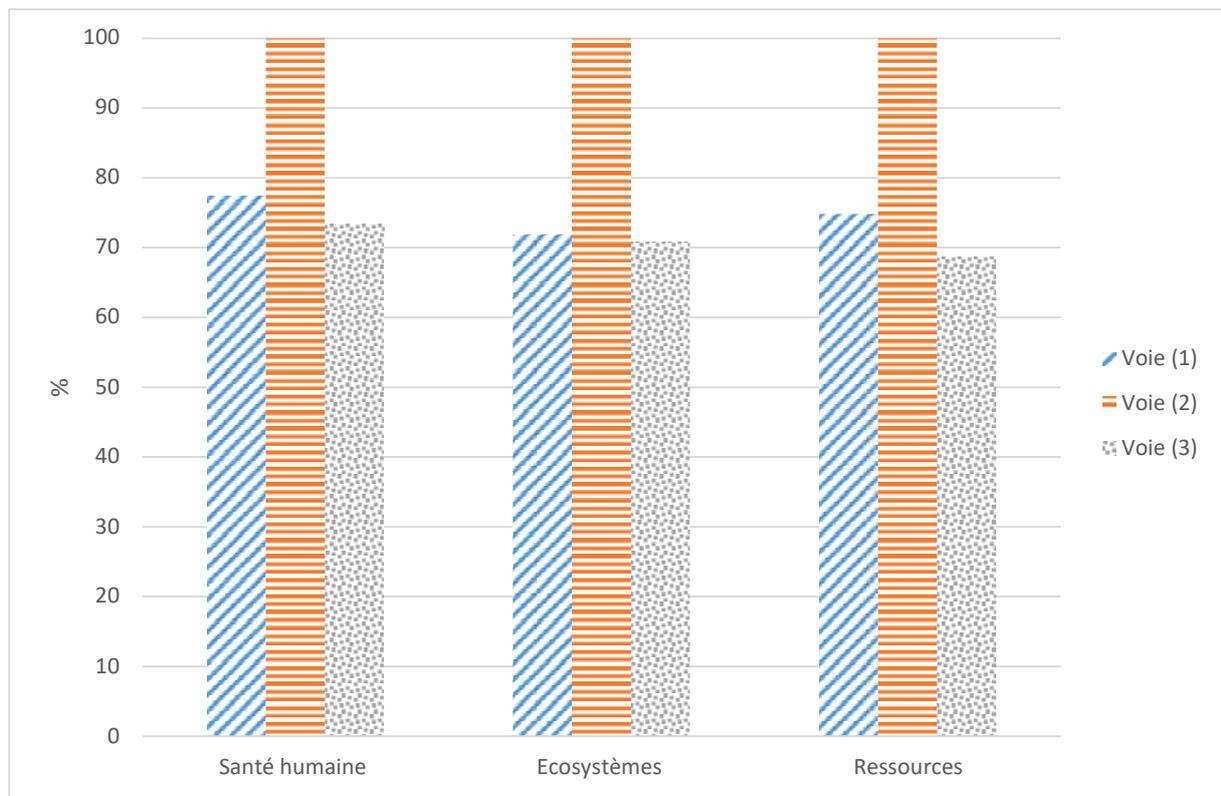


Figure 4.7. Contributions relatives des 3 voies aux catégories de dommages de la méthode ReCiPe 2016

L'agrégation des résultats en catégorie de dommages montre que la voie (2) est celle à éviter quelle que soit la catégorie considérée. Il apparaît également que les voies (1) et (3) sont les plus intéressantes dans les trois catégories. Une analyse de Monte Carlo a été réalisée pour vérifier si la différence entre les deux voies est significative (Figure 4.8.). Il apparaît que les impacts de la voie (1) sont supérieurs à ceux de la voie (3) avec $\text{voie (1)} > \text{voie (3)}$ dans plus de 80% des itérations pour les Ressources et avec plus de 60% des itérations avec $\text{voie (1)} > \text{voie (3)}$ pour les catégories Ecosystèmes et Santé humaine.

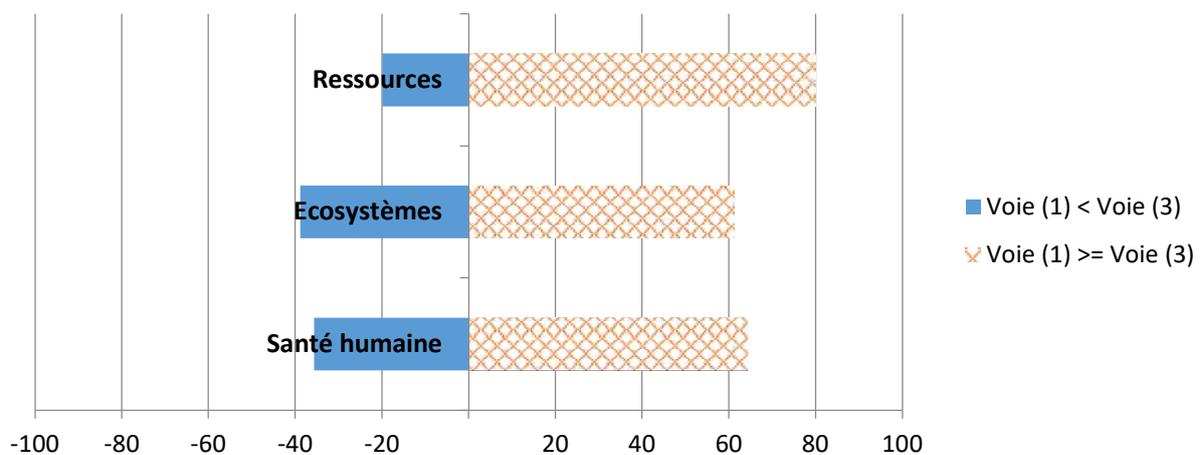


Figure 4.8. Analyse de Monte Carlo de la comparaison entre les voies (1) et (3) pour les catégories de dommages de la méthode ReCiPe 2016 (1000 itérations)

L'ensemble des résultats, tenant compte des catégories d'impact et de leurs différentes robustesses, de la normalisation et des catégories de dommages, permettent de conclure que la voie (2) n'est pas la voie la plus intéressante d'un point de vue environnemental.

La matière première représente une large contribution à une majorité des catégories considérées pour les trois voies de synthèses.

Les résultats normalisés tendent à préconiser la voie (3) devant la voie (1) avec quatre catégories importantes sur cinq pour lesquelles la voie (3) est moins impactante.

Les résultats en catégorie de dommages tendent vers le même type de résultats, la voie (3) est plus intéressante mais pas de manière significative par rapport à la voie (1).

3. Analyse de l'approche

Les résultats de l'application des principes de la chimie verte et de l'analyse de cycle de vie menée dans cette partie sont tout d'abord comparés sur la base du cas d'étude qu'est la production du DMC par différentes voies de synthèses.

3.1. Analyse des résultats du cas d'étude

Le premier principe qui incite à éviter de produire des déchets ne se retrouve pas dans les choix d'ACV réalisée à cette étape puisque les coproduits (Ammoniac et l'éthylène glycol) permettent une réduction des impacts par extension du système et puisque l'eau produite par la voie (1) permet d'éviter de la consommation d'eau.

Le second principe concerne l'économie d'atomes. Ce principe ne trouve également pas d'analyse équivalente dans l'ACV réalisée ici, mais peut présenter un intérêt dans le choix de la voie de synthèse. En effet, plus l'économie d'atomes est grande, plus il sera simple de séparer les molécules, par exemple par chromatographie. Cet effet tend à diminuer les impacts de séparations éventuelles, ce qui n'apparaît pas dans cette ACV puisqu'une quantité de chaleur fixe est utilisée pour les trois voies.

Le troisième principe prend en compte la dangerosité de la méthode pour la santé et l'environnement. Un classement a pu être établi. L'établissement de la voie (3) comme la meilleure voie de ce point de vue correspond aux conclusions de l'ACV. La voie (1) apparaît en second au regard du principe de la chimie verte, ce qui correspond aux conclusions de l'ACV sur les catégories toxicité, écotoxicité et eutrophisation par exemple, tout comme sur les catégories de dommages écosystèmes et santé humaine. La voie (2) apparaît dans les deux méthodes comme la voie la moins intéressante du point de vue dangerosité sur la santé et l'environnement. Les deux méthodes prennent en compte les problématiques associées aux réactifs essentiellement, ce qui explique la cohérence entre les deux résultats.

Le cinquième principe permet d'éviter l'utilisation de solvant. Cet aspect n'est pas pris en compte dans le cas de l'ACV basée sur les recommandations ecoinvent.

Le sixième principe s'appuie sur un meilleur rendement énergétique. Dans l'ACV réalisée ici, cet élément n'est pas pris en compte. En effet dans l'étude d'ACV, les consommations électriques et de chauffe sont fixées et égales entre les voies.

Le huitième principe s'appuie sur l'absence de dérivés, cet élément n'est également pas pris en compte dans l'ACV.

3.2. Conclusion du cas d'étude

Sur ce cas d'étude, les résultats de l'ACV permettent d'identifier en particulier les différences entre les matières premières. Alors que la chimie verte souligne que la voie (3) est intéressante et que l'urée n'est pas toxique, l'ACV permet d'identifier le fort impact de la production de cette molécule.

L'utilisation de l'ACV à ce stade, comparée avec l'utilisation des principes de la chimie verte, n'a pas été identifiée précédemment dans la littérature. Il apparaît que les résultats sur ce cas d'étude montrent des résultats équivalents sur les deux méthodes. La voie (3) est préconisée par l'ACV avec un écart très faible avec la voie (1) alors que les principes de la chimie verte montrent quasiment la même note pour les deux voies. La voie (2) est celle à éviter selon les deux méthodes.

3.3. Propositions d'améliorations

Certains éléments ne sont pas étudiés avec l'ACV réalisée sur la base des recommandations ecoinvent. Dans ce cas, les principes de la chimie verte peuvent apporter des éléments tels que ceux décrits ci-après :

- L'économie d'atomes peut permettre d'identifier quelle voie de synthèse va nécessiter le moins d'énergie pour la **séparation**
- La présence de **solvant** est étudiée
- Le **rendement énergétique** est différent selon les voies de synthèse
- Les **dérivés** peuvent apparaître dans les déchets

D'autres éléments peuvent être identifiés comme des améliorations à ces recommandations pour obtenir des résultats plus probants :

- Affiner la **conversion** : elle n'est pas égale à 95% pour toutes les réactions
- Préciser la nécessité ou non d'un **catalyseur** ainsi que sa nature
- Préciser les **séparations** des réactifs/produits nécessaires

Par ailleurs, certaines recommandations fournies par ecoinvent apparaissent difficiles à améliorer à l'échelle laboratoire :

- Prise en compte de l'infrastructure
- Emissions vers l'air/eau
- Eau de procédé

3.4. Discussion

Dans la littérature Garcia-Herrero et ses collègues fournissent un inventaire du procédé de production utilisant la voie (1) pour lequel il apparaît des différences avec les résultats obtenus par les recommandations (Tableau 4.7.) (Garcia-Herrero et al., 2016). Il apparaît également que certaines données sont prises en compte par la littérature et pas par les recommandations. Ces résultats

montrent les limites de l'utilisation des recommandations pour la comparaison avec d'autres voies de synthèse ou d'autres procédés.

Tableau 4.7. Comparaison de l'inventaire du cycle de vie de la voie de synthèse de Eni proposé par la littérature et par les recommandations d'ecoinvent

	Eni (Garcia-Herrero et al., 2016)	Eni voie (1)	Ecart relatif
Méthanol (kg/ kg DMC)	0,77	0,749	3%
Monoxyde de carbone (kg/ kg DMC)	0,52	0,337	35%
Oxygène (kg/ kg DMC)	0,3	0,187	38%
Acide chlorhydrique (kg/ kg DMC)	0,02	N/A	N/A
Electricité (MJ/ kg DMC)	1,16	1,2	3%
Chauffe MJ / kg DMC)	21,5	2	91%
Eau (kg/ kg DMC)	0,31	30	9577%
Rejet d'eau (kg/ kg DMC)	0,249	0,2	20%
Purge organique (kg/ kg DMC)	0,056	N/A	N/A
Dioxyde de carbone récupéré (kg/ kg DMC)	0,301	N/A	N/A

N/A : Non applicable

Les données issues de la littérature sont obtenues par simulation avec des données fournies par l'industriel. Les résultats pour le méthanol et l'électricité sont proches. Pour le monoxyde de carbone, l'oxygène et l'eau rejetée, la différence est plus importante mais reste dans le même ordre de grandeur. La quantité de chaleur nécessaire au procédé est largement sous-estimée par les recommandations. La donnée prise en compte pour la consommation en eau est différente entre les deux ACV (écart relatif supérieur à 9000%).

D'autres éléments apparaissent dans l'inventaire permis par la simulation des procédés. Le catalyseur est pris en compte avec l'acide chlorhydrique qui sert à compenser la perte de catalyseur. Une purge peut également être prise en compte ainsi que la récupération de dioxyde de carbone produit par une étape du procédé. Il faut donc trouver une solution pour fournir des données d'inventaire plus abouties sur la séparation, les données énergétiques, la conversion et le catalyseur.

Ces résultats soulignent le fait que ces recommandations permettent de comparer majoritairement les réactifs utilisés. L'impact de la chauffe est inférieur à 10 fois la chauffe nécessaire au procédé, ce qui la rend faiblement impactante.

3.5. Conclusion

D'un point de vue plus général, un autre intérêt de l'ACV est la comparaison quantitative sur différentes catégories, ce qui permet d'orienter la recherche selon les problématiques des parties prenantes. Il apparaît donc qu'avec une analyse de cycle de vie réalisée de cette manière, les principes de la chimie verte peuvent être une réelle plus-value sur les manques des recommandations d'ecoinvent. L'utilisation des deux méthodes, ACV et principes de la chimie verte, de manière additionnelle peut apparaître important à une étape précoce de la conception.

Par ailleurs, les conclusions décrites par les deux méthodes dans différentes publications ne sont pas toujours équivalentes. En effet, il peut apparaître qu'une voie identifiée comme plus verte par son E-factor ne l'est pas par l'ACV associée (Mercer et al., 2012) ou même que des biopolymères choisis

pour répondre au septième principe sont moins « verts » du point de vue de l'ACV (Tabone et al., 2010). De plus, il apparaît que les principes de la chimie verte n'analysent que l'étape de synthèse alors que l'analyse de cycle de vie permet d'analyser le procédé complet (Bories et al., 2018).

Il apparaît donc intéressant d'utiliser l'ACV assisté par les recommandations (Althaus et al., 2007) en addition des principes de la chimie verte pour la réalisation d'une analyse préliminaire des voies de synthèse. Il apparaît également que les données réelles doivent remplacer les données de recommandations dès lors qu'elles sont connues, par exemple pour les conversions des réactions. En revanche, il est plus compliqué d'obtenir les consommations énergétiques plus fines ; à l'échelle laboratoire, les consommations sont souvent largement surévaluées en comparaison des procédés industriels optimisés.

Ces différents éléments montrent les avantages dans la quantité et la qualité des données disponibles pour l'inventaire avec l'usage de la simulation des procédés. Il est donc nécessaire d'analyser les possibilités créées par la simulation des procédés pour l'analyse de voies de synthèse à une étape précoce de la conception.

Ce sous-chapitre a permis d'identifier les différentes données qu'il est possible d'obtenir à l'étape la plus précoce de la conception pour l'analyse environnementale.

Il apparaît qu'à cette étape précoce de la conception, l'analyse de cycle de vie et la chimie verte montrent essentiellement les problématiques associées aux matières premières impliquées dans les différentes voies de synthèses. La comparaison d'une voie de synthèses avec des données disponibles dans la littérature souligne également l'importance dans ces analyses des matières premières. Les deux méthodes peuvent être utilisés de manière complémentaire sur des problématiques non prises en compte dans une ou l'autre des solutions.

Sur les deux méthodes utilisées dans ce chapitre, il apparaît donc la difficulté d'analyse pour les consommations énergétiques des voies de synthèse. Les consommations énergétiques correspondent à des données qui peuvent être fournies par la simulation des procédés.

II. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : Influence de différents degrés de modélisation

La seconde étude de ce manuscrit se situe à un niveau de conception plus élevé que l'étude précédente. Elle se situe à un niveau de TRL 3-4-5, le concept est prouvé en laboratoire, la molécule est obtenue en laboratoire. Il est possible de concevoir le procédé *via* un outil de simulation de procédé et donc de réaliser une simulation du procédé de production de la molécule d'intérêt. Ces travaux se basent sur des travaux de laboratoire permettant d'obtenir des résultats en particulier sur les réactions mais également sur les équilibres liquide - vapeur entre les molécules présentes dans le système. En revanche, à cette étape, une optimisation de la conception du procédé n'est pas réalisée, les étapes de séparation/purification sont choisies arbitrairement.

Ce chapitre s'intéresse à la sous-question suivante :

- Quel est le degré de modélisation de la réaction nécessaire pour accompagner un utilisateur dans son choix de voie de synthèse ?

Il s'agit ici de montrer la faisabilité et les intérêts éventuels d'un couplage de la simulation avec l'ACV à un stade précoce de développement d'une voie de synthèse.

Afin de réaliser cette étude, trois scénarios de modélisation de complexités différentes ont été conçus. Il est donc possible de comparer les résultats environnementaux obtenus afin de répondre aux objectifs suivants :

- Déterminer quelles étapes unitaires et/ou éléments sont les contributeurs majoritaires d'un scénario.
- Quantifier les impacts environnementaux totaux générés par chaque scénario afin de les comparer.

Ce chapitre va se structurer autour de la méthodologie d'analyse de cycle de vie avec les différentes étapes de la méthode : définition des limites et de l'objectif de cette étude, inventaire du cycle de vie, résultats et interprétations.

1. Définition des limites et de l'objectif de cette étude

La fonction principale de ce procédé est la production de DMC. L'unité fonctionnelle utilisée pour évaluer les impacts sur l'environnement est :

Produire 1 kg de DMC avec une pureté supérieure à 99%.

Les données d'inventaire et les impacts environnementaux associés sont ramenés à cette unité fonctionnelle.

L'objectif de cette étude est d'étudier l'intérêt de la réalisation de différents niveaux de précisions dans la modélisation des procédés sur le choix de la voie de synthèse.

L'étude est réalisée du berceau à la porte (*from cradle to gate*), les frontières du système sont décrites dans la Figure 4.9. Les étapes de production des matières premières, de production des utilités et les étapes de transport en amont du procédé décrit sous ProsimPlus®, sont prises en compte. Ainsi, la production de produits chimiques et d'utilités (électricité, chauffe, refroidissement) est considérée

dans cette évaluation. Les phases de transport et les infrastructures comprises dans les frontières du système sont prises en compte. En revanche, toutes les étapes de transformation du DMC, d'utilisation et de fin de vie ne sont pas évaluées. La comparaison de différents scénarios de production d'une molécule avec une grande pureté permet d'estimer que les étapes ultérieures à sa production seront équivalentes quel que soit le scénario.

Le procédé est découpé en 6 sous parties : l'apport en *matières premières* (comprenant leur production et acheminement), la production de MC (*réaction 1*), la séparation du MC de l'ammoniac (*séparation 1*), la production de DMC (*réaction 2*), les purifications du produit final DMC (*séparation 2*) et les infrastructures (*infrastructure*) (Figure 4.9.). La modélisation possible pour chacune de ces étapes est présentée dans le chapitre 3. II.

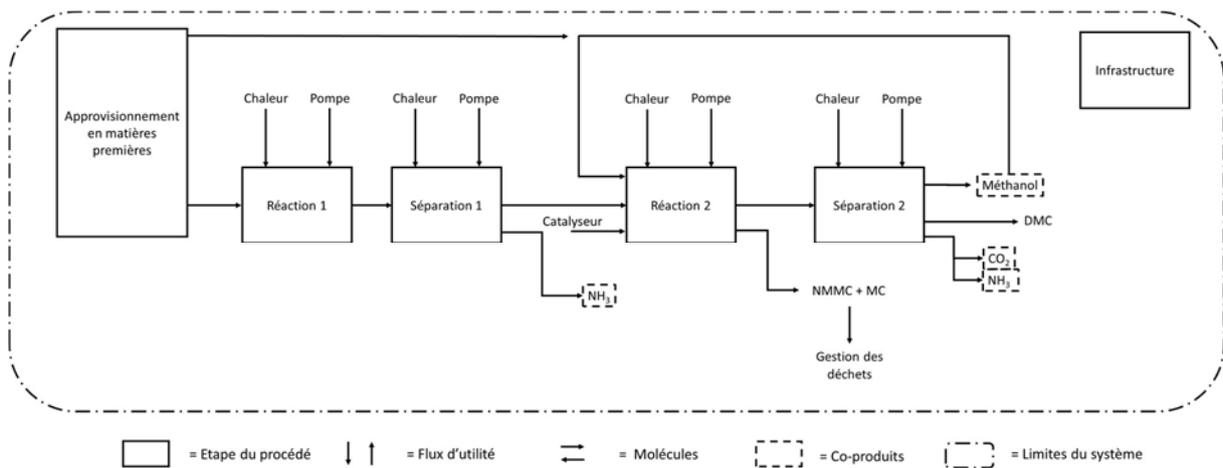


Figure 4.9. Arbre des processus de la production de DMC

Afin de réaliser cette analyse, trois modélisations (A, B et C) sont conçues, lesquelles correspondent à trois niveaux de connaissance tels que décrits dans le chapitre 3. II. La différence entre ces trois scénarios se situe dans la modélisation des trois réactions du procédé, dont les conditions sont rappelées dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8. Différents scénarios de modélisation étudiés

Modélisation	Scénario A « Conversion »	Scénario B « Equilibre »	Scénario C « Cinétique »
Réaction (R1)	Conversion $\tau = 100\%$	Equilibre $K = f(T)$	Cinétique $k(T) = k_0 \times e^{-EA/RT}$
Réaction (R2)	Conversion $\tau = 50\%$	Equilibre $K = f(T)$	Cinétique $k(T) = k_0 \times e^{-EA/RT}$
Réaction (R3)	Conversion $\tau = 2\%$	Conversion $\tau = 2\%$	Cinétique $k(T) = k_0 \times e^{-EA/RT}$
Niveau de connaissance (TRL)	3	4	5

La méthode d'évaluation des impacts EF 3.0 est choisie pour calculer les catégories d'impacts environnementaux. Les 16 catégories de la méthode sont prises en compte comme recommandé par

la commission européenne. Le modèle pour la prise en compte du procédé multifonctionnel est l'expansion du système (voir chapitre 2. « Matériel et Méthodes »).

2. Inventaire du cycle de vie

L'approche processus a été utilisée afin d'obtenir les flux entrants et sortants de chaque étape unitaire du procédé. Ces flux constituent le système de premier plan.

Les données d'arrière-plan, constituées des données relatives à la production de produits chimiques, d'utilités et de traitement des déchets, sont fournies par la base de données ecoinvent v3.7, Cut-Off. Les données sont mondiales pour le catalyseur (oxyde de zinc), le méthanol et l'infrastructure. Les valeurs européennes sont choisies pour l'énergie de chauffe et l'urée. Enfin, les valeurs relatives à la France sont choisies pour le mix électrique. L'ensemble des processus choisis pour chaque scénario est compilé dans le Tableau 4.9.

Tableau 4.9. Processus ecoinvent utilisés dans ce chapitre

Données de premier plan	Processus ecoinvent 3.7
Méthanol	<i>Methanol {GLO} market for Cut-off, U</i>
Urée	<i>Urea {GLO} market for Cut-off, U</i>
Eau de refroidissement	<i>Water, cooling, unspecified natural origin, FR</i>
Electricité	<i>Electricity, medium voltage {FR} market for cut-off, U</i>
Chauffe	<i>Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U</i>
Oxyde de zinc (catalyseur)	<i>Zinc Oxide {GLO} market for Cut-off, U</i>
Déchets	<i>Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut-off, U</i>
Infrastructure	<i>Chemical factory, organics {GLO} market for Cut-off, U</i>
Ammoniac	<i>Ammonia, liquid {RER} market for Cut-off, U</i>

L'ensemble des hypothèses disponibles pour l'inventaire est décrit dans le chapitre 4. I. Il apparaît que les hypothèses utiles à ce chapitre sont les suivantes :

- L'infrastructure est prise en compte *via* le processus « *chemical plants, organics* ». La valeur utilisée est 4×10^{-10} unité.
- Les émissions vers l'air sont considérées comme égales à 0,2% des matières premières, en particulier les matières premières gazeuses ou liquides, comme ici le méthanol.

Seules ces deux hypothèses sont conservées en comparaison au chapitre précédent. Les autres données de premier plan sont obtenues *via* l'outil de modélisation simulation Prosimplus®. Ces données ont été rapportées à l'unité fonctionnelle. L'ensemble des données d'inventaires est fourni dans le Tableau 4.10. L'ensemble des étapes unitaires décrites dans la Figure 4.9. se retrouve dans ce tableau. Il apparaît en plus l'ammoniac évité, par extension du système. Le processus lié à l'urée a été modifié pour intégrer cette extension. En effet, il est considéré que l'ammoniac produit ne possède pas une pureté suffisante pour être vendu seul et est donc considéré comme matière première pour la production de l'urée. Le mélange étant composé d'ammoniac et de méthanol, il correspond aux réactifs pour la production d'urée.

Tableau 4.10. Inventaire du cycle de vie des trois scénarios étudiés dans cette partie

	Scénario A « conversion »	Scénario B « équilibre »	Scénario C « cinétique »
Étape matières premières			
Méthanol (kg)	0,75	0,73	0,92
Urée (kg)	0,71	0,68	0,79
Étape réaction 1			
Electricité (kJ)	1,65	1,61	2,37
Chauffe (kJ)	$9,6 \times 10^2$	$3,11 \times 10^2$	$1,32 \times 10^3$
Emission Méthanol vers l'air (kg)	$9,81 \times 10^{-4}$	$9,43 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-5}$
Étape séparation 1			
Chauffe (kJ)	685	$7,39 \times 10^2$	$1,14 \times 10^3$
Electricité (kJ)	52,7	49,9	65,1
Eau de refroidissement (m ³)	$1,33 \times 10^{-3}$	$7,81 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$8,6 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$4,7 \times 10^{-4}$	$2,76 \times 10^{-4}$	$3,54 \times 10^{-4}$
Étape réaction 2			
Chauffe (kJ)	$3,53 \times 10^3$	$2,33 \times 10^3$	$1,06 \times 10^4$
Electricité (kJ)	$2,05 \times 10^{-1}$	$1,98 \times 10^{-1}$	$5,61 \times 10^{-2}$
Oxyde de zinc (kg)	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$
Eau de refroidissement (m ³)	9×10^{-4}	$8,52 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-2}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$5,82 \times 10^{-4}$	$5,52 \times 10^{-4}$	$7,57 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$3,17 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-3}$
Emission de méthanol vers l'air (kg)	$5,27 \times 10^{-4}$	$5,11 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-4}$
Déchets (kg)	$4,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$
Étape séparation 2			
Chauffe (kJ)	$9,82 \times 10^3$	$7,93 \times 10^3$	$1,24 \times 10^4$
Electricité (kJ)	57,7	54,6	64,7
Eau de refroidissement (m ³)	$1,51 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,79 \times 10^{-2}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$9,78 \times 10^{-3}$	$7,75 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-2}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$5,33 \times 10^{-3}$	$4,22 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$
Déchets (kg)	$1,86 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$
Étape infrastructure			
Infrastructure (unité)	4×10^{-10}	4×10^{-10}	4×10^{-10}
Ammoniac évité par extension du système			
Ammoniac (kg)	$3,9 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-1}$	$4,3 \times 10^{-1}$

3. Analyse des points chauds des trois scénarios

L'analyse des points chauds des trois scénarios est effectuée afin d'évaluer les contributions relatives des étapes du procédé. L'analyse approfondie du scénario A « conversion » est présentée de manière approfondie ici, les analyses approfondies des scénarios B et C sont présentées en annexe 3. Seul les conclusions issues de ces analyses sont présentées ici. Une large partie permettra de présenter les résultats de l'analyse avec la méthode EF 3.0, puis une analyse de sensibilité de la méthode sera effectuée en utilisant la méthode ReCiPe 2016. Enfin, une analyse économique permettra d'analyser la faisabilité du procédé dans ces conditions.

3.1. Analyses des points chauds du scénario A, « conversion »

L'analyse des points chauds du scénario A est présentée sur la Figure 4.10. Sur l'ensemble des 16 catégories, l'impact de l'étape *matières premières* est majoritaire dans 13 catégories. L'étape *séparation 2* est majoritaire pour les trois autres catégories et est négligeable dans une catégorie (<3%). Les impacts de l'étape *séparation 1* sont négligeables (< 3%) sur 14 des 16 catégories. Les impacts dus à *l'infrastructure* sont non négligeables dans 12 des 16 catégories. Les impacts de l'étape *réaction 1* ne sont supérieurs à 5% que pour une catégorie. Enfin les impacts de l'étape *réaction 2* représentent des impacts négligeables dans deux des catégories considérées.

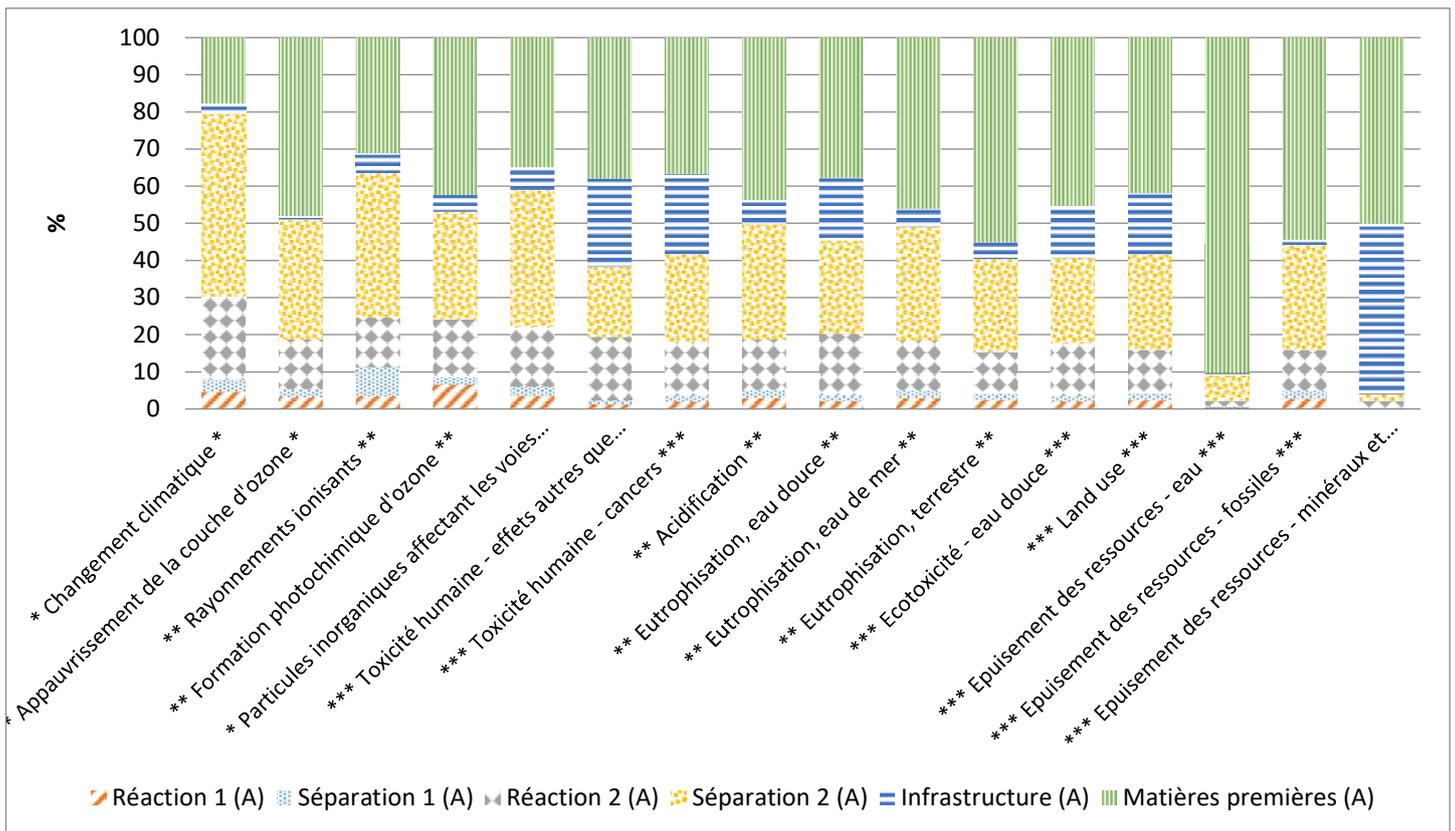


Figure 4.10. Analyse de l'ensemble des catégories via la méthode EF 3.0. Scénario A « conversion » (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, * pour la robustesse I, ** pour la robustesse II et *** pour la robustesse III)

Afin d'étudier plus en détails les impacts sur les différentes catégories des étapes du procédé, les différentes catégories sont étudiées par niveau de robustesse. L'analyse par étape du procédé a été effectuée, les résultats sont présentés en annexe 3 (Tableau C1. à Tableau C8.).

3.1.1. Catégories de plus grande robustesse

Dans un premier temps, l'étude est réalisée sur les trois catégories les plus robustes qui sont le **changement climatique**, **l'appauvrissement de la couche d'ozone** et les **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**. Les résultats de contribution de chaque étape sont présentés dans le Tableau 4.11. Des nuances de rouges permettent d'identifier les étapes les plus contributrices.

Tableau 4.11. Impact des catégories de grande robustesse (I) et contribution relative des différentes étapes

Scénario A « Conversion »	Total	Réaction 1 (%)	Séparation 1 (%)	Réaction 2 (%)	Séparation 2 (%)	Infrastructure (%)	Matières premières (%)
Changement climatique	2,19 kg CO ₂ eq	4,6	3,3	22,4	49,3	2,7	17,7
Appauvrissement de la couche d'ozone	4,6 x 10 ⁻⁷ kg CFC11 eq	3,1	2,4	13,3	32,4	0,8	48,1
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	7,92 x 10 ⁻⁸ disease inc.	3,5	2,5	16,2	36,9	6	34,9

Pour la catégorie **changement climatique**, l'étape *séparation 2* est la contributrice majoritaire et l'étape *réaction 2* est la seconde contributrice (Tableau 4.11.). L'étape *matières premières* présente un impact non négligeable. En revanche, les étapes *réaction 1*, *séparation 1* et *l'infrastructure* ne représentent à elles trois que 10,6% des impacts. L'ensemble des étapes la chauffe représente un impact important avec 72% des impacts (Tableau D11.) Le traitement des déchets représente également 24% de l'impact de l'étape *réaction 2* (Tableau D14.). Au sein de l'étape *matières premières*, le méthanol est largement plus contributeur que l'urée avec 85% pour le méthanol et 15% pour l'urée (Tableau D16). L'urée présente des impacts faibles du fait du recyclage de l'ammoniac compris dans l'urée par extension du système. Le CO₂ est la molécule émise majoritairement responsable de l'impact sur le **changement climatique**.

La seconde catégorie étudiée ici est la catégorie **appauvrissement de la couche d'ozone**. L'étape *matières premières* est majoritairement contributrice avec plus de 45% de l'impact et l'étape *séparation 2* est la seconde contributrice avec plus du quart de l'impact (Tableau 4.11.). L'étape *réaction 2* présente encore un impact non négligeable. En revanche, les étapes *réaction 1*, *séparation 1* et *infrastructure* ne comptent que pour 6,3% de l'impact sur la catégorie. La chauffe représente 37% de l'impact de la catégorie (Tableau D11). Le méthanol correspond à une contribution supérieure à celle de l'urée avec respectivement 63% et 37% des impacts de l'étape *matières premières* (Tableau D16.). Les molécules de Halon 1301 et 1211 représentent à part égale plus de 95% des impacts sur la catégorie.

La troisième catégorie ayant une grande robustesse est la catégorie **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**. L'étape *séparation 2* est la plus contributrice avec plus de 35% de l'impact alors que l'étape *matières premières* compte pour légèrement moins de 35% (Tableau 4.11.). L'étape *réaction 2* est le troisième contributeur avec 16,2% de l'impact sur la catégorie. L'impact de *l'infrastructure* reste faible mais n'est ici plus négligeable. Les étapes *réaction 1* et *séparation 1* sont toujours les moins impactantes sur cette catégorie. Pour cette catégorie, l'urée est largement majoritaire dans l'étape *matières premières* avec près de 80% de l'impact (Tableau D16.). La chauffe

représente encore un impact important avec 54% des impacts de la catégorie (Tableau D11.). Les particules de moins de 2,5 μ m représentent 65% des impacts de cette catégorie.

3.1.2. Catégories de robustesse intermédiaire

Ensuite, il est important d'étudier les catégories de robustesse intermédiaire : **rayonnements ionisants**, **formation photochimique d'ozone**, **acidification**, **eutrophisation - terrestre**, **eutrophisation - eau douce** et **eutrophisation - eau de mer**. Les résultats de contribution de chaque étape sont présentés dans le Tableau 4.12. Des nuances de rouges permettent d'identifier les étapes les plus contributrices.

Tableau 4.12. Impact des catégories de robustesse intermédiaire et contribution relative des différentes étapes

Scénario A « Conversion »	Total	Réaction 1 (%)	Séparation 1 (%)	Réaction 2 (%)	Séparation 2 (%)	Infrastructure (%)	Matières premières (%)
Rayonnements ionisants	0,139 kBq U-235 eq	3,3	7,9	13,5	38,9	5,3	31,2
Formation photochimique d'ozone	6,05 x 10 ⁻³ kg NMVOC eq	6,5	2	15,6	29,1	4,4	42,4
Acidification	1,12 x 10 ⁻² mol H ⁺ eq	2,9	2,1	13,5	31,2	6,4	43,8
Eutrophisation, eau douce	4,67 x 10 ⁻⁴ kg P eq	2,1	1,6	16,5	25,2	16,8	37,8
Eutrophisation, eau de mer	1,66 x 10 ⁻³ kg N eq	2,9	2,1	13,5	30,5	5	46,1
Eutrophisation, terrestre	2,15 x 10 ⁻² mol N eq	2,4	1,7	11,2	25,1	4,5	55,1

La première catégorie de robustesse intermédiaire à étudier est **rayonnements ionisants**. L'étape majoritairement impactante est *séparation 2* devant l'étape *matières premières* (Tableau 4.12.). L'étape *réaction 2* présente également des impacts importants. Ensuite les impacts de *séparation 1* et *infrastructure* sont supérieurs à 5%. En revanche, l'étape *réaction 1* ne représente que des impacts inférieurs à 5%. Au sein de l'étape *matières premières*, il apparaît que l'urée est prépondérante devant le méthanol avec 77% des impacts de l'étape (Tableau D16.). La chauffe est également responsable de 49% des impacts sur la catégorie (Tableau D11.).

Ensuite la catégorie **formation photochimique d'ozone** montre que l'étape *matières premières* est l'étape la plus contributrice devant *séparation 2* et *réaction 2*. Cette catégorie représente la seule catégorie pour laquelle *réaction 1* compte pour plus de 5% des impacts (Tableau 4.12.). Les deux étapes restantes, *séparation 1* et *infrastructure* comptent pour moins de 5% des impacts. Au sein de l'étape *matières premières*, le méthanol et l'urée comptent pour des impacts équivalents avec respectivement 59% et 41% (Tableau D16.). La chauffe de l'ensemble du procédé compte 42% de l'impact sur la catégorie (Tableau D11.).

Les impacts sur la catégorie **acidification** montrent les mêmes points chauds que précédemment avec l'étape *matières premières* comme contributeur majeur. Les étapes *séparation 2* et *réaction 2* entraînent des impacts importants sur la catégorie (Tableau 4.12.). De la même manière, l'impact de *infrastructure* représente plus de 5% des impacts. En revanche, les étapes *séparation 1* et *réaction 1* ne comptent que pour 5% des impacts sur la catégorie à elles deux. Au sein de l'étape *matières*

premières, l'urée est prépondérante devant le méthanol avec 64% des impacts de l'étape (Tableau D16.). La chauffe représente également ici un impact important, avec 46% des impacts sur la catégorie (Tableau D11.).

Les impacts de la catégorie **eutrophisation – eau douce** montrent également une prépondérance de l'étape *matières premières* qui compte pour moins de 40% des impacts sur la catégorie. Le second contributeur est toujours l'étape *séparation 2*, en revanche le troisième contributeur est ici *l'infrastructure* (Tableau 4.12.). L'étape *réaction 2* apparaît comme quatrième contributeur avec toujours plus de 15% des impacts. Les deux étapes *séparation 1* et *réaction 1* correspondent toujours des impacts négligeables. Au sein de l'étape *matières premières*, l'urée est prépondérante devant le méthanol avec 62% des impacts de l'étape (Tableau D16.). L'impact de la chauffe ne représente dans cette catégorie que 33% des impacts, du fait de l'importance de *l'infrastructure* (Tableau D11.).

L'impact sur la catégorie **eutrophisation – eau de mer** met en évidence la prépondérance de l'étape *matières premières* avec devant l'étape *séparation 2* et *réaction 2* (Tableau 4.12.). L'impact lié à *l'infrastructure* est plus faible que pour l'eutrophisation – eau douce avec 5% des impacts. Comme pour les catégories précédentes, la somme de *réaction 1* et *séparation 2* représente seulement 5% des impacts sur la catégorie. Au sein de l'étape *matières premières*, l'urée et le méthanol présentent des impacts équivalents avec 56% des impacts pour l'urée et 44% pour le méthanol (Tableau D16.). La chauffe totale compte pour 45% des impacts sur la catégorie (Tableau D11.).

Les impacts sur la **catégorie eutrophisation – terrestre** montrent encore la prépondérance de l'étape *matières premières* avec plus de 50% de l'impact devant l'étape *séparation 2* et l'étape *réaction 2* (Tableau 4.12.). L'impact lié à *l'infrastructure* est équivalent à celui de l'eutrophisation – eau de mer avec à peine moins de 5% des impacts. Comme pour les catégories précédentes, la somme de *réaction 1* et *séparation 1* représente seulement 4,1% des impacts sur la catégorie. Les impacts de l'étape *matières premières* comptent pour 68% des impacts de l'urée (Tableau D16.). La chauffe totale représente également 37% de l'impact total sur la catégorie (Tableau D11.).

3.1.3. Catégories de robustesse faible

Les sept dernières catégories à étudier sont les catégories de robustesses les plus faibles : **toxicité humaine - autres que cancers, toxicité humaine – cancers, écotoxicité – eau douce, land use, épuisement des ressources – eau, épuisement des ressources – fossiles et épuisement des ressources – Minéraux et métaux**. Les résultats de contribution de chaque étape sont présentés dans le Tableau 4.13. Des nuances de rouges permettent d’identifier les étapes les plus contributrices.

Tableau 4.13. Impact des catégories de robustesse faible et contribution relative des différentes étapes

Scénario A « Conversion »	Total	Réaction 1 (%)	Séparation 1 (%)	Réaction 2 (%)	Séparation 2 (%)	Infrastructure (%)	Matières premières (%)
Toxicité humaine - effets autre que cancers	$2,56 \times 10^{-8}$ CTUh	1,4	1	16,9	18,9	23,8	37,9
Toxicité humaine - cancers	$1,05 \times 10^{-9}$ CTUh	2	1,5	14,7	23,5	21,6	36,7
Ecotoxicité - eau douce	40,1 CTUe	2	1,5	14,2	23	14	45,3
Land use	6 Pt	2,4	1,8	11,6	25,7	16,6	41,8
Épuisement des ressources - eau	$1,9 \text{ m}^3$ depriv.	0,1	0,6	1,5	6,9	0,8	90,2
Épuisement des ressources - fossiles	53,6 MJ	2,7	2,3	10,9	28,4	1,3	54,4
Épuisement des ressources - minéraux et métaux	$3,55 \times 10^{-5}$ kg Sb eq	0,1	0,1	1,9	1,9	45,9	50,1

Tout d’abord, **toxicité humaine - autres que cancers**, montre que l’étape *matières premières* est majoritairement contributive avec plus de 35% des impacts (Tableau 4.13.). L’*infrastructure* est le second contributeur avec plus de 20% de l’impact. Les étapes *séparation 2* et *réaction 2* représentent ensuite toujours plus de 15% de l’impact. Les deux étapes restantes, *réaction 1* et *séparation 1*, sont négligeables. Ensuite, **toxicité humaine – cancers** montre le même type de résultats avec l’étape *matières premières* comme contributeur majoritaire mais devant l’étape *séparation 2* (Tableau 4.13.). L’*infrastructure* apparaît ici en troisième contributeur avec toujours plus de 20% devant l’étape *réaction 2*. Les étapes de *réaction 1* et *séparation 1* sont toujours négligeables.

Deux autres catégories montrent également des résultats équivalents, **écotoxicité – eau douce** et **land use**. L’étape *matières premières* est toujours l’étape majoritaire devant *séparation 2* (Tableau 4.13.). Les étapes *infrastructure* et *réaction 2* apparaissent comme des contributeurs importants des deux catégories. Les deux étapes restantes, *réaction 1* et *séparation 1*, sont négligeables dans les deux catégories.

Pour la catégorie **épuisement des ressources – eau**, l’étape *matières premières* apparaît comme unique contributeur important avec plus de 90% des impacts sur la catégorie (Tableau 4.13.). Seule l’étape *séparation 2* représente plus de 5% des impacts. L’ensemble des autres étapes du procédé comptent pour moins de 1,5% des impacts.

Dans la catégorie **épuisement des ressources – fossiles**, l'étape *matières premières* est toujours majoritairement contributrice (Tableau 4.13.). Le second contributeur est *séparation 2* devant *réaction 2*. L'ensemble des autres étapes comptent pour moins de 3% des impacts.

Enfin, pour la catégorie **épuisement des ressources – minéraux et métaux**, le principal contributeur est toujours l'étape *matières premières* avec plus de 50% des impacts devant *l'infrastructure* qui compte ici pour plus de 45% des impacts (Tableau 4.13.). L'ensemble des autres étapes représente moins de 2% des impacts.

3.1.4. Conclusions de différentes robustesses

L'étape matière première apparaît prépondérante pour deux des trois catégories de grande robustesse. Pour le **changement climatique**, c'est l'étape *séparation 2* qui est majoritaire avec presque la moitié de l'impact. Cet écart est dû à l'importance plus grande de la chauffe sur le **changement climatique** que sur les deux autres catégories. La contribution du méthanol est plus importante que celle de l'urée pour le **changement climatique** et **l'appauvrissement de la couche d'ozone**, alors que l'urée entraîne largement plus de contribution pour les **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**.

Sur les catégories de robustesse intermédiaire, la prépondérance de l'étape *matières premières* apparaît sur cinq des six catégories. Le second contributeur est *séparation 2* dans les cinq catégories et le contributeur majoritaire devant les matières premières dans la sixième. Les étapes *infrastructure* et *réaction 2* apparaissent toujours avec des impacts importants. L'impact de la chauffe est également prépondérant sur l'ensemble de ces catégories. L'impact de l'électricité apparaît uniquement sur la catégorie **rayonnements ionisants**.

Sur les catégories de robustesse plus faible, la prépondérance de l'étape *matières premières* a été démontrée. Il apparaît deux catégories pour lesquelles la chauffe représente un impact négligeable (**épuisement des ressources – minéraux et métaux** et **eau**). **L'épuisement des minéraux et métaux** est impacté largement par *l'infrastructure* alors que **l'épuisement des ressources – eau** est impacté quasi exclusivement par l'étape *matières premières*.

3.1.5. Sensibilité de la méthode, EF 3.0 et ReCiPe 2016

Il est utile d'étudier si les résultats présentés ci-dessus sont sensibles ou non au choix de la méthode d'évaluation des impacts environnementaux.

La sensibilité à la méthode d'évaluation des contributions des étapes *matières premières* et *séparation 2* (les deux étapes aux impacts majoritaires dans une grande partie des catégories) est illustrée par la figure 4.11 et la figure 4.12. Les catégories **écotoxicité terrestre et marine** n'existant pas dans la méthode EF 3.0, leurs sensibilités ne peuvent être étudiées, de même la catégorie **eutrophisation terrestre** n'ayant pas de pendant dans la méthode ReCiPe 2016, elle n'est pas analysée. La catégorie **formation photochimique d'ozone** est séparée en deux sous catégories dans la méthode ReCiPe 2016, à savoir **Human Health (HH)** et **Terrestrial Ecosystems (TE)**. Ces deux sous catégories sont comparées à la même valeur de la catégorie **formation photochimique d'ozone** de EF 3.0. L'ensemble des valeurs de l'analyse avec la méthode ReCiPe 2016 sont décrites en annexe (Tableau C8.).

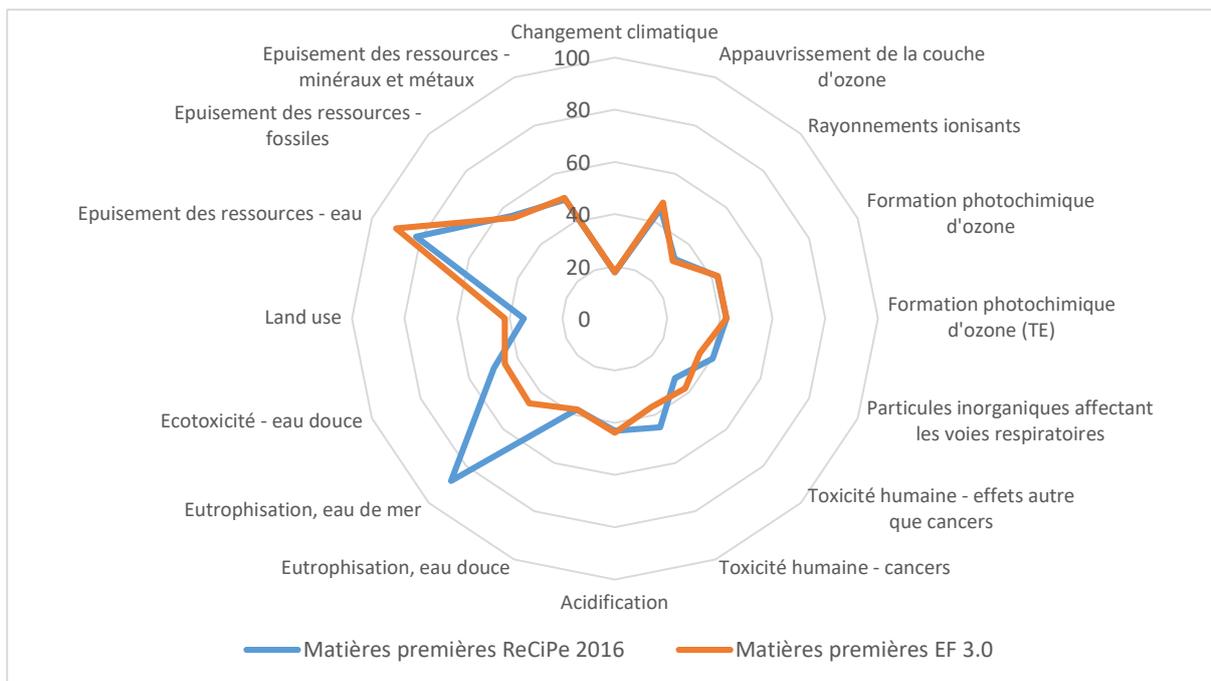


Figure 4.11. Contribution relative de l'étape matières premières à 16 catégories selon la méthode d'analyse

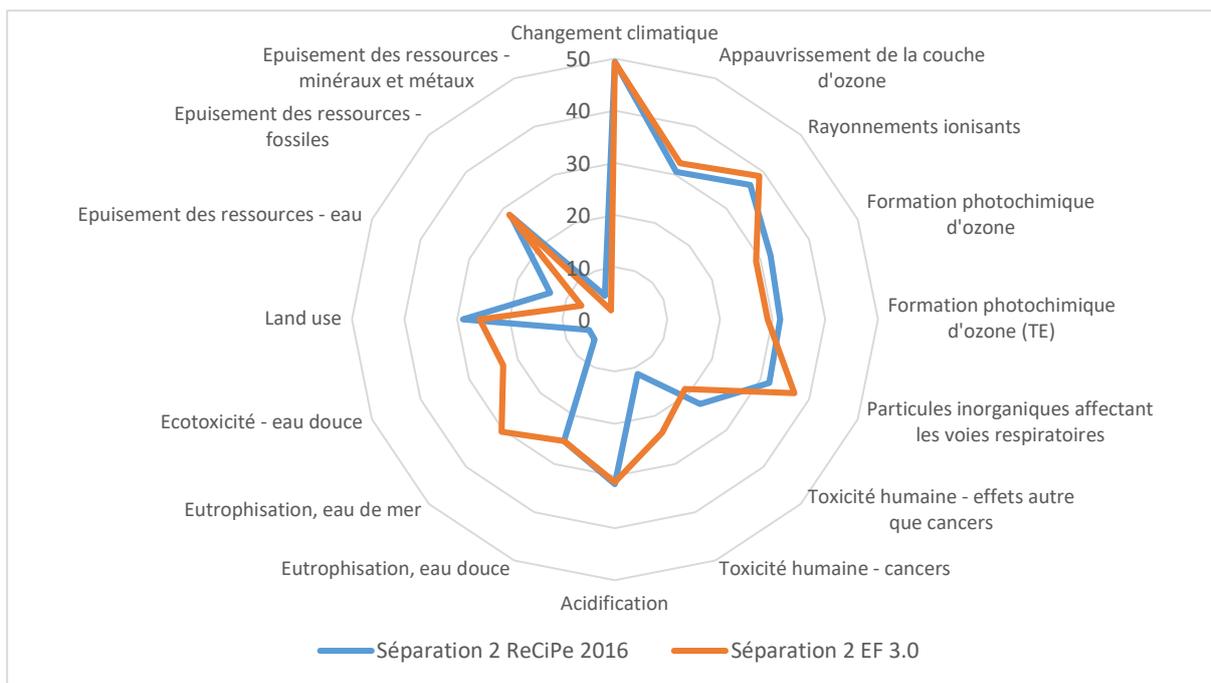


Figure 4.12. Contribution relative de l'étape Séparation 2 à 16 catégories selon la méthode d'analyse

Les résultats confirment la robustesse des trois catégories identifiées comme telles. En effet, l'écart de contribution entre les deux méthodes pour les trois catégories est faible (écart inférieur à 6% pour les deux étapes considérées). Ce résultat est logique du fait que les équations de calculs considérées par les deux méthodes sont les mêmes pour les trois catégories.

Les écarts sont plus importants pour des catégories de robustesse intermédiaire ou faible comme **écotoxicité – eau douce** ou **eutrophisation, eau de mer**. L'écart de contribution n'est présent que pour **écotoxicité – eau douce** dans le cas de l'étape *matières premières* alors qu'il apparaît sur les deux

catégories pour l'analyse de points chauds de *séparation 2*. Dans l'analyse de l'étape *séparation 2*, il apparaît également un écart sur la catégorie **toxicité humaine, cancer** qui est plus faible que les écarts précédents.

Les résultats en terme d'analyse de points chauds sont idéalement peu sensibles à la méthode de calcul. Les catégories les plus sensibles apparaissent comme des catégories de robustesse faible ou intermédiaire.

3.2. Analyse des points chauds du scénario B, « équilibre »

L'analyse des points chauds du scénario B est présentée sur la Figure 4.13. L'étape *matières premières* est l'étape présentant l'impact majoritaire dans 14 des 16 catégories. L'étape *séparation 2* est majoritaire dans les deux catégories restantes et est la seconde contributrice dans 11 catégories et négligeable dans une seule catégorie. Les impacts de l'étape *séparation 1* sont négligeables (< 3%) sur 13 des 16 catégories et ceux de *réaction 1* dans 15 des 16 catégories. Les impacts dus à l'*infrastructure* sont non négligeables dans 12 des 16 catégories et même second contributeur dans trois catégories. Enfin, les impacts de l'étape *réaction 2* représentent des impacts négligeables dans deux des catégories considérées.

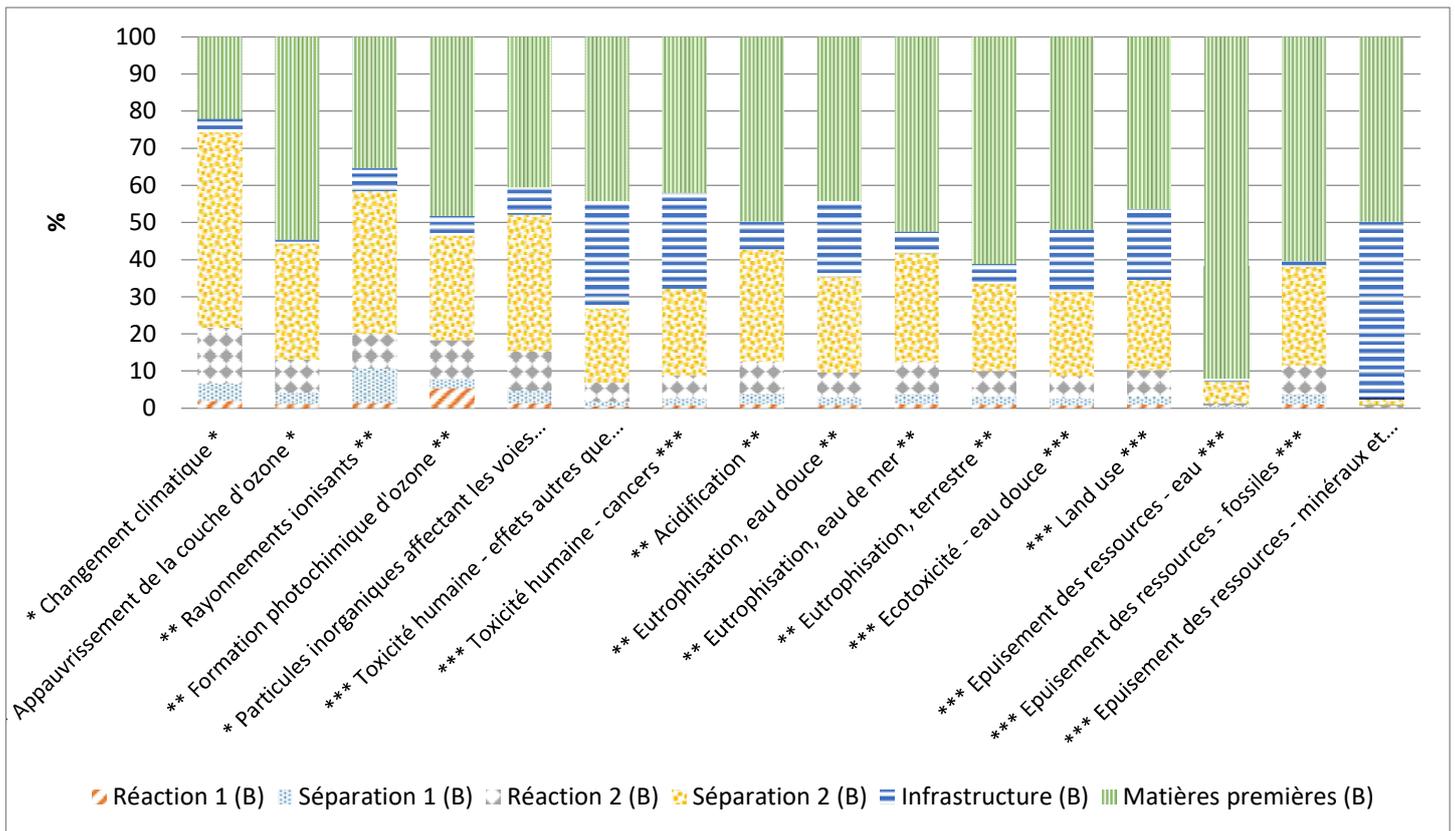


Figure 4.13. Analyse de l'ensemble des catégories via la méthode EF 3.0. Scénario B « équilibre » (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, * pour la robustesse I, ** pour la robustesse II et *** pour la robustesse III)

L'analyse complète est présentée en annexe 3. Les conclusions sont présentées ici. Pour les trois catégories de grande robustesse, la prépondérance de l'étape *matières premières* apparaît particulièrement pour l'**appauvrissement de la couche d'ozone** (54,6%) et les **particules inorganiques affectant les voies respiratoires** (40,5%). Pour le **changement climatique**, l'étape *matières premières* n'est que le second contributeur avec moins de 25% des impacts (22,1%). Cet écart est dû à

l'importance plus grande de la chauffe sur le **changement climatique** (71%) que sur les deux autres catégories (43% et 50%). Pour le **changement climatique** c'est l'étape de *séparation 2* qui est contributeur majoritaire avec 52,7% de l'impact, cette étape est également le deuxième contributeur des deux autres catégories. L'étape *réaction 2* apparaît comme troisième contributeur avec une contribution plus faible. Le méthanol entraîne plus d'impact que l'urée au sein des *matières premières* pour le **changement climatique** et l'**appauvrissement de la couche d'ozone**, alors que l'urée entraîne largement plus de contributions pour les **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**.

Sur les catégories de robustesse intermédiaire, l'étape *matières premières* est prépondérante pour cinq des six catégories avec entre 35,3% et 61,2%. Le second contributeur est *séparation 2* dans ces cinq catégories. Pour les **rayonnements ionisants**, l'ordre est inversé avec la *séparation 2* comme contributeur majoritaire devant l'étape *matières premières*. Les étapes *infrastructure* et *réaction 2* présentent également une contribution importante à ces catégories. L'impact de la chauffe apparaît également important avec entre 30% et 44% de l'impact sur la catégorie. L'impact de l'électricité représente pour 14% des impacts de la catégorie **rayonnements ionisants**.

Sur les catégories de robustesse plus faible, l'étape *matières premières* correspond également à des contributions entre 42 % et 92%. Il apparaît deux catégories pour lesquelles la chauffe représente un impact négligeable : **épuisement des ressources – eau (1%)** et **minéraux et métaux (2%)**. **L'épuisement des minéraux et métaux** est impacté par l'*infrastructure* à 47,6% alors que **l'épuisement des ressources – eau** est impacté quasi exclusivement par l'étape *matières premières* (92%).

Les résultats en terme d'analyse de points chauds sont dans leur majorité peu sensibles à la méthode de calcul. Les catégories les plus sensibles apparaissent comme des catégories de robustesse faible ou intermédiaire.

3.3. Analyse des points chauds du scénario C, « cinétique »

L'analyse des points chauds du scénario C est présentée sur la Figure 4.14. Sur l'ensemble des 16 catégories, l'impact de l'étape *matières premières* est majoritaire dans 10 catégories. L'étape *séparation 2* est majoritaire pour les six autres catégories. L'étape *réaction 2* présente des impacts supérieurs à 20% dans 14 catégories. Les impacts de l'étape *séparation 1* et *réaction 1* sont inférieurs à 4% dans 15 des 16 catégories. Les impacts dus à l'*infrastructure* sont supérieurs à 10% pour cinq catégories.

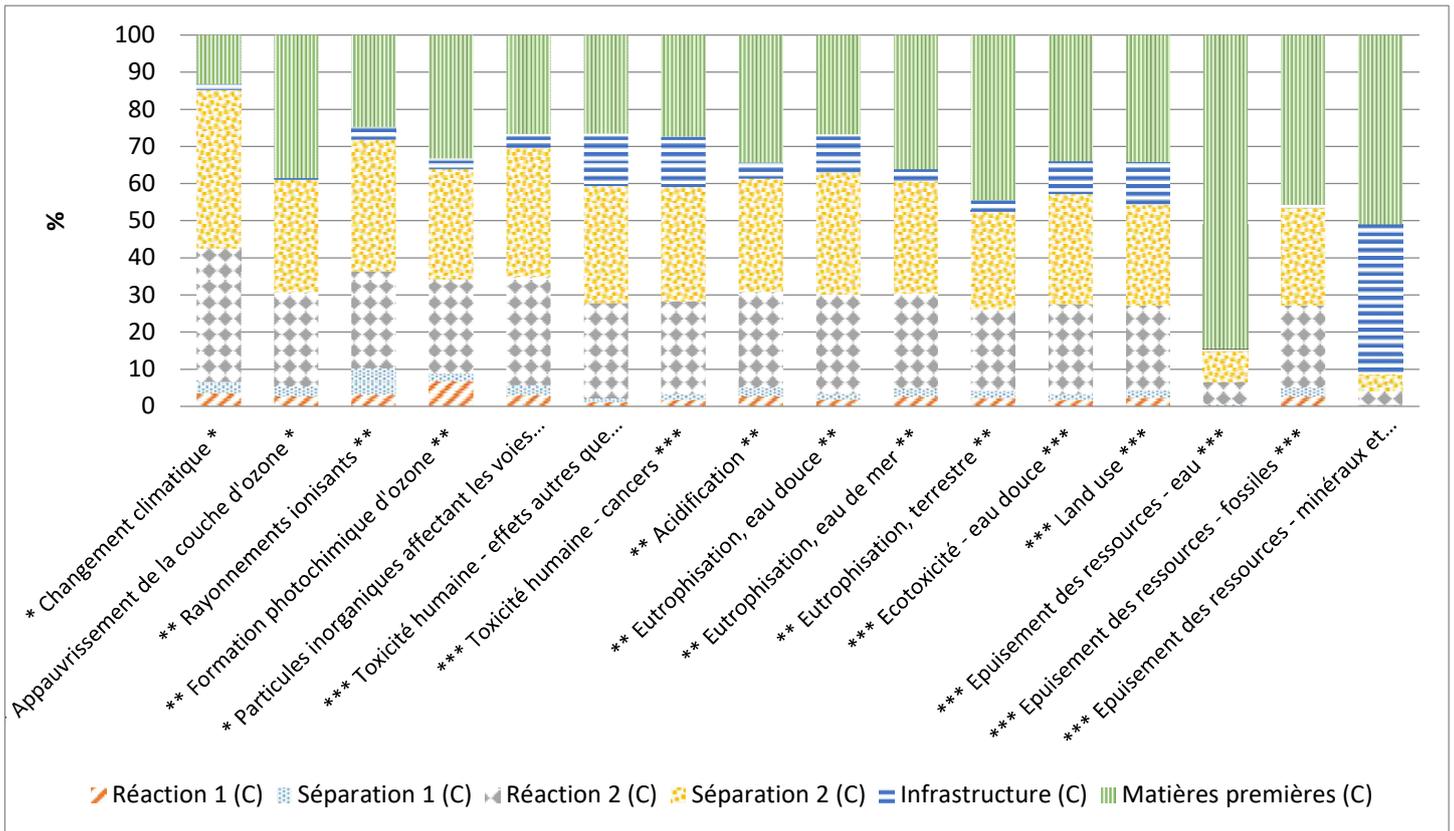


Figure 4.14. Analyse de l'ensemble des catégories via la méthode EF 3.0. Scénario C « cinétique » (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, * pour la robustesse I, ** pour la robustesse II et *** pour la robustesse III)

L'analyse complète est présentée en annexe 3. Les conclusions sont présentées ici. Pour les catégories de grande robustesse, l'impact des matières premières est prépondérant pour l'**appauvrissement de la couche d'ozone**. Dans cette catégorie, les deuxième et troisième contributeurs sont *réaction 2* et *séparation 2* avec plus de 25% des impacts chacun. Pour les catégories **changement climatique** et **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**, les impacts de *réaction 2* et *séparation 2* devancent les impacts de l'étape *matières premières* qui n'arrive qu'en troisième contributeur. Les impacts issus de la chauffe sont responsables des grandes contributions de ces deux étapes sur le **changement climatique** avec 68% des impacts. Sur les deux autres catégories, la chauffe présente également des impacts importants (**appauvrissement de la couche d'ozone** 53% et **particules inorganiques affectant les voies respiratoires** 58%). La contribution de l'urée et du méthanol sont du même ordre pour le **changement climatique** et l'**appauvrissement de la couche d'ozone**, alors que l'urée entraîne largement plus de contributions pour les **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**.

Sur les catégories de robustesse intermédiaire, il apparaît sur 4 des 6 catégories la prépondérance de l'étape *matières premières* avec des contributions entre 24% et 44%. Sur la catégorie **eutrophisation, eau douce** et les **rayonnements ionisants** c'est *séparation 2* qui est prépondérante. L'impact de la chauffe apparaît également important avec entre 34% et 55% de l'impact sur les catégories. L'impact de l'électricité ne compte que pour 10% des impacts de la catégorie **rayonnements ionisants**.

Sur les catégories de robustesse plus faible, la prépondérance de l'étape *matières premières* apparaît pour cinq des sept catégories et contribue entre 32,3 % et 87,4%. Pour les deux catégories de toxicité humaine c'est l'étape de *séparation 2* qui est prépondérante. Il apparaît deux catégories pour

lesquelles la chauffe représente un impact négligeable avec 2% et 3% des catégories : **épuisement des ressources – eau et minéraux et métaux**. **L'épuisement des minéraux et métaux** est impacté par *l'infrastructure* avec 40,2% alors que **l'épuisement des ressources – eau** est impacté quasi exclusivement par l'étape *matières premières* (84,5%).

L'analyse des points chauds est peu sensible à la méthode de calcul. Les catégories les plus sensibles apparaissent comme des catégories de robustesse faible ou intermédiaires.

Analyse des points chauds des scénarios A, B et C.

Les étapes *réaction 1* et *séparation 1* correspondent à des étapes négligeables dans l'analyse de cycle de vie. La chauffe est un impact prépondérant sur un grand nombre de catégories. Il est important de s'intéresser à cette problématique.

L'étape *matières premières* rend également compte d'un impact important sur l'ensemble des catégories, impact provenant des deux réactifs selon la catégorie. Les étapes *réaction 2* et *séparation 2* présentent des impacts importants sur une majorité de catégories, ce qui est essentiellement dû à la consommation de chauffe au cours de ces étapes.

Pour le scénario C en particulier, l'étape *réaction 2* et *séparation 2* présentent plus d'impact que la matière première dans deux catégories de grande robustesse en particulier, ce qui n'est pas le cas pour les scénarios A et B.

4. Comparaison des trois scénarios

4.1. Comparaison par catégories d'impact sur l'ensemble du cycle de vie

Dans un premier temps, il convient de comparer les résultats bruts obtenus avec les trois scénarios (Figure 4.15.). Les contributions de chaque scénario sont reportées en pourcentages du scénario le plus contributeur. Il apparaît que le scénario C est le plus contributeur. Les impacts du scénario A et du scénario B représentent respectivement entre 67,5% et 93,6% et entre 55,7% et 91,4% des impacts du scénario C. Sur les deux scénarios, les seules catégories pour lesquelles la contribution des impacts des scénarios A et B est supérieure à 85% des impacts du scénario C sont **l'épuisement des ressources - eau et minéraux et métaux**. En moyenne les impacts du scénario A représentent 76,3% des impacts du scénario C et les impacts du scénario B comptent pour 67,9% des impacts du scénario C.

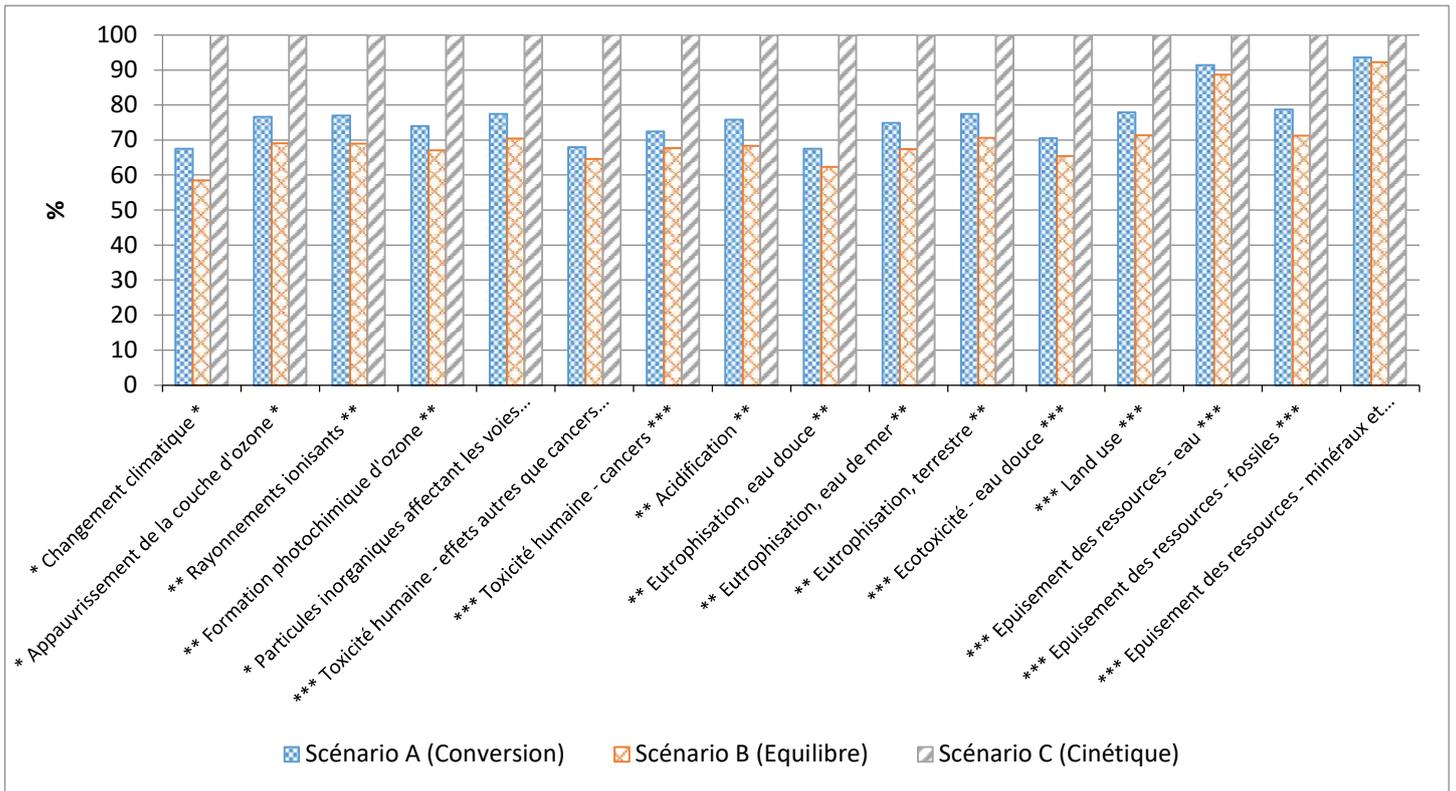


Figure 4.15. Comparaison des trois scénarios avec la méthode EF 3.0 (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, * pour la robustesse I, ** pour la robustesse II et *** pour la robustesse III)

Il est important de vérifier si ce résultat est sensible ou non à la méthode d'analyse des impacts. Nous allons donc réaliser la comparaison avec la méthode ReCiPe 2016 (Figure 4.16.). Les contributions de chaque scénario sont de nouveau présentées en pourcentages du scénario le plus contributeur. Il apparaît que le scénario C reste le plus contributeur. Plus de catégories sont prises en compte dans la méthode ReCiPe 2016, mais les résultats montrent une faible sensibilité des résultats à la méthode.

Ainsi, le scénario C apparaît avec les deux méthodes comme le scénario le plus contributeur dans l'ensemble des catégories et les écarts entre les scénarios sont équivalents quelle que soit la méthode d'évaluation d'impact utilisée.

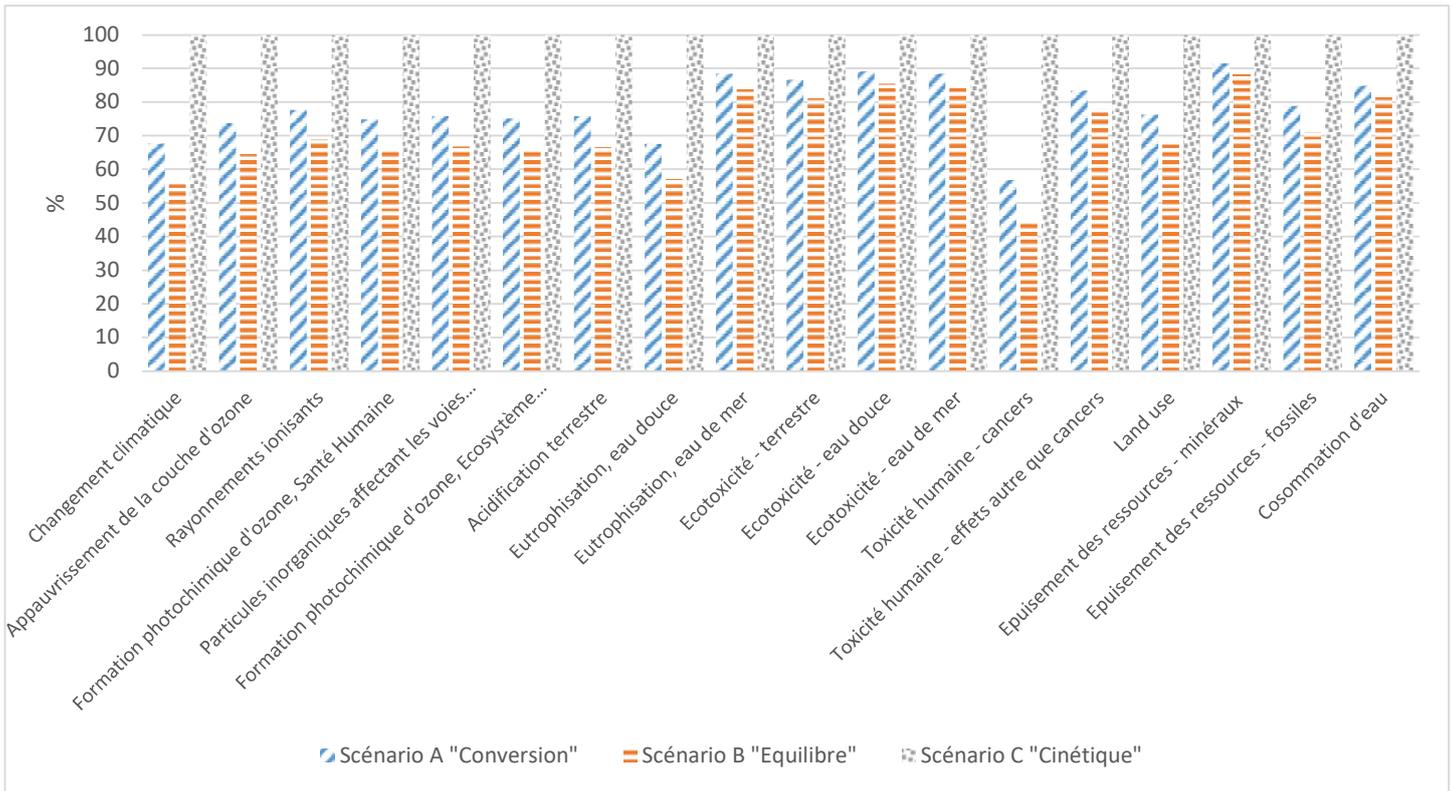


Figure 4.16. Comparaison des trois scénarios avec la méthode ReCiPe 2016

Le scénario C apparaît comme le plus contributeur sur l'ensemble des catégories et le scénario B est celui qui minore le plus les impacts sur l'ensemble des catégories. Le scénario A est celui pour lequel les résultats d'impacts se rapprochent le plus de ceux du scénario C, mais les résultats restent minorés de près de 25% en moyenne. Sur les catégories de grande robustesse, les résultats sont décrits dans le Tableau 4.14.

Tableau 4.14. Contributions des scénarios aux impacts de grande robustesse

Libellé	Scénario A "Conversion"		Scénario B "Equilibre"		Scénario C "Cinétique"	
	Valeur	%	Valeur	%	Valeur	%
Changement climatique (kg CO ₂ eq - %)	2,19	59	1,67	45	3,74	100
Appauvrissement de la couche d'ozone (kg CFC11 eq - %)	4,6 x 10 ⁻⁷	68	3,9 x 10 ⁻⁷	58	6,76 x 10 ⁻⁷	100
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires (disease inc. - %)	7,92 x 10 ⁻⁸	56	6,47 x 10 ⁻⁸	46	1,41 x 10 ⁻⁷	100

Les différences d'impacts entre les trois scénarios ont plusieurs explications. Il apparaît, en particulier, une différence de modélisation de la réaction au sein de la distillation réactive, mais également des différences de coproduits.

Afin de tester la sensibilité des résultats à la qualité des données, nous avons réalisé un calcul de propagation des incertitudes à l'aide de la méthode de Monte Carlo (1000 itérations). Le principe de la méthode est décrit dans le chapitre 2. « Matériel et méthodes » et les matrices de pedigree correspondantes sont fournies en annexe (Tableau C29.)

Les résultats sont présentés en annexe (Figures C5. à C7.). Il apparaît que le scénario C est à 100% plus impactant que les scénarios A et B sur 11 catégories. Il apparaît également plus impactant sur l'ensemble des quatre autres catégories sur plus de 70% des itérations. Enfin, la plus grande incertitude apparaît sur les résultats de l'**épuisement des ressources – eau** avec le scénario C toujours supérieur, mais de manière moins significative (58% devant le scénario B et 62% devant le scénario C). La comparaison des scénarios A et B montre des résultats différents avec neuf catégories pour lesquelles le scénario A est significativement supérieur au scénario B, trois catégories pour lesquelles le scénario B est supérieur au scénario A de manière non significative et enfin quatre catégories pour lesquelles le scénario A est supérieur au scénario B de manière non significative.

4.2. Comparaison des points chauds des trois scénarios

L'objectif est ici de comparer les trois analyses des points chauds réalisées précédemment. L'analyse de chacun des scénarios a montré l'importance de la chauffe. La somme des chauffe de chaque étape sera donc présentée dans cette comparaison, en plus des étapes des différents scénarios.

Dans un premier temps, sur les catégories de grande robustesse.

Pour le **changement climatique**, l'analyse des points chauds des trois scénarios a permis d'identifier l'importance de la chauffe (Figure 4.17.). Les valeurs de contributions sont différentes selon les scénarios, mais cela représente toujours plus de 45% des impacts sur la catégorie. Il apparaît également l'importance de *séparation 2*. Pour les étapes *réaction 1*, *séparation 1* et *infrastructure*, la conclusion est équivalente pour les trois scénarios puisque leurs contributions ne dépassent pas 3,2%. Les différences entre les scénarios sont principalement identifiées pour *réaction 2* et l'étape *matières premières*. L'étape *matières premières* apparaît avec une contribution relativement plus faible pour le scénario C que pour les autres scénarios, mais avec toujours plus du quart de l'impact total.

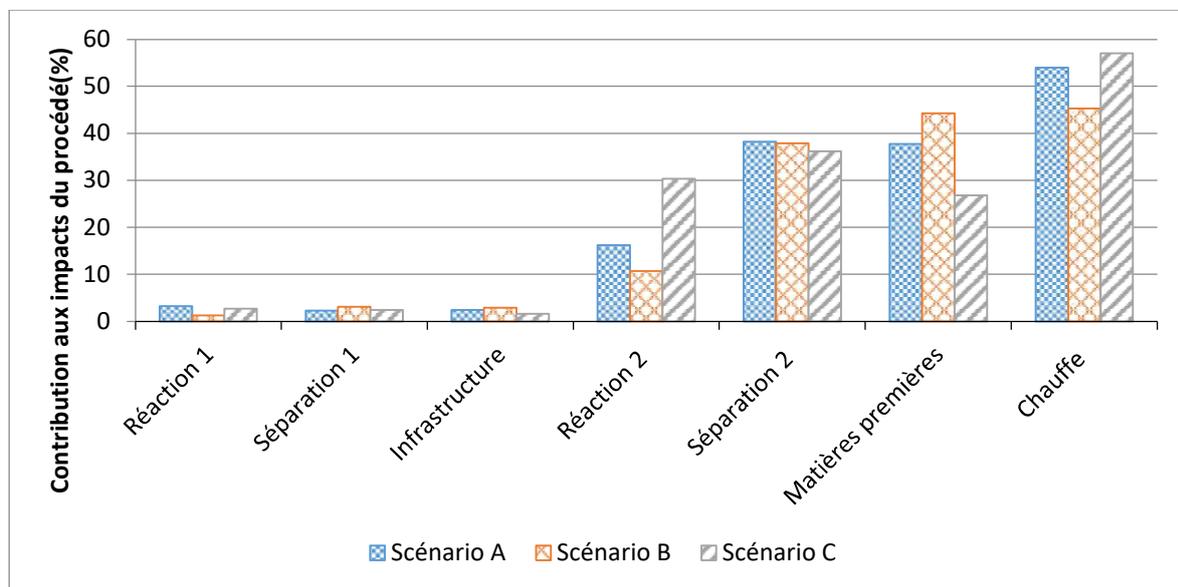


Figure 4.17. Contribution au changement climatique des différentes étapes et de la chauffe dans les trois scénarios

Dans les cas de l'**appauvrissement de la couche d'ozone** et des **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**, les conclusions sont équivalentes (Figure 4.18.). L'ordre d'importance de l'étape *matières premières*, *séparation 2* et *réaction 2* est le même pour ces deux catégories. La contribution de *séparation 2* est également équivalente pour les trois scénarios sur les deux catégories. En

revanche, la contribution de *réaction 2* est différente entre les trois scénarios. Pour l'étape *matières premières*, la contribution dans le scénario C est inférieure à 50%, alors qu'elle est supérieure à 59% pour les deux autres scénarios dans les deux catégories. Pour les étapes *réaction 1*, *séparation 1* et *infrastructure* la conclusion est équivalente pour les trois scénarios puisque leurs contributions restent faibles.

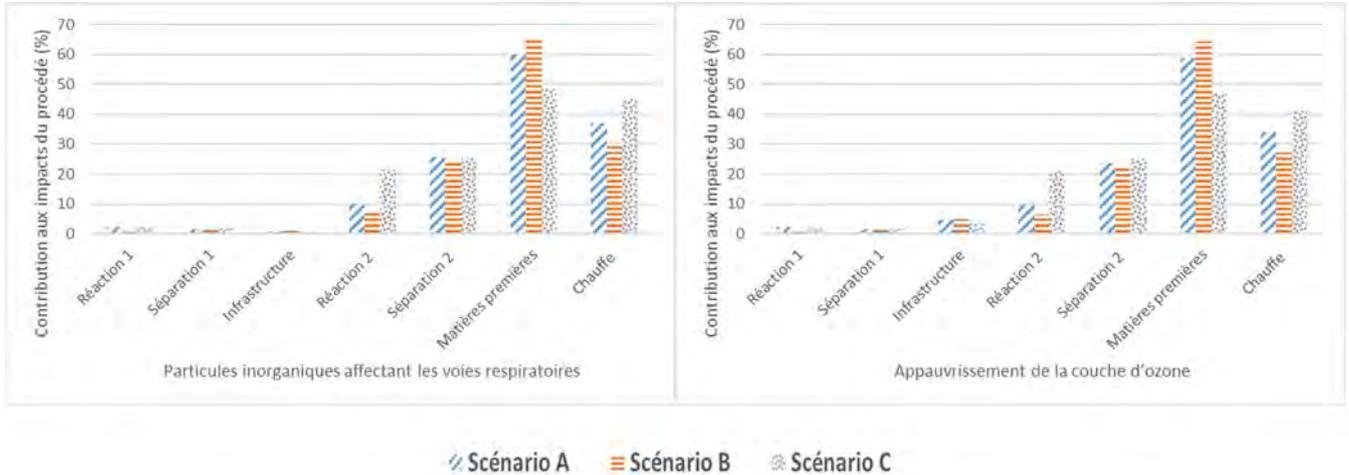


Figure 4.18. Contribution des différentes étapes unitaires et de la chauffe des trois scénarios à l'appauvrissement de la couche d'ozone et des particules inorganiques affectant les voies respiratoires

Ensuite pour la comparaison des catégories de robustesse intermédiaire, les contributions relatives dans les différents scénarios sont décrites dans la Figure 4.19.

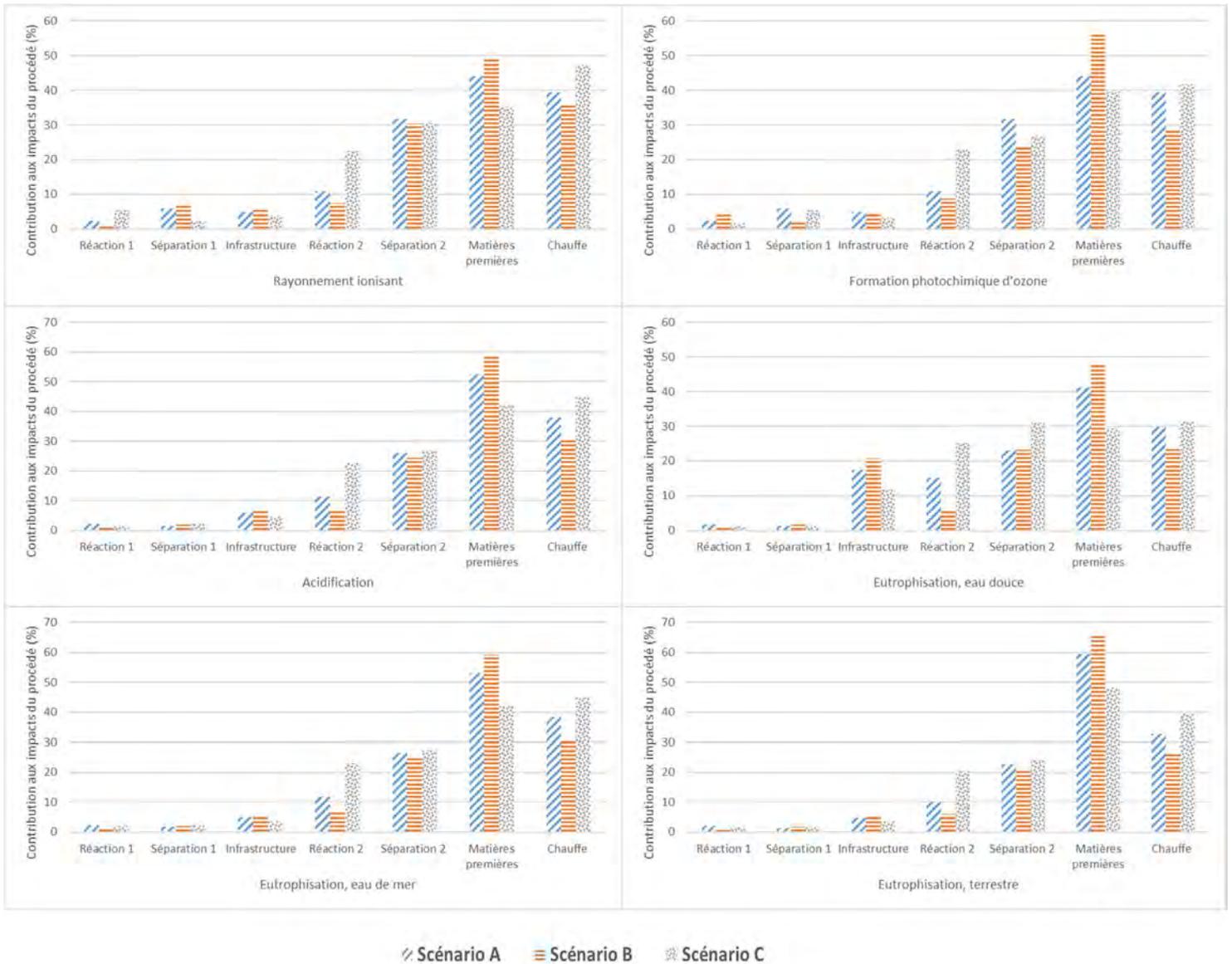


Figure 4.19. Contributions des étapes unitaires des 3 scénarios aux 6 catégories de robustesse intermédiaire

Les étapes *réaction 1* et *séparation 1* montrent des impacts inférieurs à 10% sur l'ensemble de ces catégories pour les trois scénarios, ces impacts sont même inférieurs à 5% pour un grand nombre de conditions. L'*infrastructure* présente également des impacts inférieurs à 10% de cinq des six catégories, l'impact est supérieur à 10% pour la catégorie **eutrophisation, eau douce**. Il apparaît que la contribution de l'étape *réaction 2* est largement plus importante dans le scénario C que dans les deux autres scénarios. Pour l'étape *séparation 2*, il apparaît que pour les trois scénarios la contribution est supérieure à 20% sur l'ensemble des catégories. Enfin, l'étape *matières premières* apparaît comme contributeur majoritaire sur l'ensemble des catégories pour les trois scénarios. Le scénario B est celui pour lequel la contribution de l'étape *matières premières* est le plus important avec entre 47% et 65% des impacts du procédé, alors que pour le scénario C ils varient entre 29% et 48%. Enfin, l'impact de la chauffe pour les scénarios A et B est inférieur à celui de l'étape *matières premières*, alors que pour le scénario C la chauffe est plus importante que l'étape *matières premières*. La chauffe est largement sous-évaluée dans le scénario B, le scénario A est intermédiaire alors que la chauffe a le plus d'impacts dans le scénario C.

Enfin la comparaison pour les catégories de plus faible robustesse, les contributions relatives des différents scénarios sont décrites dans la Figure 4.20.

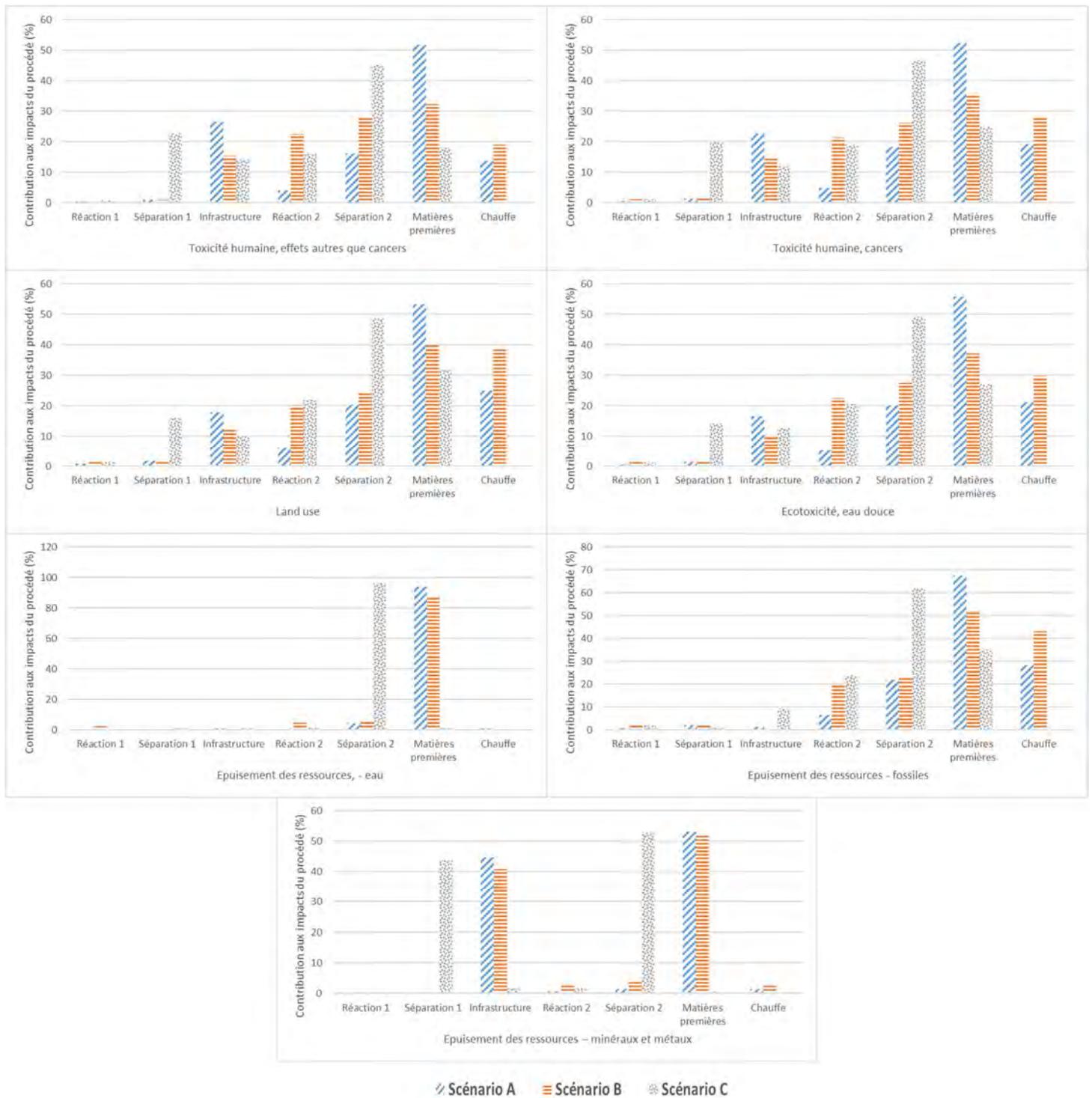


Figure 4.20. Contributions des étapes unitaires des 3 scénarios aux 6 catégories de robustesse la plus faible

Les sept catégories de robustesse faible peuvent être séparées en quatre analyses. Tout d’abord les catégories, **toxicité humaine - effets autre que cancer**, **toxicité humaine – cancers**, **land use** et **écotoxicité – eau douce** peuvent être analysées ensemble. Il apparaît sur ces quatre catégories que les étapes *réaction 1* et *séparation 1* représentent moins de 2% des impacts. Ensuite *l’infrastructure* montre des résultats supérieurs à 10% sur ces quatre catégories. *Séparation 2* compte pour plus de

15% des impacts de ces trois catégories. L'étape *réaction 2* présente de grands écarts entre les trois scénarios, elle est presque négligeable pour le scénario B mais représente plus de 20% pour le scénario C. L'étape *matières premières* est le premier contributeur pour les trois scénarios mais avec des valeurs de contribution très variable. Les contributions du scénario C sont les moins importantes et celles du scénario B les plus importantes. Pour ces quatre catégories, la chauffe présente des impacts moins importants que les matières premières pour les trois scénarios.

L'analyse de l'**épuisement des ressources - eau** est la même pour les trois scénarios puisque l'étape *matières premières* compte pour plus de 85% des impacts et l'ensemble des cinq autres étapes représentent moins de 5% des impacts chacune.

L'**épuisement des ressources – fossiles** montre des résultats négligeables pour *réaction 1*, *séparation 1* et *infrastructure* avec moins de 2,5% des impacts pour les trois scénarios. *Séparation 2* présente des résultats équivalents pour les trois scénarios. *Réaction 2* apparaît comme la 3^{ème} étape la plus contributrice mais le scénario C présente plus du double de la contribution aux deux autres scénarios. L'étape *matières premières* apparaît toujours comme contributeur majoritaire mais avec une différence de contribution entre les trois scénarios. Cette différence se retrouve également dans les contributions de la chauffe aux impacts sur la catégorie avec 28% pour le scénario B, 35% pour le scénario A et 43% pour le scénario C.

Enfin l'**épuisement des ressources – minéraux et métaux** n'est influencé que par deux étapes, *l'infrastructure* avec entre 40% et 45% et l'étape *matières premières* avec entre 51% et 53% des impacts. En réalité, c'est *l'infrastructure* comprise dans les processus de productions des matières premières qui entraîne cet impact sur la catégorie.

4.3. Comparaison des analyses économiques

L'analyse économique des procédés est effectuée à l'aide du module d'analyse de coût de ProsimPlus®. L'hypothèse commune aux trois scénarios est le prix du 1^{er} réacteur, prix réel non monté 100 000€. L'ensemble des résultats économiques des procédés est décrit dans le Tableau 4.15.

Tableau 4.15. Analyse économique des trois scénarios

	Scénario A « Conversion »	Scénario B « Equilibre »	Scénario C « Cinétique »
Investissement (x 10 ⁶ €)	10,1	7,7	9,6
Solde d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	35,9	42,7	18,1
Gain d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	76,0	78,5	76,0
Coût d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	40,1	35,8	57,9
Amortissement (x 10 ⁶ €/an)	0,9	0,7	0,8
Bénéfice brut (x 10 ⁶ €/an)	35,0	42,0	17,3

Il apparaît que le scénario A surestime légèrement les coûts d'investissement (+ 6%) par rapport au scénario C, quand le scénario B le sous-estime assez largement (- 19%). Les écarts de gain d'exploitation sont assez faibles entre les trois scénarios (moins de 4% entre les extrêmes).

En revanche, il apparaît une grande variété sur les coûts d'exploitation, ce qui est cohérent avec les différences de chauffe identifiées dans les parties environnementales. Les coûts du scénario B ne représentent que 61% des coûts du scénario C, soit une réduction de 40% des coûts d'exploitation.

Cette analyse économique montre que le scénario A permet de modéliser de manière plus proche les coûts d'investissement identifiés par le scénario C. En revanche, le solde d'exploitation est largement surévalué par les deux scénarios préliminaires à cause de la sous-évaluation de la quantité de chauffe nécessaire au fonctionnement du procédé.

4.4. Comparaison avec l'analyse de cycle de vie réalisée avec les recommandations ecoinvent

Il apparaît intéressant de comparer les données issues de la simulation des procédés et les données obtenues par les recommandations d'ecoinvent dans le chapitre précédent.

La comparaison des résultats de l'ACV selon les recommandations ecoinvent avec ceux du scénario B, qui sont les plus faibles des trois scénarios de simulation, sont présentés sur la figure 4.21.

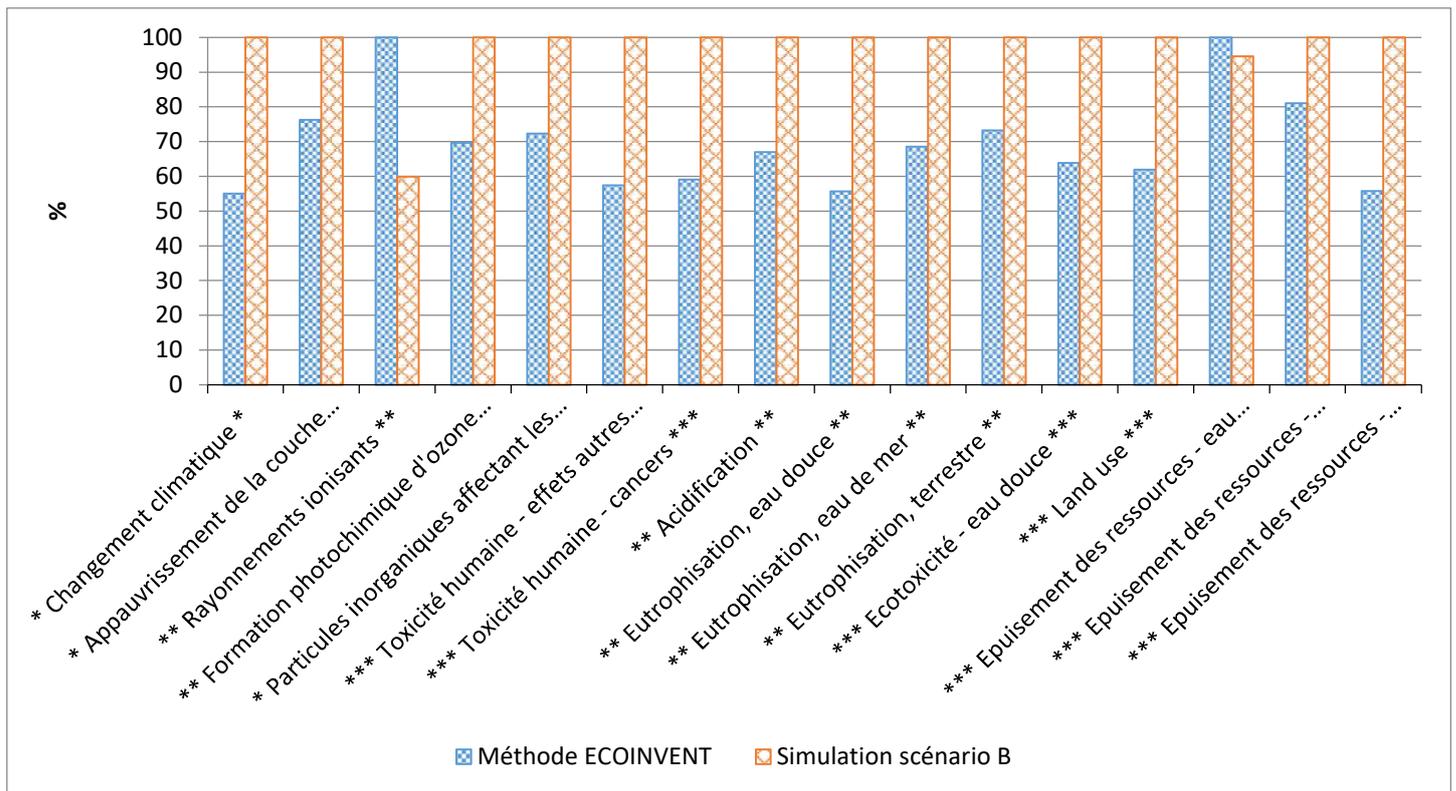


Figure 4.21. Comparaison de la modélisation du procédé avec les recommandations ecoinvent et via la simulation utilisant un modèle d'équilibre. (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, * pour la robustesse I, ** pour la robustesse II et *** pour la robustesse III)

Il apparaît que sur 14 des 16 catégories d'impact, l'utilisation des recommandations d'ecoinvent donne des résultats sous-estimés entre 19% et 45% (Figure 4.21.). Pour la catégorie **rayonnements ionisants**, les recommandations donnent des résultats supérieurs de 40% à ceux de la simulation. Enfin, l'écart est inférieur à 6% pour la catégorie **épuisement des ressources – eau**. Cet écart faible s'explique par le fait que la recommandation ecoinvent est utilisée dans la modélisation *via* les données de simulation. Pour **rayonnements ionisants**, la méthode ecoinvent surestime les valeurs par rapport aux trois scénarios de modélisation.

5. Conclusions

Il apparaît sur l'analyse des points chauds de ces trois scénarios les conclusions suivantes :

- Conclusions équivalentes sur les trois scénarios :
 - L'étape *matières premières* apparaît comme contributeur majoritaire pour toutes les catégories sauf **eutrophisation – eau douce** et **changement climatique**.
 - L'étape *séparation 2* apparaît comme second contributeur sur 14 catégories.
 - L'étape *réaction 2* apparaît comme troisième contributeur sur 14 catégories.
 - La contribution de *réaction 1* et *séparation 1* est faible sur l'ensemble des catégories.
 - *L'Infrastructure* est un faible contributeur sur une majorité de catégories, et est importante pour la catégorie **épuisement des ressources – minéraux et métaux**.

- Conclusions différentes sur les trois scénarios :
 - L'étape *matières premières* est le second contributeur du **changement climatique** pour le scénario A, alors qu'il est le principal contributeur pour le scénario B et n'est que troisième contributeur du scénario C. Pour **l'eutrophisation – eau douce**, il est premier contributeur des scénarios A et B, alors qu'il est second contributeur du scénario C.
 - L'étape *séparation 2* est le contributeur majoritaire du **changement climatique** pour les scénarios A et C, alors qu'il est second contributeur du scénario B.
 - L'étape *réaction 2* est identifiée comme troisième contributeur du **changement climatique** dans les scénarios A et B, alors qu'elle est identifiée comme second contributeur pour le scénario C. La valeur de contribution aux impacts varie largement entre les trois scénarios. Les impacts dans le scénario C sont entre 1,6 et 3,6 fois la contribution dans le scénario A et entre 2,6 et 10 fois la contribution dans le scénario B. Cet écart est dû à la difficulté de modéliser correctement une colonne de distillation réactive dans les deux scénarios A et B.
 - L'impact issu de la chauffe de l'ensemble des étapes ne présente pas les mêmes contributions sur les trois scénarios. Le scénario C est celui pour lequel la chauffe contribue le plus. L'écart est le moins important avec le scénario A pour lequel l'écart est toujours inférieur à 10%. L'écart entre le scénario B et C est supérieur à 10% pour la plupart des catégories.

L'analyse montre que le scénario C présente le plus d'impacts et le scénario B en présente le moins. Cette analyse a été confirmée par l'analyse de Monte Carlo et l'analyse de sensibilité à la méthode avec la méthode ReCiPe 2016.

L'analyse économique des trois scénarios montre les conclusions suivantes :

- Comparés au scénario C, les coûts d'investissement du scénario A sont surestimés de 6%, tandis que le scénario B sous-estime les coûts de presque 40%.
- Les coûts d'exploitation sont largement sous-évalués pour les scénarios A et B par rapport au scénario C.

L'étude des points chauds du scénario C permet de mettre en avant la prédominance de la chauffe et de la dernière étape de séparation. L'optimisation énergétique de cette étape pourrait donc mener à

une amélioration des caractéristiques énergétiques du procédé. Cela fera l'objet du chapitre suivant : l'analyse des améliorations qu'il est possible d'obtenir *via* la simulation des procédés y est présentée.

Trois scénarios de modélisation du procédé de production de DMC par méthanolyse de l'urée ont été évalués d'un point de vue environnemental. Les trois scénarios diffèrent par les modèles utilisés pour la conception des réactions chimiques. Les scénarios évoluent avec la connaissance du procédé, du scénario A au scénario C.

Il apparaît assez peu intéressant pour notre cas d'étude de s'intéresser au scénario B qui livre moins d'informations que le scénario A avec une difficulté d'obtention plus grande. En revanche, le scénario A livre des informations pouvant être utiles pour la conception du procédé avec une difficulté moindre. Le scénario C est celui à préconiser malgré la plus grande difficulté de conception car c'est celui qui livre les résultats les plus robustes, que l'on peut identifier comme le plus proche de la réalité industrielle.

L'ensemble des trois procédés décrit la chauffe comme un élément prépondérant du point de vue environnemental. C'est pourquoi, il apparaît important de modéliser le plus finement possible le procédé d'un point de vue énergétique.

III. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : Amélioration des performances environnementales du procédé

Au regard du chapitre précédent, il apparaît que les étapes de séparation sont d'une grande importance, au niveau de modélisation le plus abouti, dans le procédé étudié. C'est pour cette raison que, dans cette partie, nous allons nous attarder sur les améliorations possibles de différents scénarios de séparations envisageables. Les trois scénarios ont été présentés dans le chapitre 3. Au sein de ce procédé, il apparaît également la grande importance de la chauffe comme contributeur. L'amélioration des performances environnementales sera donc également visée *via* l'analyse de pincement.

Ce chapitre s'intéresse à la sous-question suivante :

- L'optimisation peut-elle être un outil de changement d'échelle permettant de prédire la viabilité économique et environnementale d'un procédé émergent à l'échelle industrielle ?

1. Définition des limites et de l'objectif de cette étude

Les limites de l'étude sont équivalentes à celles de la partie précédente, elles sont rappelées ci-dessous. La fonction principale de ce procédé est la production de DMC. L'unité fonctionnelle utilisée pour évaluer les impacts sur l'environnement est :

Produire 1 kg de DMC avec une pureté supérieure à 99%.

Les données d'inventaire et les impacts environnementaux associés sont ramenés à cette unité fonctionnelle.

L'objectif de cette étude est d'étudier les améliorations possibles des performances environnementales du procédé en utilisant le changement de scénario de séparation et l'analyse de pincement.

L'étude est réalisée du berceau à la porte (*from cradle to gate*), les frontières du système sont décrites dans la 4.22. Les étapes de production, des matières premières et des utilités, et de transport en amont du procédé décrites sous ProsimPlus® sont prises en compte. En revanche, toutes les étapes de transformation du DMC, d'utilisation et de fin de vie ne sont pas évaluées. La comparaison de différents scénarios de production d'une molécule avec une grande pureté permet d'estimer que les étapes ultérieures à sa production seront équivalentes quel que soit le scénario. Les productions de produits chimiques et d'utilités (électricité, chauffe, refroidissement) sont prises en compte dans cette évaluation. Les phases de transports et les infrastructures comprises dans les frontières du système sont prises en compte.

Le procédé est découpé en 6 sous parties : l'apport en matières premières (comprenant leur production et acheminement), la production du MC (*réaction 1*), la séparation du MC de l'ammoniac (*séparation 1*), la production de DMC (*réaction 2*) et les purifications du produit final DMC (*séparation 2*) et l'infrastructure (Figure 4.22.). La modélisation possible pour chacune de ces étapes est présentée dans le chapitre 3. III.

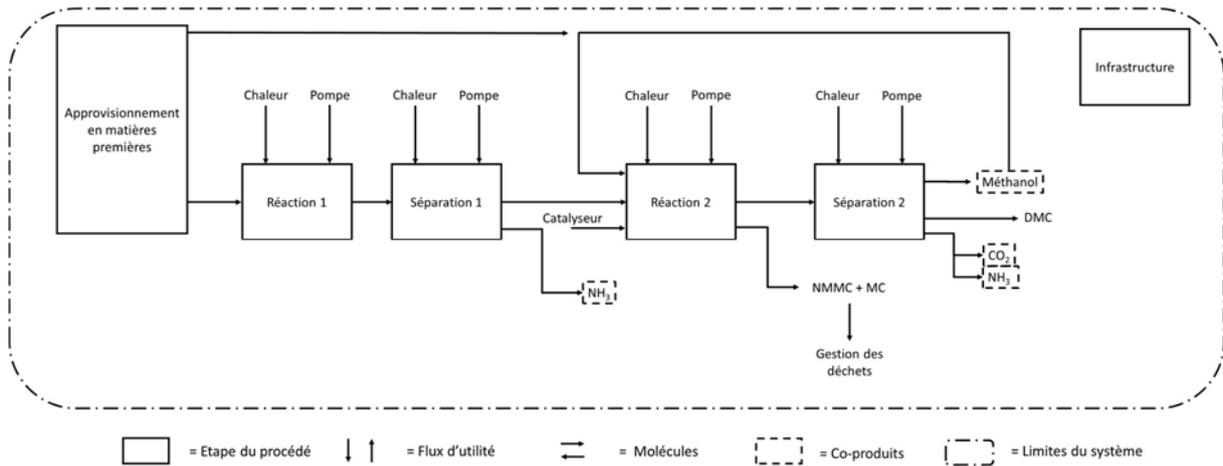


Figure 4.22. Arbre des processus de la production de DMC

Afin de réaliser cette analyse, trois modélisations ont été effectuées. Ces trois modélisations (D, E et F) correspondent à trois scénarios de séparation tels que décrits dans le chapitre 3. III. La différence entre ces trois scénarios se situe dans la modélisation de l'étape *séparation 2*. Le scénario D reprend des données du scénario C déjà étudié dans la partie précédente avec une colonne haute pression pour la purification du DMC. Le scénario E correspond à l'utilisation de la méthode par changement de pression pour la purification du DMC. Enfin, le scénario F correspond à l'utilisation de la distillation extractive avec l'utilisation de lactate d'éthyle comme co-solvant (Tableau 4.16.).

Tableau 4.16. Caractéristiques des différents scénarios étudiés dans ce chapitre

	Scénario D (issu du scénario C)	Scénario E	Scénario F
Caractéristique de <i>séparation 2</i>	Colonne haute pression	Changement de pression	Distillation extractive

La méthode d'évaluation des impacts EF 3.0 est choisie pour calculer les catégories d'impacts environnementaux. Les 18 catégories de la méthode sont prises en compte, comme recommandé par la commission européenne. Le modèle pour la prise en compte du procédé multifonctionnel est l'expansion du système (voir chapitre 2 Matériel et Méthodes).

2. Inventaire du cycle de vie

L'approche processus a été utilisée afin d'obtenir les flux entrants et sortants de chaque opération unitaire du procédé. Ces flux constituent le système de premier plan.

Les données d'arrière-plan, constituées des données relatives à la production de produits chimiques, d'utilités et de traitement des déchets, sont fournies par la base de données ecoinvent v3.7, Cut-Off. Les données sont mondiales pour le catalyseur (oxyde de zinc), le méthanol et l'infrastructures. Les valeurs européennes sont choisies pour l'énergie de chauffe et l'urée. Enfin, les valeurs relatives à la France sont choisies pour le mix électrique. L'ensemble des processus choisis pour chaque scénario est compilé dans le Tableau 4.17.

Tableau 4.17. Processus ecoinvent utilisés dans ce chapitre

Données de premier plan	Processus ecoinvent 3.7
Méthanol	Methanol {GLO} market for Cut-off, U
Urée	Urea {GLO} market for Cut-off, U
Eau de refroidissement	Water, cooling, unspecified natural origin, FR
Electricité	Electricity, medium voltage {FR} market for cut-off, U
Chauffe	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U
Oxyde de zinc (catalyseur)	Zinc Oxide {GLO} market for Cut-off, U
Déchets	Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut-off, U
Infrastructure	Chemical factory, organics {GLO} market for Cut-off, U
Ammoniac	Ammonia, liquid {RER} market for Cut-off, U
Lactate d'éthyle	Processus créé avec les recommandations de la base de donnée, voir Annexe

L'ensemble des hypothèses nécessaires à l'inventaire est décrit dans le chapitre 4. I. Il apparaît que les hypothèses utiles à ce chapitre sont les suivantes :

- L'infrastructure est prise en compte *via* le processus « *chemical plants, organics* » et une valeur de 4×10^{-10} unité.
- Les émissions vers l'air sont considérées comme égales à 0,2% des matières premières, en particulier les matières premières gazeuses ou liquides, ici le méthanol.

Afin de prendre en compte l'évolution des infrastructures entre les différents scénarios, il est choisi de considérer une évolution de la quantité d'infrastructure proportionnelle à l'évolution de l'investissement nécessaire pour celle-ci. En effet, au sein d'un scénario, l'intégration énergétique entraîne un surcoût d'infrastructure qui doit se traduire en impact sur l'environnement. Par exemple, un surcoût de 10% entrainera l'appel de 10% de processus ecoinvent « *chemical plants, organics* » supplémentaires (soit $4,4 \times 10^{-10}$ unité).

Pour le lactate d'éthyle, différentes configurations étaient envisageables pour la modélisation étant donné que la molécule n'est pas présente dans la base de données ecoinvent. Il est donc envisagé deux types de solutions pour modéliser les données d'arrière plan pour la production et la distribution du lactate d'éthyle. La première solution est l'utilisation de proxy, avec 4 proxy possibles, et la seconde l'utilisation des recommandations ecoinvent telles que présentées dans le chapitre 4. I. L'analyse de l'impact des différentes solutions sur l'étape *séparation 2* est effectuée en annexe 4. La solution mettant en œuvre les recommandations ecoinvent a été retenue. En effet, les différences ne sont pas significatives sur la majorité des catégories mais présentent relativement plus d'impacts pour les recommandations. Le fait de favoriser la solution la plus impactante permet de se placer dans un scénario extrême se plaçant au-dessus des impacts réels du procédé.

L'ensemble des données d'inventaire, rapporté à l'unité fonctionnelle est décrit dans le Tableau 4.17. Ces données d'inventaire correspondent aux scénarios initiaux, les inventaires correspondants aux scénarios optimisés d'un point de vue environnemental sont présentés dans les parties correspondantes.

L'ensemble des opérations unitaires décrites dans la Figure 4.22. se retrouvent dans ce tableau. Il apparaît, en plus, l'ammoniac évité par extension du système pour lequel le processus de production d'urée est modifié pour intégrer cette extension. L'extension du système est directement incluse dans le processus de production de l'urée, qui nécessite alors une quantité d'ammoniac moindre.

Tableau 4.18. Inventaire du cycle de vie des trois scénarios étudiés dans cette partie

	Scénario D Colonne haute pression	Scénario E Changement de pression	Scénario F Distillation extractive
Approvisionnement en matières premières			
Méthanol (kg)	0,82	0,80	0,78
Urée (kg)	0,82	0,80	0,78
Réaction 1			
Electricité (kJ)	2,35	2,29	2,24
Chauffe (kJ)	602	$5,87 \times 10^2$	$8,9 \times 10^2$
Emission Méthanol vers l'air (kg)	$1,63 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-3}$
Séparation 1			
Chauffe (kJ)	$1,06 \times 10^3$	$1,04 \times 10^3$	$1,12 \times 10^3$
Electricité (kJ)	62,4	60,9	63,9
Eau de refroidissement (m ³)	$1,57 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$
Utilité sous refroidie (kJ)	714	696	778
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$9,99 \times 10^{-4}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$5,5 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$5,44 \times 10^{-4}$
Réaction 2			
Chauffe (kJ)	$1,06 \times 10^4$	$1,06 \times 10^4$	$1,02 \times 10^4$
Electricité (kJ)	0	1,1	1,02
Oxyde de zinc (kg)	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$
Eau de refroidissement (m ³)	$1,18 \times 10^{-2}$	$9,81 \times 10^{-3}$	$9,42 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$7,64 \times 10^{-3}$	$6,35 \times 10^{-3}$	$6,11 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$4,16 \times 10^{-3}$	$3,46 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$
Déchets (kg)	$1,3 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1}$
Séparation 2			
Chauffe (kJ)	$1,28 \times 10^4$	$9,07 \times 10^3$	$8,1 \times 10^3$
Electricité (kJ)	66,4	64,8	154
Lactate d'éthyle (kg)	N/A	N/A	$6,14 \times 10^{-3}$
Eau de refroidissement (m ³)	$1,71 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$
Utilité sous refroidie (kJ)	739	719	402
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$1,13 \times 10^{-2}$	$8,6 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$6,13 \times 10^{-3}$	$4,68 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-3}$
Déchets (kg)	$2,2 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-3}$
Infrastructure			
Infrastructure (unité)	4×10^{-10}	4×10^{-10}	4×10^{-10}
Ammoniac évité par extension du système			
Ammoniac (kg)	$4,4 \times 10^{-1}$	$4,3 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-1}$

N/A = Non Applicable

3. Analyse des points chauds des scénarios sans intégration énergétique

Dans un premier temps, l'analyse des points chauds permet d'analyser l'impact des différentes étapes du procédé. Cette analyse a été appliquée aux trois scénarios de séparation et permet une analyse préliminaire pour évaluer l'impact de l'intégration énergétique sur ces points chauds. Les trois scénarios analysés sont les scénarios D, E et F dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 4.18.

L'analyse des points chauds des trois scénarios est présentée dans la Figure 4.23.

Il apparaît que l'étape *matières premières* présente plus de 10% des impacts sur l'ensemble des catégories des trois scénarios. Cette étape est également majoritairement contributrice dans 10 catégories pour le scénario D et dans 11 catégories pour les scénarios E et F. L'étape *séparation 2* représente des impacts supérieurs à 15% dans 1 catégorie pour les scénarios D et F et dans 13 catégories pour le scénario E. Cette étape est majoritaire dans trois et 1 catégories pour les scénarios D et F respectivement. L'étape *réaction 2* est également majoritaire dans 3, 4 et 5 catégories respectivement pour les scénarios D, F et E. Les impacts dus à l'infrastructure sont non négligeables dans six catégories. Les étapes *réaction 1* et *séparation 1* présentent les impacts les plus faibles avec respectivement une et deux catégories où la contribution est supérieure à 5%.

La chauffe représente un impact important pour 14 des 16 catégories. La chauffe représente en particulier 70% des impacts sur la catégorie **changement climatique** pour le scénario D, 68% pour le scénario E et 69% pour le scénario F (Tableau 4.19.).

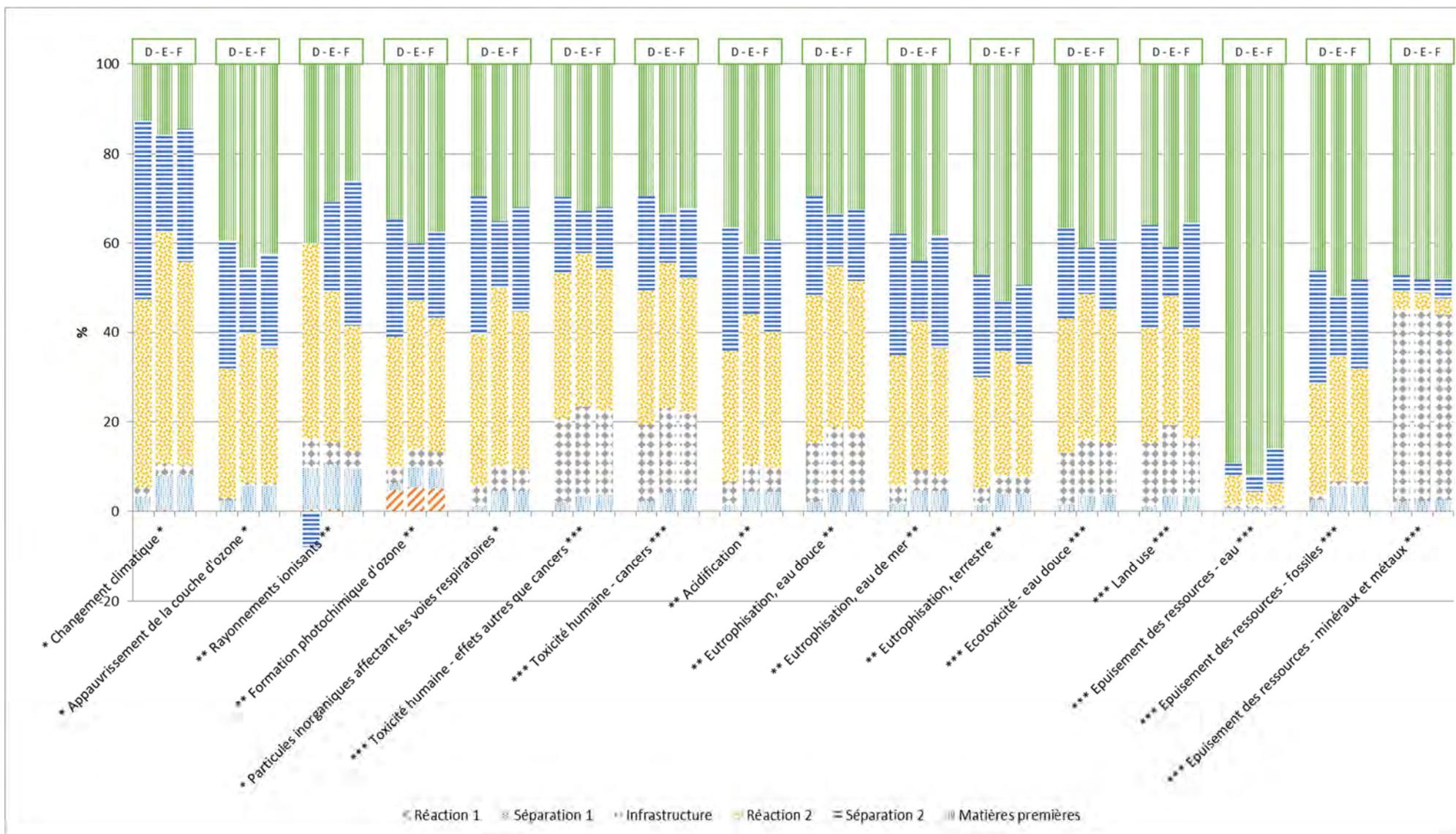


Figure 4.23. Analyse des points chauds via la méthode EF3.0 des scénario D, E et F

Tableau 4.19. Impacts totaux et contributions de la chauffe sur les scénarios D, E et F

	Robustesse	Unité	Scénario D			Scénario E			Scénario F		
			Impact total	Impact de la chauffe	Contribution relative de la chauffe (%)	Impact total	Impact de la chauffe	Contribution relative de la chauffe (%)	Impact total	Impact de la chauffe	Contribution relative de la chauffe (%)
Changement climatique	I	kg CO ₂ eq	3,75	2,63	70	3,15	2,16	69	3,15	2,16	69
Appauvrissement de la couche d'ozone	I	kg CFC11 eq	6,87x 10 ⁻⁷	3,72 x 10 ⁻⁷	54	6,01 x 10 ⁻⁷	3,06 x 10 ⁻⁷	51	6,01 x 10 ⁻⁷	3,06 x 10 ⁻⁷	51
Rayonnements ionisants	II	kg U-235 eq	2,05 x 10 ⁻¹	1,14 x 10 ⁻¹	55	1,96 x 10 ⁻¹	9,35 x 10 ⁻²	48	1,96 x 10 ⁻¹	9,35 x 10 ⁻²	48
Formation photochimique d'ozone	II	kg NMVOC eq	8,81 x 10 ⁻³	4,27 x 10 ⁻³	48	7,78 x 10 ⁻³	3,51 x 10 ⁻³	45	7,78 x 10 ⁻³	3,51 x 10 ⁻³	45
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	I	<i>disease inc.</i>	1,21 x 10 ⁻⁷	7,18 x 10 ⁻⁸	59	1,06 x 10 ⁻⁷	5,91 x 10 ⁻⁸	56	1,06 x 10 ⁻⁷	5,91 x 10 ⁻⁸	56
Toxicité humaine - effets autres que cancers	III	CTUh	3,79 x 10 ⁻⁸	9,31 x 10 ⁻⁹	25	3,40 x 10 ⁻⁸	7,66 x 10 ⁻⁹	23	3,40 x 10 ⁻⁸	7,66 x 10 ⁻⁹	23
Toxicité humaine - cancers	III	CTUh	1,55 x 10 ⁻⁹	5,49 x 10 ⁻¹⁰	35	1,37 x 10 ⁻⁹	4,52 x 10 ⁻¹⁰	33	1,37 x 10 ⁻⁹	4,52 x 10 ⁻¹⁰	33
Acidification	II	mol H ⁺ eq	1,64 x 10 ⁻²	8,65 x 10 ⁻³	53	1,45 x 10 ⁻²	7,12 x 10 ⁻³	49	1,45 x 10 ⁻²	7,12 x 10 ⁻³	49
Eutrophisation, eau douce	II	kg P eq	7,00 x 10 ⁻⁴	2,57 x 10 ⁻⁴	37	6,12 x 10 ⁻⁴	2,12 x 10 ⁻⁴	35	6,12 x 10 ⁻⁴	2,12 x 10 ⁻⁴	35
Eutrophisation, eau de mer	II	kg N eq	2,44 x 10 ⁻³	1,24 x 10 ⁻³	51	2,29 x 10 ⁻³	1,02 x 10 ⁻³	45	2,29 x 10 ⁻³	1,02 x 10 ⁻³	45
Eutrophisation, terrestre	II	mol N eq	3,04 x 10 ⁻²	1,33 x 10 ⁻²	44	2,73 x 10 ⁻²	1,09 x 10 ⁻²	40	2,73 x 10 ⁻²	1,09 x 10 ⁻²	40
Ecotoxicité - eau douce	III	CTUe	5,77 x 10 ¹	2,05 x 10 ¹	35	5,14 x 10 ¹	1,69 x 10 ¹	33	5,14 x 10 ¹	1,69 x 10 ¹	33
Land use	III	Pt	8,33	3,77	45	8,03	3,10	39	8,03	3,10	39
Epuisement des ressources - eau	III	m ³ depriv.	2,36	4,71 x 10 ²	2	2,27	3,88 x 10 ⁻²	2	2,27	3,88 x 10 ⁻²	2
Epuisement des ressources - fossiles	III	MJ	7,63 x 10 ¹	3,79 x 10 ¹	50	6,80 x 10 ¹	3,12x 10 ¹	46	6,80 x 10 ¹	3,12x 10 ¹	46
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	III	kg Sb eq	4,12 x 10 ⁻⁵	1,30 x 10 ⁻⁶	3	4,02 x 10 ⁻⁵	1,07 x 10 ⁻⁶	3	4,02 x 10 ⁻⁵	1,07 x 10 ⁻⁶	3

Il est intéressant d’analyser si les résultats obtenus ci-dessus sont sensibles ou pas à la méthode d’évaluation des impacts utilisée. Pour cela, les résultats de l’analyse des points chauds du scénario E en utilisant la méthode ReCiPe 2016 sont comparés aux résultats obtenus avec la méthode EF 3.0. L’analyse des points chauds des étapes *matières premières* et *réaction 2* est donc étudiée au regard de cette sensibilité.

Les catégories **écotoxicité terrestre et marine** n’existent pas dans la méthode EF 3.0 et la catégorie **eutrophisation terrestre** n’existe pas dans ReCiPe 2016. Elles ne sont donc pas étudiées ici. La catégorie **formation photochimique d’ozone** de EF 3.0 est comparée aux deux sous catégories correspondantes de ReCiPe 2016, à savoir santé humaine et écosystèmes terrestres.

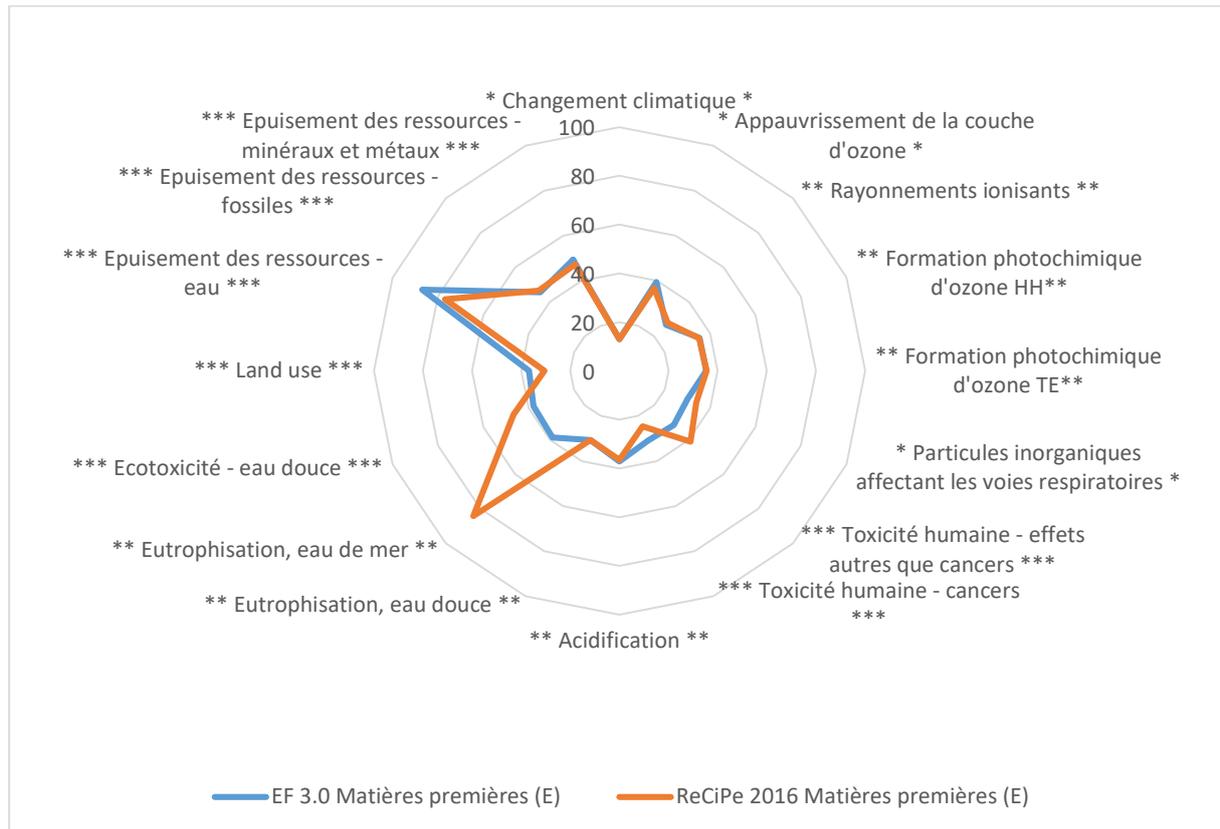


Figure 4.24. Comparaison des contributions de l’étape séparation 2 aux différentes catégories avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016

La comparaison des points chauds obtenus avec les méthodes ReCiPe 2016 et EF 3.0 montre une bonne concordance des résultats pour l’étape *matières premières* (Figure 4.24.). Une différence significative apparaît sur la catégorie **eutrophisation – eau de mer** qui est une catégorie de robustesse intermédiaire.

Pour l’étape *réaction 2*, les résultats de points chauds correspondent moins entre les deux catégories (Figure 4.25.). Les différences sont significatives pour des catégories de robustesses faibles (**Toxicités humaines** et **écotoxicité**) et une catégorie de robustesse intermédiaire (**Eutrophisation eau de mer**)

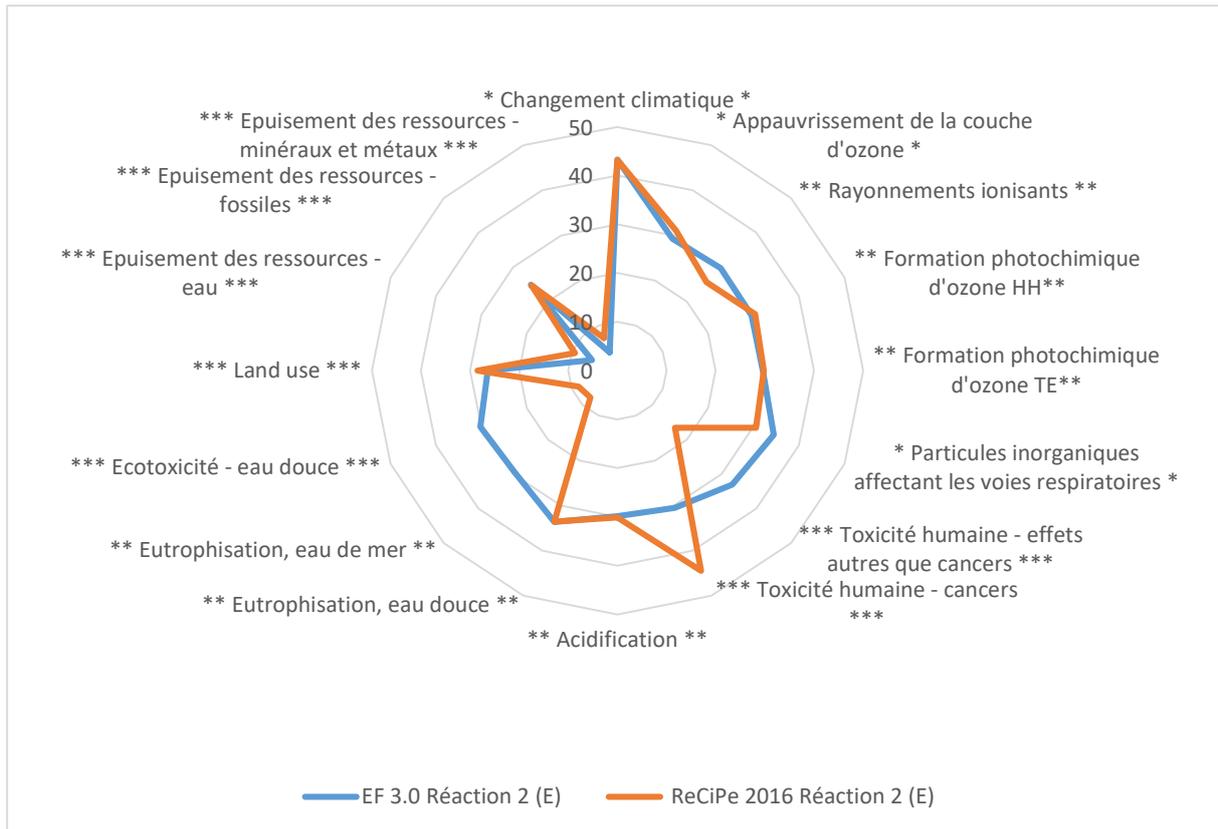


Figure 4.25. Comparaison des contributions de l'étape réaction 2 aux différentes catégories avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016

Cette analyse de sensibilité permet de montrer que les résultats sont faiblement sensibles à la méthode d'évaluation des impacts, en particulier pour les catégories de grande robustesse qui montrent la plus faible sensibilité à la méthode. Les résultats sont équivalents pour les scénarios D, E et F. Les comparaisons des contributions avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016, pour les scénarios D et F, sont disponibles en annexe 4.2 (Figure D3. – D6.).

Les conclusions des analyses des points chauds sur les scénarios D, E et F sont équivalentes. Sur l'ensemble des catégories, il apparaît l'importance de la contribution de la chauffe pour les impacts de ce procédé.

Malgré la prise en compte des impacts évités qui tendent à diminuer l'impact de l'urée sur le procédé, l'étape *matières premières* présente des impacts importants sur 15 des 16 catégories.

Sur les six étapes du procédé, seules trois apparaissent importantes dans une majorité de catégories. Les étapes *réaction 1*, *séparation 1* et *l'infrastructure* sont négligeables dans une majorité de catégories. Ces résultats apparaissent faiblement sensibles à la méthode d'évaluation des impacts, en particulier pour les catégories de grande robustesse.

4. Sélection du scénario de séparation le plus pertinent et intérêt de l'intégration énergétique

4.1. Sélection du meilleur scénario d'intégration énergétique

Différents scénarios d'intégration ont été retenus dans ce manuscrit et présentés dans le chapitre 3.III. Les informations nécessaires à la compréhension des différences entre les scénarios sont rappelées dans le Tableau 4.20. Il apparaît que les quantités de chaleurs économisées par les scénarios intégrés du scénario E sont plus intéressantes que les chaleurs économisées dans les scénarios D ou F. Les inventaires des scénarios intégrés, D-1, D-2, E-1, E-2, E-3 et F-1 sont décrits en annexe (Tableau D3 – D5). La quantité d'infrastructure appelée pour chaque scénario est calculée de manière à ce que l'augmentation corresponde à l'augmentation de l'investissement économique. Les scénarios d'intégration énergétique sont comparés pour un même scénario de séparation (D, E ou F). Il apparaît pour les scénarios D et E, pour lesquels cette comparaison est possible, qu'il n'y a pas de différence significative entre les scénarios (Figures 4.26. et 4.27.). Ce résultat est confirmé par analyse de Monte Carlo (1000 itérations) dont les figures sont présentées en annexe (Figure D7-D10).

Tableau 4.20. Différences entre les scénarios d'intégration énergétique

Scénario	Nombre d'échangeurs additionnels	Utilité chaude économisée (kW)
D	0	0
D-1	3	5765
D-2	4	6170
E	0	à
E-1	3	10 353
E-2	4	10 993
E-3	5	11 391
F	0	0
F-1	4	5194

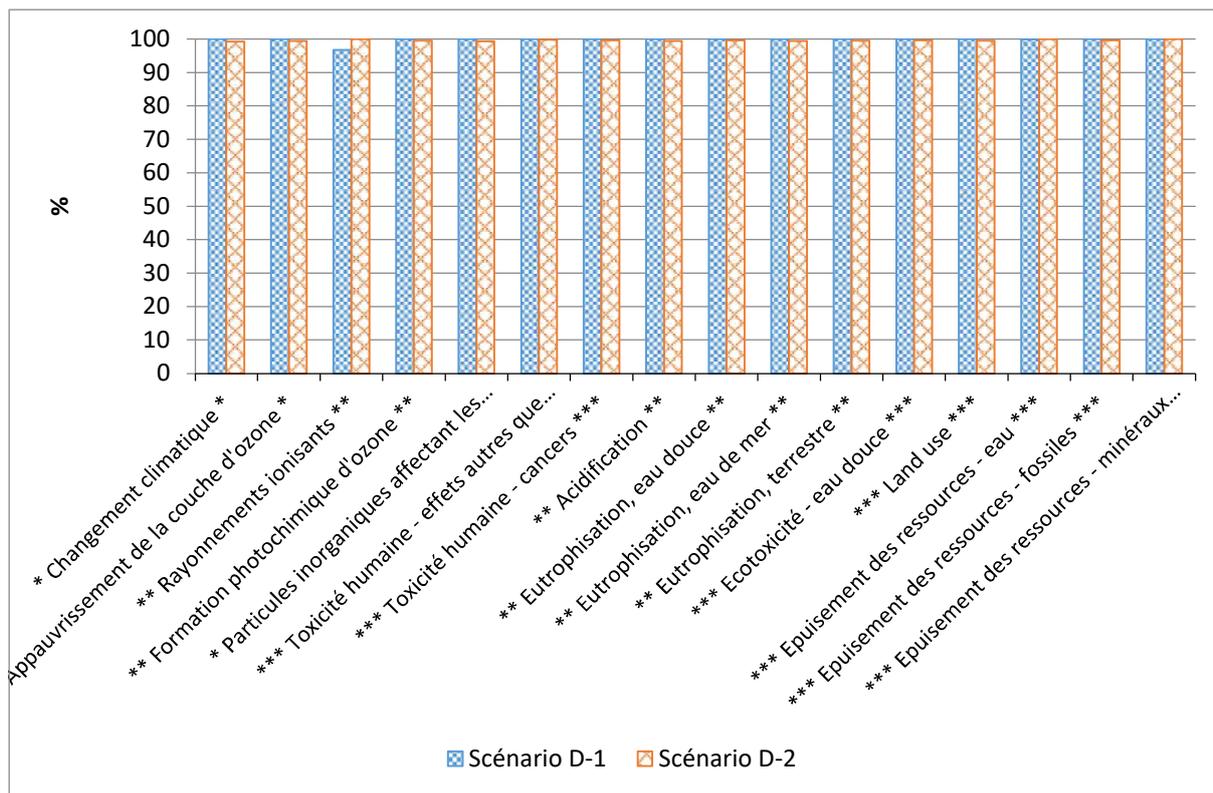


Figure 4.26. Comparaison des deux scénarios D intégrés avec la méthode EF 3.0

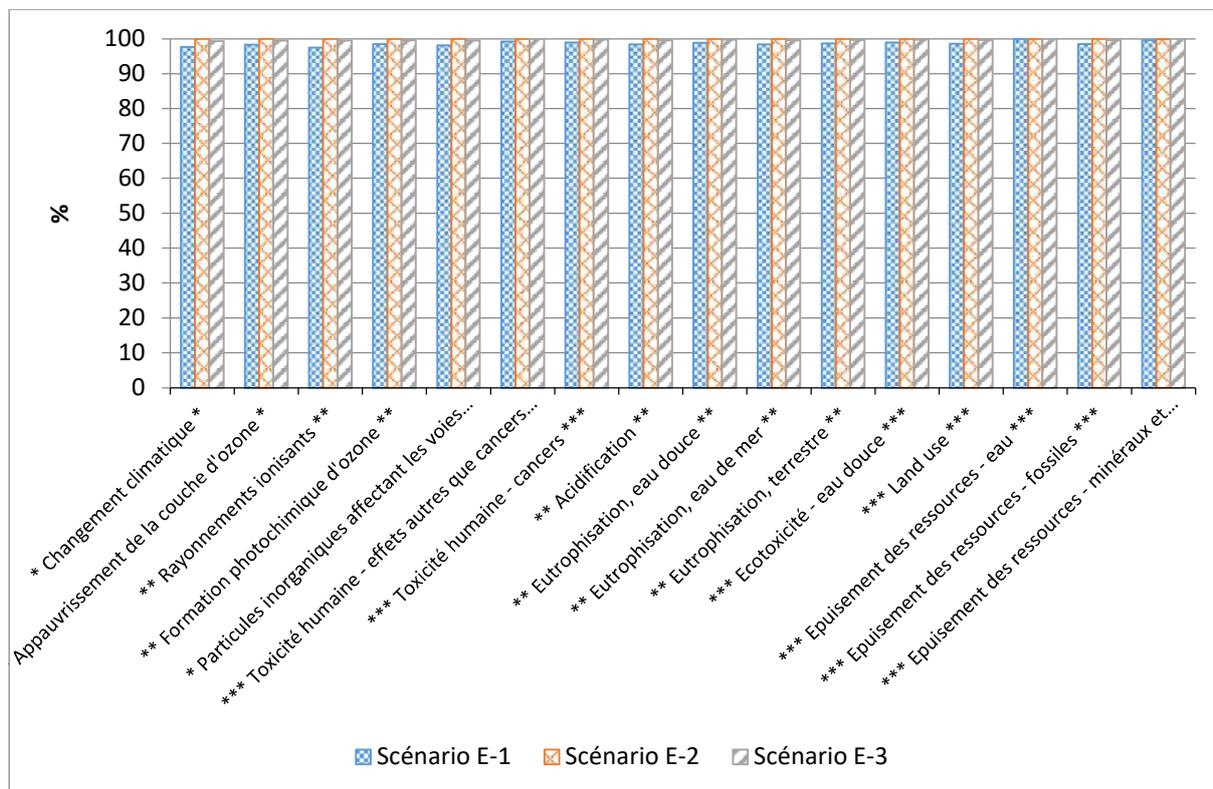


Figure 4.27. Comparaison des trois scénarios E intégrés avec la méthode EF 3.0

L'analyse environnementale ne permettant pas le choix d'un scénario d'intégration énergétique optimal, il est possible d'assister ce choix avec l'analyse économique. Afin de comparer les résultats

des scénarios avec ou sans intégration énergétique, les résultats sont obtenus grâce au module économique de ProsimPlus® (Tableau 4.21) et les équations associées aux différents résultats sont décrites dans le chapitre 2. « Matériel et méthodes ».

Tableau 4.21. Analyse économique des différents scénarios étudiés dans ce sous-chapitre

	Scénario D	Scénario D-1	Scénario D-2	Scénario E	Scénario E-1	Scénario E-2	Scénario E-3	Scénario F	Scénario F-1
Investissement (x 10 ⁶ €)	9,4	10,8	10,8	7,9	8,5	8,5	8,6	8,5	8,7
Solde d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	10,4	12,8	12,9	16,8	17,6	17,8	17,9	12,7	15,1
Gain d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	68,2	68,7	68,7	69,3	69,5	69,4	69,4	70,8	70,8
Coût d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	57,7	55,9	55,8	52,6	51,9	51,7	51,6	58,1	55,7
Amortissement (x 10 ⁶ €/an)	0,8	1,0	1,0	0,7	0,7	0,8	0,8	0,7	0,8
Bénéfice brut (x 10 ⁶ €/an)	9,6	11,8	11,9	16,1	16,8	17,0	17,1	12,0	14,4

L'ensemble des scénarios intégrés présentent une augmentation de l'investissement nécessaire, ce résultat est logique avec l'augmentation du nombre d'échangeurs de chaleurs nécessaires. Les différences d'investissement entre les différents scénarios d'intégration d'un même scénario de séparation ne sont pas significatives. Cette augmentation du nombre d'échangeurs entraîne une diminution des quantités d'utilités chaudes et froides nécessaires, ce qui entraîne une diminution du coût d'exploitation et une augmentation du solde d'exploitation. Les scénarios D et E voient également une augmentation du gain d'exploitation pour les scénarios intégrés, qui est due à l'inclusion d'une turbine dans le réseau de vapeur additionnel.

Ces résultats montrent l'intérêt sur le bénéfice brut des scénarios présentant l'intégration énergétique. Les scénarios présentant le plus d'échangeurs additionnels (D-2 et E-3) permettent la plus grande économie d'énergie et le plus grand bénéfice brut.

Etant donné qu'il n'est pas forcément intéressant de comparer l'ensemble des scénarios intégrés aux scénarios initiaux d'un point de vue environnemental, il est choisi de comparer les scénarios les plus intéressants d'un point de vue économique, à savoir les scénario D-2, E-3 et F-1.

4.2. Intérêt des scénarios intégrés par rapport aux scénarios non intégrés

Il s'agit ici de comparer les résultats environnementaux des scénarios D-2, E-3 et F-1, conçus avec l'intégration énergétique, aux scénarios initiaux D, E et F conçus sans intégration énergétique (Figures 4.28, 4.29. et 4.30). L'intégration énergétique permet de diminuer l'impact dans 15 des 16 catégories. Cette diminution est comprise entre 0,8% et 43% pour le scénario D, entre 4,5% et 17,6% pour le scénario E et 2 et 7,5% pour le scénario F. Pour le scénario D, la diminution est inférieure à 10% dans 14 catégories et vaut 43% pour la catégorie **rayonnements ionisants**. Cette différence est due à la production d'électricité du réseau de vapeur secondaire créé pour l'intégration énergétique. Les scénarios intégrés sont en revanche moins intéressants sur la catégorie **épuisement des ressources** –

minéraux et métaux, ce qui traduit l'importance de l'infrastructure dans cette catégorie et son augmentation dans ces scénarios.

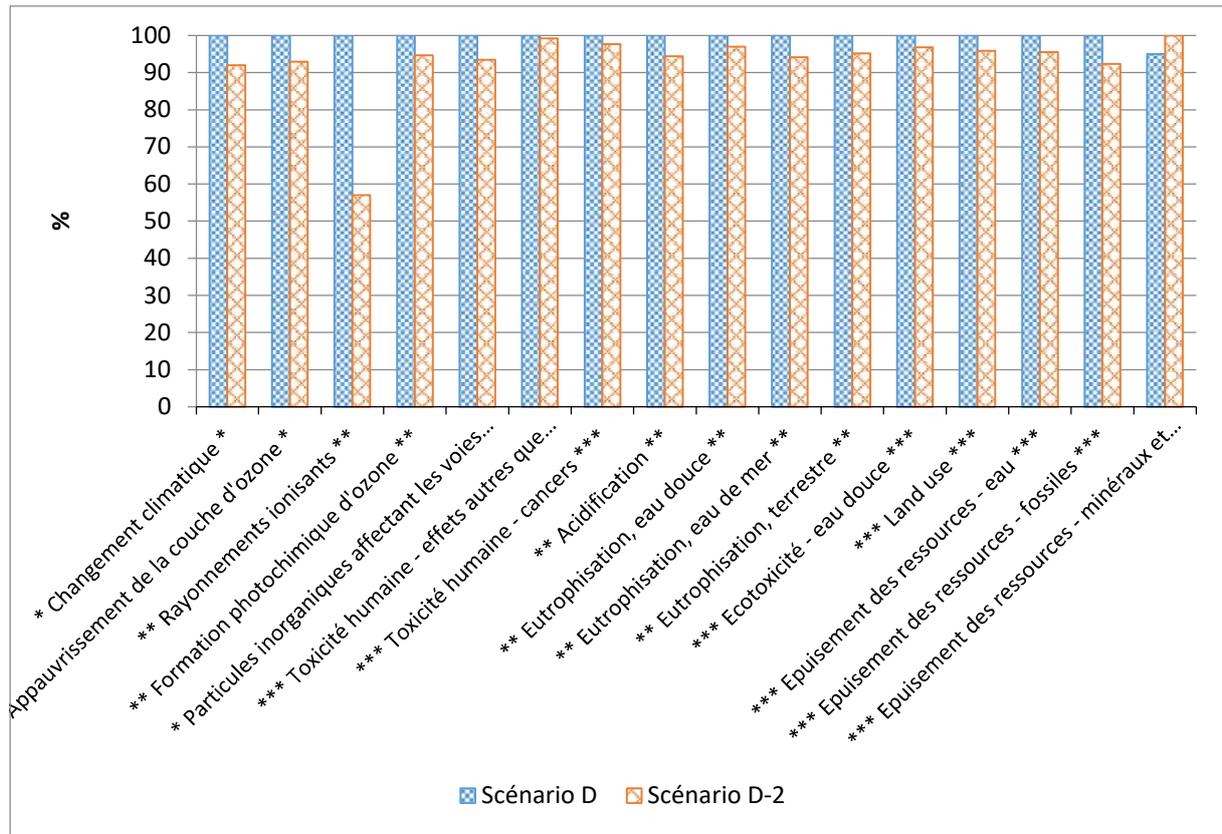


Figure 4.28. Comparaison des scénario D et D-2 avec la méthode EF 3.0

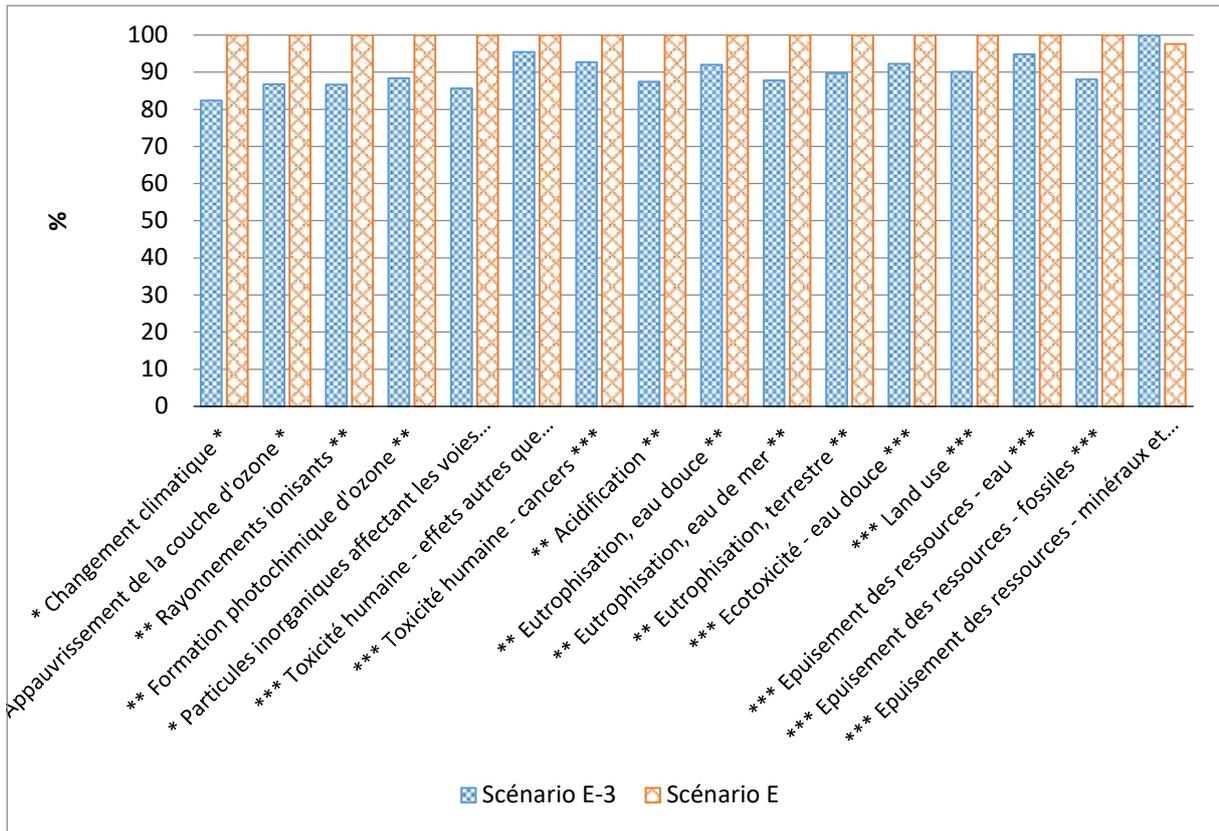


Figure 4.29. Comparaison des scénario E et E-3 avec la méthode EF 3.0

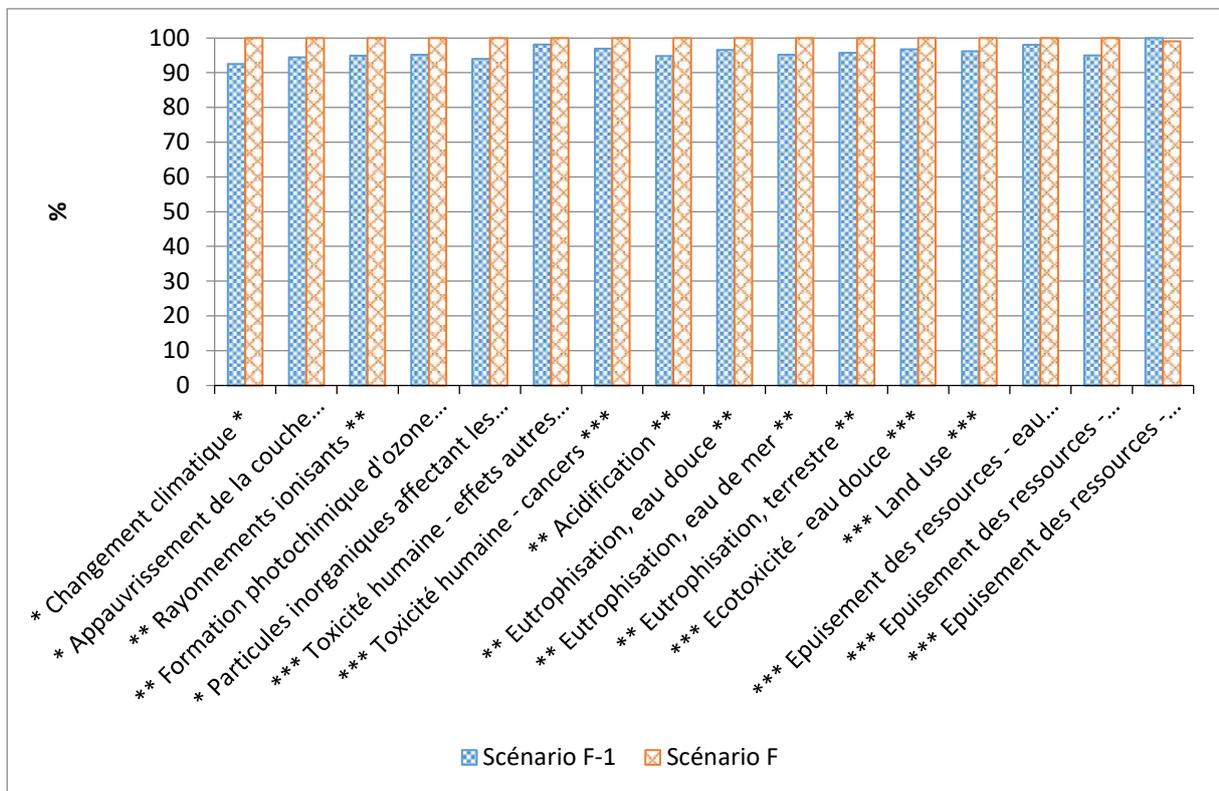


Figure 4.30. Comparaison des scénario F et F-1 avec la méthode EF 3.0

Il est important de réaliser une analyse de Monte Carlo de ces trois comparaisons afin de vérifier si les résultats sont significatifs. La figure 4.31. présente les résultats pour le scénario D, les figures D11 et D12 en annexe présentent les résultats pour les scénarios E et F.

La catégorie **épuisement des ressources – minéraux et métaux**, qui est la seule pour laquelle les scénarios intégrés sont plus impactants, ne présente pas des différences significatives. Les résultats sont significatifs pour 10 catégories dans les scénario D et E et neuf catégories pour le scénario F. Il apparaît que les catégories pour lesquelles les résultats ne sont pas significatifs sont les catégories de robustesses faibles ou intermédiaires.

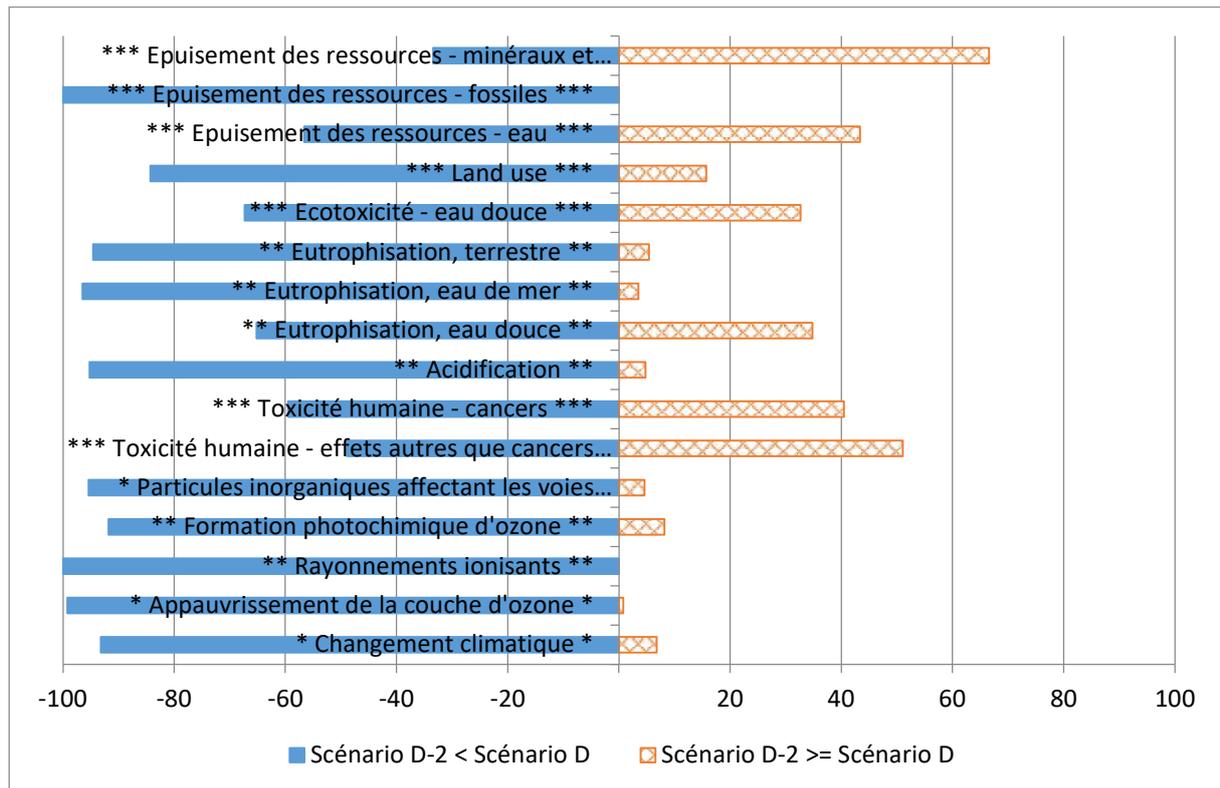


Figure 4.31. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios D et D-2 avec la méthode EF3.0

Une analyse des résultats en utilisant une autre méthode d'évaluation des impacts, ReCiPe 2016, permet d'identifier que les résultats sur certaines catégories sont sensibles à la méthode d'évaluation (Figures 4.32., 4.33. et 4.34.). Sur les catégories **écotoxicité en eau douce et marine**, les scénarios intégrés présentent des impacts supérieurs ou équivalents mais ces deux catégories ne sont pas prises en compte dans EF 3.0. Le scénario D-1 présente plus d'impacts que le scénario D sur la catégorie **toxicité humaine, autres que cancers**. Sur l'ensemble des autres catégories, les conclusions sont équivalentes quelle que soit la méthode utilisée.

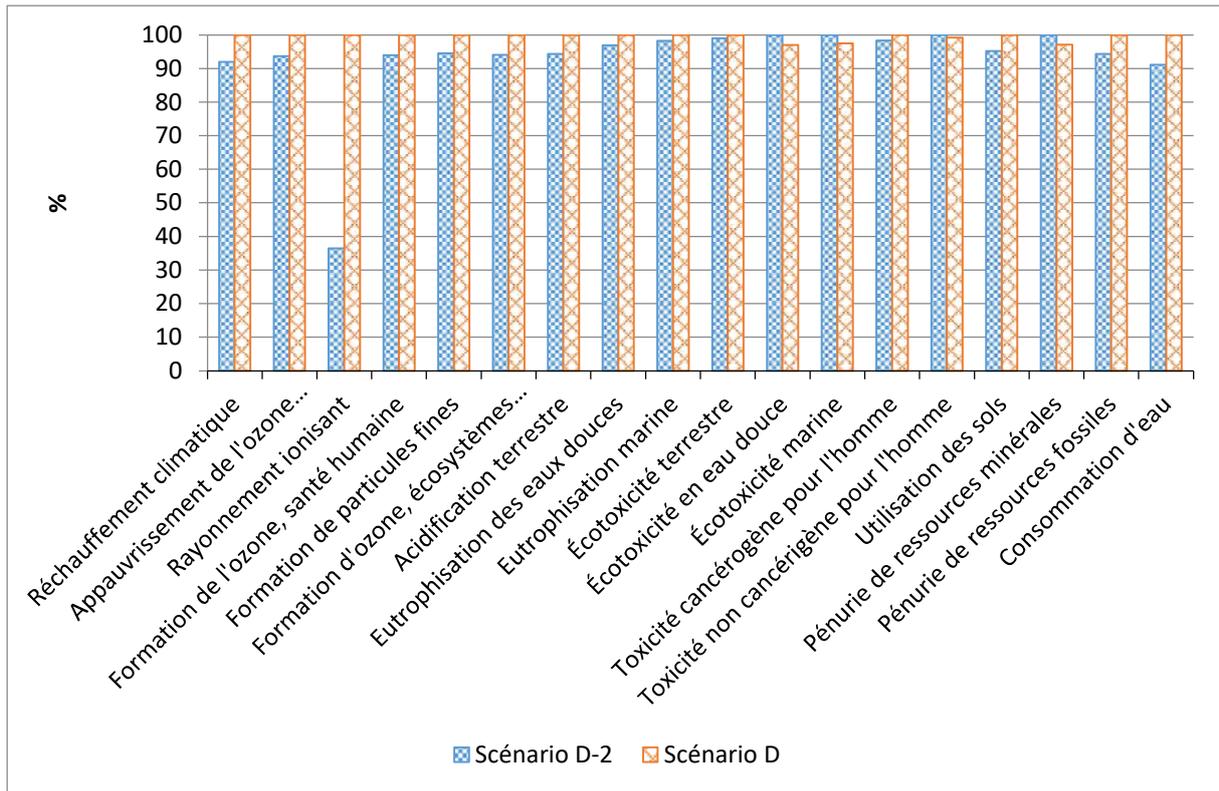


Figure 4.32. Comparaison des scénarios D et D-1 avec la méthode ReCiPe 2016

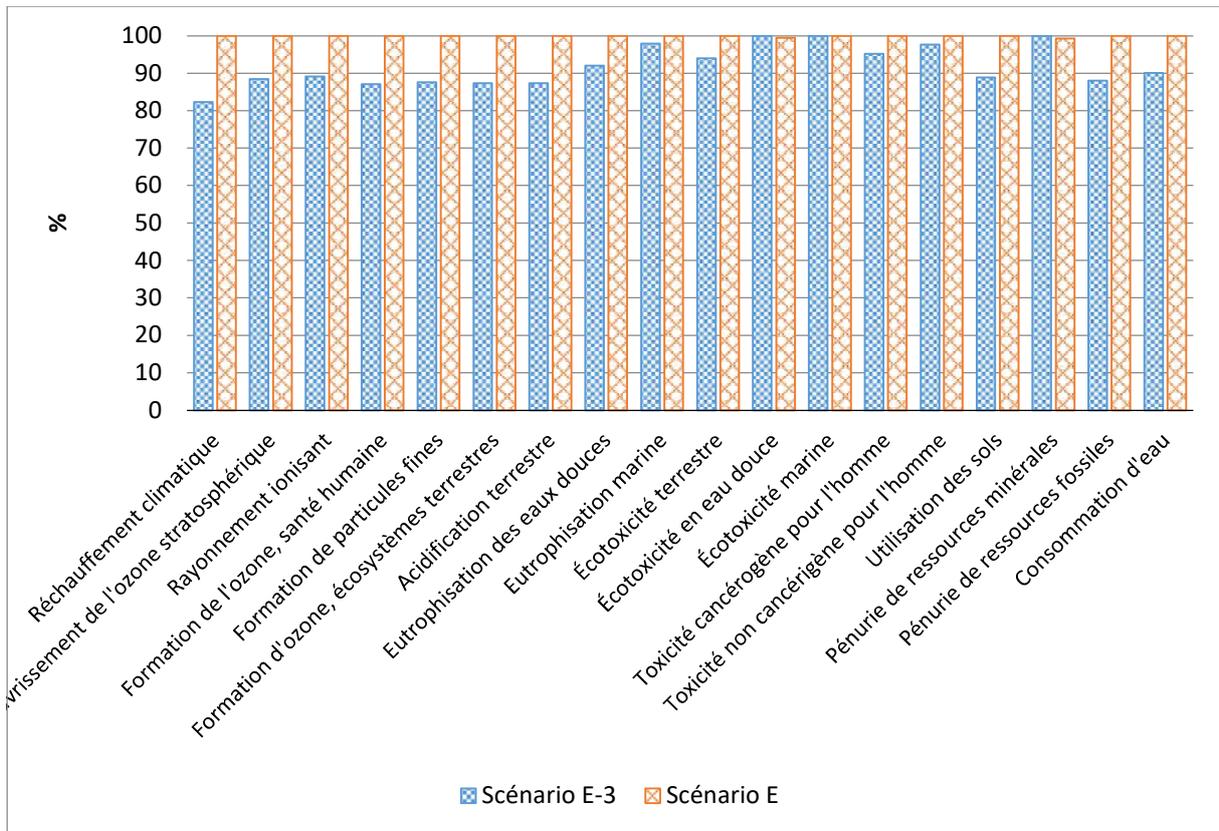


Figure 4.33. Comparaison des impacts environnementaux des scénarios E et E-3 avec la méthode ReCiPe 2016

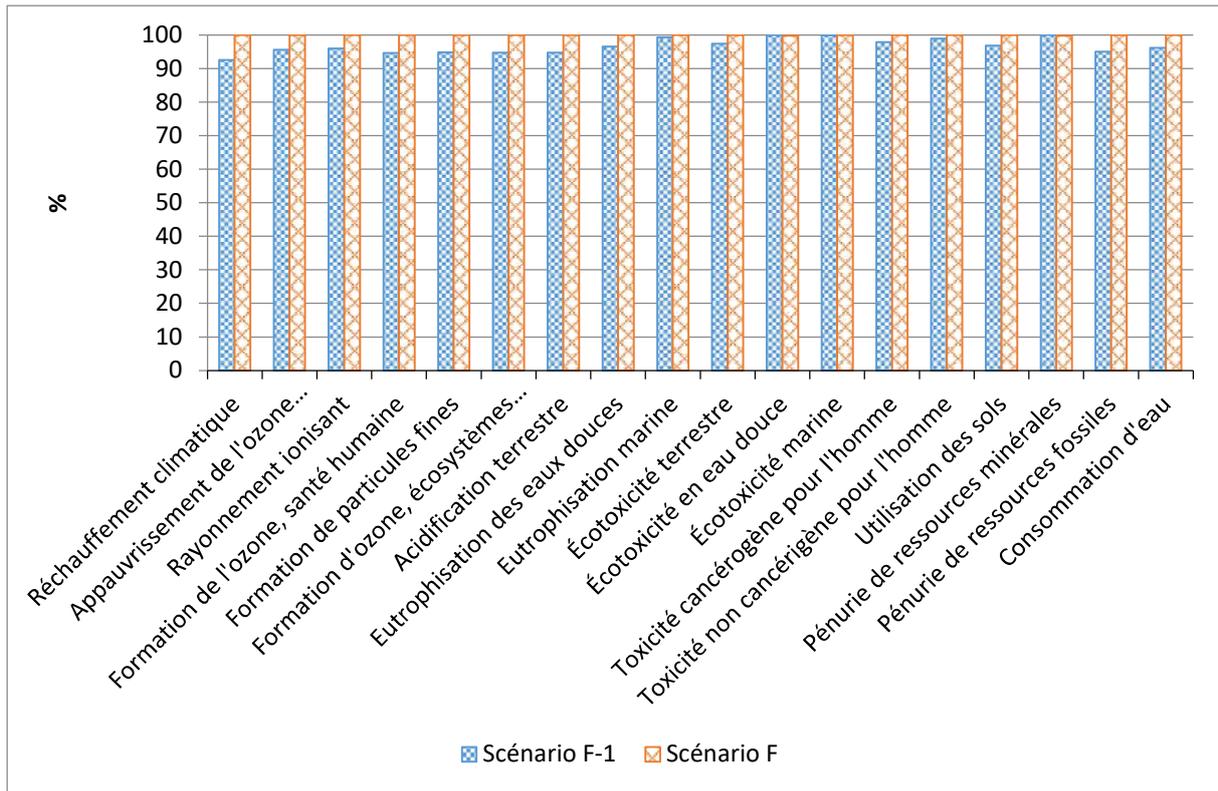


Figure 4.34. Comparaison des scénarios F et F-1 avec la méthode ReCiPe 2016

Ensuite, une analyse des évolutions des points chauds avec l'intégration énergétique a été effectuée. La contribution relative à l'ensemble des catégories des différentes étapes des procédés intégrés montre une diminution de l'impact de l'étape *séparation 2* sur les procédés (Figure 4.35.). Cette diminution s'explique par la baisse de la chauffe nécessaire, mais également par la production d'électricité qui engendre une contribution négative de l'étape à la catégorie **rayonnements ionisants**, pour le scénario D en particulier. La contribution relative de l'étape *réaction 2* diminue également avec l'intégration. Ces diminutions de contribution s'accompagnent de l'augmentation des contributions relatives de l'étape *matières premières*. Cette augmentation est logique, l'étape *matières premières* n'étant pas impactée par l'intégration énergétique.

Il apparaît également la diminution de la contribution de l'étape *réaction 1* qui devient inférieure à 1% dans 15 des 16 catégories. La contribution de *séparation 1* diminue également avec l'intégration de la colonne contributrice de l'étape dans l'intégration énergétique. La contribution de l'étape *infrastructure* apparaît en augmentation, ce qui fait sens avec l'augmentation de sa valeur brute pour un procédé présentant moins d'impacts.

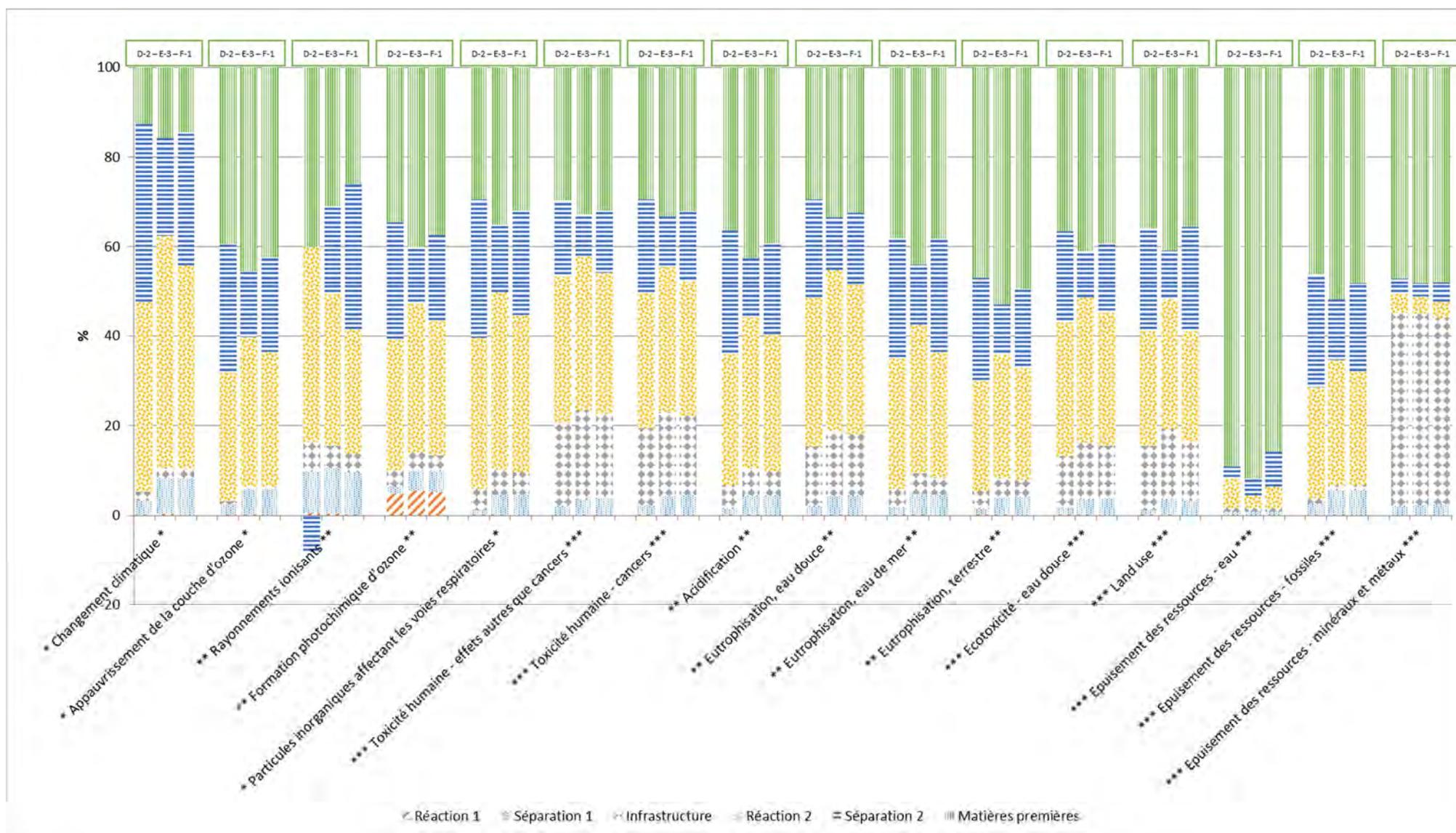


Figure 4.35. Analyse des points chauds via la méthode EF3.0 des scénarios D-2, E-3 et F-1

Enfin, il est également important d'étudier l'évolution de l'impact de la chauffe sur le procédé. En effet, la chauffe a été identifiée comme un contributeur majeur du procédé avant l'intégration énergétique. Pour le scénario D, il apparaît une diminution de l'impact de l'ordre de 3% pour les 13 catégories où la chauffe présente un impact important. La contribution relative augmente pour la catégorie **rayonnements ionisants**, ce qui est dû à la grande baisse d'impacts sur cette catégorie (Figure 4.36.). Pour le scénario E, cette diminution est de l'ordre de 7% dans 14 catégories (Figure 4.37.) et pour le scénario F, la diminution n'est que de l'ordre de 2% sur 14 catégories (Figure 4.38.).

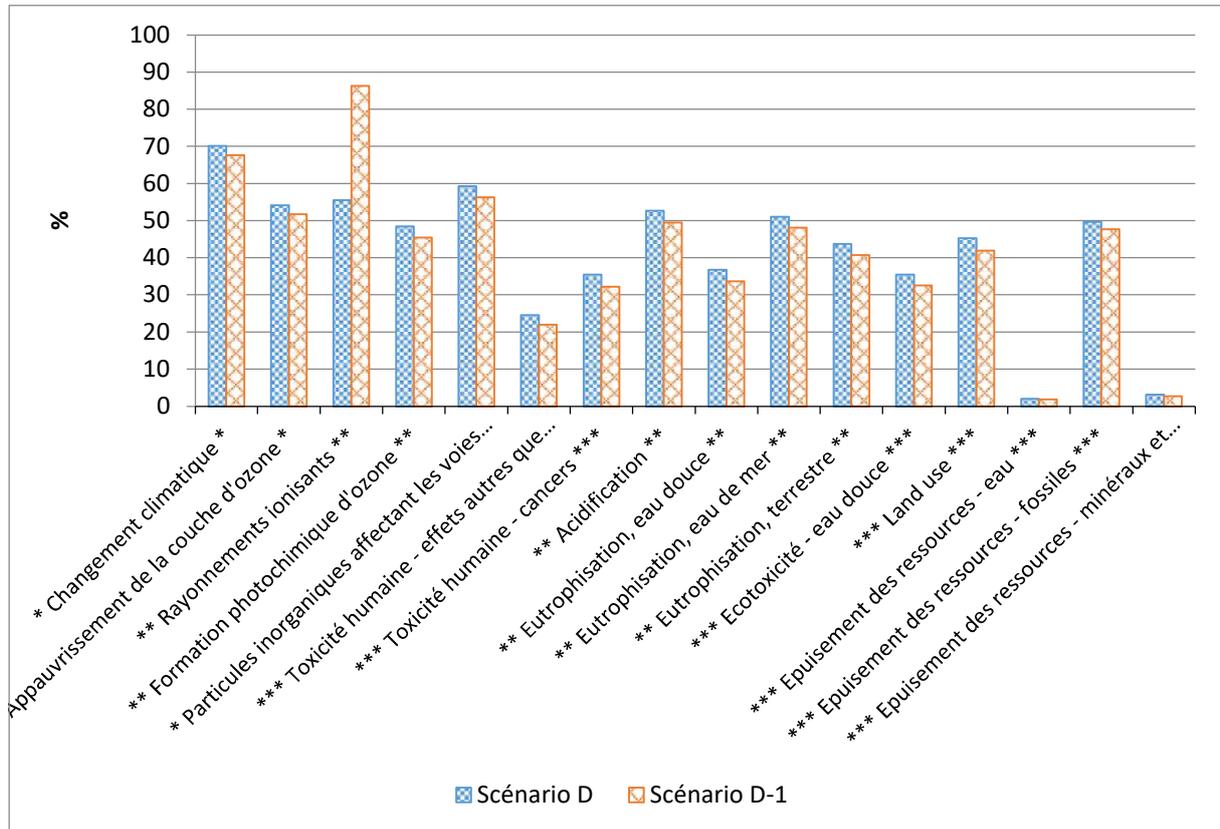


Figure 4.36. Evolution de la contribution relative de la chauffe sur les scénarios D et D-1 avec la méthode EF 3.0

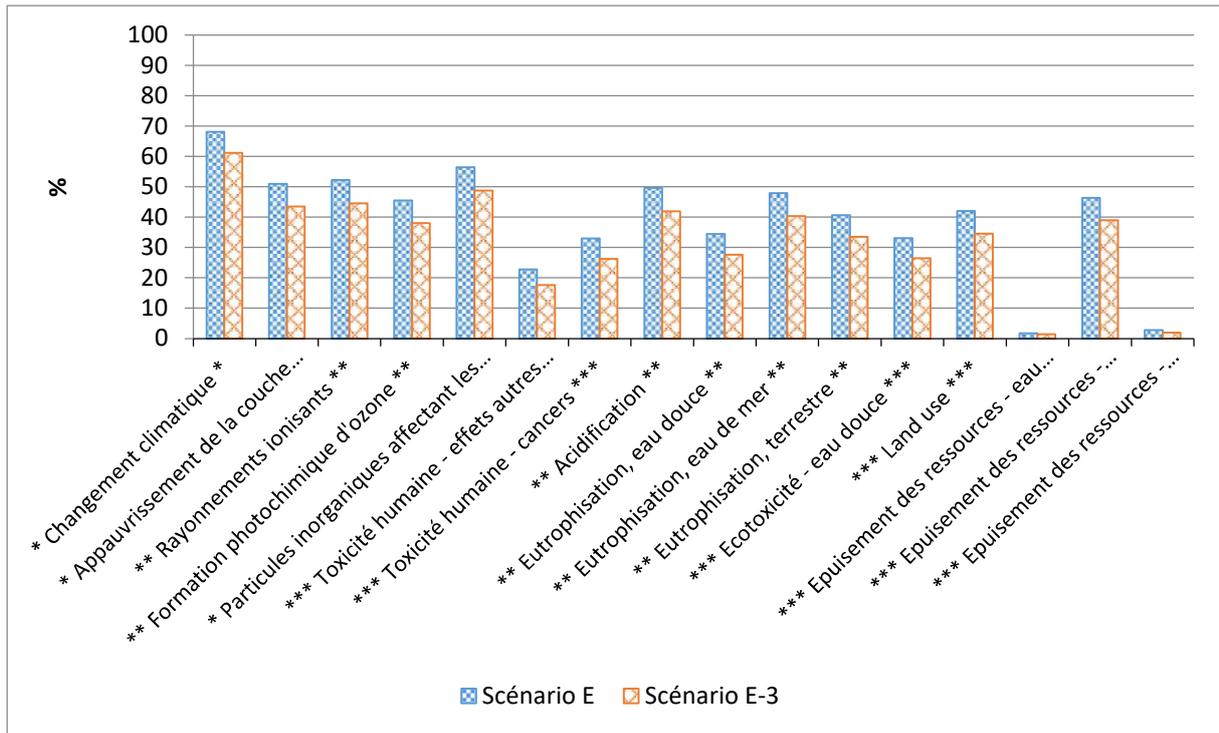


Figure 4.37. Evolution de la contribution de la chauffe sur l'ensemble des catégories entre les scénarios E et E-3

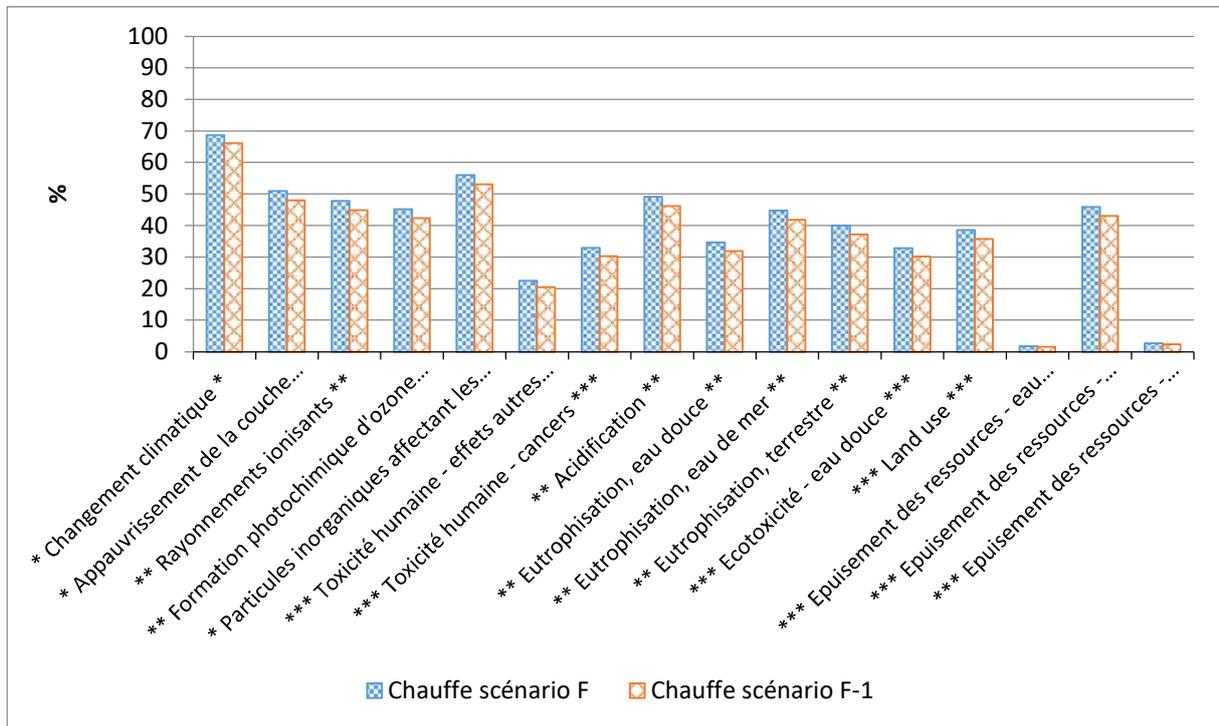


Figure 4.38. Evolution de la contribution de la chauffe entre les scénarios F et F-1

Plusieurs scénarios d'intégration énergétique ont été envisagés pour chacune des trois alternatives étudiés pour l'étape *séparation 2*. Or D1, D2 d'une part et E1, E2, E3 d'autre part ne présentent pas de différences significatives d'un point de vue environnemental ou économique.

L'intérêt de l'intégration énergétique a été montré d'un point de vue économique.

D'un point de vue environnemental, les différents scénarios intégrés présentent également un intérêt significatif sur une majorité de catégories. Ces améliorations s'expliquent par les baisses de chauffes présentes au sein des procédés.

Les points chauds ne sont pas significativement modifiés par l'optimisation énergétique.

5. Comparaison des différents scénarios de séparation avec intégration énergétique

Pour chaque scénario de séparation présenté, un scénario avec l'intégration énergétique a présenté des améliorations environnementales et économiques. Pour cette raison, il n'est pas nécessaire de comparer les différents scénarios avant intégration énergétique, mais uniquement comparer entre eux les différents scénarios avec intégration, à savoir les scénarios D-1, E-3 et F-1.

5.1. Comparaison économique

Dans un premier temps, la comparaison des résultats économiques obtenus par les différents scénarios est présentée (Tableau 4.22.).

Tableau 4.22. Analyse économique des scénarios les plus intéressants

	Scénario D-2	Scénario E-3	Scénario F-1
Investissement (x 10 ⁶ €)	10,8	8,6	8,7
Solde d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	12,8	17,9	15,1
Gain d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	68,7	69,4	70,8
Coût d'exploitation (x 10 ⁶ €/an)	55,9	51,6	55,7
Amortissement (x 10 ⁶ €/an)	1,0	0,8	0,8
Bénéfice brut (x 10 ⁶ €/an)	11,8	17,1	14,4

D'un point de vue économique, le scénario E-3 présente des intérêts de tous les points de vues. C'est le scénario nécessitant le moins d'investissement, avec un faible écart avec le scénario F-1 mais coûtant 20% moins cher que le scénario D-1. En s'intéressant au bénéfice brut, le scénario E-3 présente une augmentation de bénéfice de 45% par rapport au scénario D-1 et 19% par rapport au scénario F-1. Les résultats économiques montrent le grand intérêt du scénario E-3.

5.2. Comparaison environnementale

La comparaison de ces scénarios a été effectuée d'un point de vue environnemental afin d'identifier le scénario le plus intéressant. Les résultats économiques permettent de définir les valeurs d'infrastructures prises en compte. La quantité de processus d'infrastructure supplémentaire appelée pour chaque scénario correspond à l'investissement supplémentaire nécessaire. L'infrastructure du scénario D-1 est donc augmentée de 25% par rapport à celle du scénario E-3 et celle du scénario F-1 est augmenté de 2%.

Les trois scénarios sont comparés et il apparaît que le scénario D-1 est le plus impactant dans 15 des 16 catégories et le scénario F-1 est le plus impactant dans la catégorie restante (Figure 4.39.).

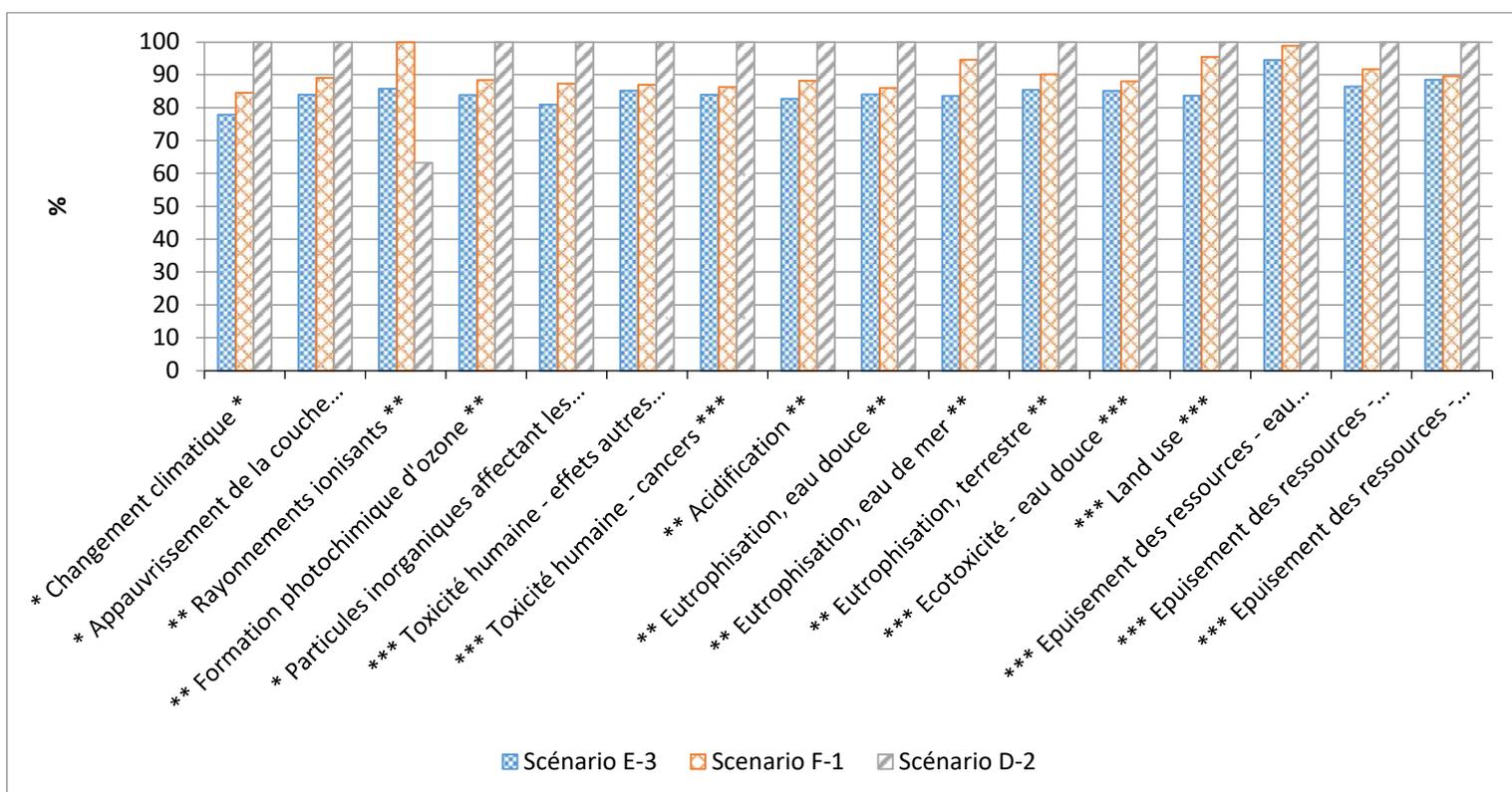


Figure 4.39. Comparaison des trois scénarios intégrés avec la méthode EF 3.0

Sur les 15 catégories pour lesquelles le scénario D-2 présente le plus d'impact, le scénario E-3 présente une diminution de 5% à 22% selon les catégories. Sur ces catégories, le scénario F-1 présente une diminution de 1,1% à 16%.

Sur la catégorie **rayonnements ionisants**, le scénario F-1 est le plus impactant, le scénario E-3 présente des impacts diminués de 14% et le scénario D-2 est largement le plus intéressant avec une diminution de 38%. Cette diminution est due à l'intégration d'une turbine produisant de l'électricité au sein du scénario d'intégration D-2.

La même comparaison a été effectuée avec la méthode d'évaluation ReCiPe 2016 afin d'évaluer la sensibilité de cette étude à la méthode. Les résultats de la comparaison sont décrits sur la Figure 4.40. Il apparaît que le scénario D-1 est le plus important dans 14 catégories, et que c'est le scénario F-1 qui est le plus important dans les quatre autres catégories. De plus, des différences de résultats sur les catégories, **eutrophisation – eau de mer**, **land use** et **épuisement des ressources – eau** sont relevées.

Les résultats sont sensibles à la méthode d'évaluation pour trois catégories qui sont identifiées par la méthode EF 3.0 comme de robustesse intermédiaire et faible.

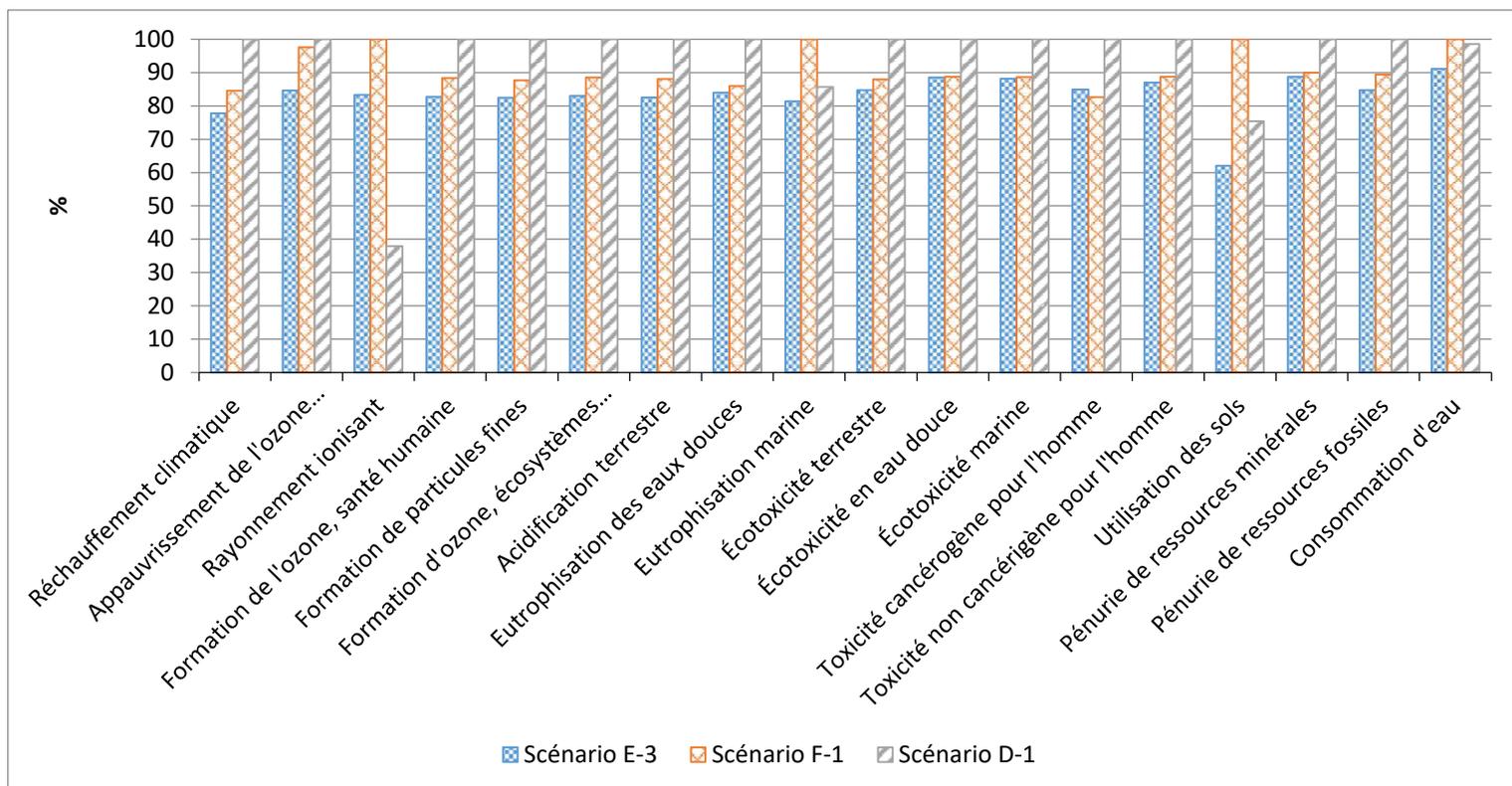


Figure 4.40. Comparaison des trois scénarios intégrés avec la méthode ReCiPe 2016

Enfin, il convient d'analyser l'incertitude des résultats obtenus avec la méthode EF 3.0. Pour cela les résultats sont comparés deux à deux avec la méthode de Monte Carlo (1000 itérations). Tout d'abord, la comparaison des scénarios D-1 et E-3 montre que les différences sont significatives sur neuf catégories pour lesquelles le scénario E-3 est avantageux (Figure D13. en annexe). Sur la catégorie **rayonnements ionisants**, les résultats peuvent également être considérés comme significatifs à l'avantage du scénario D-1.

La comparaison entre les scénarios D-1 et F-1 montre que le scénario F-1 est significativement plus intéressant dans sept catégories, le scénario D-1 est significativement plus intéressant dans la catégorie **rayonnements ionisants** (Figure D14. En annexe). Les résultats confirment, de manière non significative, que le scénario F-1 est plus intéressant dans cinq catégories et les résultats de la comparaison sur les catégories **épuisement des ressources – minéraux et métaux** et **épuisement des ressources – eau** ne confirment pas le résultat obtenu dans la comparaison.

Enfin, pour la comparaison des scénarios E-3 et F-1, il apparaît que le scénario E-3 n'est significativement plus intéressant que pour trois catégories (Figure 4.41.). Mais les résultats confirment que le scénario E-3 est plus intéressant sur cinq autres catégories de manière non significative. Les écarts ne sont pas significatifs et ne confirment pas la différence entre ces deux voies de synthèse pour les huit autres catégories considérées.

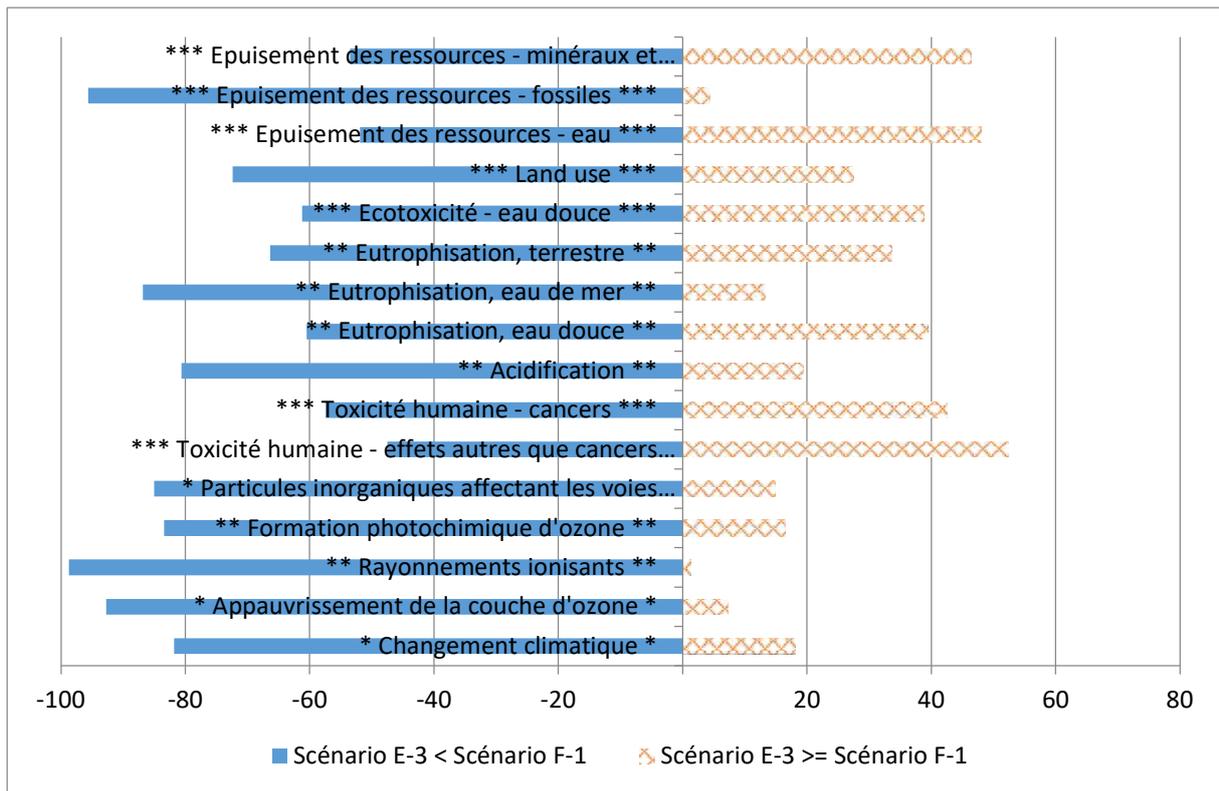


Figure 4.41. Analyse d'incertitude de Monte Carlo de la comparaison des scénarios E-3 et F-1

Enfin, la comparaison des résultats normalisés va permettre de conclure sur les différences entre les scénarios (Figure 4.42.). La catégorie sur laquelle les différents scénarios présentent le plus d'impacts est **l'écotoxicité – eau douce**. Pour cette catégorie le scénario D-1 est significativement moins intéressant que les deux autres. En revanche, la différence est significative entre les trois scénarios pour la catégorie **épuisement des ressources – fossiles** avec le scénario E-3 qui est le plus intéressant.

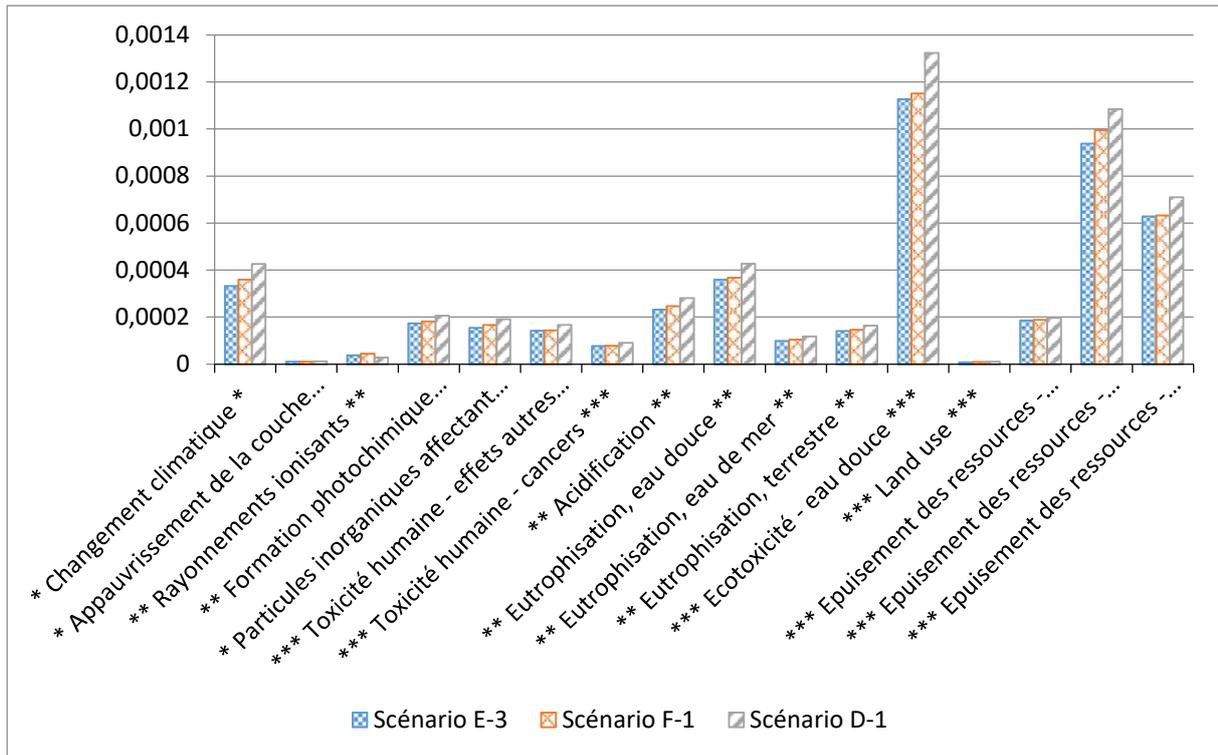


Figure 4.42. Comparaison des scénarios D-1, E-3 et F-1 avec la méthode EF 3.0 normalisée

Sur les deux autres catégories pour lesquelles le scénario E-3 est significativement intéressant, l'analyse des résultats normalisés montre que ces catégories ne correspondent pas aux catégories les plus impactées par le procédé. De la même manière, sur la catégorie **rayonnements ionisants**, les résultats normalisés montrent le faible impact des scénarios sur cette catégorie. Dans la catégorie **épuisement des ressources – minéraux et métaux**, qui est la troisième plus importante selon la normalisation, il n'apparaît pas de différence entre les scénarios F-1 et E-3. Sur le **changement climatique** ou **eutrophisation – eau de mer**, qui sont importants sur les résultats normalisés, le scénario E-3 est plus intéressant.

Cette partie a permis de comparer les scénarios optimisés *via* l'intégration énergétique afin de sélectionner l'alternative la plus intéressante pour l'étape *séparation 2* : Colonne haute pression, changement de pression ou distillation extractive.

Le scénario E-3 apparaît comme le scénario le plus intéressant. En effet, il est plus intéressant d'un point de vue environnemental, mais les résultats ne sont significatifs que pour cinq catégories. D'un point de vue économique, c'est également le scénario le plus intéressant.

Le scénario D-1 apparaît comme le pire scénario. En effet, il présente le plus d'impacts sur la majorité des catégories et la catégorie pour laquelle il est favorable n'est pas une catégorie pour laquelle les scénarios présentent un impact normalisé important. De plus, il n'est pas favorable économiquement.

Le scénario F-1 est un scénario intéressant des points de vue économique et environnemental. En effet, il n'est pas favorable significativement seulement sur 4 catégories et les résultats économiques sont comparables au scénario E-3.

6. Comparaison avec la littérature

Au regard des performances environnementales et économiques du scénario E-3, en comparaison des autres scénarios étudiés au cours de cette thèse, il est intéressant de comparer les performances environnementales de notre procédé en voie de développement avec les performances environnementales d'un procédé couramment étudié. Il peut également être intéressant d'évaluer la comparaison du scénario A, présentant le niveau de connaissance le plus faible.

Les résultats de la comparaison sont décrits dans la Figure 4.43.

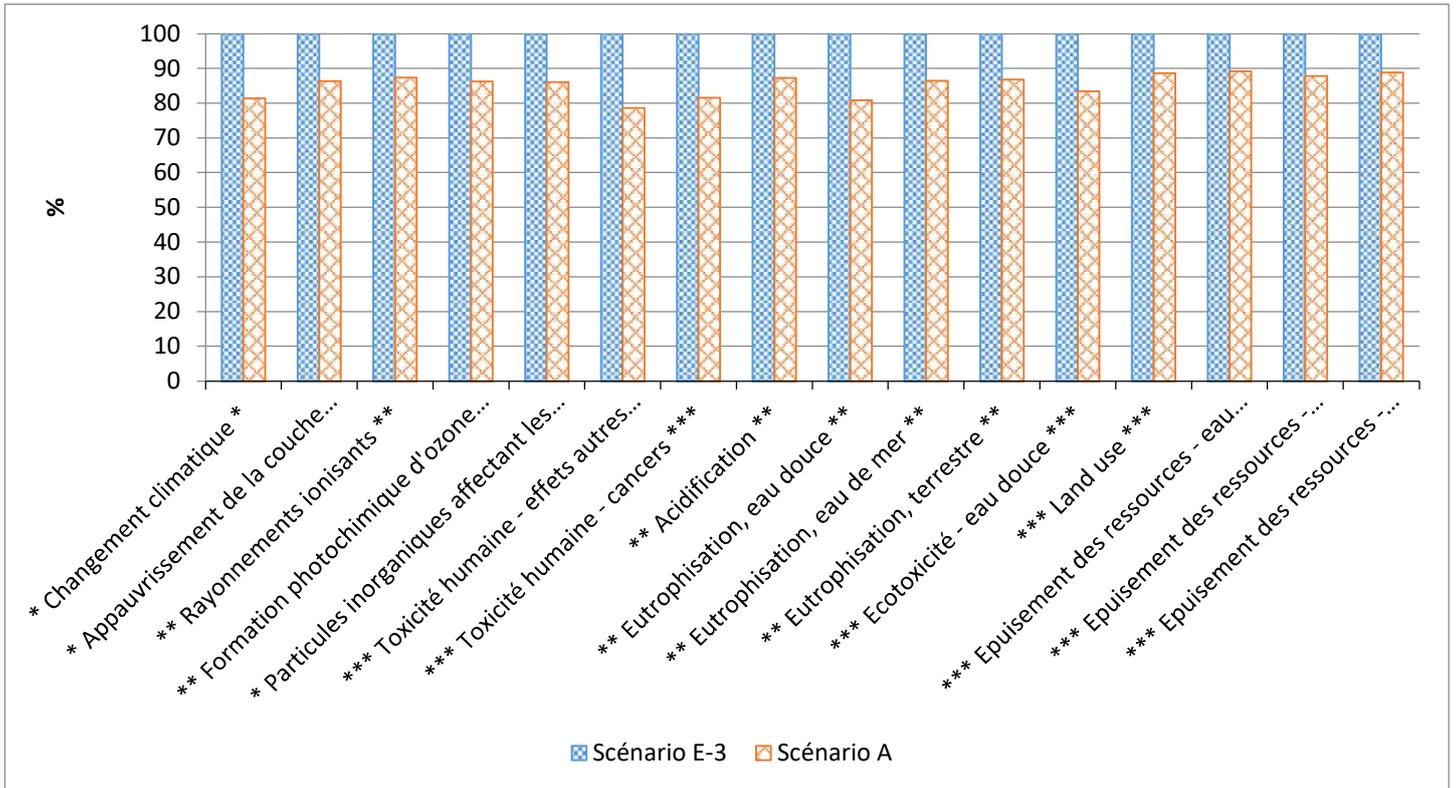


Figure 4.43. Comparaison des scénarios A et E-3

Il apparaît que malgré la diminution de l'impact et la prise en compte du scénario le plus avantageux du point de vue environnemental, le scénario A sous-estime les impacts sur l'ensemble des catégories. Une analyse de Monte Carlo permet de confirmer ces résultats pour 14 des 16 catégories (Figure D15. En annexe).

Il n'apparaît donc pas d'intérêt d'utiliser le scénario A puisqu'il sous-estime significativement les impacts environnementaux par rapport au scénario E-3, plus réaliste.

Finalement, il est possible de comparer les résultats obtenus par le scénario E-3 avec des résultats de la littérature. Pour cela, il est nécessaire d'analyser plus en détails certains éléments comme les limites du système ou l'unité fonctionnelle, de manière à faire une comparaison pertinente bien que les données relatives aux procédés proviennent de sources différentes. Au sein de la littérature, une publication fournit les données du procédé ENI issues d'une simulation des procédés. Ces données ont donc pour origine le même type de source que nos différents scénarios.

Il est défini pour les deux scénarios que l'infrastructure correspond à la valeur par défaut de 4×10^{-10} unité. Cette comparaison ne prend pas en compte la notion de pureté pour le DMC produit. En effet, la pureté du DMC issue de la littérature n'est pas connue, il est donc choisi comme unité fonctionnelle :

Produire 1 kg de DMC.

Le solvant des voies de synthèse des scénarios ENI et E-3 étant le méthanol, les impuretés du produit seront équivalentes entre les voies de synthèse.

L'inventaire du scénario E-3 est présenté dans les parties précédentes, l'inventaire de la voie de synthèse ENI est fourni par la littérature (Garcia-Herrero et al., 2016). Les données du scénario fournies par la littérature ne fournissent pas le même niveau de granularité que les données produites par la simulation des procédés dans ce manuscrit. Les processus ecoinvent sont choisis avec les mêmes conditions que pour les scénarios produits dans ces travaux (Tableau 4.23.).

Tableau 4.23. Données d'inventaire de la voie de synthèse ENI

	Processus ecoivent v3.7	Eni (Garcia-Herrero et al., 2016)
Méthanol (kg)	<i>Methanol {GLO} market for Cut-off, U</i>	0,77
Monoxyde de carbone (kg)	<i>Carbon monoxide {RER} market for Cut-off, U</i>	0,52
Oxygène (kg)	<i>Oxygen, liquid {RER} market for Cut-off, U</i>	0,3
Acide chlorhydrique (kg)	<i>Hydrochloric acid, without water, in 30% solution state {RER} market for Cut-off, U</i>	0,02
Electricité (MJ)	<i>Electricity, medium voltage {FR} market for cut-off, U</i>	1,16
Chauffe (MJ)	<i>Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U</i>	21,5
Eau (kg)	<i>Water, cooling, unspecified natural origin, FR</i>	0,54
Rejet d'eau (kg)	<i>Cooling water</i>	0,249
Purge organique (kg)	<i>Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut-off, U</i>	0,056
Dioxyde de carbone récupéré (kg)	<i>Processus créé, voir annexe Tableau D6.</i>	0,301
Infrastructure	<i>Chemical factory, organics {GLO} market for Cut-off, U</i>	4×10^{-10}

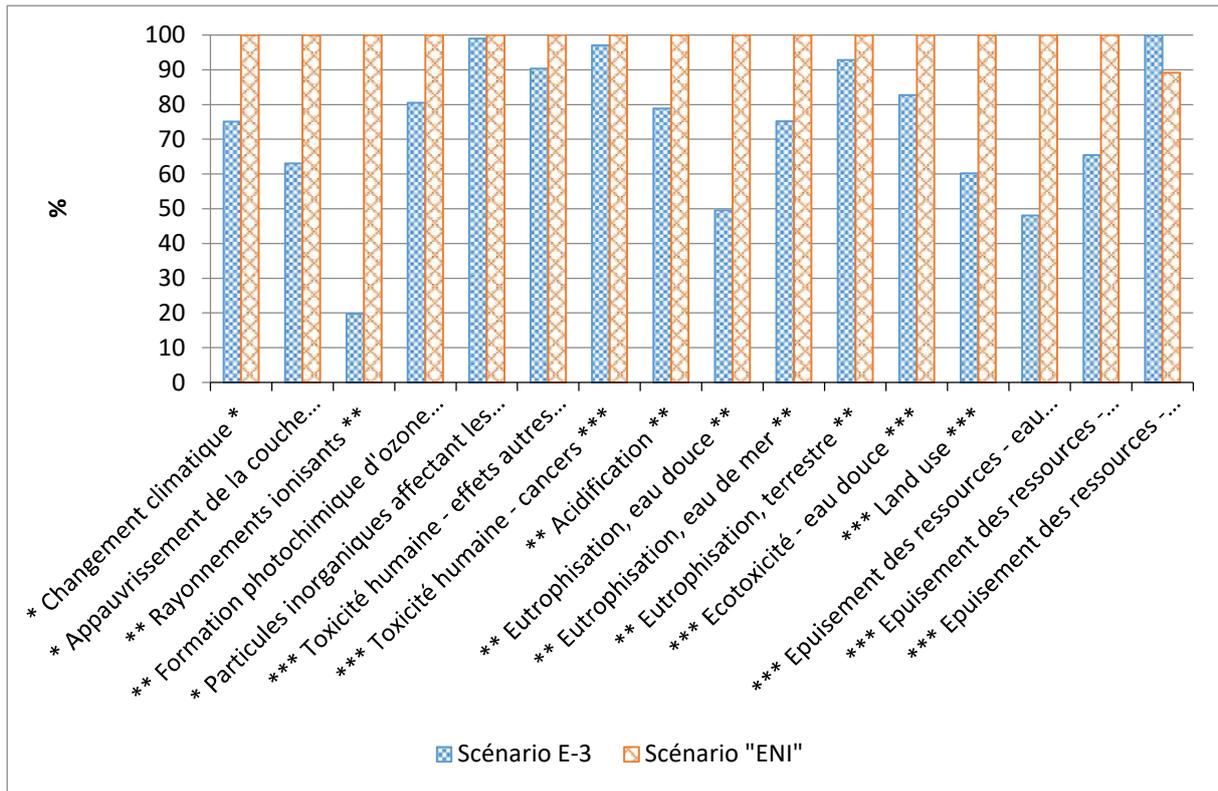


Figure 4.44. Comparaison des scénarios E-3 et ENI avec la méthode EF 3.0

Sur les 16 catégories considérées, le scénario E-3 présente moins d'impacts que le procédé ENI dans 15 catégories. L'analyse de Monte Carlo, menée sur la comparaison des deux procédés, confirme les résultats sur 11 catégories. Les résultats ne sont pas confirmés pour les catégories, **toxicité humaine – cancers**, **toxicité humaine – autres effets que cancers**, **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**, **eutrophisation – terrestre**, **épuisement des ressources – eau** et **épuisement des ressources minéraux et métaux**.

Ces résultats s'expliquent pas le faible écart pour cinq de ces six catégories, qui est inférieur à 10%. Le résultat est plus étonnant concernant l'**épuisement des ressources – eau** car l'écart est de plus de 50% entre les deux catégories. En revanche, les différences sur cette catégorie ne sont pas significatives puisque l'eau prise en compte ne correspond pas forcément aux même étapes.

Ensuite, il est intéressant de s'attarder sur les catégories pour lesquelles les résultats sont significatifs.

La diminution de l'impact est supérieure à 80% pour la catégorie, **rayonnements ionisants**. Ce résultat s'explique par l'inclusion de la récupération d'électricité qui implique une grande diminution de l'impact sur la catégorie. La diminution est supérieure à 50% pour la catégorie **eutrophisation – eau douce**. Pour les catégories **land use**, **appauvrissement de la couche d'ozone** et **épuisement des ressources – fossiles**, la diminution est supérieure à 30%. Pour les catégories **changement climatique**, **eutrophisation – eau de mer** et **acidification**, la diminution est supérieure à 20%. Enfin, la diminution sur les catégories **formation photochimique d'ozone** et **écotoxicité - eau douce** est supérieure à 15%.

Il n'est pas possible d'effectuer de comparaison sur les résultats économiques du procédé étant donné que la publication ne fournit pas ce type de données.

Le scénario A, qui est le scénario le plus simple présenté dans le chapitre 4. II., présente encore une forte sous-évaluation des impacts qui peuvent être engendrés par un scénario optimisé tel que E-3.

Le scénario E-3 présente un grand potentiel environnemental en comparaison à un scénario industriel dont les données sont issues de la littérature.

La comparaison économique du scénario proposé dans cette thèse avec un procédé industriel n'a pas pu être proposée par manque de disponibilité de données.

7. Conclusions

La chauffe étant identifiée, dans l'ensemble des scénarios, comme un contributeur important voire majoritaire, il est intéressant d'appliquer à nos différents procédés l'intégration énergétique. L'amélioration des performances environnementales des scénarios correspond à leur amélioration énergétique.

L'analyse des points chauds des différents scénarios optimisés d'un point de vue énergétique montre toujours une grande importance de la chauffe dans les différents scénarios. Ces résultats montrent la grande importance de la chauffe, même au sein des scénarios optimisés.

Différents scénarios de séparations ont été envisagés pour réduire l'impact environnemental de la voie de synthèse. Il apparaît que le scénario utilisant le changement de pression est le scénario le plus intéressant d'un point de vue environnemental, car il présente la plus faible consommation énergétique. A l'opposé, le scénario utilisant une colonne haute pression est le moins intéressant d'un point de vue environnemental, car il présente la plus grande consommation énergétique.

L'analyse de cycle de vie permet donc à cette étape de comparer différents scénarios pour la conception d'un procédé et d'aider au choix du scénario le plus intéressant. L'utilisation couplée de l'analyse environnementale et de l'analyse économique permet d'identifier le choix le plus intéressant pour la conception de ce procédé. L'intégration énergétique permet l'optimisation du procédé pour la conception de scénarios correspondants à l'utilisation industrielle de procédés.

La comparaison d'un scénario optimisé de notre voie de synthèse avec le scénario initial proposé montre que le scénario initial sous-estime les impacts du procédé. Il est donc nécessaire d'utiliser un scénario utilisant une modélisation fine et optimisée d'un point de vue énergétique pour la comparaison avec des scénarios existants.

La comparaison avec une voie de synthèse développée dans l'industrie montre un intérêt pour la voie de synthèse par méthanolyse d'urée présentée dans cette thèse. Ce résultat est prometteur mais l'inventaire de la voie industrielle étant fourni par une simulation et non par des mesures d'usines, il est nécessaire de mesurer les conclusions tirées.

Nos résultats permettent de conclure à l'intérêt potentiel, à la fois d'un point de vue environnemental que d'un point de vue économique, de la voie de synthèse par méthanolyse de l'urée, mais ne permettent pas de conclure que cette voie de synthèse est plus intéressante que la voie de synthèse actuellement proposée par selon le procédé ENI dans l'industrie.

IV. Discussion sur les résultats obtenus

L'objectif de cette partie est de discuter des réponses aux sous-questions soulevées dans les différents chapitres de ces travaux pour conclure par la réponse à la question scientifique de cette thèse.

L'examen de la littérature (Chapitre 1. Etat de l'art) a montré que l'analyse de cycle de vie est identifiée comme l'évaluation environnementale la plus efficace, étant une méthode multi-indicateurs et multi-étapes. Cependant, ses exigences élevées en matière de données entraînent sa faible utilisation à un stade précoce du développement. La phase d'inventaire est la phase de l'ACV la plus chronophage, la plus compliquée et qui requiert le plus de ressources (Laurent et al., 2014). Ces ressources sont manquantes à une étape précoce de la conception. En effet, l'analyse de cycle de vie à un stade précoce peut donner des informations sur l'impact environnemental d'un procédé de laboratoire mais donne des informations limitées sur la production industrielle. Ainsi, Il est nécessaire de mettre en place un cadre permettant de mettre à l'échelle les procédés chimiques à partir des seules données de laboratoire. La distinction entre l'évaluation à un stade précoce et l'évaluation complète est claire, ce qui signifie qu'à un stade précoce, aucune méthode permettant d'effectuer une évaluation complète n'a encore été développée. Les problèmes identifiés pour la mise à l'échelle de l'analyse de cycle de vie sont le manque de vision du génie des procédés chimiques.

La première sous-question soulevée dans le sous-chapitre 4.I est la suivante :

Dans quelle mesure l'utilisation d'une ACV simplifiée et des principes de la chimie verte peuvent guider le choix d'une voie de synthèse verte ?

Une analyse de la bibliographie montre qu'il peut exister des différences de conclusions entre des analyses environnementales portées par les principes de la chimie verte et des analyses environnementales portées par l'analyse de cycle de vie. Dans notre cas d'étude, les deux méthodologies conduisent à écarter une des trois voies de synthèse (Voie (2) Asahi) et ne permettent ni l'une ni l'autre la différenciation des deux autres voies d'un point de vue environnemental (Voie (1) ENI et voie (3) méthanolyse de l'urée). Les résultats s'avèrent en fait complémentaires.

Les principes de la chimie verte peuvent en particulier permettre d'exclure des voies de synthèses, présentant des conditions de pression ou de température trop élevées ou un nombre de dérivés de la voie de synthèse chimique largement supérieur à d'autres solutions.

L'analyse de cycle de vie basée sur les recommandations d'ecoinvent a permis essentiellement d'identifier les impacts liés à l'approvisionnement en matières premières. C'est l'approche la plus classique qui est adoptée pour la collecte de données d'inventaire, les bases de données établies reposent sur des hypothèses de stœchiométrie (Hischier et al., 2005). Sur le principe de l'économie d'atome, la chimie verte cherche à éviter les co-produits alors que les co-produits, s'ils sont valorisables, peuvent apporter un gain environnemental dans la méthodologie d'ACV.

Pour la conception de molécules d'intérêts, l'ACV permet une analyse quantitative des problématiques identifiés par les principes de la chimie verte, qui en permettent seulement une analyse qualitative. Pour certains principes (Le cinquième principe qui recommande de renoncer aux solvants ou le sixième principe qui tend à diminuer les dépenses énergétiques), l'ACV *via* les recommandations ecoinvent n'apporte pas d'éléments supplémentaires. L'utilisation de la modélisation-simulation peut permettre

à l'ACV d'apporter une analyse plus fine notamment sur ces principes. En particulier, la modélisation des scénarios de séparation des mélanges doit permettre à l'ACV de différencier les procédés selon les molécules présentes, ce que certains principes de la chimie verte permettent déjà d'analyser de manière qualitative. Ces étapes de séparation des mélanges sont les étapes les plus énergivores dans beaucoup de contextes, comme par exemple les industries biosourcés (Huang et al., 2008), c'est pourquoi il est important de bien identifier leurs impacts. Il apparaît donc que l'ACV permet de quantifier les impacts identifiés par les principes de la chimie verte. A une échelle précoce de la conception, Maranghi et Brondi (2020) recommandent l'utilisation du logiciel Eatos qui base son usage sur la chimie verte mais ils soutiennent également que l'utilisation de l'analyse de cycle de vie peut être très intéressante. Ils notent une cohérence des résultats obtenus par les deux méthodes et préconisent ainsi l'utilisation synergique de Eatos (chimie verte) et de l'analyse de cycle de vie. Si l'on compare la solution proposée dans ces travaux, à savoir l'utilisation des recommandations ecoinvent à l'étape précoce de la conception, avec la solution Eatos proposée dans la littérature, il apparaît un grand nombre de similitudes. Les deux solutions sont proposées pour une application précoce aux voies de synthèses, elles prennent en compte de nombreux impacts. Néanmoins, elles ne prennent pas en compte les problématiques énergétiques des procédés (insuffisamment pour les recommandations) et les éventuels recyclages de réactifs en excès, les co-produits et les solvants régénérés. La quantité de données nécessaire au fonctionnement des deux solutions est également importante. Les frontières de l'étude apparaissent comme une différence importante, Eatos se situant de la porte à la porte alors que notre proposition permet une étude du berceau à la porte.

L'utilisation couplée de la chimie verte et de l'ACV *via* les recommandations ecoinvent peut être préconisée pour l'identification préliminaire des problématiques issues des réactifs et des produits (pour la chimie verte). En particulier, l'ACV permet d'identifier les différences entre les réactifs d'un point de vue de la production industrielle alors que Eatos (chimie verte) identifie plutôt des problématiques à l'échelle laboratoire avec les impacts associés aux molécules présentes.

Dans nos travaux, comme dans ceux présentés par Maranghi et al. (2020), on observe une synergie des résultats de l'ACV et des principes de la chimie verte. Mais cette synergie ne peut pas être généralisée comme le soulignent certaines comparaisons (Guerrero-Pérez and Bañares, 2015; Tabone et al., 2010). En effet, lors de comparaison entre une production biosourcée et pétro-sourcée, l'alternative biosourcée ne présente pas toujours les résultats les plus intéressants en ACV, contrairement à la préconisation du 7^{ème} principe de la chimie verte sur l'utilisation de ressources renouvelables. Le problème identifié pour ces solutions proposées à une étape précoce de la conception est l'absence d'identification des problématiques énergétiques associés aux voies de synthèses. Les principes de la chimie verte ne permettent que de se baser sur les conditions de pression et températures, ce qui peut être insuffisant pour la comparaison de différentes configurations. L'ACV basée sur les recommandations quant à elle ne se base que sur une valeur prédéfinie de consommation énergétique, ce qui ne permet pas d'identifier les différences de ce point de vue entre les voies de synthèses.

Ces résultats permettent de proposer des **recommandations**, pour les usagers du laboratoire ou d'autres équipes, afin de guider leurs recherches au stade le plus précoce de la conception d'une voie de synthèse d'une molécule d'un point de vue environnemental.

- Les principes de la chimie verte peuvent être utilisés pour exclure des voies de synthèses dont les conditions varient largement de celles d'autres voies.

- L'économie d'atome peut permettre d'identifier les difficultés de séparation, la quantité de molécules à séparer dans le mélange issu du système réactionnel
- L'observation de conditions initiales de pressions et de températures permettent d'analyser les besoins énergétiques des procédés.
- Il est possible d'utiliser l'analyse de cycle de vie *via* les recommandations ecoinvent pour identifier les différences entre les molécules impliquées dans les voies de synthèses.

La limite majeure des recommandations ecoinvent est liée à l'énergie utilisée dans le procédé, une **perspective** intéressante serait de développer une base de données de recommandations. Elles pourraient se baser sur les consommations énergétiques de procédés connus, en incluant des différences selon les caractéristiques des procédés.

Pour le passage à l'échelle industrielle, il y a un risque à l'échelle laboratoire d'obtenir un profil environnemental qui ne correspond pas à la réalité des industries futures. Les effets de synergies de matières (recyclage) et d'énergie (intégration énergétique) sont notamment à la source des différences entre échelles. Plusieurs méthodes sont proposées pour la mise à l'échelle d'inventaires d'ACV obtenues à l'échelle laboratoire : la méthode de pronostic est proposée par Shibasaki et al. (2007), l'utilisation d'une loi de puissance non linéaire est suggérée par Caduff et al. (2014). Plus tard, Piccinno et al. (2016) ont également développé des relations pour mettre à l'échelle un ensemble de procédés classiquement utilisés en laboratoire.

Néanmoins, l'ensemble de ces éléments, pour la prise en compte de la mise à l'échelle et des effets de synergies semble compliqué. C'est pour cette raison que nous avons considéré la simulation des procédés comme une solution pour fournir les données d'inventaire manquantes et notamment les données sur la consommation énergétique des procédés. Cette solution permet une maîtrise plus importante des spécificités de chaque système, pour le passage de la boîte noire à la boîte blanche. Il est possible non seulement de choisir la meilleure technologie mais aussi d'optimiser les conditions opératoires. Cette solution permet ainsi une grande flexibilité.

Les données présentées dans le chapitre 1. Etat de l'art, sur le couplage de l'ACV et de la simulation des procédés offrent une bonne perspective pour créer une nouvelle méthodologie d'évaluation des performances environnementales d'une voie de synthèse chimique à l'aide de la simulation de procédé. Néanmoins, la modélisation d'un procédé nécessite de lister tous les produits chimiques directement ou indirectement impliqués ainsi que les propriétés des mélanges, de déterminer les conditions de chaque opération, d'estimer les rendements pour finalement élaborer un diagramme de flux (Jiménez-González et al., 2000). De nombreuses données sont ainsi nécessaires à l'établissement de la simulation pour finalement obtenir les flux de matières et d'énergies.

Nous proposons donc l'utilisation de la simulation des procédés pour l'obtention des données énergétiques des procédés notamment. Un premier sous-chapitre s'est intéressé à la difficulté de modélisation de la voie chimique, un second sous-chapitre s'est intéressé à différents scénarios de séparation des mélanges issus des réactions.

Le sous-chapitre 4. II. s'intéresse à la sous-question suivante :

Quel est le degré de modélisation de la réaction nécessaire pour accompagner un utilisateur dans son choix de voie de synthèse ?

La simulation du procédé la plus simple dans ce manuscrit correspond à un scénario de modélisation de la voie réactionnel basé sur le taux de conversion. Cependant, la simulation la plus aboutie correspond à un scénario de modélisation basé sur la cinétique, qui régit les réactions étudiées. Les résultats obtenus avec les deux scénarios donnent des bilans matières assez similaires, mais les résultats du bilan énergie divergent. Dans la littérature également les résultats de consommations énergétiques sont variés, avec de 5 MJ/kg (Monteiro et al., 2009) à 72 MJ/kg (Kongpanna *et al.*, 2015) pour des capacités de production similaires. Nos simulations présentent une variation de consommations moindre avec de 11 MJ/kg (Scénario B « équilibre ») à 25 MJ/kg (Scénario C « cinétique »). Ce résultat s'explique par la difficulté de modéliser la colonne réactive avec deux réactions compétitives et consécutives impliquant des composants solides dissous dans les réactifs et des produits liquides et gazeux. Lorsque l'on s'intéresse aux deux premières étapes du procédé pour la production du carbamate de méthyle (réaction rapide avec conversion complète), les résultats des bilans matières et énergies des deux scénarios (taux de conversion et cinétique) sont équivalents.

Dans notre cas d'étude, le scénario intermédiaire dont la modélisation est basée sur l'équilibre permet d'effectuer une conception préliminaire de la colonne de distillation réactive. Néanmoins, le fait que la réaction principale soit contrôlée par la cinétique fausse la conception de la colonne de distillation réactive avec un équilibre instantané. La réaction instantanée entraîne une baisse de la consommation énergétique de la colonne qui fausse le bilan énergie. En plus, l'absence de données d'équilibre pour modéliser la réaction secondaire de production du NMMC, fausse le bilan matière.

En conclusion, les scénarios plus simples de conception (taux de conversion et modèle d'équilibre) permettent d'obtenir des résultats proches en bilans matières mais quasiment divisés par deux pour les bilans énergies. D'un point de vue économique, les bénéfices bruts sont largement surestimés.

L'ensemble des trois scénarios étudiés permettent l'obtention d'un bilan matière cohérent, mais il est nécessaire d'augmenter la précision de la modélisation dès lors que l'on souhaite prendre en compte l'aspect énergétique du procédé.

En conclusion, il est difficile d'utiliser la simulation basée sur le taux de conversion pour aider au choix de la voie de synthèse, les résultats environnementaux apparaissent assez éloignés des résultats du scénario le plus rigoureux avec le modèle cinétique. Mais ce résultat est propre à notre cas d'étude. Dans le cas d'une voie de synthèse avec des molécules disponibles dans la base de données et de réactions ayant lieu dans des réacteurs classiques (piston ou cuve agitée), les résultats obtenus seraient similaires. En effet, il apparaît dans notre étude que sur les deux premières étapes, de production et séparation du carbamate de méthyle, qui sont plus simples à modéliser, une faible différence de bilans matières et énergies a été obtenue pour les trois scénarios. En l'absence de la colonne de distillation réactive, ce résultat pourrait se retrouver sur l'ensemble du procédé.

Le scénario A « taux de conversion » apparaît, par ailleurs, intéressant pour l'identification des étapes problématiques d'un point de vue environnemental à un stade précoce de la conception. Il permet dans notre cas d'étude d'identifier l'importance de l'impact lié aux matières premières et à l'étape de purification du DMC par la présence de la chauffe au bouilleur de la colonne de distillation. Cette étape

nécessite également des conditions opératoires assez puissantes à cause du besoin technologique de casser l'azéotrope méthanol – DMC.

La recommandation est la suivante :

- L'utilisation de modélisation simplifiée pour la réaction est utile car elle permet d'obtenir une analyse préliminaire des points chauds. Cette utilisation peut faciliter l'écoconception avec l'identification des problématiques environnementales le plus tôt possible.

La perspective identifiée dans ces travaux est la suivante :

- Il serait intéressant de valider les trois méthodes de modélisation du système réactionnel avec des résultats mieux connus du laboratoire, avec des procédés plus simples (sans colonne de distillation réactive, compliquée à modéliser) et éventuellement avec des résultats à plus grande échelle. Cela permettrait de valider l'adéquation de chaque modèle avec des résultats à l'échelle pilote ou industrielle.

Le sous-chapitre 4.III. s'intéresse à la sous-question suivante :

L'optimisation peut-elle être un outil de changement d'échelle permettant de prédire la viabilité économique et environnementale d'un procédé émergent à l'échelle industrielle ?

Nous nous sommes intéressés à deux solutions pour l'optimisation du procédé de production du carbonate de diméthyle : le choix d'un scénario de purification du carbonate de diméthyle et l'intégration énergétique. Par rapport à une évaluation au laboratoire, beaucoup d'impacts peuvent être réduits significativement quand le procédé est mis en place à l'échelle industrielle, grâce à sa plus grande maturité technologique, aux avantages de l'économie d'échelle et aux opportunités d'intégration énergétique et de recyclage matières (Arvidsson and Molander, 2017; Gavankar et al., 2015). Pour les deux derniers avantages cités, la simulation des procédés peut permettre de les prendre en compte dès une étape précoce de la conception. L'analyse des points chauds a permis d'identifier la problématique de la chauffe dans le procédé de purification du DMC comme particulièrement importante d'un point de vue environnemental, c'est sur cette étape que s'est portée notre étude avec l'application de trois alternatives technologiques : une colonne de distillation à haute pression, deux colonnes de distillation opérant à pression différentes et la distillation extractive à pression atmosphérique.

Les trois scénarios de purification du DMC donnent des différences de résultats sur les bilans matière et énergie ainsi que sur les aspects économiques. Il est important de réaliser l'intégration énergétique car selon les structures des scénarios de séparation, les quantités de chaleurs récupérables ne sont pas équivalentes. C'est le cas ici : le scénario par distillation extractive apparaît énergétiquement plus intéressant que le scénario par changement de pression. Cependant, après intégration énergétique, le scénario par changement de pression est le plus favorable énergétiquement. Ce scénario permet une récupération énergétique plus importante que le scénario de séparation par distillation extractive. Logiquement cette différence se traduit également par un écart significatif entre les trois scénarios d'un point de vue environnemental. Par ailleurs, il est difficile de conclure sans l'analyse de cycle de vie en se rapportant à l'unité fonctionnelle. En effet, les quantités de DMC produit, les déchets, les coproduits et les énergies nécessaires varient de différentes manières entre les trois scénarios. Un

scénario présentant une quantité de DMC produit plus important pour une énergie plus faible n'est pas forcément plus intéressant qu'un scénario avec moins de DMC pour plus d'énergie nécessaire, car il faut prendre en compte les déchets et les coproduits. C'est la force de la vision cycle de vie, multi-étapes et multi-indicateurs (Jolliet *et al.*, 2017).

Sur la comparaison des scénarios de séparation, entre le scénario avec une colonne seule haute pression non intégré présentant le plus d'impacts et le meilleur scénario avec deux colonnes intégrées à pression différentes, une diminution de l'ordre de 20-30% des impacts est observable. Le choix du scénario de séparation de deux colonnes de distillation opérant à pression différentes permet de concurrencer les résultats environnementaux du procédé industriel ENI dont les résultats sont fournis par la littérature (Garcia-Herrero *et al.*, 2016). En fait, le scénario non intégré n'aurait pas permis de rentrer en concurrence avec le scénario industriel. Ces éléments soulignent l'importance de choisir le meilleur scénario de séparation et d'en réaliser l'optimisation pour atteindre des performances environnementales équivalentes aux procédés industrialisés.

Le scénario optimisé pour le procédé de production du carbonate de diméthyle, présente des performances environnementales plus intéressantes que le procédé industriel ENI selon les valeurs disponibles dans la littérature. Ces données sont par ailleurs également fournies par une simulation, et non fournies par l'industriel. Les performances économiques de notre meilleur scénario du procédé d'obtention du DMC sont également intéressantes, mais n'ont pas pu être comparées aux performances économiques du procédé industriel ENI car les données n'étaient pas disponibles.

La **recommandation** issue de ces résultats est la suivante :

- Afin de réaliser des comparaisons de scénarios modélisés avec des résultats industriels, il est important de réaliser des productions de même ordre de grandeur pour éviter les effets d'échelle.
- La comparaison avec les performances environnementales et économiques d'un procédé existant doit se faire si possible sur la base des résultats fournis par l'industriel.

Les solutions de mise à l'échelle proposées dans la littérature ne permettent que d'étudier la solution originelle proposée au laboratoire, ce qui revient à travailler en boîte noire (Shibasaki *et al.* (2007), Caduff *et al.* (2014) et Piccinno *et al.* (2016)). Le passage par la simulation des procédés ouvre de nombreuses **perspectives**. Il permet, en plus de la mise à l'échelle, d'identifier les problématiques et de faire varier technologies ainsi que les conditions de fonctionnement des procédés pour l'optimisation environnementale. Les conditions de pression ou de température peuvent être modifiées selon les connaissances, tels que proposé dans ces travaux avec l'étude de trois scénarios pour la purification du DMC. Ces étapes ont été identifiées initialement comme les plus énergivores, la flexibilité de fonctionnement de celles-ci peut permettre d'atteindre les performances environnementales souhaitées pour un procédé. De ce point de vue, la simulation permet également une meilleure prise en compte de l'intégration énergétique qui n'est pas équivalente dans toutes les configurations envisagées. De plus, l'utilisation de la simulation permet de réaliser une estimation économique d'un procédé.

Tous ces points soulignent l'intérêt de l'utilisation de la simulation des procédés pour l'inventaire de cycle de vie, mais il existe également de nombreuses limites. La quantité comme la qualité des données nécessaire est importante, une bonne connaissance en modélisation-simulation des procédés chimiques est également nécessaire.

Il apparait en effet l'impossibilité d'effectuer la simulation de la colonne de distillation réactive avec un modèle de taux de conversion. En effet, dans la littérature on retrouve essentiellement des problématiques se rapportant à des procédés bien connus où la modélisation est basée sur l'équilibre chimique, que ce soit des procédés de production classique ou des bioraffineries dont les connaissances sont avancées. Ainsi une des limites est par exemple l'utilisation d'un outil conventionnel destiné aux produits pétro-sourcés qui entraîne une difficulté dans l'étude d'une production mettant en jeu des voies biosourcés. La tâche devient plus complexe pour la modélisation de nouvelles voies de synthèses avec des résultats limités à l'échelle laboratoire dans la littérature scientifique. Ces problématiques et leurs solutions possibles s'expliquent à travers les travaux menés dans cette thèse. Utilisation de méthodes de contribution de groupes pour l'estimation de propriétés physico-chimiques et thermodynamiques manquantes ainsi que le développement d'un chemin thermodynamique pour calculer la constante d'équilibre d'une réaction. En effet la modélisation de la colonne réactive (modèle d'équilibre ou cinétique) par un réacteur couplé à une colonne de distillation (modèle taux de conversion) ne permet pas d'obtenir des résultats équivalents.

Ces résultats montrent la difficulté de réaliser des ACV à une échelle précoce de la conception mais présente également de nombreuses solutions pour des évaluations à cette échelle.

Ces travaux ont permis l'établissement d'une méthodologie de fonctionnement pour une analyse environnementale et économique à l'échelle précoce de la conception (Figure 4.45). Dans cette méthodologie, les étapes relatives à la simulation sont identifiées en bleu, celles relatives à l'ACV en vert et les étapes couplant des données des deux sont identifiées en violet.

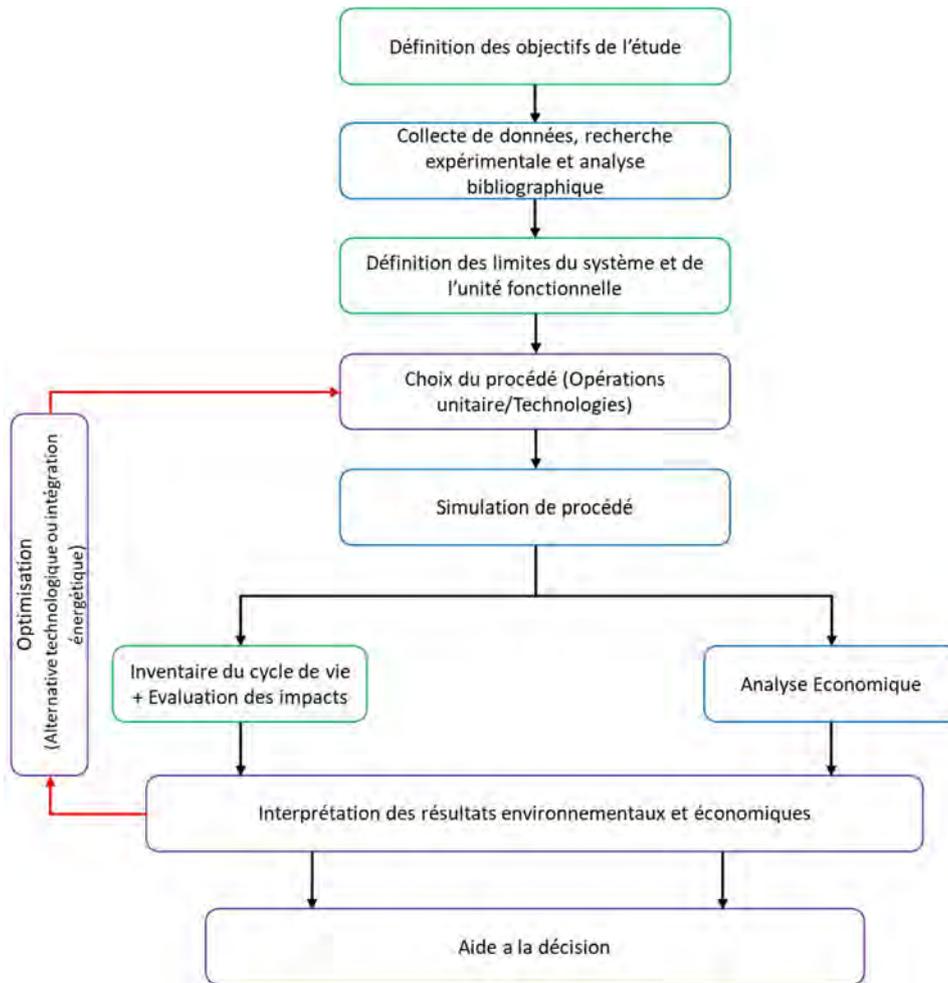


Figure 4.45. Méthodologie utilisée durant les travaux pour le choix de procédés sur des critères économiques et environnementaux. En bleu les étapes de simulation, en vert les étapes d'ACV et en violet les étapes couplant les deux

Au travers de cette méthodologie, nous faisons apparaître les quatre étapes de l'ACV « classique ». La définition des objectifs et des frontières de l'étude est séparée en deux étapes distinctes, l'inventaire est fourni par la simulation des procédés et permet l'évaluation des impacts et enfin l'interprétation des résultats est effectuée de pair avec les résultats économiques. Les choix du procédé simulé sont assistés par l'interprétation des résultats économiques et environnementaux, que ce soit pour le choix des opérations ou les conditions opératoires. De la même manière que lors d'ACV, il faut voir l'ensemble de ces étapes comme interconnectés, chaque nouvelle donnée dans une étape peut permettre de faire évoluer l'ensemble des autres afin d'obtenir la plus grande justesse dans les résultats.

Références bibliographique

- Althaus, H.-J., Hischier, R., Osses, M., Primas, A., Hellweg, S., Jungbluth, N., Chudacoff, M., 2007. 08_Life Cycle Inventories of Chemicals 957.
- Arvidsson, R., Molander, S., 2017. Prospective Life Cycle Assessment of Epitaxial Graphene Production at Different Manufacturing Scales and Maturity: Prospective LCA of Epitaxial Graphene. *Journal of Industrial Ecology* 21, 1153–1164. <https://doi.org/10.1111/jiec.12526>
- Bories, C., Guzman Barrera, N.I., Peydecastaing, J., Etxeberría, I., Vedrenne, E., Garcia, C.V., Thiebaud-Roux, S., Sablayrolles, C., 2018. LCA case study: comparison between independent and coproduction pathways for the production of ethyl and n-butyl acetates. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 23, 251–266. <https://doi.org/10.1007/s11367-017-1317-8>
- Caduff, M., Huijbregts, M.A.J., Koehler, A., Althaus, H.-J., Hellweg, S., 2014. Scaling Relationships in Life Cycle Assessment: The Case of Heat Production from Biomass and Heat Pumps. *Journal of Industrial Ecology* 18, 393–406. <https://doi.org/10.1111/jiec.12122>
- Frischknecht, R., Jungbluth, N., Althaus, H.-J., Doka, G., Dones, R., Heck, T., Hellweg, S., Hischier, R., Nemecek, T., Rebitzer, G., Spielmann, M., Wernet, G., 2007. Overview and methodology data v2.0 77.
- García-Herrero, I., Cuéllar-Franca, R.M., Enríquez-Gutiérrez, V.M., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A., Azapagic, A., 2016. Environmental Assessment of Dimethyl Carbonate Production: Comparison of a Novel Electrosynthesis Route Utilizing CO₂ with a Commercial Oxidative Carbonylation Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4, 2088–2097. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01515>
- Gavankar, S., Suh, S., Keller, A.A., 2015. The Role of Scale and Technology Maturity in Life Cycle Assessment of Emerging Technologies: A Case Study on Carbon Nanotubes: Carbon Nanotubes Case Study of Scaling and Technology Maturity in LCAs. *Journal of Industrial Ecology* 19, 51–60. <https://doi.org/10.1111/jiec.12175>
- Gendorf, U., 2000. Industrial Park Werk Gendorf.
- Guerrero-Pérez, M.O., Bañares, M.A., 2015. Metrics of acrylonitrile: From biomass vs. petrochemical route. *Catalysis Today* 239, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.046>
- Hischier, R., Hellweg, S., Capello, C., Primas, A., 2005. Establishing Life Cycle Inventories of Chemicals Based on Differing Data Availability (9 pp). *Int J Life Cycle Assessment* 10, 59–67. <https://doi.org/10.1065/lca2004.10.181.7>
- Homepage - ECHA [WWW Document], n.d. URL <https://www.echa.europa.eu/> (accessed 1.11.21).
- Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U.W., Ramarao, B.V., 2008. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology* 62, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.011>
- Jiménez-González, C., Kim, S., Overcash, M.R., 2000. Methodology for developing gate-to-gate Life cycle inventory information. *Int. J. LCA* 5, 153–159. <https://doi.org/10.1007/BF02978615>
- Jolliet, O., Saadé, M., Crettaz, P., 2017. Analyse du cycle de vie : Comprendre et réaliser un écobilan. PPUR Presses Polytechniques.
- Kongpanna, P., Pavarajarn, V., Gani, R., Assabumrungrat, S., 2015. Techno-economic evaluation of different CO₂-based processes for dimethyl carbonate production. *Chemical Engineering Research and Design* 93, 496–510. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.013>
- Laurent, A., Clavreul, J., Bernstad, A., Bakas, I., Niero, M., Gentil, E., Christensen, T.H., Hauschild, M.Z., 2014. Review of LCA studies of solid waste management systems – Part II: Methodological guidance for a better practice. *Waste Management* 34, 589–606. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.12.004>
- Maranghi, S., Brondi, C. (Eds.), 2020. Life Cycle Assessment in the Chemical Product Chain: Challenges, Methodological Approaches and Applications. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-34424-5>

- Maranghi, S., Parisi, M.L., Basosi, R., Sinicropi, A., 2020. LCA as a Support Tool for the Evaluation of Industrial Scale-Up, in: Maranghi, S., Brondi, C. (Eds.), *Life Cycle Assessment in the Chemical Product Chain*. Springer International Publishing, Cham, pp. 125–143. https://doi.org/10.1007/978-3-030-34424-5_6
- Mercer, S.M., Andraos, J., Jessop, P.G., 2012. Choosing the Greenest Synthesis: A Multivariate Metric Green Chemistry Exercise. *Journal of Chemical Education* 89, 215–220. <https://doi.org/10.1021/ed200249v>
- Monteiro, J.G.M.-S., de Queiroz Fernandes Araújo, O., de Medeiros, J.L., 2009. Sustainability metrics for eco-technologies assessment, Part II. Life cycle analysis. *Clean Technologies and Environmental Policy* 11, 459–472. <https://doi.org/10.1007/s10098-009-0205-8>
- PEFCR Guidance v6.3, 2017.
- Piccinno, F., Hischer, R., Seeger, S., Som, C., 2016. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. *Journal of Cleaner Production* 135, 1085–1097. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.164>
- Recommandations (2013/179/UE), 2013.
- Shibasaki, M., Albrecht, S., Kupfer, T., 2007. Small Scale and Large Scale Plants – Effect on Life Cycle Assessment 6.
- Tabone, M.D., Cregg, J.J., Beckman, E.J., Landis, A.E., 2010. Sustainability Metrics: Life Cycle Assessment and Green Design in Polymers. *Environmental Science & Technology* 44, 8264–8269. <https://doi.org/10.1021/es101640n>
- Vázquez, D., Javaloyes-Antón, J., Medrano-García, J.D., Ruiz-Femenia, R., Caballero, J.A., 2018. Dimethyl Carbonate Production Process from Urea and Methanol, in: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, pp. 731–736. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50129-7>

Conclusions générales

L'objectif de la thèse est d'identifier les prises de décisions possibles pour une équipe désireuse de concevoir un nouveau procédé chimique en incluant des problématiques environnementales dès la phase la plus précoce de la conception. Ainsi, la question posée est la suivante :

Dans quelle mesure est-il possible de réaliser une analyse environnementale à un stade précoce de la conception d'un procédé chimique ?

L'analyse de l'état de l'art a permis d'identifier les connaissances sur l'analyse environnementale en chimie. La chimie verte est identifiée comme une ligne directrice pour la conception d'une chimie moins polluante. L'analyse de cycle de vie est utilisée à l'échelle industrielle pour la réduction des impacts environnementaux. Cette méthode est caractérisée par une approche multi-étapes et multi-indicateurs. L'examen de la littérature a montré que **la chimie verte et l'analyse du cycle de vie sont considérées comme des méthodes complémentaires**. Mais, l'utilisation de ces deux solutions pour l'analyse environnementale de nouvelles voies de synthèses chimiques ne montre pas toujours une corrélation dans les résultats.

Ensuite, le carbonate de diméthyle est apparu comme un cas d'étude présentant de nombreuses voies de synthèse. En particulier, **trois voies de synthèse sont développées à l'échelle industrielle et la méthanolyse de l'urée fait partie des voies de synthèse en cours de développement**. C'est une voie de synthèse innovante, en découle une faible quantité de publications sur le sujet, en particulier pour la simulation du procédé. Enfin, la **problématique de la purification du produit final** compris dans un mélange azéotropique est présentée avec les solutions envisagées par différentes études.

L'analyse de la littérature a permis de mettre en avant les utilisations de l'ACV dans l'industrie chimique. Le changement climatique est le seul indicateur toujours pris en compte dans les études. Les procédés sont modélisés majoritairement en boîte noire, ou non modélisés. Les éléments ont permis de mettre en avant **l'intérêt du couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés pour l'optimisation de l'impact environnemental d'un nouveau procédé chimique**.

L'évaluation environnementale des procédés chimiques est déjà apparue comme une problématique importante, mais son application à un stade précoce de la conception apparaît comme une difficulté supplémentaire. En effet, **à un stade précoce de la conception, le problème majeur est la disponibilité des données**. Ainsi, l'analyse de cycle de vie est apparue aux cours des dernières années comme une méthode de référence pour l'analyse environnementale, mais l'étape d'inventaire des données a été identifiée comme la plus chronophage. A une étape précoce de la conception, la faible disponibilité des données rend plus compliqué la réalisation de l'ACV.

C'est pour cette raison que les principes et les indicateurs de la chimie verte sont classiquement utilisés à ces étapes de la conception. Un des problèmes identifiés, pour les principes de la chimie verte, est que seules des analyses qualitatives peuvent être tirées. L'urgence des problématiques environnementales nécessite l'usage de données quantitatives pour mesurer et comparer des alternatives de voies de synthèses chimiques et de procédés de séparation de mélanges.

Dans ces travaux, **nous avons donc proposé l'utilisation de l'ACV à un stade précoce de la conception en utilisant différentes sources pour l'inventaire des données**. Dans un premier temps, nous avons utilisé les **recommandations d'ecoinvent** pour évaluer l'impact environnemental de différentes voies de synthèses de la molécule de DMC (ENI, Asahi et la méthanolyse de l'urée). Cette utilisation a été

couplée aux principes de la chimie verte pour obtenir un maximum de robustesse des résultats. Dans un second temps, nous avons **couplé la simulation des procédés à l'analyse de cycle de vie**. La simulation des procédés a permis de nourrir l'inventaire de l'ACV. Différentes modélisations de la voie de synthèse et de la purification du DMC ont été effectuées afin de tirer des conclusions selon les hypothèses émises.

Pour répondre à la question scientifique de la thèse, celle-ci est divisée en différentes sous-questions, la première est la suivante :

Dans quelle mesure l'utilisation d'ACV simplifiée et l'utilisation des principes de la chimie verte peuvent guider le choix d'une voie de synthèse verte ?

La première solution, historiquement proposée est l'utilisation des principes de la chimie verte et des indicateurs associés. Un des avantages majeurs de la chimie verte est la facilité de mise en œuvre avec de faibles quantités de données. L'utilisation des principes de la chimie verte à un stade le plus précoce possible de la conception a permis de montrer l'intérêt de certains principes notamment le 6^{ème} principe qui s'intéresse à l'augmentation du rendement énergétique et le 8^{ème} principe qui s'intéresse à la réduction du nombre de molécules dérivés. Mais ces principes montrent également leurs limites avec la difficulté de l'utilisation synergique de l'ensemble des principes. Un système de note a été utilisé dans ce manuscrit, mais cette solution n'apparaît pas comme une solution pertinente pour la différenciation de voies de synthèses.

Face à cette solution historique, nous avons proposé l'utilisation de l'ACV assistée par les recommandations d'ecoinvent. Cette ACV permet essentiellement d'identifier les problématiques environnementales associées aux matières premières. **Un des intérêts de l'utilisation de l'ACV avec cet inventaire est de se placer sur des frontières du berceau à la porte, contrairement aux principes de la chimie verte qui se placent sur une analyse de la porte à la porte, aux frontières de la réaction.**

Il existe cependant de nombreuses améliorations possibles à l'utilisation de ces recommandations pour l'ACV à un stade précoce. Dans un premier temps il est possible de modifier la valeur de la conversion prise par défaut pour correspondre à des valeurs obtenues en laboratoire lors d'essais préliminaires. De la même manière pour l'ensemble des valeurs, au fil de l'évolution de la connaissance sur le sujet, il est nécessaire de modifier l'inventaire pour affiner les résultats. Une des limites majeures de cette ACV est que les étapes de séparation de mélanges ne sont pas prises en compte. Les solvants et les molécules dérivés des réactions ne sont également pas pris en compte dans l'analyse. L'utilisation d'une valeur générique pour les besoins énergétiques pose un problème ; cette valeur devrait dépendre de la nature des molécules à séparer et des propriétés thermodynamiques des réactions.

Les deux solutions, l'ACV avec les recommandations ecoinvent et les principes de la chimie verte, étudiés dans ce manuscrit peuvent donc être utilisées de manière associées afin d'aider l'utilisateur dans le choix d'une voie de synthèse. L'utilisation est assez simple pour les deux cas, mais les résultats peuvent diverger. L'interprétation des résultats peut être une étape compliquée avec l'analyse à la fois des résultats mais également des données d'inventaire dont le choix doit être discuté.

La seconde sous question soulevée dans la thèse est la suivante :

Quel est le degré de modélisation de la réaction nécessaire pour accompagner un utilisateur dans son choix de voie de synthèse ?

Ainsi, il est apparu important d'envisager la simulation des procédés pour réaliser l'inventaire de cycle de vie d'un procédé chimique. La modélisation de la réaction chimique en particulier a donné lieu à une étude approfondie et **trois façons de modéliser les réactions ont été étudiées de la plus simple à la plus complexe (taux de conversion, équilibre, cinétique)**. Dans les conditions de fonctionnement du procédé choisi, la modélisation la plus simple utilisant un modèle de taux de conversion ne permet pas d'obtenir un inventaire équivalent au résultat le plus rigoureux. La modélisation de taux de conversion présente des limites, comme l'impossibilité de concevoir la colonne de distillation réactive, ce qui oblige une simulation par l'enchaînement d'un réacteur simple couplé ensuite à une colonne de distillation « classique ». Cette différence de modélisation entraîne notamment des différences de consommations énergétiques. La réaction étant contrôlée par la cinétique, c'est ce modèle de réaction qui sera le plus adapté pour la simulation de la réaction. Ce modèle est généralement plus approprié car il prend en compte des notions de temps de séjour. Les deux autres modèles, conversion et équilibre, considèrent des réactions instantanées, ce qui ne permet pas d'estimer correctement les consommations énergétiques dans les étapes de réaction. Ce résultat se retrouve dans les différences de consommations énergétiques des colonnes de distillations réactives issues d'un modèle d'équilibre et d'un modèle cinétique.

Les modèles de conversion et d'équilibre permettent néanmoins, dans notre cas d'étude, d'estimer grossièrement l'investissement nécessaire à la création du procédé. Le modèle de conversion permet également d'identifier les problématiques associées aux matières premières et à la chauffe de certaines étapes du procédé. En revanche les problématiques associées à la chauffe globale sont largement sous-estimées par rapport au modèle cinétique. Le modèle d'équilibre est par ailleurs important car il a permis la conception préliminaire d'un nouveau procédé intensifié ; la colonne de distillation réactive pour un système réactionnel assez complexe (deux réactions consécutives – compétitives, état physiques différents pour les molécules impliquées dans les réactions).

Ces éléments montrent l'intérêt du choix du modèle le plus fidèle pour la modélisation de cette voie réactionnelle. Il est possible de tirer les conclusions suivantes. **Dans le cadre de réactions faiblement endothermique ou exothermique, l'utilisation d'un modèle de conversion dans un réacteur simple permettra de bien estimer les bilans matières et énergie. Dans le cas de procédés utilisant des opérations unitaires classiques, l'ensemble des modèles pourra permettre d'estimer les bilans matières et énergie. Dans le cadre de procédés utilisant des opérations unitaires moins connues, comme une colonne de distillation réactive, il sera nécessaire d'utiliser un modèle le plus proche de la nature réelle des réactions engagées.** Le modèle cinétique est le plus intéressant dans notre cas d'étude puisqu'il permet d'intégrer les problématiques temporelles notamment. Cependant le modèle d'équilibre peut également permettre de réaliser la conception préliminaire de la colonne de distillation réactive.

La dernière sous-question soulevée dans ces travaux est la suivante :

L'optimisation peut-elle être un outil de changement d'échelle permettant de prédire la viabilité économique et environnementale d'un procédé émergent à l'échelle industrielle ?

L'étude de l'optimisation du procédé de production de la molécule de DMC a permis d'identifier la séparation du mélange méthanol-DMC comme une étape présentant un impact majeur sur l'environnement. L'optimisation de cette étape de séparation, par l'étude de différents procédés, a permis d'identifier des alternatives plus intéressantes que les autres.

Nous avons pu réaliser **l'optimisation énergétique des procédés avec l'analyse de pincement**. Nous avons identifié les quantités d'énergies récupérables dans les différents scénarios de purification du DMC. La conception de réseaux d'échangeurs de chaleur pour cette intégration énergétique a permis la modification des bilans d'énergie et des performances économiques des procédés, sans modifier les bilans matières. La méthode d'analyse de pincement correspondant aux méthodes utilisées dans l'industrie, cette optimisation permet aux procédés simulés de se rapprocher des performances des procédés industriels.

L'utilisation de la simulation des procédés pour la mise à l'échelle de procédés à un stade précoce de la conception pour leur analyse environnementale est une perspective intéressante. Le changement d'échelle avec les méthodes classiques proposées dans la littérature se baserait en effet sur un seul scénario issu d'expériences en laboratoires ou de la littérature. La simulation des procédés permet de travailler en boîte blanche avec la possibilité de modifier l'ensemble des paramètres disponibles.

Un des problèmes majeurs identifié dans les méthodes de changement d'échelle en ACV est l'absence d'effet de synergie. L'intégration énergétique permet d'intégrer dans notre inventaire un effet de ce type, l'autre effet de synergie étant le recyclage du méthanol n'ayant pas réagi déjà pris en compte dès la première modélisation.

L'optimisation effectuée dans ces travaux s'est basée sur un changement de scénario de séparation et l'intégration énergétique. L'intégration énergétique est effectuée sur des critères techniques. En revanche, le procédé intégré a des performances environnementales optimisées. Le procédé optimisé obtenu possède des performances environnementales équivalentes à un procédé industriel (ENI). La viabilité économique du procédé a également été vérifiée.

Les différentes études réalisées dans ces travaux ont été menées du berceau à la porte, c'est-à-dire pour la production d'un kg de DMC, sans s'intéresser à l'usage ou à la fin de vie. Lors de la comparaison de deux scénarios de séparation donnant le même produit (DMC pur à 99,5% avec 0,5% de méthanol) cela n'a pas d'importance puisque les étapes d'usage et de fin de vie sont équivalentes. En revanche, lors de l'ajout d'une molécule pour l'extraction, le produit change (DMC pur à 99,5% 0,5% d'éthyle lactate) et les phases d'usages et de fin de vie peuvent également changer. Cette analyse n'a pas été effectuée dans ces travaux, mais l'étude des différences entre ces produits pourrait changer l'ordre des résultats présentés. De la même manière la comparaison des produits avec les recommandations ecoinvent ne prend pas en compte la pureté des produits, ni la nature des impuretés, dans le cadre d'une étude du berceau à la porte cela n'a pas d'impact, cela pourrait en avoir sur les étapes d'usage et de fin de vie.

Le scénario de purification de DMC avec deux colonnes de distillation opérant à pression différentes apparait comme le plus performant d'un point de vue environnemental après optimisation énergétique. Ce résultat s'explique par la plus grande quantité d'énergie récupérable dans ce procédé.

- Bilan -

La réalisation d'analyse environnementale à un stade précoce de la conception est compliquée. Cette analyse est limitée par les données qu'il est possible d'obtenir, tant dans la qualité que dans la quantité. **Les outils de simulations des procédés reconnus dans l'industrie chimique apportent une solution en permettant d'obtenir des inventaires assez précis.** En revanche, à un stade précoce de la conception il apparait toujours compliqué d'obtenir l'ensemble des données nécessaires à la bonne modélisation des procédés. Lors d'une analyse de cycle de vie à ces étapes précoces de la conception il sera donc bien nécessaire de lister les données nécessaires et de dresser des conclusions au regard de celles-ci. L'apport de nouvelles données au fil de la conception de procédés permettra de confirmer ou d'infirmer des conclusions apportées dans les étapes précédentes.

A l'étape de concept, la plus précoce de la conception, l'utilisation des principes de la chimie verte et de l'ACV avec les recommandations ecoinvent peut être préconisée. En effet, à cette étape, une faible quantité de données est disponible, ce qui rend difficile la simulation d'un procédé. Les deux solutions peuvent permettre d'identifier les points chauds des voies de synthèses d'études. Les différences entre les matières premières utilisées sont mises en valeurs par l'ACV. Les conditions de fonctionnement des réactions peuvent être observées afin d'exclure des réactions aux conditions extrêmes. L'économie d'atome identifie la quantité de réactif dans le produit final, ce qui permet dans le même temps d'avoir une vision qualitative sur les séparations nécessaires au procédé. Un des principes de la chimie verte demande d'identifier la présence de molécules dérivés des réactions qui nécessiteront également des étapes de séparations à posteriori.

Une fois les données thermodynamiques nécessaires à la modélisation des étapes de réactions et de séparations obtenues, il est possible d'utiliser la simulation des procédés comme générateur d'inventaire pour une première ACV. Il est nécessaire d'avoir une grande quantité de données thermodynamiques sur l'ensemble des molécules présentes et leurs mélanges. Ces données sont disponibles pour les molécules les plus fréquemment utilisées dans des bases de données des logiciels de simulation. Pour les molécules absentes des bases de données, il est nécessaire de collecter un ensemble de données thermodynamiques, *via* des expériences au laboratoire, une analyse de la littérature ou des méthodes prédictives de contribution de groupes. **Une première estimation de la conversion de la réaction et du procédé de mise en œuvre permettent la simulation d'un premier *flowsheet*. Ce premier *flowsheet* permet d'identifier les points chauds du procédé qu'il sera nécessaire d'améliorer** pour entrer en concurrence avec des procédés industriels existants ou devenir fiable économiquement ou environnementalement. L'utilisation du modèle de conversion sera adaptée dans le cas d'une réaction rapide, dans un réacteur classique. Afin de simuler des étapes de réactions plus complexes, il faudra se situer à une étape supérieure de la conception.

Il est difficile de définir une méthodologie définitive pour aider à l'écoconception de voies de synthèses. En effet, selon les données disponibles et l'objectif que cherche à remplir l'étude, la méthodologie ne suivra pas exactement les mêmes étapes.

- Perspectives -

Finalement différentes perspectives ont été présentées dans ce manuscrit. Elles peuvent être séparées en différentes catégories : celles liées au cas d'étude et celles méthodologiques.

Concernant les perspectives associées au **cas d'étude**, il est nécessaire **de faire évoluer la simulation du procédé en fonction des connaissances disponibles** sur le cas d'étude. De nouvelles données peuvent être disponibles pour les molécules, leurs mélanges ou les réactions afin de réaliser une simulation fidèle. De la même manière, **les choix technologiques disponibles pour la voie de synthèse d'étude doivent être analysés** pour suivre au mieux l'évolution des impacts environnementaux de chaque alternative du procédé.

D'autres solutions que les trois proposées peuvent être analysées afin d'obtenir un procédé de purification optimal du DMC. **L'analyse de différents solvant d'extraction** est notamment une perspective intéressante.

La dernière perspective associée au cas d'étude est l'extension des limites du système par **la prise en compte de la production de l'urée** dans la simulation. Cette extension pourrait permettre de mieux prendre en compte les synergies matières et énergie du procédé complet.

Ensuite, différentes perspectives associées à l'approche méthodologique ont été soulevées. Pour l'utilisation de l'ACV *via* les recommandations, une perspective est **l'amélioration de l'inventaire pour la chauffe**. L'utilisation actuelle correspond à un proxy comme préconisé pour les molécules chimiques. La perspective est la création de bases de données de consommations énergétiques selon la nature des produits. Des recommandations pourraient être faites pour la chimie organique, la chimie fine, la chimie lourde mais également des recommandations plus détaillées par groupe de molécule, les esters, les alcools, les cétones etc... L'analyse de ces données pourrait permettre d'observer une cohérence potentielle entre les valeurs des différents groupes, et de les utiliser pour approximer les consommations de nouveaux procédés.

Une perspective intéressante aux travaux d'intégration énergétique serait d'introduire une **limitation de l'intégration énergétique par des facteurs environnementaux** au lieu de facteurs techniques ou économiques. Pour cela il faudrait développer un vrai inventaire relatif aux infrastructures associées aux procédés. La méthode proposée dans ce manuscrit suppose qu'une variation d'infrastructure a un impact économique et environnemental équivalent, mais de la même manière que les méthodes d'évaluation économique permettent d'estimer les coûts des infrastructures, elles pourraient estimer les inventaires de cycle de vie des infrastructures. Cette méthode permettrait de comparer les infrastructures des différents scénarios de procédés. Cependant, cela présente un intérêt limité sur une majorité de catégories, l'impact de l'infrastructure étant faible sur une majorité d'entre elles. Une estimation des valeurs *via* l'utilisation de l'outil de simulation des procédés pourrait toutefois permettre d'apporter plus de précision à l'ACV et de réaliser une intégration énergétique sur des critères environnementaux.

La perspective d'optimisation serait de développer une solution permettant **d'optimiser à la fois des critères économiques et environnementaux** sur chaque scénario de procédé envisagé. A terme, les outils pourraient même **prendre en compte des critères sociaux** afin d'atteindre les trois critères de la durabilité.

ANNEXES

Sommaire

Annexe 1 : Modélisation et simulation d'une voie de synthèse alternative du DMC	II
Annexe 1.1. Antérieur à la modélisation	II
Annexe 1.2. Résultats complets des différents scénarios	VII
Annexe 2 : Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie selon les recommandations ecoinvent ...	XXII
Annexe 2.1. Analyse environnementale via l'application des principes de la chimie verte	XXII
Annexe 2.2. Analyse environnementale via l'application de l'analyse de cycle de vie guidée par les recommandations ecoinvent	XXIII
Annexe 3 : Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : influence de différents degrés de modélisation	XLVI
Annexe 3.1. Valeurs nécessaires à l'analyse de points chaud du scénario A	XLVI
Annexe 3.2. Analyse des points chauds du scénario B, « équilibre »	LIV
Annexe 3.3. Analyse des points chauds du scénario C, « cinétique »	LXVII
Annexe 3.4. Analyse de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios.....	LXXX
Annexe 4. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : Amélioration des performances environnementales du procédé.....	LXXXIV
Annexe 4.1. Inventaire du cycle de vie, cas de l'éthyl lactate	LXXXIV
Annexe 4.2. Comparaison des contributions selon les méthodes EF3.0 et ReCiPe 2016 des scénario D et F	LXXXVII
Annexe 4.3. Inventaire du cycle de vie des scénarios D-1, D-2, E-1, E-2, E-3 et F-1	LXXXIX
Annexe 4.4. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios d'intégration	XCII
Annexe 4.5. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des scénarios intégrés avec les scénarios non intégrés	XCIV
Annexe 4.4. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios intégrés	XCV
Annexe 4.5. Analyses de Monte Carlo des scénarios A et E-3	XCVI
Annexe 4.5. Processus pour la récupération du dioxyde de carbone	XCVII

Annexe 1. Modélisation et simulation d'une voie de synthèse alternative du DMC

Annexe 1.1. Données nécessaires à la modélisation

Tableau A1. Identification des molécules absentes des bases de données

Caractéristique	Carbamate de méthyle		N methyl methyl carbamate	
N° CAS	598-55-0	Source	6642-30-4	Source
Formule Chimique	C ₂ H ₅ NO ₂	NIST WEbbook	C ₃ H ₇ NO ₂	ProPred
Smiles	COC(=O)N	NIST WEbbook	CNC(=O)OC	ProPred
Masse molaire (g/mol)	75	Calculée	89	Calculée
Température normale de fusion (K)	328,6 (341,9)*	(Bernard et al., 1976)	283,4	Calculée (Méthode MG)
Température normale d'ébullition(K)	450,15 (443,15)*	NIST WEbbook	428	Calculée (Méthode MG)
Enthalpie de fusion ΔH_f (kJ/mol)	16,7 (19,12)*	(Bernard et al., 1976; Zeng et al., 2010)	19,71	Calculée (Méthode MG)
Enthalpie de vaporisation ΔH_v (kJ/mol)	47,3 (40,30)*	(Bernard et al., 1976)	36,11	Calculée (Méthode MG)
Enthalpie de sublimation ΔH_s (kJ/mol)	74,5	(Zeng et al., 2010)	55,82	Calculée $\Delta H_f + \Delta H_v$
Enthalpie de formation état solide standard 25°C (kJ/mol)	513,57	Calculé (Zeng et al., 2010)	-493,91	Calculée ici (2.)
Entropie standard état solide 25°C (kJ/mol)	77,1	Calculé (Zeng et al., 2010)	186,35	Calculée ici (2.)
Enthalpie de formation gaz parfait 25°C (kJ/mol)	-439,82	Calculée (Méthode de Benson)	-438,03	Calculée ici (2. Méthode de Benson)
Entropie absolue gaz parfait 25°C (J/mol)	324,45	Calculée (Méthode de Benson)	373,78	Calculée ici (2. Méthode de Benson)
Masse volumique (kg/m ³)	773,7	Calculée (Méthode MG)	639,8	Calculée (Méthode MG)

* Calculée par la méthode de Marrero et Gani (MG). MC représenté par 2 groupes du premier ordre CH₃O et CONH₂

Tableau A2. Propriétés dépendants de la température.

Propriété dépendant de la température	Carbamate de méthyle		N méthyl méthyl carbamate	
	Modèle	source	Modèle	source
Chaleur spécifique solide (J/molK)	Y = A + B x T + C x T ² A = 924,900507 B = -5,81469 C = 0.010002	(Zeng et al., 2010)	Modèle du MC	Pas de modèle prédictif disponible
Chaleur spécifique liquide (J/molK)	Y = A + B x T + C x T ² A = 151,147405 B = -0,08257 C = 0.000274	(Zeng et al., 2010)	Y = A + B x T + C x T ² + D x T ³ A = 2 x 10 ⁶ B = -11730 C = -25,57 D = -0,0179	Calculée (Méthode MG)
Pression de vapeur saturante	Modèle d'Antoine étendu * A = 41,6677255 B = -5114,56 C = 0 D = 0 E = -3,057 F = G = 0	(Bernard et al., 1976)	Modèle d'Antoine étendu * A = 1,82902 B = -2947,93 C = -116,168 D = 0 E = 1,14019 F = G = 0	Calculée (Méthode MG)

$$*\ln(Y) = A + \frac{B}{C+T} + D \times T + E \times \ln(T) + F \times T^G$$

Méthode de Benson pour calculer les propriétés thermochimiques ΔH^{0f} et S^{0f} (Poling et al., 2001)

Application de la méthode de Benson pour déterminer les propriétés thermochimiques du MC état gaz parfait à 298.15K

Formule chimique de MC : $CH_3 - O - C(=O) - NH_2$

Le tableau suivant montre la contribution de chaque liaison chimique (groupe) avec les atomes voisins ainsi que les valeurs de leurs contributions pour calculer ΔH^{0f} et S^{0f} pour l'état gaz parfait à 298,15K (Reid et al., 1987 ; Zeng et al., 2010)

Tableau A3. Contributions des groupes de la molécule MC

Type de Groupe	Nombre de groupes dans la molécule MC	ΔH_g^{0f} , 298.15K (kJ/mol)	S_g^{0f} , 298.15K (J/molK)
$CH_3 - (O)$	1	-42,29	127,32
$O - (CH_3), (CO)^*$	1	-185,48	35,13
$CO - (O), (NH_2)$	1	N/A	N/A
$NH_2 - (CO)$	1	-62.40	103.37

* Notation pour le groupe cétone $C(=O)$, N/A non applicable

La contribution de groupe $CO - (O), (NH_2)$ n'est pas disponible. Mais, on peut la calculer en calculant l'effet du remplacement d'atome d'hydrogène attaché à un carbone par un atome de nitrogène pour des groupes existants dans la méthode de Benson.

Tableau A4. Contributions des groupes cétones pour différents groupes

Type de Groupe	ΔH^{0f} , 298,15K (kJ/mol)	Diferente ΔH^{0f} , 298,15K (kJ/mol)	Diferente S^{0f} , 298,15K (J/molK)
$CO - (H)_2$	-106,86	-15,04	-78,51
$CO - (H), (N)$	-123,90		
$CO - (C), (H)$	-121,84	-15,46	-78,44
$CO - (C), (N)$	-137,30		

En fait, il a été démontré que que les différences de ΔH^{0f} et de S^{0f} entre ce genre de groupes tendent vers les valeurs de -15,25 kJ/mol et -78,48 J/molK, respectivement. Ainsi, les valeurs de la contribution pour le groupe $CO - (O), (NH_2)$ est calculée à partir de la valeur reportée pour le groupe $CO - (O), (H)$

$$\Delta H^{0f}[CO - (O), (NH_2)] = \Delta H^{0f}[CO - (O), (NH_2)] - 15,25 \text{ kJ/mol} = -134,37 \text{ kJ/mol} - 15,25 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{0f}[CO - (O), (NH_2)] = -149,65 \text{ kJ/mol}$$

$$S^{0f}[CO - (O), (NH_2)] = S^{0f}[CO - (O), (NH_2)] - 78,48 \text{ J/molK} = 146,21 \text{ J/molK} - 78,48 \text{ J/molK}$$

$$S^{0f}[CO - (O), (NH_2)] = 67,76 \text{ J/molK}$$

Donc pour le MC à l'état gaz parfait à 298,15 K :

$$\Delta H_{(g)}^{0f}[MC] = \sum_{G=1}^n \Delta H_G^{0f} = -439,82 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{(g)}^{0f}[MC] = \sum_{G=1}^n S_G^{0f} = 324,45 \text{ J/molK}$$

Calcule pour le MC à l'état standard « solide » à 298,15K :

$$\Delta H_{(s)}^{0f}[MC] = \Delta H_{(g)}^{0f}[MC] - \Delta H_{sublimation} = -513,57 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{(s)}^{0f}[MC] = S_{(g)}^{0f}[MC] - \frac{\Delta H_{sublimation}}{298,15} = 77,1 \text{ J/molK}$$

Application de la méthode de Benson pour déterminer les propriétés thermochimiques du NMMC état gaz parfait à 298.15K

Formule chimique de MC : $CH_3 - O - C(=O) - NH - CH_3$

Le tableau suivant montre la contribution de chaque liaison chimique (groupe) avec les atomes voisins ainsi que les valeurs de leurs contributions pour calculer ΔH^{0f} et S^{0f} pour l'état gaz parfait à 298.15K (Reid et al., 1987 ; Zeng et al., 2010)

Tableau A5. Contributions des groupes de la molécule NMMC

Type de Groupe	Nombre de groupes dans la molécule MC	ΔH_g^{0f} 298,15K (kJ/mol)	S_g^{0f} , 298,15K (J/molK)
$CH_3 - (O)$	1	-42,29	127,32
$O - (CH_3), (CO)^*$	1	-185,48	35,13
$CO - (O), (NH_2)$	1	-149,65	67,76
$NH - (CO), (C)$	1	-18,42	16,32
$CH_3 - (N)$	1	-42,19	127,25
Somme Total		-438,03	373,78

* Notation pour le groupe cétone $C(=O)$

Donc pour le NMMC à l'état gaz parfait à 298,15K :

$$\Delta H_{(g)}^{0f}[MC] = \sum_{G=1}^n \Delta H_G^{0f} = -438,03 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{(g)}^{0f}[MC] = \sum_{G=1}^n S_G^{0f} = 373,78 \text{ J/molK}$$

Calcule pour le MC à l'état standard « solide » à 298,15K :

$$\Delta H_{(s)}^{0f}[MC] = \Delta H_{(g)}^{0f}[MC] - \Delta H_{sublimation} = -493,91 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{(s)}^{0f}[MC] = S_{(g)}^{0f}[MC] - \frac{\Delta H_{sublimation}}{298,15} = 186,35 \text{ J/molK}$$

Tableau A6. Données nécessaires à la réalisation de l'analyse économique (R. Thery 2020).

Module	Modélisation (méthode)	Données nécessaires (non fournies par ProsimPlus®)	Valeurs
Alimentation	N/A	Prix des matières premières	
Production du procédé	N/A	Prix des produits	
Réacteur tubulaire	Réacteur type Grignard (MMF)	Désignation du matériau	Acier ordinaire
Consignateur de température	Echangeur tubulaire (MPE)	Surface d'échange	$A = \frac{Q}{U \times \Delta T_{ml}}$ <p>Q en kW U = U_{liq} = 0,75 ou U_{vap} = 1,25 kW/m²/°C $\Delta T_{ml} = \frac{(T_{c, in} - T_{f, out}) - (T_{f, in} - T_{c, out})}{\ln((T_{c, in} - T_{f, out}) / (T_{f, in} - T_{c, out}))}$</p>
		Distribution	A
		Calandre	E
		Faisceau	S
		Longueur du faisceau	4 m
		Nombre de passe	2 passes
		Contrainte de pression	Tubes et calandres
		Désignation du matériau	AO/AO
Pompe	Pompe centrifuge (MPE)	Type de pompe	Process horizontale à joint vertical
		Type d'entraînement	Moteur électrique
		Type de matériau	Acier moulé
Cuve	Mélangeur (MMF)	Désignation du matériau	Acier ordinaire
Compresseur	Compresseur centrifuge (MPE)	Type d'entraînement	Moteur électrique
		Désignation du matériau	Acier moulé

Annexe 1.2. Résultats complets des différents scénarios

Tableau A7. Ensemble des flux des principaux modules du scénario A

Courants	Alimentation R101	Alimentation Colonne 1	Distillat Colonne 1	Résidu Colonne 1	Alimentation R202	Alimentation colonne 2	Distillat Colonne 2
Débits partiels (massiques)	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	0	7507	0	7507	14317	7095	0
Méthanol	4165	961	0	961	18334	15306	15306
Ammoniac	0	1703	1703	0	78	1702	1702
DMC	0	0	0	0	770	9283	8949
Urée	6006	0	0	0	0	0	0
NMMC	0	0	0	0	1830	1906	0
Dioxyde de carbone	0	0	0	0	20	38	38
Débit total (kg/h)	10171	10171	1703	8468	35329	35329	25994
Pression (bar)	10	5	5	5	5	5	5
Température (°C)	115	99	9	164	121	150	111
Courants	Résidu Colonne 2	Alimentation Colonne 3	Distillat Colonne 3	Résidu Colonne 3	Alimentation Colonne 4	Distillat Colonne 4	Résidu Colonne 4
Débits partiels (massiques)	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	7095	0	0	0	0	0	0
Méthanol	0	15306	2	15304	15304	15289	15
Ammoniac	0	1702	1624	78	78	78	0
DMC	334	8949	0	8949	8949	454	8495
Urée	0	0	0	0	0	0	0
NMMC	1906	0	0	0	0	0	0
Dioxyde de carbone	0	38	38	0	0	0	0
Débit total (kg/h)	9335	25994	1663	24331	24331	15821	8510
Pression (bar)	5	5	5	5	16	16	16
Température (°C)	241,7	88	10	111	112	155	208

Tableau A8. Ensemble des flux des principaux modules du scénario B

Courants	Alimentation R101	Sortie R101	Alimentation Colonne 1	Distillat Colonne 1	Résidu Colonne 1	Alimentation Colonne 2	Distillat Colonne 2
Débits partiels (massiques)	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	0	7400	7400	0	7400	205	0
Méthanol	4165	1007	1007	0	1006	11535	9125
Ammoniac	0	1679	1679	1679	0	242	1916
DMC	0	0	0	0	0	331	9073
Urée	6006	85	85	0	85	2046	0
NMMC	0	0	0	0	0	288	0
Dioxyde de carbone	0	0	0	0	0	0	6
Débit total (kg/h)	10171	10171	10171	1679	8492	14646	20121
Pression (bar)	10	5	5	5	5	5	5
Température (°C)	115	115	90	6	162	109	112
Courants	Résidu Colonne 2	Alimentation Colonne 3	Distillat Colonne 3	Résidu Colonne 3	Alimentation Colonne 4	Distillat Colonne 4	Résidu Colonne 4
Débits partiels (massiques)	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	213	0	0	0	0	0	0
Méthanol	270	9125	1	9124	9124	9109	16
Ammoniac	0	1916	1672	244	244	244	0
DMC	103	9073	0	9073	9073	234	8838
Urée	2131	0	0	0	0	0	0
NMMC	300	0	0	0	0	0	0
Dioxyde de carbone	0	6	6	0	0	0	0
Débit total (kg/h)	3017	20121	1679	18441	18441	9587	8854
Pression (bar)	5	5	5	5	16	16	16
Température (°C)	177	78	9	109	110	150	208

Tableau A9. Ensemble des flux des principaux modules du scénario C

Courants	Alimentation R101	Sortie R101	Alimentation Colonne 1	Distillat Colonne 1	Résidu Colonne 1	Alimentation Colonne 2	Alimentation 2 Colonne 2	Distillat Colonne 2
Débits partiels (massiques)	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	0	7495	7495	0	7495	0	381	0
Méthanol	6408	3209	3209	32	3177	9292	0	9740
Ammoniac	0	1700	1700	1699	1	6	0	1539
DMC	0	0	0	0	0	836	0	8507
Urée	6006	9	9	0	9	0	9	0
NMMC	0	0	0	0	0	0	428	0
Dioxyde de carbone	0	0	0	0	0	0	0	211
Débit total (kg/h)	12414	12414	12414	1731	10682	10134	818	19998
Pression (bar)	10	10	5	5	5	5	5	5
Température (°C)	180	180	93	29	135	111	255	107
Courants	Résidu Colonne 2	Alimentation Colonne 3	Distillat Colonne 3	Résidu Colonne 3	Alimentation Colonne 4	Distillat Colonne 4	Résidu Colonne 4	
Débits partiels (massiques)	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	
MC	762	0	0	0	0	0	0	
Méthanol	0	9740	10	9731	9731	9717	14	
Ammoniac	0	1539	1533	7	7	7	0	
DMC	0	8507	3	8504	8504	929	7575	
Urée	19	0	0	0	0	0	0	
NMMC	856	0	0	0	0	0	0	
Dioxyde de carbone	0	211	211		0	0	0	
Débit total (kg/h)	1637	19998	1757	18241	18241	10652	7589	
Pression (bar)	5	5	5	5	16	16	16	
Température (°C)	255	71	20	111	157	156	208	

Tableau A10. Ensemble des flux des principaux modules du scénario D

Courants	Alimentation R101	Sortie R101	Alimentation Colonne 1	Distillat Colonne 1	Résidu Colonne 1	Alimentation Colonne 2	Alimentation 2 Colonne 2	Distillat Colonne 2
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	0	7491	7491	0	7491	7780	0	0
Méthanol	5992	2795	2795	2	2793	2793	9292	9461
Ammoniac	0	1699	1699	1698	2	2	0	1519
DMC	0	0	0	0	0	0	888	8248
Urée	6006	13	13	0	13	14	0	0
NMMC	0	0	0	0	0	643	0	0
Dioxyde de carbone	0	0	0	0	0	0	0	318
Débit total (kg/h)	11997	11997	11997	1699	10298	11231	10180	19546
Pression (bar)	10	10	5	5	5	5	5	5
Température (°C)	154	180	93	10	138	141	111	107
Courants	Résidu Colonne 2	Alimentation Colonne 3	Distillat Colonne 3	Résidu Colonne 3	Alimentation Colonne 4	Distillat Colonne 4	Résidu Colonne 4	
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	
MC	578	0	0	0	0	0	0	
Méthanol	0	9461	5	9456	9456	9443	13	
Ammoniac	0	1519	1519	0	0	0	0	
DMC	0	8248	2	8246	8246	903	7344	
Urée	2	0	0	0	0	0	0	
NMMC	1286	0	0	0	0	0	0	
Dioxyde de carbone	0	318	318	0	0	0	0	
Débit total (kg/h)	1866	19546	1843	17702	17702	10346	7357	
Pression (bar)	5	5	5	5	16	16	16	
Température (°C)	261	65	14	112	157	156	208	

Tableau A11. Flux de chaleurs de différents courants pour l'intégration énergétique du scénario D (en bleu les courants froids, en rouge les courants chauds)

Courant	Etat physique	F×Cp (kW/K)	T In (°C)	T Out (°C)
CF1	L	8,6	25,6	154,0
Rebo1	LV	135,1	121,5	137,5
Rebo2	LV	4751,1	256,4	260,9
Rebo3	LV	15078,6	111,4	111,6
CF2	L	14,4	112,3	157,2
Rebo4	LV	5360,3	203,6	207,9
CC1	LV	27,8	162,5	92,9
Cond1	LV	30,3	58,4	10,3
Cond2	LV	1558,9	117,5	107,0
CC3	LV	109,5	107,0	65,1
Cond3	LV	28,2	68,0	14,5
Cond4	L	17638800,1	156,0	156,0
CC2	V	4,7	156,0	111,2
CC2	LV	58952,2	111,2	111,2

Notations explicités en figure 3.28.

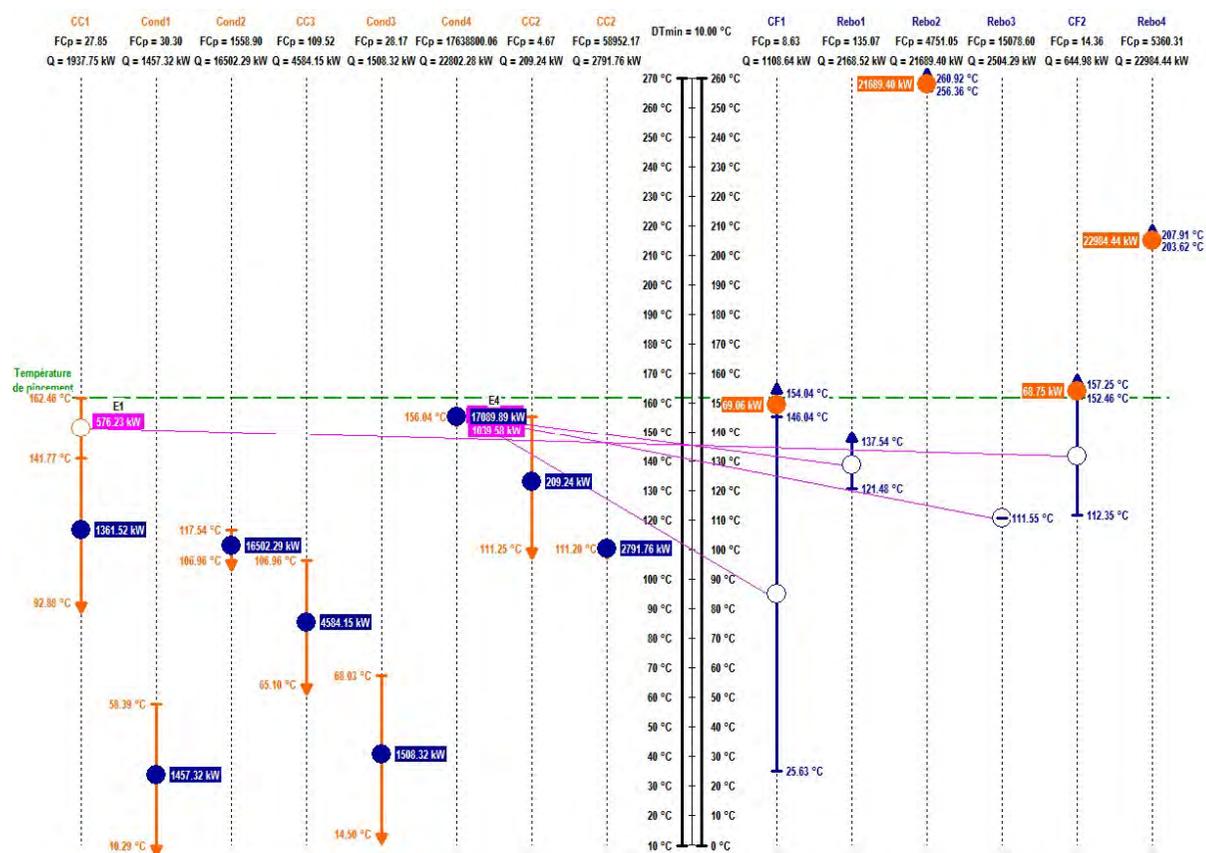


Figure A1. Double échelle pour le scénario D-2 avec 4 échangeurs

Tableau A12. Ensemble des flux des principaux modules du scénario E

Courants	Alimentation R101	Sortie R101	Alimentation Colonne 1	Distillat Colonne 1	Résidu Colonne 1	Alimentation Colonne 2	Alimentation 2 Colonne 2	Distillat Colonne 2	Résidu Colonne 2
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	0	7491	7491	0	7491	7835	0	0	689
Méthanol	5992	2795	2795	2	2793	2793	9292	9394	0
Ammoniac	0	1699	1699	1698	2	2	0	1531	0
DMC	0	0	0	0	0	0	1154	8701	0
Urée	6006	13	13	0	13	14	0	0	2
NMMC	0	0	0	0	0	517	0	0	1035
Dioxyde de carbone	0	0	0	0	0	0	0	256	0
Débit total (kg/h)	11997	11997	11997	1699	10298	11161	10446	19882	1725
Pression (bar)	10	10	5	5	5	5	5	5	5
Température (°C)	154	180	93	10	138	140	111	107	258
Courants	Alimentation Colonne 3	Distillat Colonne 3	Résidu Colonne 3	Alimentation Colonne 4	Distillat Colonne 4	Résidu Colonne 4	Alimentation Colonne 5	Distillat Colonne 5	Résidu Colonne 5
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Méthanol	9394	5	9389	13327	13313	13	13313	3937	9376
Ammoniac	1531	1531	0	0	0	0	0	0	0
DMC	8701	2	8700	10446	2912	7535	2912	1747	1165
Urée	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NMMC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dioxyde de carbone	256	256	0	0	0	0	0	0	0
Débit total (kg/h)	19882	1793	18089	23773	16225	7548	16225	5684	10541
Pression (bar)	5	5	5	13	13	13	1	1	1
Température (°C)	69	15	112	148	147	196	64	64	64

Tableau A13. Flux de chaleurs de différents courants pour l'intégration énergétique du scénario E (en bleu les courants froids, en rouge les courants chauds)

Courant	Etat physique	F×Cp (kW/K)	T In (°C)	T Out (°C)
CF1	L	8,6	25,6	154,0
Rebo1	L	135,1	121,5	137,5
Rebo4	L	1441,5	189,8	195,9
Rebo5	L	77417,7	63,9	64,0
CF2	L	8,5	64,3	111,1
Rebo2	L	5549,0	253,7	257,6
Rebo3	L	13011,5	111,4	111,6
CF3	L	18,9	100,7	148,4
CC1	LV	27,8	162,5	92,9
Cond1	LV	30,3	58,4	10,3
Cond4	V	265760,7	147,4	147,3
CC3	LV	49114,1	63,8	63,8
Cond5	V	6784651,1	63,7	63,7
Cond2	V	1427,1	119,1	107,4
CC2	V	117,9	107,4	68,6
Cond3	V	28,3	68,0	14,8

Notations explicités en figure 3.29.

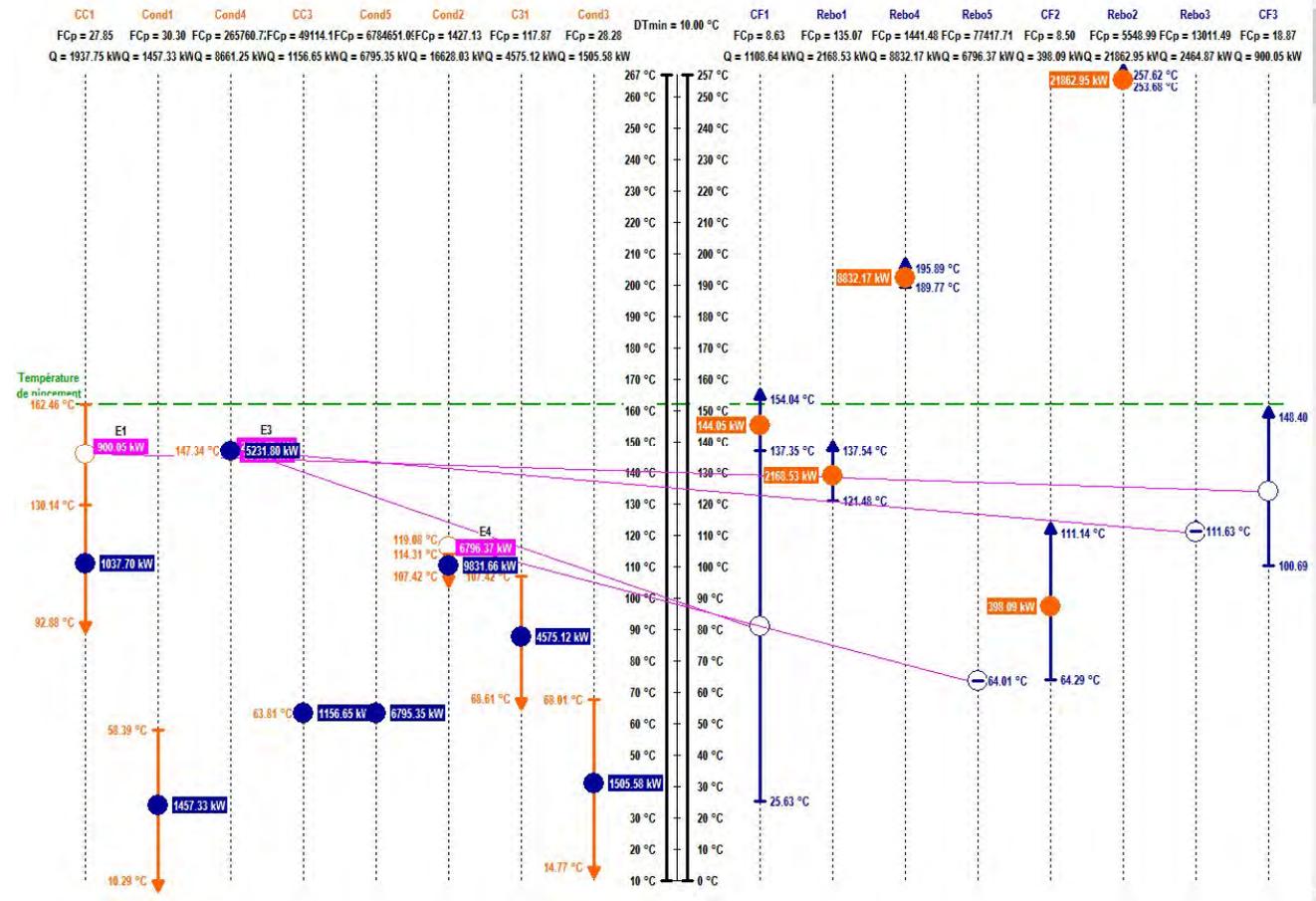


Figure A3. Double échelle pour le scénario E-2 avec 4 échangeurs

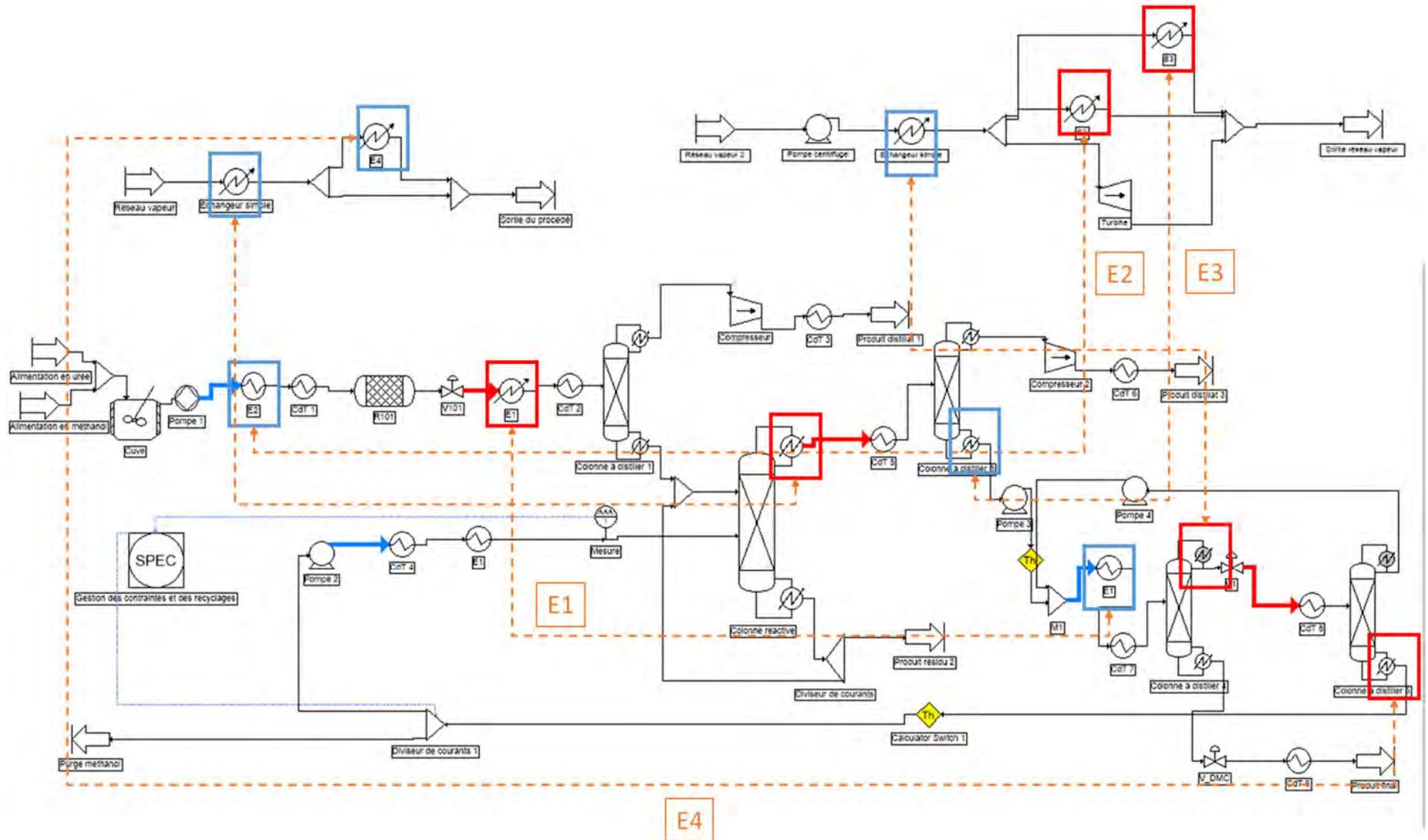


Figure A4. Schéma du procédé E-2, intégré avec 4 échangeurs

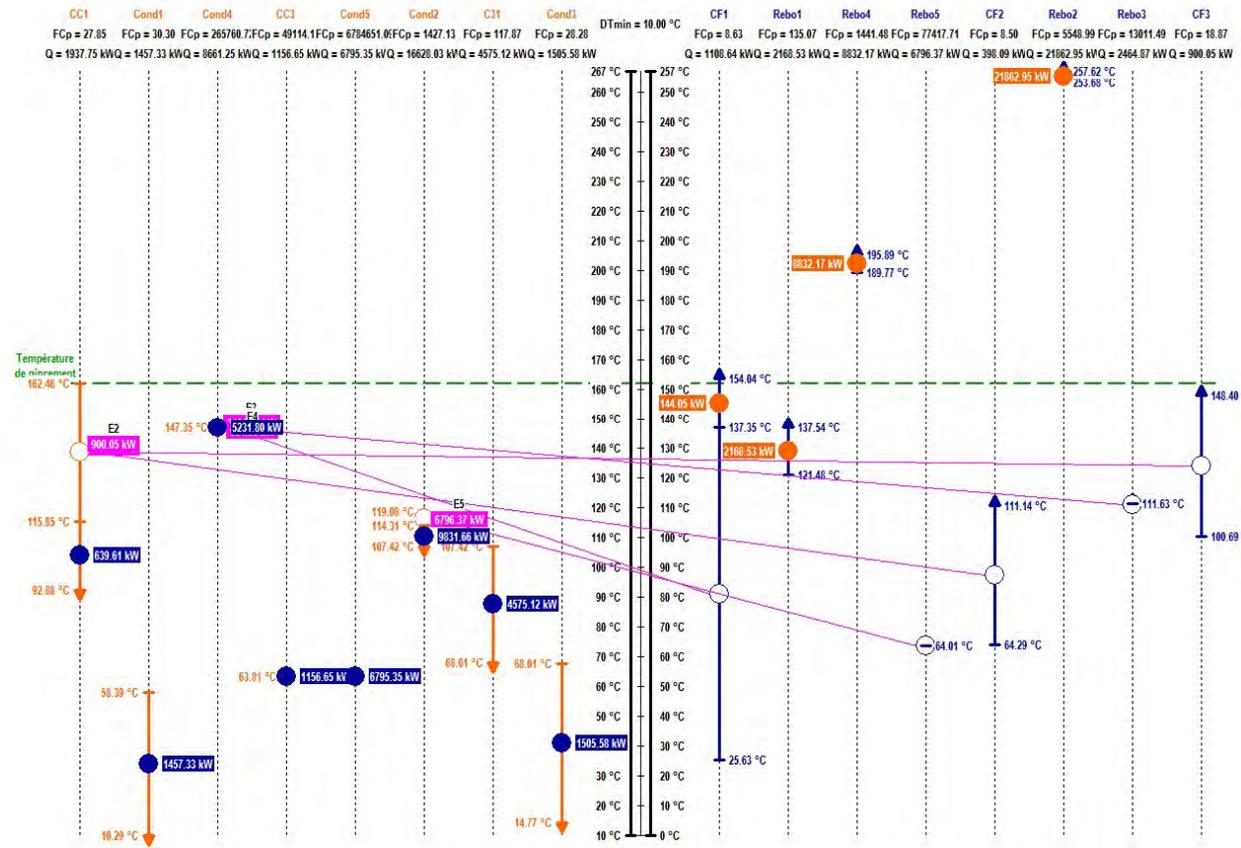


Figure A5. Double échelle pour le scénario E-3 avec 5 échangeurs

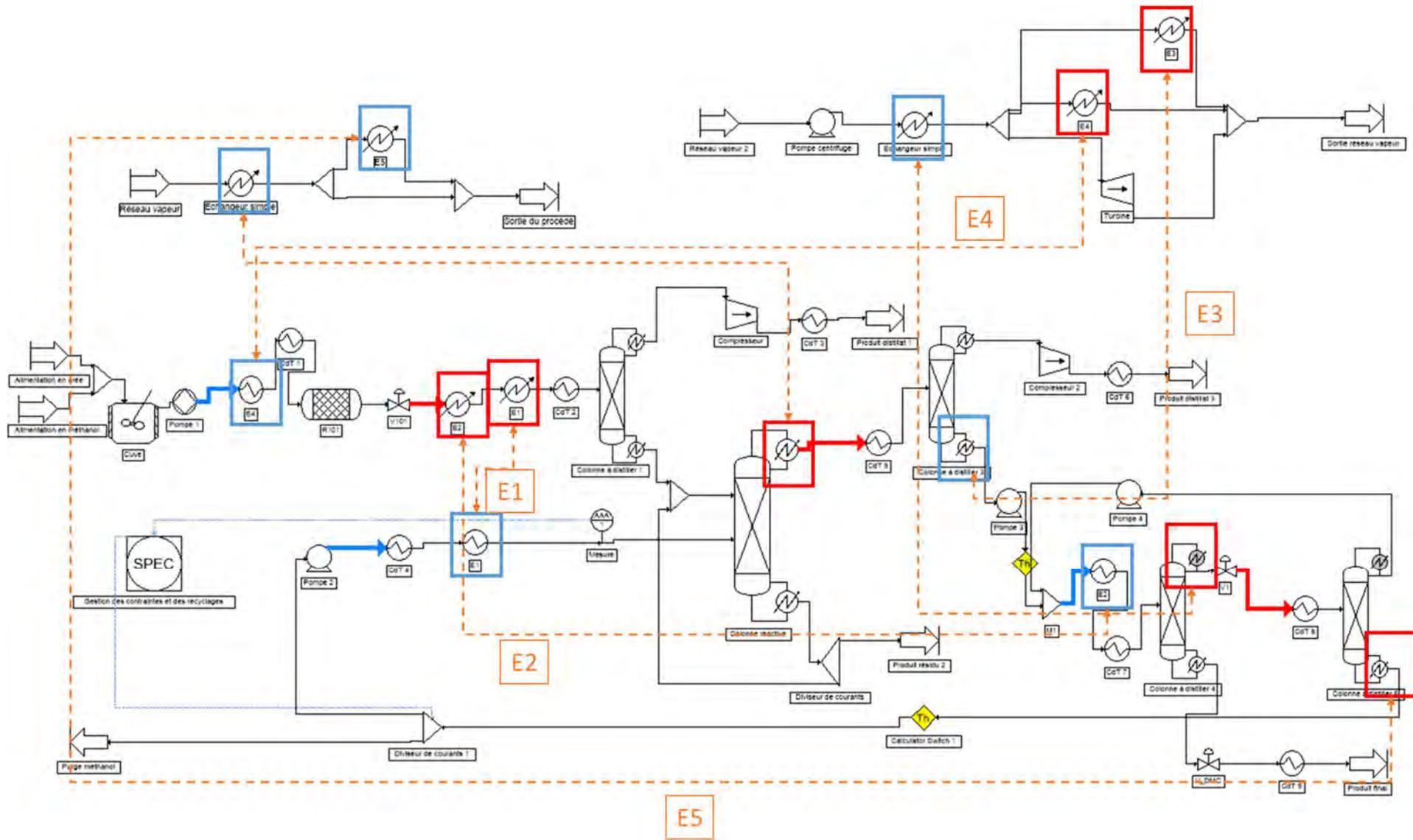


Figure A6. Schéma du procédé E-3, intégré avec 5 échangeurs

Tableau A14. Ensemble des flux des principaux modules du scénario F

Courants	Alimentation R101	Sortie R101	Alimentation Colonne 1	Distillat Colonne 1	Résidu Colonne 1	Alimentation Colonne 2	Alimentation 2 Colonne 2	Distillat Colonne 2	Résidu Colonne 2
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	0	7491	7491	0	7491	7871	0	0	761
Méthanol	6024	2826	2826	32	2794	2794	9292	9336	0
Ammoniac	0	1699	1699	1699	1	1	0	1542	0
DMC	0	0	0	0	0	0	598	8311	0
Urée	6006	13	13	0	13	13	0	0	2
NMMC	0	0	0	0	0	414	0	0	828
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	205	0
Ethyl lactate	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Débit total (kg/h)	12029	12029	12029	1731	10299	11094	9890	19394	1590
Pression (bar)	10	10	5	5	5	5	5	5	5
Température (°C)	180	180	93	29	138	140	111	107	255
Courants	Alimentation Colonne 3	Distillat Colonne 3	Résidu Colonne 3	Alimentation Colonne 4	Distillat Colonne 4	Résidu Colonne 4	Alimentation Colonne 5	Distillat Colonne 5	Résidu Colonne 5
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
MC	0	0	0	0	57	0	57	0	57
Méthanol	9336	9	9327	9327	0	9326	1	1	0
Ammoniac	1542	1542	0	0	0	0	0	0	0
DMC	8311	4	8307	8307	693	600	8400	7707	693
Urée	0	0	0	0	806	0	806	0	806
NMMC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	205	205	0	0	0	0	0	0	0
Ethyl lactate	0	0	0	0	35439	0	35439	47	35392
Débit total (kg/h)	19394	1760	17634	17634	36996	9926	44704	7755	36949
Pression (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Température (°C)	16	-14	64	64	70	64	127	90	152

Tableau A15. Flux de chaleurs de différents courants pour l'intégration énergétique du scénario F (en bleu les courants froids, en rouge les courants chauds)

Courant	Etat physique	F×Cp (kW/K)	T In (°C)	T Out (°C)
CF1	L	8,7	25,6	154,0
CF1	LV	57,3	154,0	180,0
Rebo1	LV	144,7	120,9	137,6
Rebo2	LV	6430,1	251,8	255,1
Rebo3	LV	42482,0	63,7	63,8
Rebo4	LV	597,7	104,4	126,7
Rebo5	LV	376,6	146,1	151,7
CF2	L	8,2	64,5	111,3
CC1	LV	28,0	162,4	92,9
Cond1	LV	33,7	78,6	29,2
Cond2	LV	1498,6	118,1	107,1
CC2	V	7,9	107,1	59,5
CC2	LV	112,2	59,5	16,2
Cond3	LV	18,4	32,9	-13,9
Cond4	L	114701,9	64,3	64,2
Cond5	L	1776,8	91,2	90,3
CC3	L	25,2	151,7	70,0

Notations explicités en figure 3.30.

Annexe 2. Principes de la chimie verte et analyse de cycle de vie selon les recommandations ecoinvent

Annexe 2.1. Analyse environnementale via l'application des principes de la chimie verte

Calcul des économies d'atomes :

Economie d'atome de la voie de synthèse (1) ENI :

$$AE = \frac{M(DMC) \times 100}{2 \times M(MeOH) + 0,5 \times M(O_2) + M(CO)} = \frac{90,08 \times 100}{2 \times 32 + 0,5 \times 32 + 28} = 83,33$$

Economie d'atome de la voie de synthèse (2) Asahi :

$$AE = \frac{M(DMC) \times 100}{2 \times M(MeOH) + M(O_2) + M(OxEt)} = \frac{90,08 \times 100}{2 \times 32 + 32 + 44} = 64,3$$

Economie d'atome de la voie de synthèse (3) Méthanolyse de l'urée :

$$AE = \frac{M(DMC) \times 100}{2 \times M(MeOH) + M(Urée)} = \frac{90,08 \times 100}{2 \times 32 + 60} = 72,6$$

Annexe 2.2. Analyse environnementale via l'application de l'analyse de cycle de vie guidée par les recommandations ecoinvent

Tableau B1. Analyse de la voie (1) avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Catégorie d'impact	Unité	Total	1_DMC production ENI {ECOINVENT method}	Carbon monoxide {RER} market for Cut-off, U	Methanol {GLO} market for Cut-off, U	Oxygen, liquid {RER} market for Cut-off, U	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Chemical factory {GLO} market for Cut-off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	1,34	$1,03 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-1}$	$5,31 \times 10^{-1}$	$1,17 \times 10^{-1}$	$1,89 \times 10^{-2}$	$2,08 \times 10^{-1}$	$3,38 \times 10^{-9}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$4,39 \times 10^{-7}$	x	$2,16 \times 10^{-7}$	$1,72 \times 10^{-7}$	$9,05 \times 10^{-9}$	$1,68 \times 10^{-8}$	$2,55 \times 10^{-8}$	$1,99 \times 10^{-16}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$5,33 \times 10^{-1}$	x	$2,50 \times 10^{-1}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$6,57 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-1}$	$8,43 \times 10^{-3}$	$4,45 \times 10^{-10}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$4,19 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-4}$	$5,17 \times 10^{-5}$	$3,24 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-11}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$3,54 \times 10^{-8}$	x	$1,66 \times 10^{-8}$	$8,66 \times 10^{-9}$	$3,26 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-9}$	$5,66 \times 10^{-9}$	$2,03 \times 10^{-16}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$1,25 \times 10^{-8}$	$8,44 \times 10^{-10}$	$6,07 \times 10^{-9}$	$3,53 \times 10^{-9}$	$1,12 \times 10^{-9}$	$2,49 \times 10^{-10}$	$7,19 \times 10^{-10}$	$1,58 \times 10^{-16}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$4,25 \times 10^{-10}$	x	$1,94 \times 10^{-10}$	$1,41 \times 10^{-10}$	$3,16 \times 10^{-11}$	$1,53 \times 10^{-11}$	$4,24 \times 10^{-11}$	$1,20 \times 10^{-17}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$7,80 \times 10^{-3}$	x	$4,11 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-3}$	$8,84 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$	$6,91 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-11}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$6,39 \times 10^{-4}$	x	$3,99 \times 10^{-4}$	$9,12 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$8,14 \times 10^{-6}$	$2,16 \times 10^{-5}$	$4,46 \times 10^{-12}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$1,13 \times 10^{-3}$	x	$5,22 \times 10^{-4}$	$3,59 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$2,96 \times 10^{-5}$	$9,70 \times 10^{-5}$	$4,08 \times 10^{-12}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$1,49 \times 10^{-2}$	x	$7,68 \times 10^{-3}$	$3,89 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$4,45 \times 10^{-11}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$2,40 \times 10^1$	$1,45 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 1001$	9,19	1,41	$8,47 \times 10^{-1}$	1,50	$1,42 \times 10^{-7}$
Land use	Pt	5,01	x	3,19	$9,65 \times 10^{-1}$	$5,08 \times 10^{-1}$	$8,01 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-1}$	$1,32 \times 10^{-8}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$7,35 \times 10^{-1}$	$2,01 \times 10^{-1}$	$1,56 \times 10^{-1}$	$1,32 \times 10^{-1}$	$2,01 \times 10^{-1}$	$3,92 \times 10^{-2}$	$6,45 \times 10^{-3}$	$9,17 \times 10^{-10}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$5,19 \times 10^1$	x	$1,89 \times 10^1$	$2,36 \times 10^1$	2,41	4,10	2,78	$4,24 \times 10^{-8}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$2,94 \times 10^{-6}$	x	$1,71 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-6}$	$6,41 \times 10^{-8}$	$5,32 \times 10^{-8}$	$1,54 \times 10^{-8}$	$2,68 \times 10^{-13}$

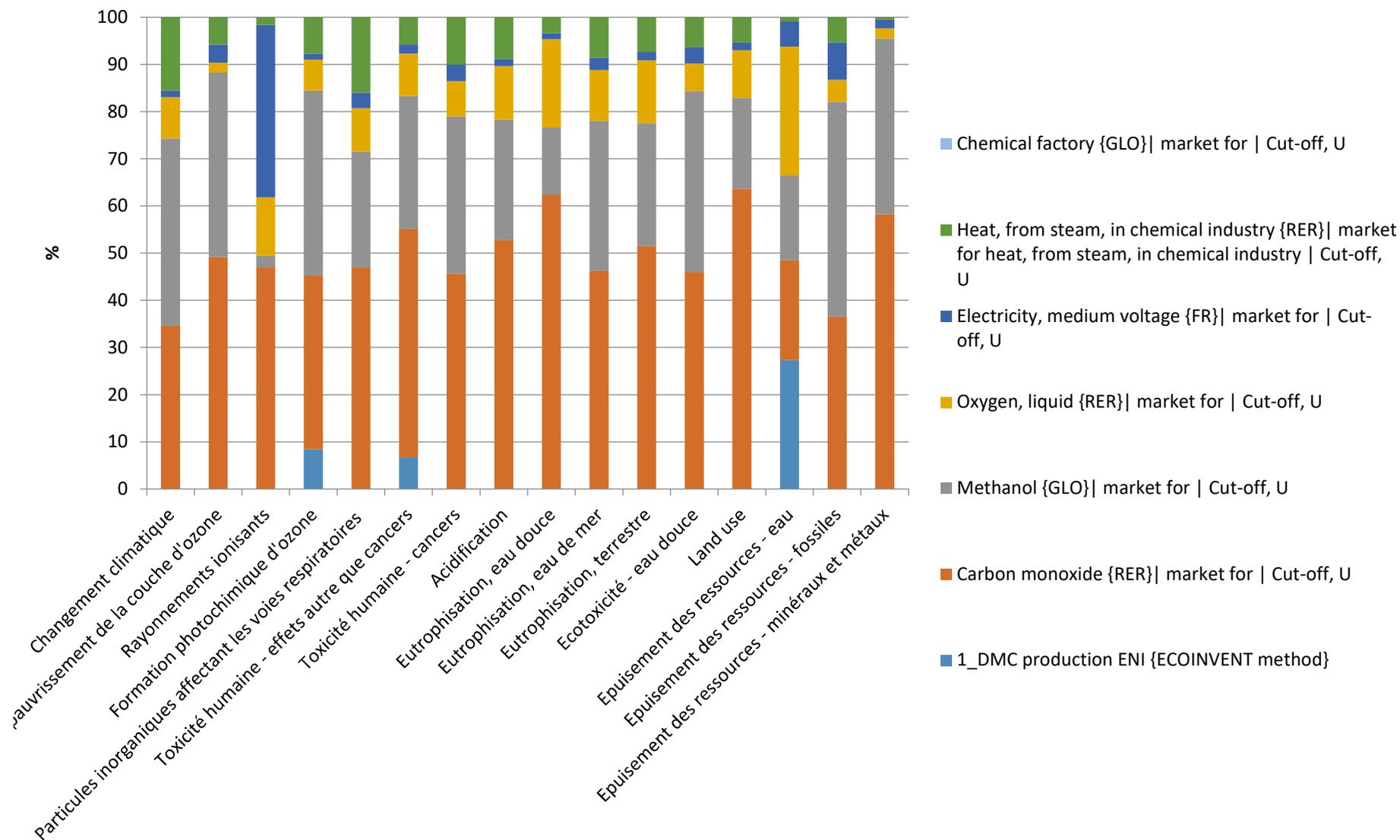


Figure B1. Analyse de la voie (1) avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B2. Analyse des contributeurs de la voie (2) avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Libellé	2_DMC production ASAHI {ECOINVENT method}	Ethylene oxide {RER} market for ethylene oxide Cut-off, U	Methanol {GLO} market for Cut-off, U	Carbon dioxide, liquid {RER} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Chemical factory {GLO} market for Cut-off, U
Changement climatique	0,0468	45,8062	24,141	19,7062	9,4425	0,8573	$1,54 \times 10^{-7}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	0	7,5364	66,7133	9,325	9,9031	6,5222	$7,71 \times 10^{-8}$
Rayonnements ionisants	0	32,2147	3,258	14,5203	2,0754	47,9316	$1,09 \times 10^{-7}$
Formation photochimique d'ozone	5,9384	50,403	27,5825	9,7682	5,4401	0,8677	$2,0 \times 10^{-7}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	0	55,3428	17,0952	14,108	11,1769	2,277	$4,0 \times 10^{-7}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	5,5533	20,967	13,1014	56,7885	2,6656	0,9242	$5,87 \times 10^{-7}$
Toxicité humaine - cancers	83,9292	5,376	3,8662	5,251	1,1592	0,4184	$3,29 \times 10^{-7}$
Acidification	0	49,0197	24,4673	16,5712	8,503	1,4388	$3,21 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, eau douce	0	50,6094	16,064	28,0853	3,8074	1,4339	$7,85 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, eau de mer	0	46,7903	25,7555	18,3706	6,96	2,1236	$2,93 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, terrestre	0	51,3408	23,7873	16,5488	6,7313	1,5919	$2,72 \times 10^{-7}$
Ecotoxicité - eau douce	0,5603	23,4783	45,2794	19,1103	7,3982	4,1736	$6,98 \times 10^{-7}$
Land use	0	36,7433	24,0712	30,4557	6,7297	2,0002	$3,29 \times 10^{-7}$
Epuisement des ressources - eau	21,5833	51,7014	13,5658	8,4407	0,6653	4,0434	$9,45 \times 10^{-8}$
Epuisement des ressources - fossiles	0	47,4513	35,7433	6,3931	4,2083	6,204	$6,42 \times 10^{-8}$
Epuisement des ressources – minéraux et métaux	0	40,3747	18,204	40,2833	0,2555	0,8825	$4,44 \times 10^{-6}$

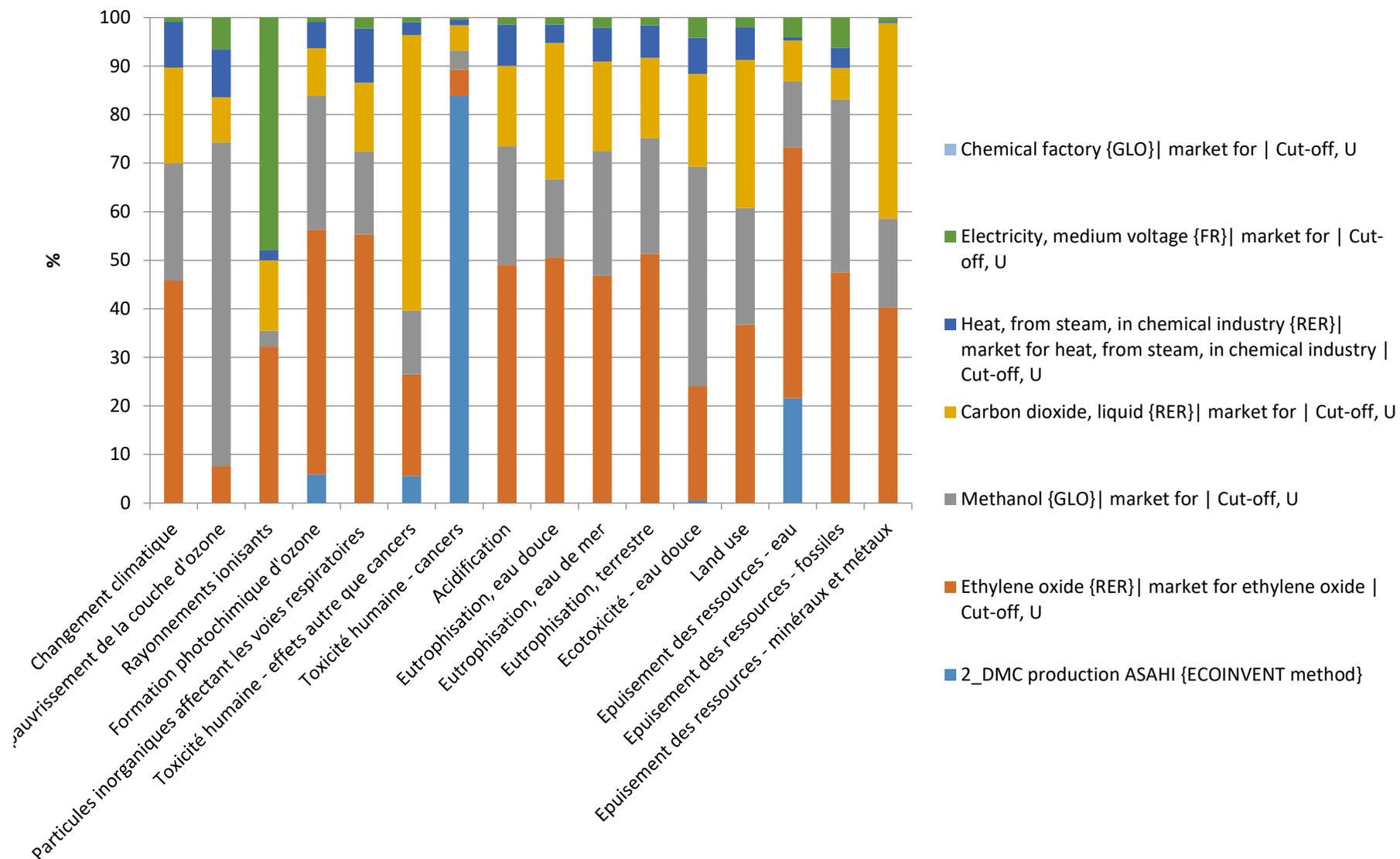


Figure B2. Analyse de la voie (2) avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B3. Analyse des contributeurs de la voie (3) avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Libellé	3_DMC production UREA {ECOINVENT method}	Urea {RER} market for Cut-off, U	Methanol {GLO} market for Cut-off, U	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Chemical factory {GLO} market for Cut-off, U
Changement climatique	0	47,6543	36,6913	1,303	14,3514	$2,33 \times 10^{-7}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	0	50,854	39,4364	3,8555	5,854	$4,55 \times 10^{-8}$
Rayonnements ionisants	0	25,4909	4,5575	67,0485	2,903	$1,53 \times 10^{-7}$
Formation photochimique d'ozone	7,75	48,0209	35,997	1,1324	7,0997	$2,61 \times 10^{-7}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	0	83,1025	9,4558	1,2595	6,1822	$2,21 \times 10^{-7}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	0,2535	68,2923	24,6894	1,7416	5,0232	$1,11 \times 10^{-6}$
Toxicité humaine - cancers	0	71,2922	20,3884	2,2066	6,1129	$1,73 \times 10^{-6}$
Acidification	0	68,3766	22,4865	1,3223	7,8146	$2,95 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, eau douce	0	63,0655	27,8482	2,4858	6,6005	$1,36 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, eau de mer	0	60,9764	28,849	2,3787	7,796	$3,28 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, terrestre	0	69,7187	22,4323	1,5012	6,3478	$2,57 \times 10^{-7}$
Ecotoxicité - eau douce	0,0668	52,7617	37,57	3,463	6,1385	$5,8 \times 10^{-7}$
Land use	0	67,3255	23,9783	1,9925	6,7037	$3,28 \times 10^{-7}$
Epuisement des ressources - eau	7,1757	86,7487	4,5102	1,3443	0,2212	$3,14 \times 10^{-8}$
Epuisement des ressources - fossiles	0	40,1754	46,3286	8,0414	5,4545	$8,32 \times 10^{-8}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	0	81,6845	17,2379	0,8357	0,2419	$4,21 \times 10^{-6}$

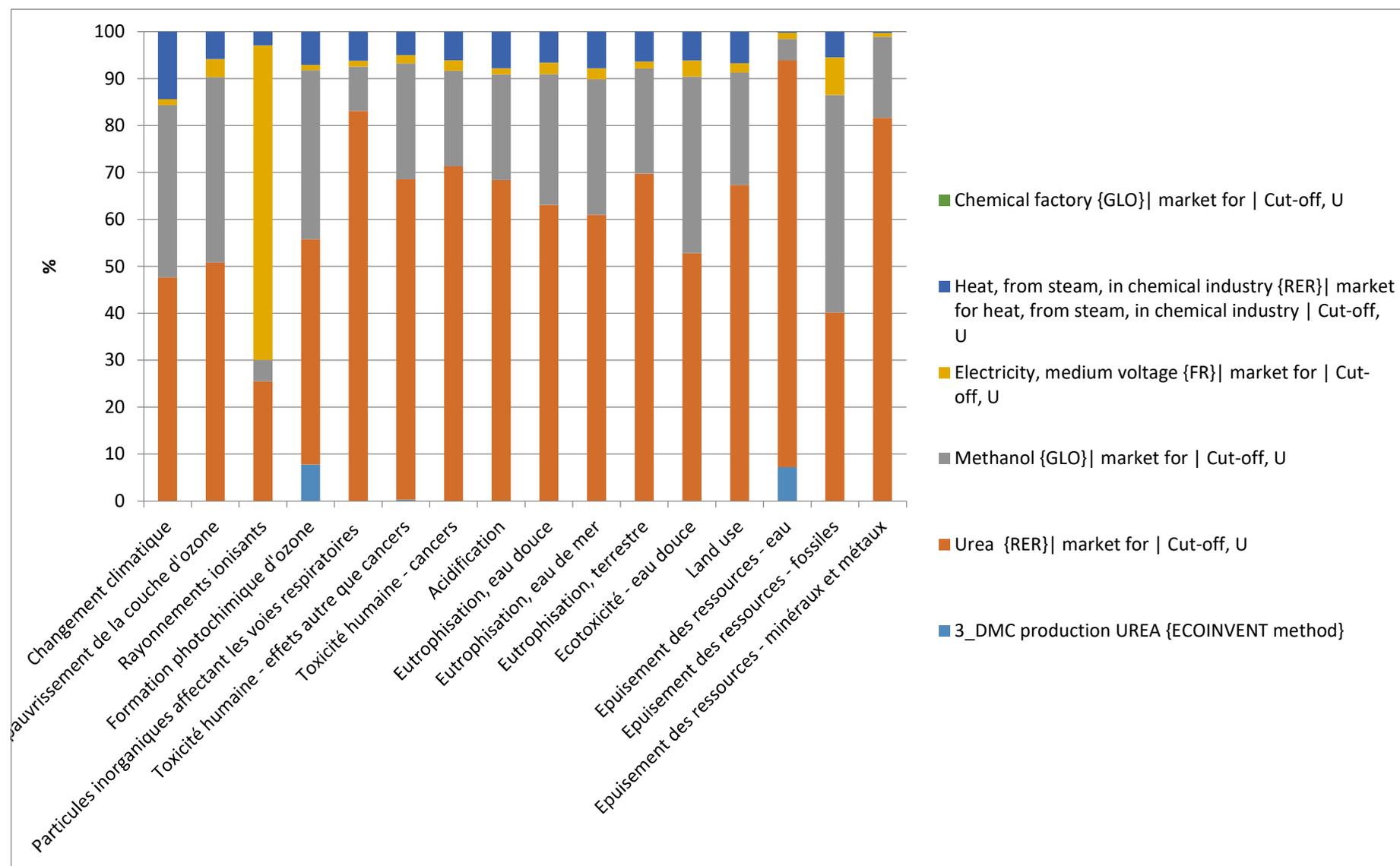


Figure B3. Analyse de la voie (3) avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B4. Analyse d'un kg d'ammoniac liquide avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Catégorie d'impact	Unité	Total	Ammonia, liquid {RER} ammonia production, steam reforming, liquid Cut-off, U	Chemical factory, organics {RER} construction Cut-off, U	Electricity, medium voltage {RER} market group for Cut-off, U	Heavy fuel oil {RER} market group for Cut-off, U	Natural gas, high pressure {CH} market for Cut-off, U	Natural gas, high pressure {Europe without Switzerland} market group for Cut-off, U	Nickel, 99.5% {GLO} market for Cut-off, U	Solvent, organic {GLO} market for Cut-off, U	Municipal solid waste {RER} market group for municipal solid waste Cut-off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	1,89	1,47	$5,36 \times 10^{-2}$	$3,03 \times 10^{-2}$	$9,24 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-1}$	$3,84 \times 10^{-3}$	$2,71 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-4}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$3,95 \times 10^{-7}$	x	$3,83 \times 10^{-9}$	$2,32 \times 10^{-9}$	$1,67 \times 10^{-7}$	$1,59 \times 10^{-9}$	$2,19 \times 10^{-7}$	$2,75 \times 10^{-10}$	$3,08 \times 10^{-11}$	$1,16 \times 10^{-12}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$8,64 \times 10^{-2}$	x	$9,78 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-2}$	$4,91 \times 10^{-2}$	$1,99 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$3,02 \times 10^{-4}$	$7,67 \times 10^{-6}$	$4,40 \times 10^{-7}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$2,91 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-4}$	$7,02 \times 10^{-5}$	$6,03 \times 10^{-4}$	$5,72 \times 10^{-6}$	$8,49 \times 10^{-4}$	$9,41 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-7}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$8,41 \times 10^{-8}$	$7,04 \times 10^{-8}$	$3,92 \times 10^{-9}$	$8,34 \times 10^{-10}$	$5,30 \times 10^{-9}$	$1,68 \times 10^{-11}$	$2,48 \times 10^{-9}$	$1,18 \times 10^{-9}$	$1,53 \times 10^{-12}$	$3,00 \times 10^{-12}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$1,03 \times 10^{-8}$	$3,39 \times 10^{-9}$	$4,28 \times 10^{-9}$	$2,88 \times 10^{-10}$	$1,25 \times 10^{-9}$	$5,95 \times 10^{-12}$	$9,24 \times 10^{-10}$	$1,71 \times 10^{-10}$	$3,99 \times 10^{-13}$	$1,21 \times 10^{-12}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$5,87 \times 10^{-10}$	$2,93 \times 10^{-10}$	$1,96 \times 10^{-10}$	$8,00 \times 10^{-12}$	$3,40 \times 10^{-11}$	$3,39 \times 10^{-13}$	$5,23 \times 10^{-11}$	$4,04 \times 10^{-12}$	$1,60 \times 10^{-14}$	$1,25 \times 10^{-13}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$4,85 \times 10^{-3}$	$7,53 \times 10^{-4}$	$6,28 \times 10^{-4}$	$2,29 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$6,22 \times 10^{-6}$	$8,93 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$2,52 \times 10^{-7}$	$6,88 \times 10^{-8}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$1,71 \times 10^{-4}$	x	$1,06 \times 10^{-4}$	$3,11 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-5}$	$6,43 \times 10^{-8}$	$9,81 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$7,25 \times 10^{-9}$	$7,88 \times 10^{-9}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$8,24 \times 10^{-4}$	$3,89 \times 10^{-4}$	$8,13 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-4}$	$8,87 \times 10^{-6}$	$3,10 \times 10^{-8}$	$1,65 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$9,30 \times 10^{-3}$	$4,26 \times 10^{-3}$	$9,24 \times 10^{-4}$	$5,13 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$3,41 \times 10^{-7}$	$2,81 \times 10^{-7}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$1,14 \times 10^1$	$1,05 \times 10^1$	3,44	$3,65 \times 10^1$	5,14	$8,97 \times 10^{-3}$	1,28	1,02	$1,09 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-2}$
Land use	Pt	2,66	x	$9,69 \times 10^{-1}$	$1,30 \times 10^{-1}$	1,25	$2,31 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-1}$	$2,29 \times 10^{-2}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$8,98 \times 10^{-5}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	2,41	2,34	$1,68 \times 10^{-2}$	$8,69 \times 10^{-3}$	$4,68 \times 10^{-2}$	$2,80 \times 10^{-6}$	$2,94 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-3}$	$2,08 \times 10^{-5}$	$7,47 \times 10^{-6}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$3,67 \times 10^1$	x	$7,05 \times 10^1$	$6,26 \times 10^1$	$1,04 \times 10^1$	$1,58 \times 10^{-1}$	$2,47 \times 10^1$	$4,18 \times 10^{-2}$	$1,69 \times 10^{-3}$	$8,84 \times 10^{-5}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$4,93 \times 10^{-6}$	x	$4,49 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-8}$	$5,10 \times 10^{-8}$	$3,86 \times 10^{-10}$	$6,11 \times 10^{-8}$	$3,21 \times 10^{-7}$	$1,44 \times 10^{-10}$	$1,08 \times 10^{-11}$

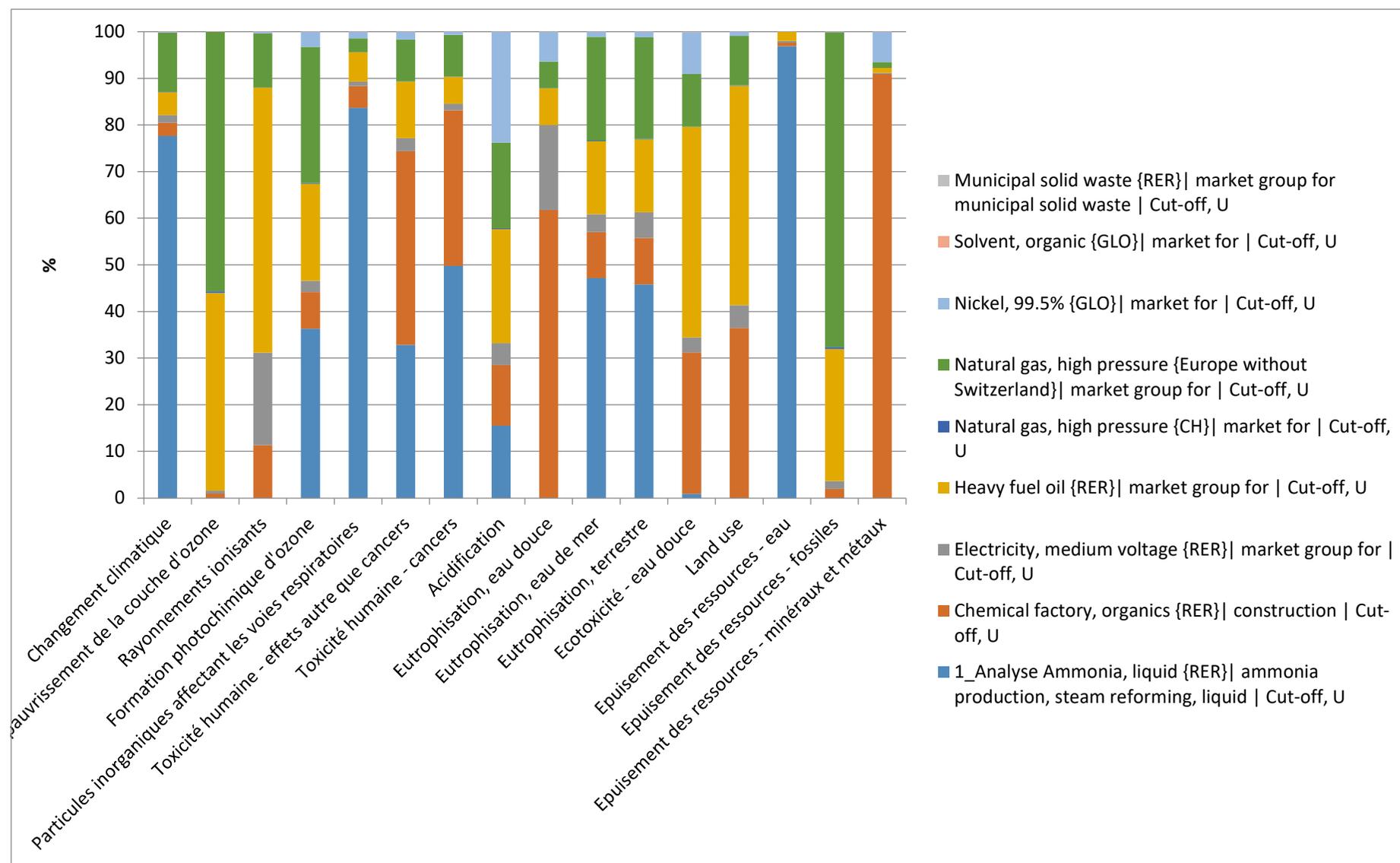


Figure B4. Analyse d'un kg d'ammoniac liquide avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B5. Analyse d'un kg d'Oxygène liquide avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Catégorie d'impact	Unité	Total	1_Analyse Oxygen, liquid {RER} air separation, cryogenic Cut-off, U	Air separation facility {RER} construction Cut-off, U	Electricity, medium voltage {RER} market group for Cut-off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	$6,21 \times 10^{-1}$	x	$8,33 \times 10^{-4}$	$6,20 \times 10^{-1}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$4,76 \times 10^{-8}$	x	$5,68 \times 10^{-11}$	$4,75 \times 10^{-8}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$3,51 \times 10^{-1}$	x	$1,80 \times 10^{-4}$	$3,51 \times 10^{-1}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$1,44 \times 10^{-3}$	x	$3,01 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-3}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$1,71 \times 10^{-8}$	x	$5,12 \times 10^{-11}$	$1,70 \times 10^{-8}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$5,92 \times 10^{-9}$	x	$4,20 \times 10^{-11}$	$5,88 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$1,67 \times 10^{-10}$	x	$3,18 \times 10^{-12}$	$1,63 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$4,70 \times 10^{-3}$	x	$7,08 \times 10^{-6}$	$4,69 \times 10^{-3}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$6,38 \times 10^{-4}$	x	$1,19 \times 10^{-6}$	$6,36 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$6,40 \times 10^{-4}$	x	$1,04 \times 10^{-6}$	$6,39 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$1,05 \times 10^{-2}$	x	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-2}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	7,49	x	$3,47 \times 10^{-2}$	7,45
Land use	Pt	2,67	x	$1,06 \times 10^{-2}$	2,66
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	1,07	$8,97 \times 10^{-1}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$1,28 \times 10^1$	x	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,28 \times 10^1$
Epuisement des ressources – minéraux et métaux	kg Sb eq	$3,33 \times 10^{-7}$	x	$6,77 \times 10^{-8}$	$2,65 \times 10^{-7}$

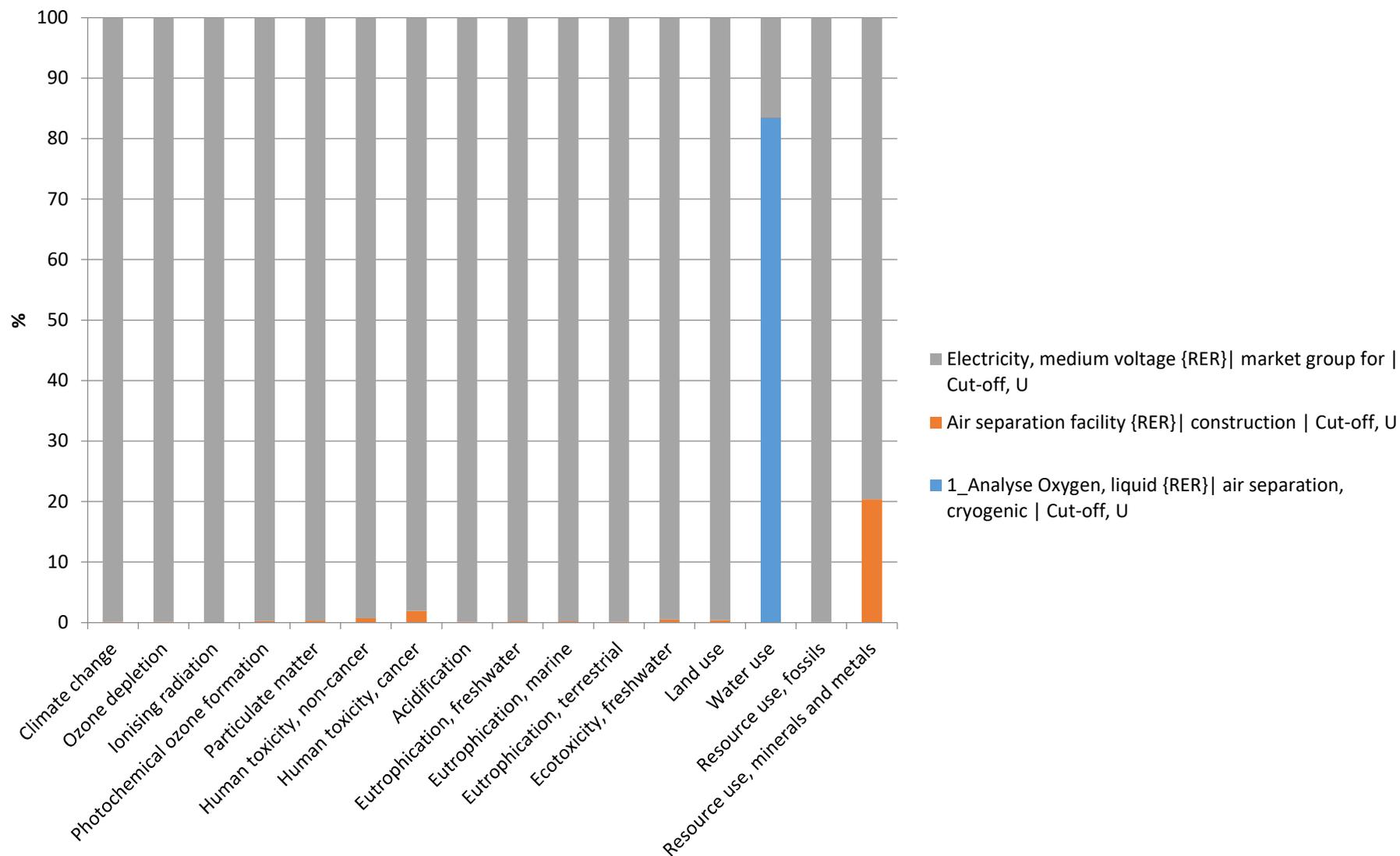


Figure B5. Analyse d'un kg d'oxygène liquide avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B6. Analyse des contribution d'un kg de dioxyde de carbone liquide avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Libellé	1_ Analyse Carbon dioxide, liquid {RER} production Cut-off, U	Chemical factory, organics {RER} construction Cut-off, U	Electricity, medium voltage {RER} market group for Cut-off, U	Heat, district or industrial, natural gas {RER} market group for Cut-off, U	Heat, district or industrial, other than natural gas {RER} market group for Cut-off, U	Monoethanolamine {GLO} market for Cut-off, U	Tap water {RER} market group for Cut-off, U	Wastewater, average {CH} market for wastewater, average Cut-off, U	Wastewater, average {Europe without Switzerland} market for wastewater, average Cut-off, U
Changement climatique	44,5059	6,3952	20,8577	19,445	4,3263	4,4686	0,0011	$1,2 \times 10^{-5}$	0,0001
Appauvrissement de la couche d'ozone	0	8,3559	29,2478	51,8328	5,1065	5,4551	0,0017	$1,45 \times 10^{-5}$	0,0002
Rayonnements ionisants	0	8,574	86,6837	1,4008	0,8791	2,4593	0,0029	$2,2 \times 10^{-5}$	0,0001
Formation photochimique d'ozone	9,1771	20,7948	36,7786	13,8877	10,3492	9,009	0,0029	$4,37 \times 10^{-5}$	0,0005
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	0	28,9734	35,5447	3,6006	20,225	11,6508	0,0039	$6,89 \times 10^{-5}$	0,0015
Toxicité humaine - effets autres que cancers	77,2043	14,4352	5,5912	0,5232	1,1262	1,1172	0,0018	$6,62 \times 10^{-5}$	0,0008
Toxicité humaine - cancers	0	52,8654	12,4355	3,3414	2,6661	28,6826	0,0066	0,0002	0,0023
Acidification	0	24,2802	51,1198	5,6846	12,1536	6,7586	0,0025	$4,72 \times 10^{-5}$	0,0005
Eutrophisation, eau douce	0	34,2267	58,0939	0,7617	3,7618	3,1525	0,0023	$9,15 \times 10^{-5}$	0,0009
Eutrophisation, eau de mer	0	16,6992	37,0103	8,5045	7,6191	30,1534	0,0022	0,001	0,0103
Eutrophisation, terrestre	0	17,962	57,4817	8,9477	7,9968	7,608	0,0028	$6,94 \times 10^{-5}$	0,0008
Ecotoxicité - eau douce	5,4344	46,0333	28,0794	2,1758	11,5155	6,7453	0,0022	0,001	0,013
Land use	0	41,7892	32,2858	1,7193	21,3396	2,8635	0,0019	$2,35 \times 10^{-5}$	0,0007
Epuisement des ressources - eau	37,6629	10,5783	31,5866	1,7815	1,8603	15,8246	0,7057		
Epuisement des ressources - fossiles	0	8,6562	44,3249	32,1763	4,437	10,4035	0,002	$1,33 \times 10^{-5}$	0,0002
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	0	95,4153	1,5886	0,2397	0,0659	2,6898	0,0006	$1,08 \times 10^{-5}$	0,0001

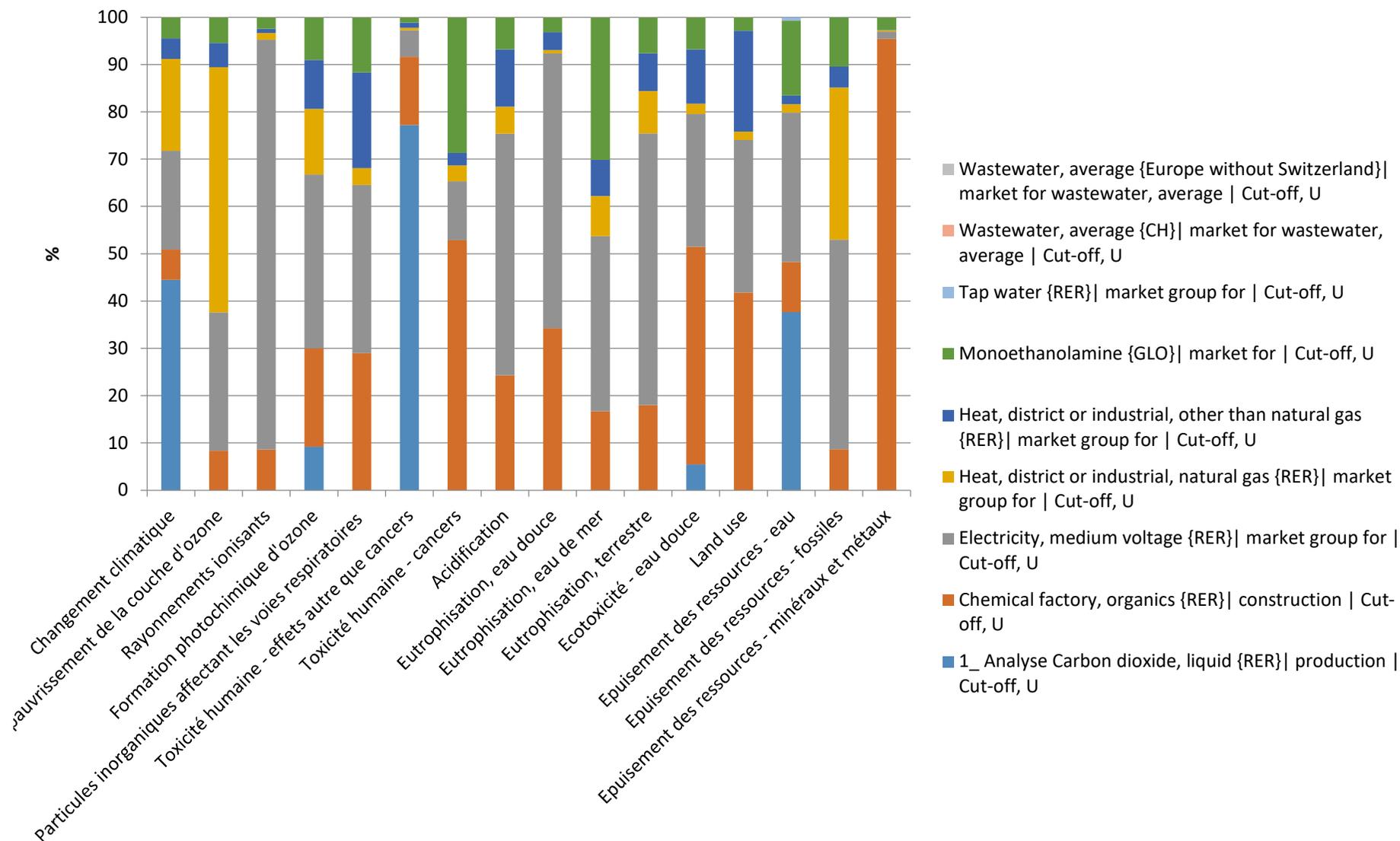


Figure B6. Analyse d'un kg de dioxyde de carbone avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B7. Analyse des contributeurs d'un kg de méthanol avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Libellé	1_Analyse Methanol {GLO} production Cut-off, U	Aluminium oxide {GLO} market for Cut-off, U	Copper oxide {GLO} market for Cut-off, U	Electricity, medium voltage {GLO} market group for Cut-off, U	Heat, district or industrial, natural gas {GLO} market group for Cut-off, U	Methanol factory {GLO} market for Cut-off, U	Molybdenum {GLO} market for Cut-off, U	Natural gas, high pressure {GLO} market group for Cut-off, U	Nickel, 99.5% {GLO} market for Cut-off, U	Water, deionised, from tap water, at user {CH} market for water, deionised, from tap water, at user Cut-off, U	Water, deionised, from tap water, at user {Europe without Switzerland} market for water, deionised, from tap water, at user Cut-off, U	Water, deionised, from tap water, at user {RoW} market for water, deionised, from tap water, at user Cut-off, U	Zinc {GLO} market for Cut-off, U
Changement climatique	5,303	0,0598	0,0506	8,1704	45,5048	0,1988	0,1098	40,3766	0,0323	$2,06 \times 10^{-5}$	0,0325	0,1402	0,0213
Appauvrissement de la couche d'ozone	0	0,014	0,0099	1,0415	17,2066	0,0449	0,0196	81,4772	0,007	$4,06 \times 10^{-5}$	0,0407	0,1358	0,0027
Rayonnements ionisants	0	0,076	0,1984	54,112	11,8125	0,5846	0,3772	31,5661	0,1127	0,0006	0,5073	0,6182	0,0343
Formation photochimique d'ozone	14,9248	0,091	0,279	7,283	19,7409	0,4415	0,8774	55,8602	0,2804	$2,46 \times 10^{-5}$	0,035	0,148	0,0388
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	0,4792	0,4286	0,6695	21,9072	12,9053	1,5956	1,9283	58,6318	0,7172	0,0001	0,11	0,5083	0,1188
Toxicité humaine - effets autre que cancers	0,435	0,499	6,3774	10,9984	12,7692	3,6094	4,1225	58,8494	0,2248	0,0004	0,393	1,0992	0,6223
Toxicité humaine - cancers	3,3959	0,7037	1,7152	6,7178	14,6937	5,5847	1,6437	64,5342	0,1328	0,0002	0,1869	0,5588	0,1325
Acidification	5,5559	0,1665	1,3258	12,5974	16,6444	0,878	0,8813	58,7405	2,8382	$5,0 \times 10^{-5}$	0,0692	0,23	0,0727
Eutrophisation, eau douce	8,5147	0,1505	5,1555	25,5759	4,2903	1,8733	40,2002	13,021	0,5336	$8,32 \times 10^{-5}$	0,1504	0,4014	0,133
Eutrophisation, eau de mer	15,1152	0,1513	0,619	13,682	24,5685	0,678	2,0441	42,6234	0,1313	$4,43 \times 10^{-5}$	0,0642	0,257	0,0658
Eutrophisation, terrestre	15,3432	0,1537	0,4727	13,9872	24,9366	0,6666	2,1796	41,7006	0,1566	$7,04 \times 10^{-5}$	0,0801	0,2481	0,0749
Ecotoxicité - eau douce	2,5313	0,1454	1,808	8,0441	6,8992	0,9136	9,3289	68,9669	0,4882	0,0002	0,1733	0,5258	0,175
Land use	0	0,0968	0,439	9,6566	12,382	13,4849	1,8765	61,5622	0,1284	$6,47 \times 10^{-5}$	0,0988	0,2319	0,0428
Epuisement des ressources - eau	61,9268	0,0372	0,1142	5,3003	9,0882	0,2019	0,5485	0,9693	0,0518	0,0002	6,109	15,6273	0,0254
Epuisement des ressources - fossiles	0	0,0128	0,0126	2,3112	15,5582	0,05	0,0254	81,9671	0,0077	$1,02 \times 10^{-5}$	0,0123	0,0379	0,0048
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	0	0,4006	9,4229	0,9934	2,6849	21,3289	45,123	4,0103	1,3002	$6,3 \times 10^{-5}$	0,0632	0,2544	14,418

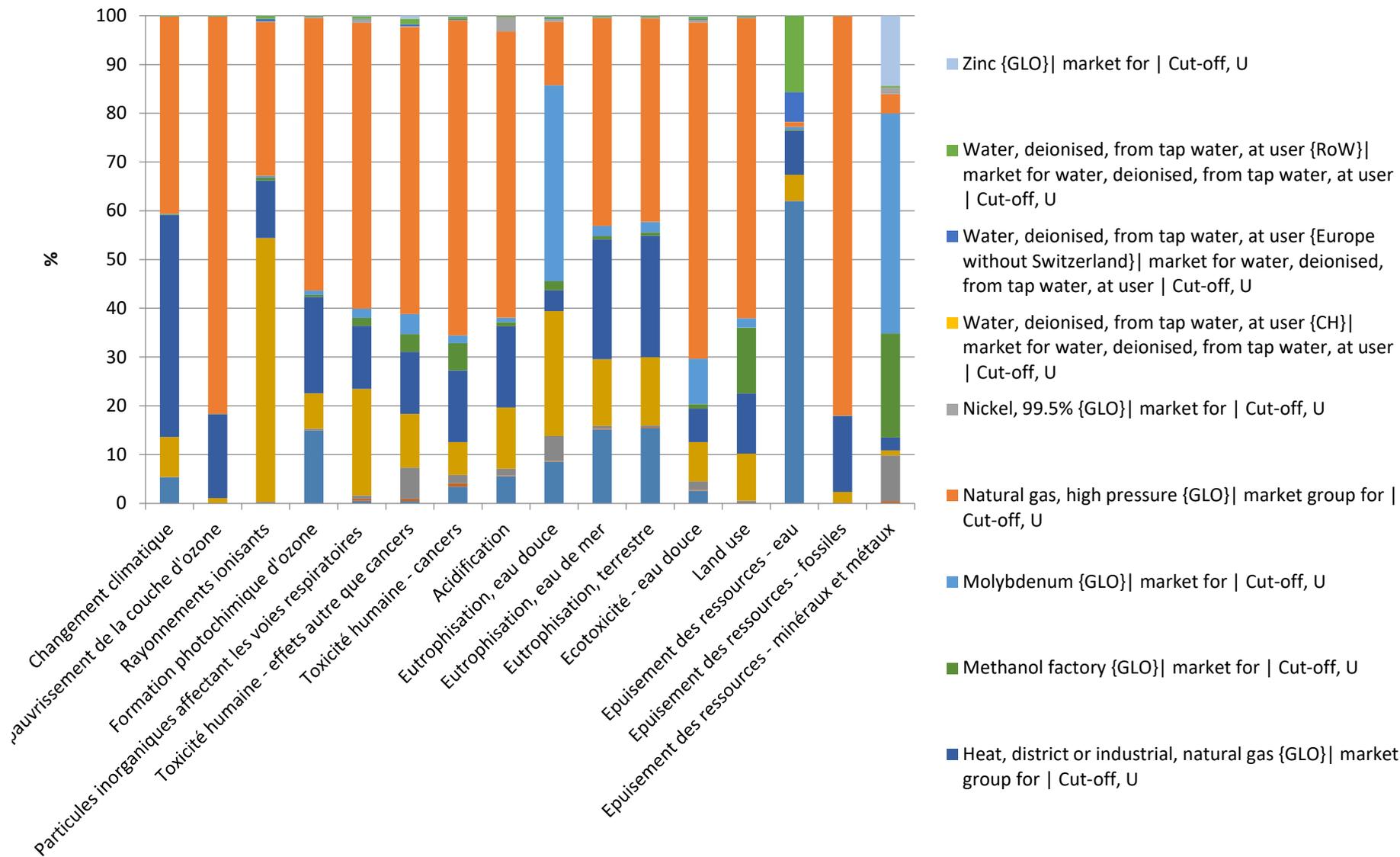


Figure B7. Analyse d'un kg de méthanol avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B8. Analyse des contributeurs d'un kg d'oxyde d'éthylène avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Libellé	1_Analyse Ethylene oxide {RER} production Cut-off, U	Chemical factory, organics {RER} construction Cut-off, U	Electricity, medium voltage {RER} market group for Cut-off, U	Ethylene, average {RER} market for ethylene, average Cut-off, U	Oxygen, liquid {RER} market for Cut-off, U	Spent catalyst base from ethyleneoxide production {GLO} market for Cut-off, U
Changement climatique	10,8757	2,7376	7,366	64,2419	14,7785	0,0003
Appauvrissement de la couche d'ozone	0	10,1524	29,3174	1,0742	59,4498	0,0062
Rayonnements ionisants	0	3,8476	32,0917	0,0675	63,9929	0,0003
Formation photochimique d'ozone	10,875	3,9227	5,7238	67,8233	11,6542	0,0008
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	0	7,1943	7,2815	70,6817	14,8412	0,0014
Toxicité humaine - effets autre que cancers	1,3869	39,0138	12,4668	21,8759	25,2558	0,0009
Toxicité humaine - cancers	5,4334	51,285	9,9526	12,8283	20,5	0,0007
Acidification	0	8,1177	14,1	49,5056	28,276	0,0006
Eutrophisation, eau douce	0	18,94	26,5217	1,5841	52,954	0,0001
Eutrophisation, eau de mer	0	6,4254	11,7484	58,0423	23,7827	0,0011
Eutrophisation, terrestre	0	5,6673	14,9625	49,2402	30,1289	0,001
Ecotoxicité - eau douce	0,0254	37,216	18,7284	5,7486	37,7008	0,5808
Land use	0	33,911	21,6143	0,4642	43,9929	0,0175
Epuisement des ressources - eau	0,83	1,7216	4,241	42,095	51,1116	0,0007
Epuisement des ressources - fossiles	0	1,157	4,888	84,1688	9,7859	0,0003
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	0	94,9934	1,3048	0,341	3,3606	0,0002

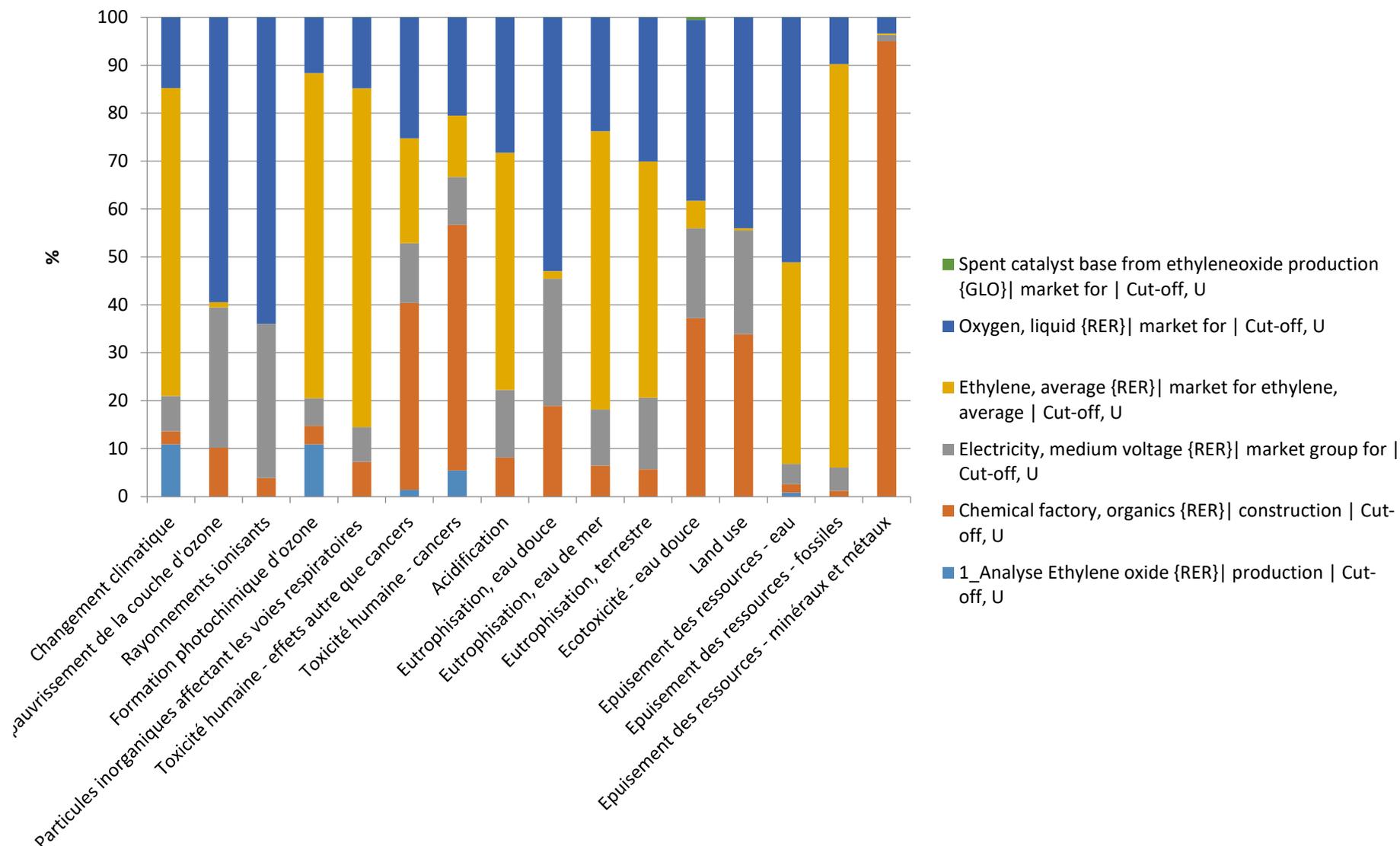


Figure B8. Analyse d'un kg d'oxyde d'éthylène avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B9. Analyse d'un kg de monoxyde de carbone avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Libellé	1_ Analyse Carbon monoxyde {RER} production Cut-off, U	Chemical factory, organics {RER} construction Cut- off, U	Electricity, medium voltage {RER} market group for Cut-off, U	Heavy fuel oil {RER} market group for Cut- off, U
Changement climatique	0	3,9166	73,4504	22,6329
Appauvrissement de la couche d'ozone	0	0,597	12,0156	87,3874
Rayonnements ionisants	0	1,3165	76,5332	22,1503
Formation photochimique d'ozone	0	4,9992	50,8408	44,16
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	0	7,9417	56,0216	36,0367
Toxicité humaine - effets autre que cancers	0	23,7815	52,9651	23,2533
Toxicité humaine - cancers	0	34,0748	46,0883	19,8369
Acidification	0	5,1433	62,2653	32,5914
Eutrophisation, eau douce	0	8,9399	87,2507	3,8094
Eutrophisation, eau de mer	0	5,247	66,8673	27,8856
Eutrophisation, terrestre	0	4,0538	74,5933	21,353
Ecotoxicité - eau douce	0	10,5243	36,9129	52,5627
Land use	0	10,2386	45,4838	44,2776
Epuisement des ressources - eau	0	3,6335	62,3842	33,9823
Epuisement des ressources - fossiles	0	1,2535	36,9059	61,8406
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	0	88,2007	8,4436	3,3557

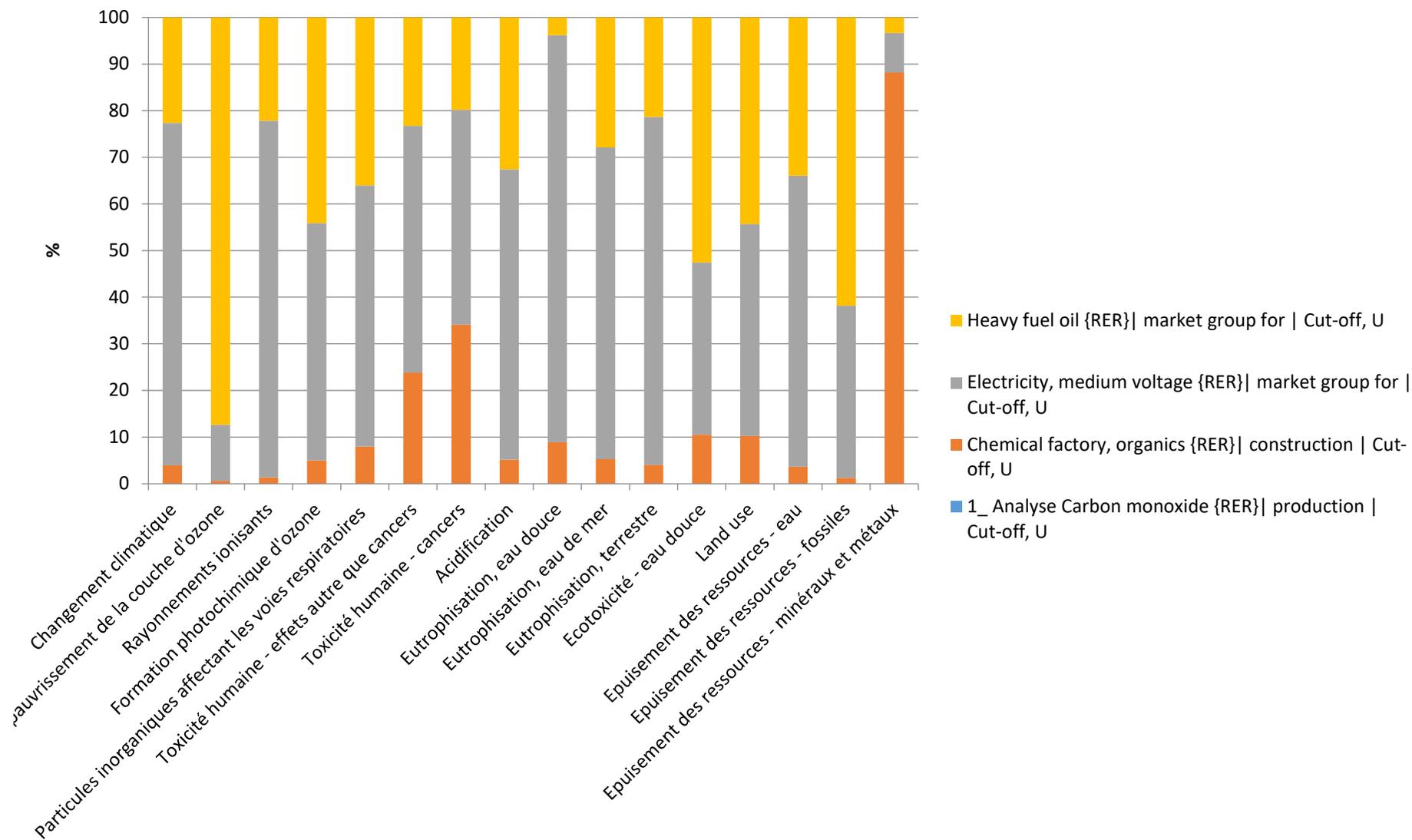


Figure B9. Analyse d'un kg de monoxyde de carbone avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Tableau B10. Analyse d'un kg d'urée avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

Libellé	Urea {RER} production Cut-off, U	Ammonia, liquid {RER} market for Cut-off, U	Chemical factory, organics {RER} construction Cut-off, U	Electricity, medium voltage {RER} market group for Cut-off, U	Steam, in chemical industry {RER} market for steam, in chemical industry Cut-off, U
Changement climatique	-45	70,158	3,3073	1,437	25,0977
Appauvrissement de la couche d'ozone	0	78,7314	1,3103	0,6543	19,304
Rayonnements ionisants	0	59,0247	9,6435	13,1909	18,1409
Formation photochimique d'ozone	0	66,2926	8,7456	1,814	23,1479
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	7,3891	76,8295	4,0828	0,3592	11,3393
Toxicité humaine - effets autre que cancers	0,0868	50,845	38,4912	1,3814	9,1956
Toxicité humaine - cancers	0	56,9544	30,5212	0,8206	11,7039
Acidification	19,7688	52,8915	8,7759	1,6247	16,939
Eutrophisation, eau douce	0	36,2668	35,5396	10,2429	17,9506
Eutrophisation, eau de mer	18,1535	52,0679	7,7946	2,2365	19,7475
Eutrophisation, terrestre	44,3829	35,4884	5,7233	1,3129	13,0925
Ecotoxicité - eau douce	2,711	48,5628	29,8337	1,4686	17,4239
Land use	0	51,9046	28,432	2,9677	16,6957
Epuisement des ressources - eau	61,3809	37,8372	0,4298	0,1455	0,2066
Epuisement des ressources - fossiles	0	74,4404	2,5316	1,7379	21,2901
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	0	37,959	61,0109	0,2678	0,7623

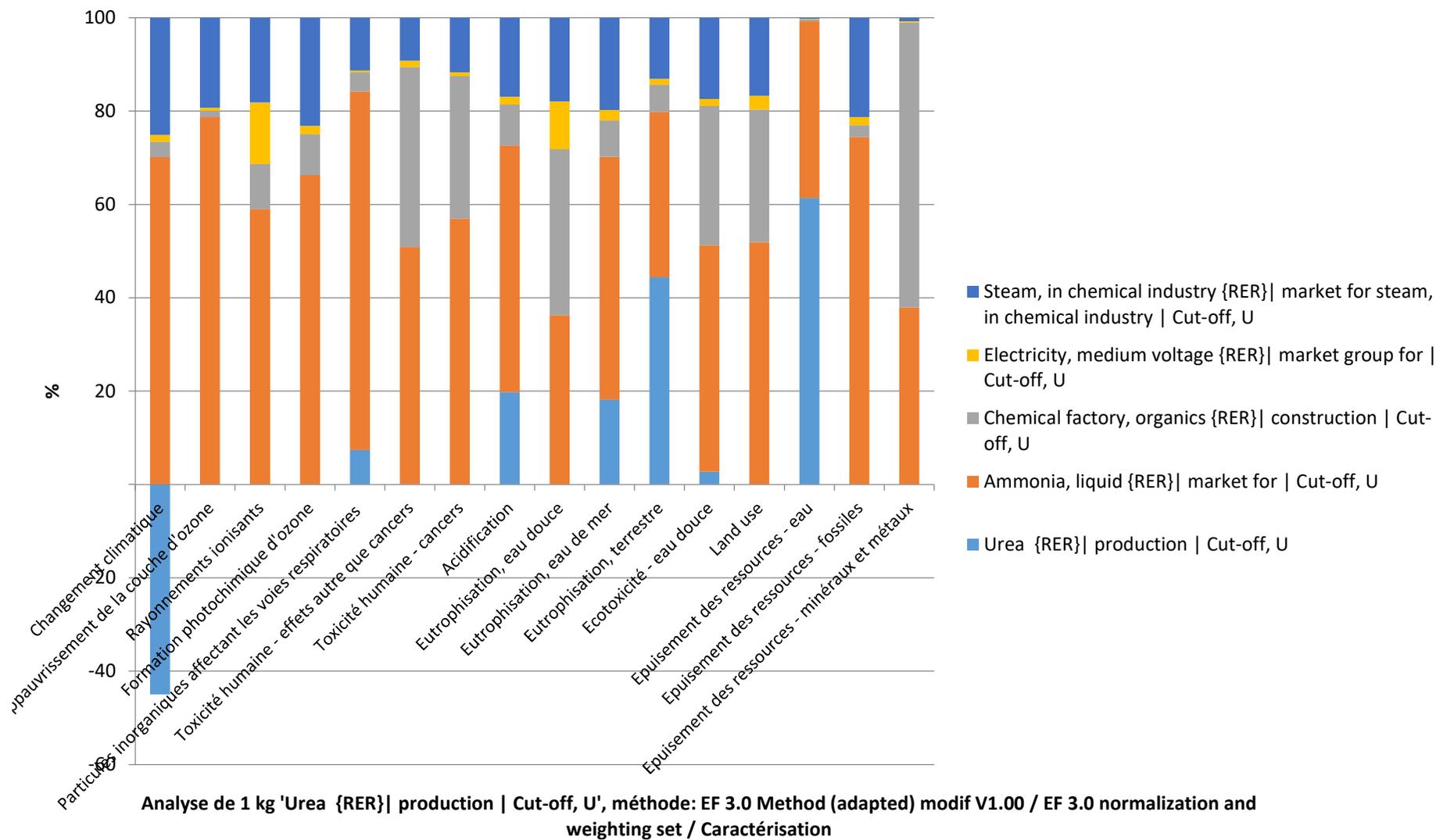


Figure B10. Analyse d'un kg d'urée avec la méthode EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set

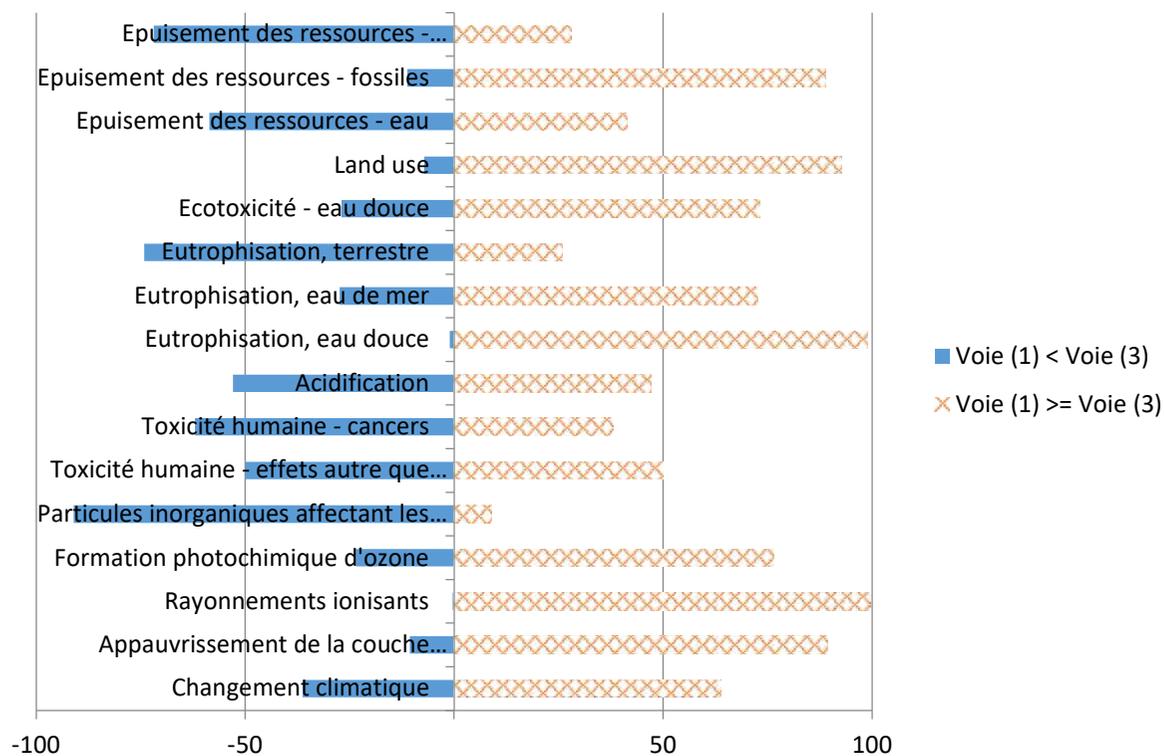


Figure B11. Analyse Monte Carlo, comparaison des voies (1) et (3) avec la méthode EF 3.0

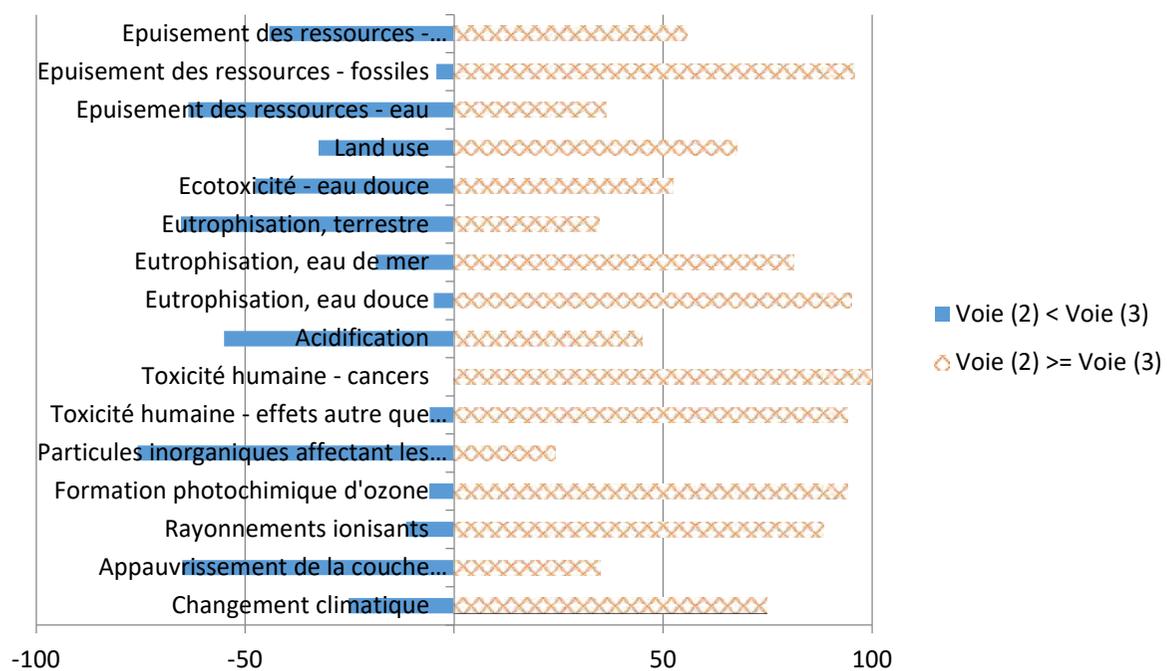


Figure B12. Analyse Monte Carlo, comparaison des voies (2) et (3) avec la méthode EF 3.0

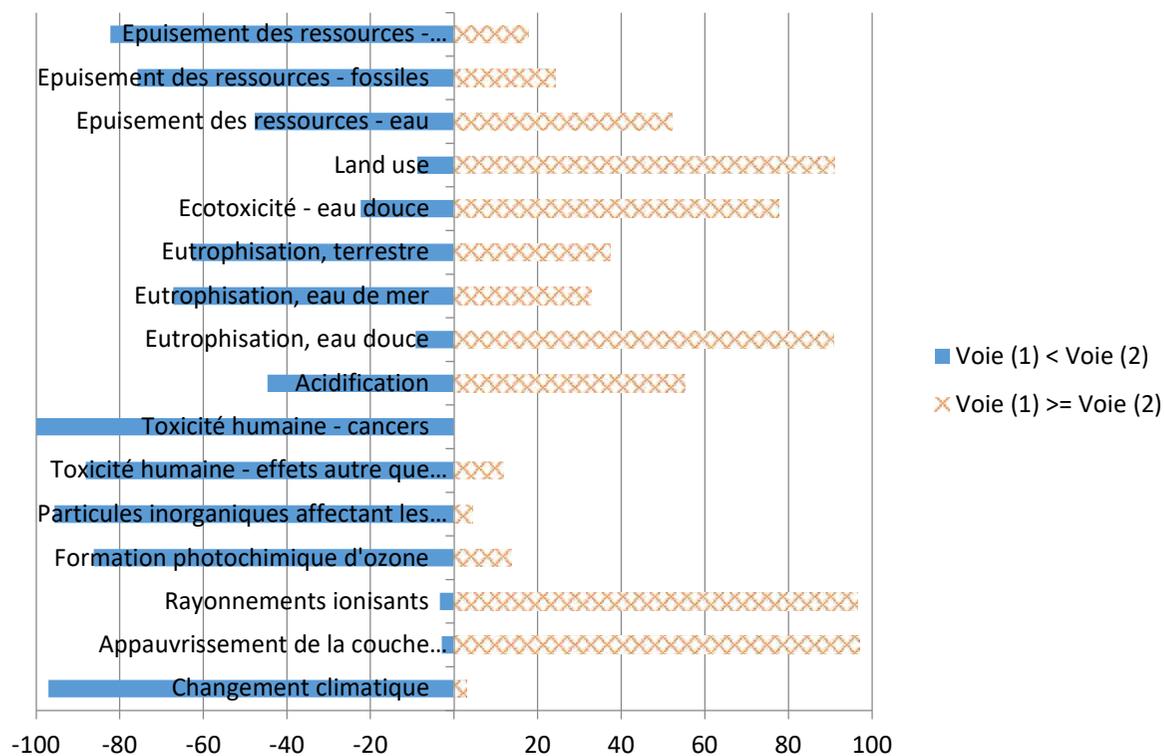


Figure B13. Analyse Monte Carlo, comparaison des voies (1) et (2) avec la méthode EF 3.0

Annexe 3. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : influence de différents degrés de modélisation

Annexe 3.1. Valeurs nécessaires à l'analyse de points chaud du scénario A

Tableau C1. Contribution des différentes étapes et de la chauffe aux catégories d'impacts pour le scénario A

Catégorie d'impact	Unité	Total	Réaction 1 Scénario A	Séparation 1 Scénario A	Réaction 2 Scénario A	Séparation 2 Scénario A	Infrastructure Scénario A	Matière première Scénario A	Dont chauffe
Changement climatique	kg CO2 eq	2,19	$1,01 \times 10^{-1}$	$7,30 \times 10^{-2}$	$4,89 \times 10^{-1}$	1,08	$5,98 \times 10^{-2}$	$3,88 \times 10^{-1}$	1,57
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$4,63 \times 10^{-7}$	$1,42 \times 10^{-8}$	$1,09 \times 10^{-8}$	$6,15 \times 10^{-8}$	$1,50 \times 10^{-7}$	$3,85 \times 10^{-9}$	$2,22 \times 10^{-7}$	$2,22 \times 10^{-7}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$1,39 \times 10^{-1}$	$4,59 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,87 \times 10^{-2}$	$5,41 \times 10^{-2}$	$7,34 \times 10^{-3}$	$4,34 \times 10^{-2}$	$6,78 \times 10^{-2}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$6,05 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$9,43 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-3}$	$2,55 \times 10^{-3}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$7,92 \times 10^{-8}$	$2,75 \times 10^{-9}$	$2,01 \times 10^{-9}$	$1,28 \times 10^{-8}$	$2,92 \times 10^{-8}$	$4,77 \times 10^{-9}$	$2,77 \times 10^{-8}$	$4,29 \times 10^{-8}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$2,56 \times 10^{-8}$	$3,60 \times 10^{-10}$	$2,68 \times 10^{-10}$	$4,33 \times 10^{-9}$	$4,85 \times 10^{-9}$	$6,11 \times 10^{-9}$	$9,73 \times 10^{-9}$	$5,55 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$1,05 \times 10^{-9}$	$2,10 \times 10^{-11}$	$1,57 \times 10^{-11}$	$1,55 \times 10^{-10}$	$2,47 \times 10^{-10}$	$2,28 \times 10^{-10}$	$3,86 \times 10^{-10}$	$3,27 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$1,12 \times 10^{-2}$	$3,31 \times 10^{-4}$	$2,41 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-4}$	$4,92 \times 10^{-3}$	$5,16 \times 10^{-3}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$4,67 \times 10^{-4}$	$9,85 \times 10^{-6}$	$7,40 \times 10^{-6}$	$7,70 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-4}$	$7,86 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$1,66 \times 10^{-3}$	$4,76 \times 10^{-5}$	$3,54 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-4}$	$5,07 \times 10^{-4}$	$8,24 \times 10^{-5}$	$7,67 \times 10^{-4}$	$7,42 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$2,15 \times 10^{-2}$	$5,08 \times 10^{-4}$	$3,73 \times 10^{-4}$	$2,41 \times 10^{-3}$	$5,42 \times 10^{-3}$	$9,68 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-2}$	$7,93 \times 10^{-3}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$4,01 \times 10^1$	$7,85 \times 10^{-1}$	$5,97 \times 10^{-1}$	5,70	9,22	5,63	$1,82 \times 10^1$	$1,22 \times 10^1$
Land use	Pt	6,00	$1,44 \times 10^{-1}$	$1,10 \times 10^{-1}$	$6,97 \times 10^{-1}$	1,54	$9,94 \times 10^{-1}$	2,51	2,25
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	1,90	$1,82 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$2,77 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-2}$	1,71	$2,81 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$5,36 \times 10^1$	1,45	1,21	5,83	$1,52 \times 10^1$	$7,18 \times 10^{-1}$	$2,92 \times 10^1$	$2,26 \times 10^1$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$3,55 \times 10^{-5}$	$5,01 \times 10^{-8}$	$4,62 \times 10^{-8}$	$6,61 \times 10^{-7}$	$6,77 \times 10^{-7}$	$1,63 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$	$7,77 \times 10^{-7}$

Tableau C2. Analyse des impacts de l'étape Réaction 1 du scénario A

Catégorie d'impact	Unité	Total	Réaction 1 Emissions directes	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Zinc oxide {GLO} market for Cut-off, U	Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut-off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	$4,89 \times 10^{-1}$	0	$4,97 \times 10^{-6}$	$3,69 \times 10^{-1}$	$4,30 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-1}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$6,15 \times 10^{-8}$	0	$2,95 \times 10^{-12}$	$5,22 \times 10^{-8}$	$4,10 \times 10^{-10}$	$8,88 \times 10^{-9}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$1,87 \times 10^{-2}$	0	$3,07 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-4}$	$2,39 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$9,43 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-8}$	$6,00 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-5}$	$2,06 \times 10^{-4}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$1,28 \times 10^{-8}$	0	$1,88 \times 10^{-13}$	$1,01 \times 10^{-8}$	$1,44 \times 10^{-10}$	$2,56 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$4,33 \times 10^{-9}$	$2,10 \times 10^{-12}$	$5,53 \times 10^{-14}$	$1,31 \times 10^{-9}$	$1,99 \times 10^{-10}$	$2,82 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$1,55 \times 10^{-10}$	0	$2,98 \times 10^{-15}$	$7,71 \times 10^{-11}$	$2,17 \times 10^{-12}$	$7,54 \times 10^{-11}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$1,52 \times 10^{-3}$	0	$2,05 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-5}$	$2,85 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$7,70 \times 10^{-5}$	0	$1,48 \times 10^{-9}$	$3,61 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-6}$	$3,94 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$2,25 \times 10^{-4}$	0	$5,69 \times 10^{-9}$	$1,75 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-6}$	$4,58 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$2,41 \times 10^{-3}$	0	$4,21 \times 10^{-8}$	$1,87 \times 10^{-3}$	$4,52 \times 10^{-5}$	$4,96 \times 10^{-4}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	5,70	$1,82 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	2,88	$7,90 \times 10^{-2}$	2,75
Land use	Pt	$6,97 \times 10^{-1}$	0	$2,76 \times 10^{-5}$	$5,29 \times 10^{-1}$	$1,79 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$2,77 \times 10^{-2}$	$6,28 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-6}$	$6,62 \times 10^{-3}$	$4,35 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	5,83	0	$6,74 \times 10^{-4}$	5,32	$6,11 \times 10^{-2}$	$4,50 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$6,61 \times 10^{-7}$	0	$4,15 \times 10^{-11}$	$1,83 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-7}$	$3,70 \times 10^{-7}$

Tableau C3. Analyse des impacts de l'étape Séparation 1 du scénario A

Catégorie d'impact	Unité	Total	Séparation 1 Emissions directes	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut- off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	1,08	0	$1,40 \times 10^{-3}$	1,03	$4,91 \times 10^{-2}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$1,50 \times 10^{-7}$	0	$8,30 \times 10^{-10}$	$1,45 \times 10^{-7}$	$3,76 \times 10^{-9}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$5,41 \times 10^{-2}$	0	$8,66 \times 10^{-3}$	$4,44 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$1,76 \times 10^{-3}$	0	$3,23 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$8,75 \times 10^{-5}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$2,92 \times 10^{-8}$	0	$5,31 \times 10^{-11}$	$2,81 \times 10^{-8}$	$1,08 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$4,85 \times 10^{-9}$	0	$1,56 \times 10^{-11}$	$3,64 \times 10^{-9}$	$1,19 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$2,47 \times 10^{-10}$	0	$8,39 \times 10^{-13}$	$2,14 \times 10^{-10}$	$3,20 \times 10^{-11}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$3,51 \times 10^{-3}$	0	$5,78 \times 10^{-6}$	$3,38 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$1,18 \times 10^{-4}$	0	$4,17 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$5,07 \times 10^{-4}$	0	$1,60 \times 10^{-6}$	$4,86 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$5,42 \times 10^{-3}$	0	$1,19 \times 10^{-5}$	$5,19 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-4}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	9,22	0	$4,24 \times 10^{-2}$	8,01	1,16
Land use	Pt	1,54	0	$7,79 \times 10^{-3}$	1,47	$6,37 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-1}$	$4,57 \times 10^{-4}$	$1,84 \times 10^{-2}$	$6,11 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$1,52 \times 10^1$	0	$1,90 \times 10^{-1}$	$1,48 \times 10^1$	$1,91 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$6,77 \times 10^{-7}$	0	$1,17 \times 10^{-8}$	$5,09 \times 10^{-7}$	$1,57 \times 10^{-7}$

Tableau C4. Analyse des impacts de l'étape Réaction 2 du scénario A

Catégorie d'impact	Unité	Total	Réaction 2 Emissions directs	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	$1,01 \times 10^{-1}$	0	$4,02 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-1}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$1,42 \times 10^{-8}$	0	$2,38 \times 10^{-11}$	$1,42 \times 10^{-8}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$4,59 \times 10^{-3}$	0	$2,48 \times 10^{-4}$	$4,34 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$3,95 \times 10^{-4}$	$2,31 \times 10^{-4}$	$9,26 \times 10^{-8}$	$1,63 \times 10^{-4}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$2,75 \times 10^{-9}$	0	$1,52 \times 10^{-12}$	$2,75 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$3,60 \times 10^{-10}$	$3,91 \times 10^{-12}$	$4,47 \times 10^{-13}$	$3,56 \times 10^{-10}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$2,10 \times 10^{-11}$	0	$2,41 \times 10^{-14}$	$2,10 \times 10^{-11}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$3,31 \times 10^{-4}$	0	$1,66 \times 10^{-7}$	$3,31 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$9,85 \times 10^{-6}$	0	$1,20 \times 10^{-8}$	$9,84 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$4,76 \times 10^{-5}$	0	$4,60 \times 10^{-8}$	$4,75 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$5,08 \times 10^{-4}$	0	$3,41 \times 10^{-7}$	$5,08 \times 10^{-4}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$7,85 \times 10^{-1}$	$3,38 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-1}$
Land use	Pt	$1,44 \times 10^{-1}$	0	$2,23 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$1,82 \times 10^{-3}$	0	$1,31 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	1,45	0	$5,44 \times 10^{-3}$	1,45
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$5,01 \times 10^{-8}$	0	$3,35 \times 10^{-10}$	$4,98 \times 10^{-8}$

Tableau C5. Analyse des impacts de l'étape Séparation 2 du scénario A

Catégorie d'impact	Unité	Total	Séparation 2 Emissions directes	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	$7,30 \times 10^{-2}$	0	$7,17 \times 10^{-2}$	$1,28 \times 10^{-3}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$1,09 \times 10^{-8}$	0	$1,01 \times 10^{-8}$	$7,58 \times 10^{-10}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$1,10 \times 10^{-2}$	0	$3,10 \times 10^{-3}$	$7,91 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$1,19 \times 10^{-4}$	0	$1,16 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-6}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$2,01 \times 10^{-9}$	0	$1,96 \times 10^{-9}$	$4,85 \times 10^{-11}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$2,68 \times 10^{-10}$	0	$2,54 \times 10^{-10}$	$1,42 \times 10^{-11}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$1,57 \times 10^{-11}$	0	$1,50 \times 10^{-11}$	$7,66 \times 10^{-13}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$2,41 \times 10^{-4}$	0	$2,36 \times 10^{-4}$	$5,28 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$7,40 \times 10^{-6}$	0	$7,02 \times 10^{-6}$	$3,81 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$3,54 \times 10^{-5}$	0	$3,39 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$3,73 \times 10^{-4}$	0	$3,62 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-5}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$5,97 \times 10^{-1}$	0	$5,59 \times 10^{-1}$	$3,87 \times 10^{-2}$
Land use	Pt	$1,10 \times 10^{-1}$	0	$1,03 \times 10^{-1}$	$7,11 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$1,10 \times 10^{-2}$	$9,27 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-4}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	1,21	0	1,03	$1,73 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$4,62 \times 10^{-8}$	0	$3,55 \times 10^{-8}$	$1,07 \times 10^{-8}$

Tableau C6. Analyse des impacts de l'étape matière première du scénario A

Catégorie d'impact	Unité	Total	Methanol {GLO} market for Cut-off, U	Urea RRB {RER} market for Cut-off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	$6,19 \times 10^{-1}$	$5,26 \times 10^{-1}$	$9,35 \times 10^{-2}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$2,70 \times 10^{-7}$	$1,70 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$5,50 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-2}$	$4,24 \times 10^{-2}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$2,95 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$4,30 \times 10^{-8}$	$8,71 \times 10^{-9}$	$3,43 \times 10^{-8}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$1,13 \times 10^{-8}$	$3,86 \times 10^{-9}$	$7,49 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$4,70 \times 10^{-10}$	$1,49 \times 10^{-10}$	$3,21 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$5,77 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	$3,67 \times 10^{-3}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$1,93 \times 10^{-4}$	$7,26 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$8,70 \times 10^{-4}$	$3,86 \times 10^{-4}$	$4,83 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$1,30 \times 10^{-2}$	$4,15 \times 10^{-3}$	$8,86 \times 10^{-3}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$2,00 \times 10^1$	$1,11 \times 10^1$	8,82
Land use	Pt	2,88	1,05	1,82
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	1,98	$1,30 \times 10^{-1}$	1,85
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$3,33 \times 10^1$	$2,35 \times 10^1$	9,78
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$1,98 \times 10^{-5}$	$5,52 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-5}$

Tableau C7. Analyse des impacts de l'étape infrastructure sur les scénarios A, B et C

Catégorie d'impact	Unité	Total	Chemical factory, organics {GLO} market for Cut-off, U
Changement climatique	kg CO ₂ eq	$5,98 \times 10^{-2}$	$5,98 \times 10^{-2}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$3,85 \times 10^{-9}$	$3,85 \times 10^{-9}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$7,34 \times 10^{-3}$	$7,34 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$2,69 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-4}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$4,77 \times 10^{-9}$	$4,77 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$6,11 \times 10^{-9}$	$6,11 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$2,28 \times 10^{-10}$	$2,28 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$7,25 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$7,86 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$8,24 \times 10^{-5}$	$8,24 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$9,68 \times 10^{-4}$	$9,68 \times 10^{-4}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	5,63	5,63
Land use	Pt	$9,94 \times 10^{-1}$	$9,94 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - eau	m ³ depriv.	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$7,18 \times 10^{-1}$	$7,18 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$1,63 \times 10^{-5}$	$1,63 \times 10^{-5}$

Tableau C8. Contribution des différentes étapes du scénario A analysés avec la méthode ReCiPe 2016

	Unité	Total	Réaction 1 Scénario A	Séparation 1 Scénario A	Réaction 2 Scénario A	Séparation 2 Scénario A	Infrastructure Scénario A	Matière première Scénario A
Global warming	kg CO2 eq	2,18	$1,00 \times 10^{-1}$	$7,28 \times 10^{-2}$	$4,86 \times 10^{-1}$	1,07	$5,94 \times 10^{-2}$	$3,82 \times 10^{-1}$
Stratospheric ozone depletion	kg CFC11 eq	$9,01 \times 10^{-7}$	$2,51 \times 10^{-8}$	$1,97 \times 10^{-8}$	$1,34 \times 10^{-7}$	$2,75 \times 10^{-7}$	$3,61 \times 10^{-8}$	$4,11 \times 10^{-7}$
Ionizing radiation	kBq Co-60 eq	$9,44 \times 10^{-2}$	$2,66 \times 10^{-3}$	$9,96 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$3,44 \times 10^{-2}$	$6,15 \times 10^{-3}$	$3,04 \times 10^{-2}$
Ozone formation, Human health	kg NOx eq	$4,02 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-4}$	$8,90 \times 10^{-5}$	$5,81 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-3}$
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	$2,59 \times 10^{-3}$	$7,72 \times 10^{-5}$	$5,65 \times 10^{-5}$	$3,65 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-3}$
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NO x eq	$4,20 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-4}$	$9,13 \times 10^{-5}$	$6,10 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-3}$
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	$7,68 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-4}$	$1,66 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^{-3}$	$5,10 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-3}$
Freshwater eutrophication	kg P eq	$4,67 \times 10^{-4}$	$9,85 \times 10^{-6}$	$7,40 \times 10^{-6}$	$7,70 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-4}$	$7,86 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-4}$
Marine eutrophication	kg N eq	$1,46 \times 10^{-4}$	$6,65 \times 10^{-7}$	$6,43 \times 10^{-7}$	$4,79 \times 10^{-6}$	$7,90 \times 10^{-6}$	$3,41 \times 10^{-6}$	$1,28 \times 10^{-4}$
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	8,74	$1,49 \times 10^{-1}$	$1,12 \times 10^{-1}$	1,02	1,59	2,56	3,32
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	$1,19 \times 10^{-1}$	$5,13 \times 10^{-4}$	$4,76 \times 10^{-4}$	$4,62 \times 10^{-3}$	$6,33 \times 10^{-3}$	$4,77 \times 10^{-2}$	$5,92 \times 10^{-2}$
Marine ecotoxicity	kg 1,4-DCB	$1,56 \times 10^{-1}$	$8,62 \times 10^{-4}$	$7,53 \times 10^{-4}$	$7,09 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$6,08 \times 10^{-2}$	$7,66 \times 10^{-2}$
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	$6,49 \times 10^{-2}$	$9,51 \times 10^{-4}$	$7,38 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-2}$
Human non-carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	1,86	$1,82 \times 10^{-2}$	$1,48 \times 10^{-2}$	$1,51 \times 10^{-1}$	$2,12 \times 10^{-1}$	$6,27 \times 10^{-1}$	$8,40 \times 10^{-1}$
Land use	m2a crop eq	$3,55 \times 10^{-2}$	$9,65 \times 10^{-4}$	$7,44 \times 10^{-4}$	$4,47 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$6,77 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-2}$
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	$7,36 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-5}$	$3,25 \times 10^{-5}$	$2,33 \times 10^{-4}$	$3,67 \times 10^{-4}$	$3,07 \times 10^{-3}$	$3,63 \times 10^{-3}$
Fossil resource scarcity	kg oil eq	1,25	$3,36 \times 10^{-2}$	$2,43 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-1}$	$3,48 \times 10^{-1}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$6,93 \times 10^{-1}$
Water consumption	m3	$4,98 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$5,93 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$6,63 \times 10^{-3}$	$5,85 \times 10^{-4}$	$4,08 \times 10^{-2}$

Annexe 3.2. Analyse des points chauds du scénario B, « équilibre »

Catégories de plus grande robustesse

Dans un premier temps l'étude des trois catégories les plus robustes qui sont le **changement climatique**, l'**appauvrissement de la couche d'ozone** et les **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**. Les résultats de contribution de chaque étape sont présentés dans le Tableau C9. Des nuances de rouges permettent d'identifier les étapes les plus contributrices.

Tableau C9. Impact des catégories de grande robustesse (I) et contribution relative des différentes étapes

Scénario B Equilibre	Total	Réaction 1 (%)	Séparation 1 (%)	Réaction 2 (%)	Séparation 2 (%)	Infrastructure (%)	Matière première (%)
Changement climatique	1,08 kg CO2 eq	2	4,7	15	52,7	3,6	22,1
Appauvrissement de la couche d'ozone	3,9 x 10 ⁻⁷ kg CFC11 eq	1,2	3	9	31,2	1	54,6
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	6,47 x 10 ⁻⁸ disease inc.	1,4	3,3	10,6	36,8	7,4	40,5

Pour la catégorie **changement climatique**, l'étape séparation 2 est la contributrice majoritaire et l'étape matière première est la seconde contributrice (Tableau C9.). Il est également intéressant de noter que l'étape réaction 2 représente également plus de 10% de l'impact. En revanche les étapes réaction 1, séparation 1 et l'infrastructure ne représentent à elles trois que 10,2%. La chauffe apparaît comme un élément prépondérant avec 71% des impacts sur la catégorie. Les impacts issus des deux matières première montrent une prépondérance du méthanol sur l'urée avec 83% de l'impact. Le CO₂ est la molécule émise majoritairement responsable de l'impact sur le changement climatique.

La seconde catégorie étudié ici est la catégorie **appauvrissement de la couche d'ozone**. L'opération l'étape matière première est majoritairement contributrice avec plus de 50% de l'impact et l'étape séparation 2 est la seconde contributrice. L'opération réaction 2 n'est pas négligeable avec plus de 5% des impacts. En revanche les opérations réaction 1, séparation 1 et infrastructure ne comptent que pour 5,2% de l'impact sur la catégorie. La chauffe représente 43% des impacts sur la catégorie, ce qui est moins important que pour le changement climatique. Le méthanol présente encore des contributions supérieures à l'urée avec 62% des impacts de l'étape en matière première. Les molécules de Halon 1301 et 1211 représentent à part égale plus de 95% des impacts sur la catégorie.

La troisième catégorie ayant une grande robustesse est la catégorie **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**. L'étape en matière première compte pour plus de 40% des impacts (Tableau C9.). De la même manière que pour la catégorie précédente, l'opération séparation 2 est le second contributeur et réaction 2 le troisième contributeur de la catégorie. Les impacts de l'infrastructure restent faibles mais ne sont pas négligeables. Les opération réaction 1 et séparation 1 sont les moins impactant sur cette catégorie. Contrairement aux deux autres catégories pour lesquelles l'impact du méthanol sur les matières premières est principalement dû au méthanol, l'urée représente ici 80% des impacts de l'opération l'étape en matière première. La chauffe représente ici 50% de l'impact. Les particules de moins de 2,5µm représentent 65,8 % des molécules impliqués dans la catégorie.

Catégories de robustesse intermédiaire

Ensuite il est important d'étudier les catégories de robustesse intermédiaire, **rayonnements ionisants, formation photochimique d'ozone, acidification, eutrophisation - terrestre, eutrophisation - eau douce et eutrophisation - eau de mer.**

Tableau C10. Impact des catégories de robustesse intermédiaire (II) et contribution relative des différentes étapes

Scénario B Equilibre	Total	Réaction 1 (%)	Séparation 1 (%)	Réaction 2 (%)	Séparation 2 (%)	Infrastructure (%)	Matière première (%)
Rayonnements ionisants	0,117 kBq U-235 eq	1,4	9,2	9,4	38,4	6,3	35,3
Formation photochimique d'ozone	$5,1 \times 10^{-3}$ kg NMVOC eq	5,4	2,5	10,4	28,2	5,3	48,2
Acidification	$9,5 \times 10^{-3}$ mol H+ eq	1,1	2,7	8,7	30,1	7,6	49,7
Eutrophisation, eau douce	$3,8 \times 10^{-4}$ kg P eq	0,8	2,1	6,7	25,7	20,5	44,2
Eutrophisation, eau de mer	$1,4 \times 10^{-3}$ kg N eq	1,1	2,7	8,6	29,4	5,9	52,3
Eutrophisation, terrestre	$1,86 \times 10^{-2}$ mol N eq	0,9	2,2	6,9	23,7	5,2	61,2

La première catégorie de robustesse intermédiaire à étudier est **rayonnements ionisants**. L'opération majoritairement impactant est séparation 2 devant l'étape en matière première 2 (Tableau C10.). Ensuite les impacts de réaction 2, séparation 1 et infrastructure sont non négligeable avec plus de 5% des impacts. En revanche l'opération réaction 1 ne représentent que des impacts inférieurs avec moins de 2% des impacts. Au sein de l'opération matière première il apparait que l'urée est prépondérante devant le méthanol avec 77% des impacts de l'opération. La chauffe est également responsable de 44% des impacts sur la catégorie.

Ensuite, la catégorie **formation photochimique d'ozone** montre que l'étape en matière première est l'opération la plus contributrice devant séparation 2 et réaction 2 (Tableau C10.). Les impacts des étapes réaction 1 et infrastructure sont équivalent pour cette étape et l'impact de séparation 1 est la plus faible sur cette catégorie. Au sein de l'opération l'étape en matière première, le méthanol et l'urée compte pour des impacts équivalent avec respectivement 58% et 52%. La chauffe de l'ensemble du procédé compte 38% de l'impact sur la catégorie.

Les impacts sur la catégorie **acidification** montrent les mêmes points chauds que précédemment avec l'étape en matière première comme contributeur majeur (Tableau C10.). L'opération séparation 2 est la seconde contributrice largement devant réaction 2 et l'infrastructure, qui représente des impacts non négligeables sur la catégorie. En revanche les opérations séparation 1 et réaction 1 ne comptent que pour 3,8% des impacts sur la catégorie à elles deux. Au sein de l'opération l'étape en matière première, l'urée est prépondérante devant le méthanol avec 64% des impacts de l'opération. La chauffe représente également ici un impact important, avec 41% des impacts sur la catégorie.

Les impacts de la **catégorie eutrophisation – eau douce** montre une prépondérance moins importante de la matière première qui compte pour moins de 45% des impacts sur la catégorie (Tableau C10.). Le

second contributeur est toujours l'opération séparation 2, en revanche le troisième contributeur est ici l'infrastructure avec plus d'un cinquième des impacts. L'opération réaction 2 apparaît comme quatrième contributeur avec plus de 5% des impacts. Les deux opérations séparation 1 et réaction 1 comptent toujours des impacts négligeables avec 2,9% des impacts à elles deux. Au sein de l'opération l'étape en matière première, l'urée est prépondérante devant le méthanol avec 62% des impacts de l'opération. L'impact de la chauffe ne représente dans cette catégorie que 30% des impacts due à l'importance de l'infrastructure.

Les impacts sur la catégorie **eutrophisation – eau de mer** présente la prépondérance de l'opération matière première devant l'opération séparation 2 et réaction 2 (Tableau C10.). L'impact de l'infrastructure est plus faible que pour l'eutrophisation – eau douce avec 5,9%. Comme pour les catégories précédentes, la somme de séparation 1 et réaction 1 représente seulement 3,8% de l'impact sur la catégorie. Au sein de l'opération l'étape en matière première, l'urée et le méthanol présentent des impacts équivalents avec respectivement 56% et 44% de l'impact de l'opération. La chauffe totale compte pour 40% des impacts sur la catégorie.

Les impacts sur la catégorie **eutrophisation – terrestre** montrent la prépondérance de l'opération matière première avec plus de 60% de l'impact devant séparation 2 (Tableau C10.). Les impacts de l'infrastructure et de réaction 2 sont équivalents à ceux de l'eutrophisation – eau de mer. Comme pour les catégories précédentes, la somme de séparation 1 et réaction 1 représente seulement 3,1% de l'impact sur la catégorie. L'urée représente 68% des impacts de l'étape en matière première. La chauffe totale compte également 32% de l'impact total sur la catégorie.

Catégories de robustesse faible

Les sept dernières catégories à étudier sont les catégories de robustesses les plus faible, **toxicité humaine - autre que cancers, toxicité humaine – cancers, écotoxicité – eau douce, land use, épuisement des ressources – eau, épuisement des ressources – fossiles et épuisement des ressources – minéraux et métaux.**

Tableau C11. Impact des catégories de robustesse faible (III) et contribution relative des différentes étapes

Scénario B Equilibre	Total	Réaction 1 (%)	Séparation 1 (%)	Réaction 2 (%)	Séparation 2 (%)	Infrastructur e (%)	Matière première (%)
Toxicité humaine - effets autre que cancers	2,11 x 10 ⁻⁸ CTUh	0,6	1,4	5,2	19,7	29	44,2
Toxicité humaine - cancers	8,81 x 10 ⁻¹⁰ CTUh	0,8	1,9	6,1	23,4	25,8	42
Ecotoxicité - eau douce	33,7 CTUe	0,8	1,9	6	22,8	16,7	51,9
Land use	5,19 Pt	0,9	2,3	7,1	24,3	19,1	46,3
Epuisement des ressources - eau	1,78 m3 depriv.	0	0,6	0,6	5,9	0,9	92
Epuisement des ressources - fossiles	46,4 MJ	1	2,8	7,7	26,6	1,5	60,4
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	3,42 x 10 ⁻⁵ kg Sb eq	0	0,1	0,7	1,7	47,6	49,8

Les deux premières catégories, **toxicité humaine - autre que cancers** et **toxicité humaine – cancers**, montrent des résultats similaires avec l'opération matière première qui est majoritairement contributive avec plus de 40% des impacts (Tableau C11.). L'infrastructure est le second contributeur pour les deux catégories. L'opération séparation 2 est le troisième contributeur de ces catégories devant réaction 2 qui présente des résultats faibles mais non négligeable. Les deux opérations restant, séparation 1 et réaction 1, sont négligeable dans les deux catégories.

Deux autres catégories montrent également des résultats équivalent, **écotoxicité – eau douce** et **land use**. L'étape en matière première est toujours l'opération majoritaire devant séparation 2 (Tableau C11.). L'infrastructure apparaît comme troisième contributeur et réaction 2 est le quatrième contributeur. Les deux opérations restant, séparation 1 et réaction 1, sont négligeable dans les deux catégories.

Pour la catégorie **épuiement des ressources – eau**, l'étape en matière première apparaît comme unique contributeur important avec 92% des impacts sur la catégorie (Tableau C11.). L'étape séparation 2 peut être considéré comme non négligeable avec 5,9% des impacts. En revanche l'ensemble des autres opérations unitaire du procédé comptent pour moins de 1,5% des impacts.

Dans la catégorie **épuiement des ressources – fossiles**, l'étape en matière première est toujours le contributeur majoritaire (Tableau C11.). Le second contributeur est séparation 2 devant réaction 2. L'ensemble des autres opérations unitaire comptent pour moins de 2,5% des impacts.

Enfin pour la catégorie **épuiement des ressources – minéraux et métaux**, le principal contributeur est toujours l'étape en matière première avec 49,8% des impacts devant l'infrastructure qui compte ici pour 47,6% des impacts (Tableau C11.). L'ensemble des autres opérations unitaire comptent pour moins de 2% des impacts.

Analyse de sensibilité

Il apparaît sur la Figure C1. et C2. la sensibilité de la méthode d'évaluation sur la contribution des étapes matière première et Séparation 2 (les deux étapes aux impacts majoritaire dans une grande partie des catégories). Les catégories écotoxicité terrestre et marine n'existant pas dans la méthode EF 3.0, leurs sensibilités ne peut être étudiés, de même la catégorie Eutrophisation terrestre n'ayant pas de pendant dans la méthode ReCiPe 2016 elle n'est pas analysée. La catégorie Formation photochimique d'ozone est séparé en deux catégorie dans la méthode ReCiPe 2016, à savoir Human Health (HH) et Terrestrial Ecosystems (TE). Ces deux sous catégories sont comparé à la même valeur de la catégorie Formation photochimique d'ozone de EF 3.0.

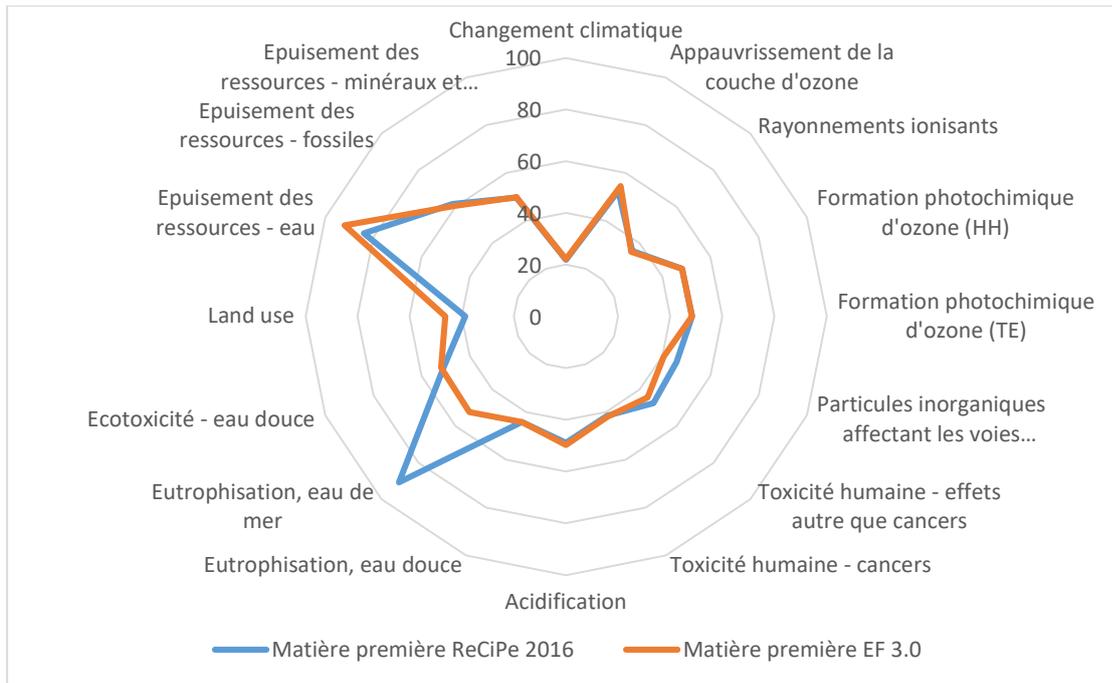


Figure C1. Contribution relative de la matière première à 16 catégories selon la méthode d'analyse

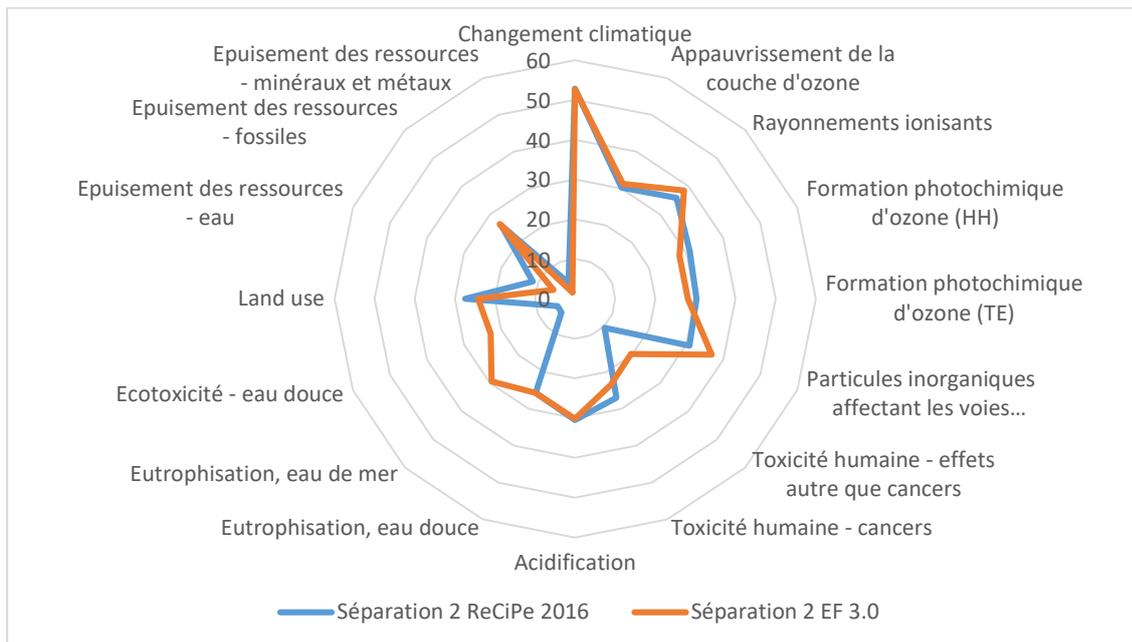


Figure C2. Contribution relative de l'étape DMC séparation à 16 catégories selon la méthode d'analyse

Les résultats confirment la robustesse des trois catégories identifiés comme tel, en effet l'écart de contribution entre les deux méthodes pour les trois catégories est faible (écart inférieur à 6% pour les deux étapes considérés).

Les écarts sont plus importants pour des catégories de robustesses intermédiaires ou faible comme **écotoxicité – eau douce** ou **eutrophisation, eau de mer**. L'écart de contribution n'est présent que pour **écotoxicité – eau douce** dans le cas de la matière première alors qu'il apparaît sur les deux catégories pour l'analyse de points chaud de séparation 2. Dans l'analyse de l'étape séparation 2 il apparaît

également un écart sur la catégorie toxicité humaine, autre que cancer qui est plus faible que les écarts précédents. Il apparaît donc que les résultats en terme d'analyse de point chaud sont dans leur majorité peu sensible à la méthode de calcul. Sur les trois catégories sensibles, deux sont de robustesses faible et une de grande robustesse.

Tableau C12. Contribution des différentes étapes et de la chauffe aux catégories d'impacts pour le scénario B

Catégorie d'impact	Unité	Total	Réaction 1 Scénario B	Séparation 1 Scénario B	Réaction 2 Scénario B	Séparation 2 Scénario B	Infrastructure Scénario B	Matière première Scénario B	Dont Chauffe
Changement climatique	kg CO ₂ eq	1,67	$3,26 \times 10^{-2}$	$7,86 \times 10^{-2}$	$2,50 \times 10^{-1}$	$8,80 \times 10^{-1}$	$5,98 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-1}$	1,18
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$3,90 \times 10^{-7}$	$4,63 \times 10^{-9}$	$1,17 \times 10^{-8}$	$3,50 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^{-7}$	$3,85 \times 10^{-9}$	$2,13 \times 10^{-7}$	$1,67 \times 10^{-7}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$1,17 \times 10^{-1}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$4,51 \times 10^{-2}$	$7,34 \times 10^{-3}$	$4,14 \times 10^{-2}$	$5,12 \times 10^{-2}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$5,11 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$5,33 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-3}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$6,47 \times 10^{-8}$	$8,91 \times 10^{-10}$	$2,16 \times 10^{-9}$	$6,85 \times 10^{-9}$	$2,38 \times 10^{-8}$	$4,77 \times 10^{-9}$	$2,62 \times 10^{-8}$	$3,24 \times 10^{-8}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$2,11 \times 10^{-8}$	$1,19 \times 10^{-10}$	$2,87 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-9}$	$4,15 \times 10^{-9}$	$6,11 \times 10^{-9}$	$9,33 \times 10^{-9}$	$4,19 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$8,81 \times 10^{-10}$	$6,82 \times 10^{-12}$	$1,69 \times 10^{-11}$	$5,41 \times 10^{-11}$	$2,06 \times 10^{-10}$	$2,28 \times 10^{-10}$	$3,70 \times 10^{-10}$	$2,47 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H+ eq	$9,49 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$8,27 \times 10^{-4}$	$2,86 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-4}$	$4,72 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$3,83 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^{-6}$	$7,94 \times 10^{-6}$	$2,58 \times 10^{-5}$	$9,84 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^{-5}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$1,41 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^{-4}$	$8,24 \times 10^{-5}$	$7,36 \times 10^{-4}$	$5,60 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$1,86 \times 10^{-2}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$4,01 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$4,42 \times 10^{-3}$	$9,68 \times 10^{-4}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$5,98 \times 10^{-3}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$3,37 \times 10^1$	$2,55 \times 10^{-1}$	$6,40 \times 10^{-1}$	2,02	7,67	5,63	$1,75 \times 10^1$	9,23
Land use	Pt	5,19	$4,69 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-1}$	$3,70 \times 10^{-1}$	1,26	$9,94 \times 10^{-1}$	2,41	1,70
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	1,78	$5,97 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-2}$	1,64	$2,12 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$4,64 \times 10^1$	$4,74 \times 10^{-1}$	1,28	3,59	$1,23 \times 10^1$	$7,18 \times 10^{-1}$	$2,80 \times 10^1$	$1,71 \times 10^1$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$3,42 \times 10^{-5}$	$1,64 \times 10^{-8}$	$4,84 \times 10^{-8}$	$2,34 \times 10^{-7}$	$5,79 \times 10^{-7}$	$1,63 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-5}$	$5,86 \times 10^{-7}$

Tableau C13. Analyse des impacts de l'étape Réaction 1 du scénario B

Changement climatique	Unité	Total	Réaction 1 Emissions directes	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CO ₂ eq	0,03258802	0	$3,92 \times 10^{-5}$	0,0325488
Rayonnements ionisants	kg CFC11 eq	$4,63 \times 10^{-9}$	0	$2,32 \times 10^{-11}$	$4,60 \times 10^{-9}$
Formation photochimique d'ozone	kBq U-235 eq	0,0016486	0	0,00024207	0,00140654
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	kg NMVOC eq	0,00027541	0,00022245	$9,03 \times 10^{-8}$	$5,29 \times 10^{-5}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	disease inc.	$8,91 \times 10^{-10}$	0	$1,48 \times 10^{-12}$	$8,89 \times 10^{-10}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$1,19 \times 10^{-10}$	$3,76 \times 10^{-12}$	$4,36 \times 10^{-13}$	$1,15 \times 10^{-10}$
Acidification	CTUh	$6,82 \times 10^{-12}$	0	$2,35 \times 10^{-14}$	$6,79 \times 10^{-12}$
Eutrophisation, eau douce	mol H+ eq	0,0001073	0	$1,62 \times 10^{-7}$	0,00010713
Eutrophisation, eau de mer	kg P eq	$3,20 \times 10^{-6}$	0	$1,17 \times 10^{-8}$	$3,19 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, terrestre	kg N eq	$1,54 \times 10^{-5}$	0	$4,49 \times 10^{-8}$	$1,54 \times 10^{-5}$
Ecotoxicité - eau douce	mol N eq	0,00016484	0	$3,32 \times 10^{-7}$	0,00016451
Land use	CTUe	0,25517184	0,00032504	0,00118538	0,25366142
Epuisement des ressources - eau	Pt	0,04685876	0	0,00021777	0,04664099
Epuisement des ressources - fossiles	m3 depriv.	0,00059655	0	$1,28 \times 10^{-5}$	0,00058378
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	MJ	0,47443125	0	0,00530955	0,46912169
Changement climatique	kg Sb eq	$1,64 \times 10^{-8}$	0	$3,27 \times 10^{-10}$	$1,61 \times 10^{-8}$

Tableau C14. Analyse des impacts de l'étape Séparation 1 du scénario B

Catégorie d'impact	Unité	Total	Séparation 1 Emissions directes	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U
Changement climatique	kg CO ₂ eq	$7,86 \times 10^{-2}$	0	$7,74 \times 10^{-2}$	$1,21 \times 10^{-3}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$1,17 \times 10^{-8}$	0	$1,09 \times 10^{-8}$	$7,19 \times 10^{-10}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$1,08 \times 10^{-2}$	0	$3,34 \times 10^{-3}$	$7,49 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$1,29 \times 10^{-4}$	0	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-6}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$2,16 \times 10^{-9}$	0	$2,12 \times 10^{-9}$	$4,60 \times 10^{-11}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$2,87 \times 10^{-10}$	0	$2,74 \times 10^{-10}$	$1,35 \times 10^{-11}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$1,69 \times 10^{-11}$	0	$1,62 \times 10^{-11}$	$7,26 \times 10^{-13}$
Acidification	mol H+ eq	$2,60 \times 10^{-4}$	0	$2,55 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$7,94 \times 10^{-6}$	0	$7,58 \times 10^{-6}$	$3,61 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$3,80 \times 10^{-5}$	0	$3,66 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$4,01 \times 10^{-4}$	0	$3,91 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-5}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$6,40 \times 10^{-1}$	0	$6,03 \times 10^{-1}$	$3,67 \times 10^{-2}$
Land use	Pt	$1,18 \times 10^{-1}$	0	$1,11 \times 10^{-1}$	$6,74 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$1,11 \times 10^{-2}$	$9,27 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^{-4}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	1,28	0	1,12	$1,64 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$4,84 \times 10^{-8}$	0	$3,83 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-8}$

Tableau C15. Analyse des impacts de l'étape Réaction 2 du scénario B

Catégorie d'impact	Unité	Total	Réaction 2 Emissions directes	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut- off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Zinc oxide {GLO} market for Cut- off, U	Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut-off, U
Changement climatique	kg CO ₂ eq	$2,50 \times 10^{-1}$	0	$4,83 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-1}$	$4,30 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$3,50 \times 10^{-8}$	0	$2,86 \times 10^{-12}$	$3,45 \times 10^{-8}$	$4,10 \times 10^{-10}$	$1,12 \times 10^{-10}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$1,10 \times 10^{-2}$	0	$2,98 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-5}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$5,33 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-8}$	$3,97 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-5}$	$2,59 \times 10^{-6}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$6,85 \times 10^{-9}$	0	$1,83 \times 10^{-13}$	$6,67 \times 10^{-9}$	$1,44 \times 10^{-10}$	$3,21 \times 10^{-11}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$1,10 \times 10^{-9}$	$2,04 \times 10^{-12}$	$5,36 \times 10^{-14}$	$8,64 \times 10^{-10}$	$1,99 \times 10^{-10}$	$3,54 \times 10^{-11}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$5,41 \times 10^{-11}$	0	$2,89 \times 10^{-15}$	$5,10 \times 10^{-11}$	$2,17 \times 10^{-12}$	$9,47 \times 10^{-13}$
Acidification	mol H+ eq	$8,27 \times 10^{-4}$	0	$1,99 \times 10^{-8}$	$8,04 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-5}$	$3,58 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$2,58 \times 10^{-5}$	0	$1,43 \times 10^{-9}$	$2,39 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-6}$	$4,95 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$1,20 \times 10^{-4}$	0	$5,52 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-6}$	$5,75 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$1,29 \times 10^{-3}$	0	$4,09 \times 10^{-8}$	$1,23 \times 10^{-3}$	$4,52 \times 10^{-5}$	$6,23 \times 10^{-6}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	2,02	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-4}$	1,90	$7,90 \times 10^{-2}$	$3,45 \times 10^{-2}$
Land use	Pt	$3,70 \times 10^{-1}$	0	$2,68 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-1}$	$1,79 \times 10^{-2}$	$1,89 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$1,09 \times 10^{-2}$	$5,95 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-6}$	$4,38 \times 10^{-3}$	$4,35 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	3,59	0	$6,54 \times 10^{-4}$	3,52	$6,11 \times 10^{-2}$	$5,66 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$2,34 \times 10^{-7}$	0	$4,02 \times 10^{-11}$	$1,21 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-7}$	$4,64 \times 10^{-9}$

Tableau C16. Analyse des impacts de l'étape Séparation 2 du scénario B

Catégorie d'impact	Unité	Total	Séparation 2 Emissions directes	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut-off, U
Changement climatique	kg CO ₂ eq	$8,80 \times 10^{-1}$	0	$1,33 \times 10^{-3}$	$8,30 \times 10^{-1}$	$4,91 \times 10^{-2}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$1,22 \times 10^{-7}$	0	$7,87 \times 10^{-10}$	$1,17 \times 10^{-7}$	$3,76 \times 10^{-9}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$4,51 \times 10^{-2}$	0	$8,20 \times 10^{-3}$	$3,59 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$1,44 \times 10^{-3}$	0	$3,06 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$8,75 \times 10^{-5}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$2,38 \times 10^{-8}$	0	$5,03 \times 10^{-11}$	$2,27 \times 10^{-8}$	$1,08 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$4,15 \times 10^{-9}$	0	$1,48 \times 10^{-11}$	$2,94 \times 10^{-9}$	$1,19 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$2,06 \times 10^{-10}$	0	$7,95 \times 10^{-13}$	$1,73 \times 10^{-10}$	$3,20 \times 10^{-11}$
Acidification	mol H+ eq	$2,86 \times 10^{-3}$	0	$5,48 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$9,84 \times 10^{-5}$	0	$3,95 \times 10^{-7}$	$8,13 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$4,13 \times 10^{-4}$	0	$1,52 \times 10^{-6}$	$3,93 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$4,42 \times 10^{-3}$	0	$1,13 \times 10^{-5}$	$4,19 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-4}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	7,67	0	$4,02 \times 10^{-2}$	6,47	1,16
Land use	Pt	1,26	0	$7,38 \times 10^{-3}$	1,19	$6,37 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$1,05 \times 10^{-1}$	$8,36 \times 10^{-2}$	$4,33 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$6,11 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$1,23 \times 10^1$	0	$1,80 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^1$	$1,91 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$5,79 \times 10^{-7}$	0	$1,11 \times 10^{-8}$	$4,11 \times 10^{-7}$	$1,57 \times 10^{-7}$

Tableau C17. Analyse des impacts de l'étape Matière première du scénario B

Catégorie d'impact	Unité	Total	Methanol {GLO} market for Cut-off, U	Urea {RER} market for Cut-off, U	ESCAPE market
Changement climatique	kg CO ₂ eq	$6,14 \times 10^{-1}$	$5,07 \times 10^{-1}$	$1,07 \times 10^{-1}$	
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$2,64 \times 10^{-7}$	$1,64 \times 10^{-7}$	$1,00 \times 10^{-7}$	
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$5,38 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-2}$	$4,16 \times 10^{-2}$	
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$2,87 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$4,25 \times 10^{-8}$	$8,40 \times 10^{-9}$	$3,41 \times 10^{-8}$	
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$1,10 \times 10^{-8}$	$3,73 \times 10^{-9}$	$7,31 \times 10^{-9}$	
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$4,59 \times 10^{-10}$	$1,44 \times 10^{-10}$	$3,15 \times 10^{-10}$	
Acidification	mol H ⁺ eq	$5,62 \times 10^{-3}$	$2,02 \times 10^{-3}$	$3,59 \times 10^{-3}$	
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$1,87 \times 10^{-4}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-4}$	
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$8,45 \times 10^{-4}$	$3,73 \times 10^{-4}$	$4,72 \times 10^{-4}$	
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$1,26 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$8,60 \times 10^{-3}$	
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$1,94 \times 10^1$	$1,08 \times 10^1$	8,61	
Land use	Pt	2,80	1,02	1,78	
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	1,93	$1,26 \times 10^{-1}$	1,80	
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$3,24 \times 10^1$	$2,27 \times 10^1$	9,71	
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$1,92 \times 10^{-5}$	$5,33 \times 10^{-6}$	$1,39 \times 10^{-5}$	

Tableau C18. Contribution des différentes étapes du scénario B analysés avec la méthode ReCiPe 2016

	Unité	Total	Réaction 1 Scénario B	Séparation 1 Scénario B	Réaction 2 Scénario B	Séparation 2 Scénario B	Infrastructure Scénario B	Matière première Scénario B
Climate change	kg CO ₂ eq	1,67	$3,26 \times 10^{-2}$	$7,86 \times 10^{-2}$	$2,50 \times 10^{-1}$	$8,80 \times 10^{-1}$	$5,98 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-1}$
Ozone depletion	kg CFC11 eq	$3,90 \times 10^{-7}$	$4,63 \times 10^{-9}$	$1,17 \times 10^{-8}$	$3,50 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^{-7}$	$3,85 \times 10^{-9}$	$2,13 \times 10^{-7}$
Ionising radiation	kBq Co-60 eq	$1,17 \times 10^{-1}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$4,51 \times 10^{-2}$	$7,34 \times 10^{-3}$	$4,14 \times 10^{-2}$
Photochemical ozone formation	kg NO × eq	$5,11 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$5,33 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-3}$
Particulate matter	kg PM2.5 eq	$6,47 \times 10^{-8}$	$8,91 \times 10^{-10}$	$2,16 \times 10^{-9}$	$6,85 \times 10^{-9}$	$2,38 \times 10^{-8}$	$4,77 \times 10^{-9}$	$2,62 \times 10^{-8}$
Human toxicity, non-cancer	kg NO × eq	$2,11 \times 10^{-8}$	$1,19 \times 10^{-10}$	$2,87 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-9}$	$4,15 \times 10^{-9}$	$6,11 \times 10^{-9}$	$9,33 \times 10^{-9}$
Human toxicity, cancer	kg SO2 eq	$8,81 \times 10^{-10}$	$6,82 \times 10^{-12}$	$1,69 \times 10^{-11}$	$5,41 \times 10^{-11}$	$2,06 \times 10^{-10}$	$2,28 \times 10^{-10}$	$3,70 \times 10^{-10}$
Acidification	kg P eq	$9,49 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$8,27 \times 10^{-4}$	$2,86 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-4}$	$4,72 \times 10^{-3}$
Eutrophication, freshwater	kg N eq	$3,83 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^{-6}$	$7,94 \times 10^{-6}$	$2,58 \times 10^{-5}$	$9,84 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^{-5}$	$1,69 \times 10^{-4}$
Eutrophication, marine	kg 1,4-DCB	$1,41 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^{-4}$	$8,24 \times 10^{-5}$	$7,36 \times 10^{-4}$
Eutrophication, terrestrial	kg 1,4-DCB	$1,86 \times 10^{-2}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$4,01 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$4,42 \times 10^{-3}$	$9,68 \times 10^{-4}$	$1,14 \times 10^{-2}$
Ecotoxicity, freshwater	kg 1,4-DCB	$3,37 \times 10^1$	$2,55 \times 10^{-1}$	$6,40 \times 10^{-1}$	2,02	7,67	5,63	$1,75 \times 10^1$
Land use	kg 1,4-DCB	5,19	$4,69 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-1}$	$3,70 \times 10^{-1}$	1,26	$9,94 \times 10^{-1}$	2,41
Water use	kg 1,4-DCB	1,78	$5,97 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-2}$	1,64
Resource use, fossils	m2a crop eq	$4,64 \times 10^1$	$4,74 \times 10^{-1}$	1,28	3,59	$1,23 \times 10^1$	$7,18 \times 10^{-1}$	$2,80 \times 10^1$
Resource use, minerals and metals	kg Cu eq	$3,42 \times 10^{-5}$	$1,64 \times 10^{-8}$	$4,84 \times 10^{-8}$	$2,34 \times 10^{-7}$	$5,79 \times 10^{-7}$	$1,63 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-5}$
Climate change	kg oil eq	1,67	$3,26 \times 10^{-2}$	$7,86 \times 10^{-2}$	$2,50 \times 10^{-1}$	$8,80 \times 10^{-1}$	$5,98 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-1}$
Ozone depletion	m3	$3,90 \times 10^{-7}$	$4,63 \times 10^{-9}$	$1,17 \times 10^{-8}$	$3,50 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^{-7}$	$3,85 \times 10^{-9}$	$2,13 \times 10^{-7}$

Annexe 3.3. Analyse des points chauds du scénario C, « cinétique »

Catégories de plus grande robustes

Dans un premier temps l'étude des trois catégories les plus robustes qui sont le **changement climatique, l'appauvrissement de la couche d'ozone et les particules inorganiques affectant les voies respiratoires.**

Tableau C19. Impact des catégories de grande robustesse (I) et contribution relative des différentes étapes

Scénario C Cinétique	Total	Réaction 1 %	Séparation 1 %	Réaction 2 %	Séparation 2 %	Infrastructure %	Matière première %
Changement climatique	3,89 kg CO ₂ eq	3,5	3,1	35,8	42,9	1,5	13,1
Appauvrissement de la couche d'ozone	7,04 x 10 ⁻⁷ kg CFC11 eq	2,8	2,5	25,4	30,2	0,5	38,5
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	1,26 x 10 ⁻⁷ disease inc.	3	2,6	29,1	34,8	3,8	26,7

Dans la catégorie **changement climatique**, l'étape réaction 2 apparaît comme contributrice majoritaire devant séparation 2 (Tableau C19.). L'étape d'approvisionnement en matière première n'apparaît ici que comme troisième contributeur avec moins de 15% des impacts. Les trois dernières opérations, séparation 1, réaction 1 et infrastructure, montrent chacune des impacts inférieurs à 5%. La chauffe de l'ensemble du procédé compte pour 68% des impacts sur la catégorie, soit un impact largement majoritaire. Dans l'approvisionnement en matière première, le méthanol a une contribution largement supérieure à celle de l'urée avec 93% pour le méthanol et 7% pour l'urée. Le CO₂ est la molécule émise majoritairement responsable de l'impact sur le changement climatique.

La seconde catégorie étudiée ici est la catégorie **appauvrissement de la couche d'ozone**. L'opération approvisionnement en matière première est majoritairement contributrice avec à peine moins de 40% de l'impact (Tableau C19.). Les étapes réaction 2 et séparation 2 comptent pour plus de 25% des impacts. La somme des impacts des opérations, réaction 1, séparation 1 et infrastructure, ne représente que moins de 6% des impacts. La chauffe représente 53% de l'impact de la catégorie. Le méthanol a une contribution supérieure à l'urée respectivement 67% et 33% des impacts de l'opération approvisionnement en matière première. Les molécules de Halon 1301 et 1211 représentent à part égale plus de 95% des impacts sur la catégorie.

La troisième catégorie ayant une grande robustesse est la catégorie **particules inorganiques affectant les voies respiratoires**. L'étape séparation 2 est contributrice majoritaire avec plus de 30% de l'impact devant réaction 2 qui en compte un peu moins de 30% (Tableau C19.). L'approvisionnement en matière première apparaît comme troisième contributeur avec toujours plus du quart de l'impact. La somme des impacts des 3 dernières opérations reste faible mais atteint presque les 10% car les trois catégories comptent pour plus de 2,5%. Contrairement aux deux autres catégories pour lesquelles les impacts du méthanol sont supérieurs, l'urée représente ici 77% des impacts de l'approvisionnement en matière première. La chauffe de l'ensemble des opérations compte pour 58% des impacts sur la catégorie. Les particules de moins de 2,5µm représentent 65% des impacts de cette catégorie.

Catégories de robustesse intermédiaire

Ensuite il est important d'étudier les catégories de robustesse intermédiaire, **rayonnements ionisants, formation photochimique d'ozone, acidification, eutrophisation - terrestre, eutrophisation - eau douce et eutrophisation - eau de mer.**

Tableau C20. Impact des catégories de robustesse intermédiaire et contribution relative des différentes étapes

Scénario C Cinétique	Total	Réaction 1 %	Séparation 1 %	Réaction 2 %	Séparation 2 %	Infrastructure %	Matière première %
Rayonnements ionisants	0,207 kBq U-235 eq	3	7,2	26,1	35,4	3,5	24,7
Formation photochimique d'ozone	9,3 x 10 ⁻³ kg NMVOC eq	6,7	2,1	25,3	29,8	2,9	33,2
Acidification	1,69 x 10 ⁻² mol H+ eq	2,7	2,4	25,7	30,6	4,3	34,3
Eutrophisation, eau douce	7,7 x 10 ⁻⁴ kg P eq	1,8	1,6	26,8	32,9	10,2	26,8
Eutrophisation, eau de mer	2,5 x 10 ⁻³ kg N eq	2,6	2,3	25,4	30,3	3,3	36,1
Eutrophisation, terrestre	3,11 x 10 ⁻² mol N eq	2,2	2	22	26,2	3,1	44,5

La première catégorie de robustesse intermédiaire à étudier est **rayonnements ionisants**. L'opération majoritairement impactant est séparation 2 devant réaction 2 (Tableau C20.). L'approvisionnement en matière première n'apparaît que comme troisième contributeur. Ensuite les impacts de séparation 1 sont supérieurs à 5% contrairement aux étapes réaction 1 et infrastructure qui présente des impacts inférieurs à 4%. Au sein de l'opération matière première il apparaît que l'urée est prépondérante devant le méthanol avec 74% des impacts de l'opération. L'électricité est généralement responsable des impacts sur les **rayonnements ionisants**. Dans le cas de ce procédé, l'électricité directement consommée par le procédé n'est responsable que de 10% des impacts. La chauffe de l'ensemble des opérations est en revanche responsable de 55% des impacts.

Ensuite la catégorie **formation photochimique d'ozone** montre que l'approvisionnement en matière première est l'opération la plus contributrice devant réaction 2 et séparation 2 (Tableau C20.). Cette catégorie représente la seule catégorie pour laquelle réaction 1 compte pour plus de 5% des impacts (6,7%). Les deux opérations restantes, séparation 1 et Infrastructure comptent pour moins de 5% des impacts. Au sein de l'opération approvisionnement en matière première, le méthanol est prépondérant devant l'urée avec 62% des impacts de l'opération. La chauffe de l'ensemble du procédé compte pour 46% de l'impact sur la catégorie.

Les impacts sur la catégorie **acidification** montre les mêmes points chauds que précédemment avec l'approvisionnement en matière première comme contributeur majeur (Tableau C20.). Les opérations séparation 2 et réaction 2 entraînent des impacts importants sur la catégorie (> 25%). L'impact de l'infrastructure est équivalent avec moins de 5% des impacts. Tout comme les opérations séparation 1 et réaction 1 ne comptent que pour des faibles impacts sur la catégorie. Au sein de l'opération approvisionnement en matière première, l'urée est prépondérante devant le méthanol avec 61% des

impacts de l'opération. La chauffe représente également ici un impact important, avec 52% des impacts sur la catégorie.

Les impacts de la catégorie **eutrophisation – eau douce** montre la prépondérance de séparation 2 avec plus de 30% des impacts légèrement devant réaction 2 et l'approvisionnement en matière première qui présentent des contributions équivalentes (Tableau C20.). Au sein de séparation 2, il apparaît que le traitement des déchets représente 50% des impacts de l'opération et la chauffe 50%. L'impact de l'infrastructure présente plus de 10% des impacts mais reste quatrième contributeur. Les opérations réaction 1 et séparation 1 représentent toujours des impacts négligeables avec à elles deux moins de 4% des impacts. La chauffe issue des différentes étapes du procédé compte pour 34%, cette proportion est plus faible que pour les autres catégories à cause de l'importance de l'infrastructure et du traitement des déchets.

L'impact sur la catégorie **eutrophisation – eau de mer** présente la prépondérance de l'opération matière première avec devant les opérations séparation 2 et réaction 2 (Tableau C20.). L'impact de l'infrastructure est plus faible que pour l'eutrophisation – eau douce avec moins de 5% des impacts. Comme pour les catégories précédentes, la somme de séparation 1 et réaction 1 représente moins 5% de l'impact sur la catégorie. L'urée et le méthanol présentent des impacts équivalents sur l'étape approvisionnement en matière première avec respectivement 52% et 48% des impacts sur la catégorie. La chauffe totale compte également 50% de l'impact total sur la catégorie. L'impact du traitement des déchets issus des opérations réaction 2 et séparation 2 compte pour 10% des impacts sur la catégorie.

Les impacts sur la **catégorie eutrophisation – terrestre** montrent une prépondérance plus importante de de l'opération matière première presque 45% de l'impact devant les opérations séparation 2 et réaction 2 (Tableau C20.). Les impacts de l'infrastructure sont équivalents à ceux de l'eutrophisation – eau de mer avec moins de 5% des impacts. Comme pour les catégories précédentes, la somme de séparation 1 et réaction 1 représente seulement 4,2% de l'impact sur la catégorie. Les impacts de l'approvisionnement en matière première comptent pour 66% pour l'urée. La chauffe totale compte également pour 43% de l'impact total sur la catégorie.

Catégories de robustesse faible

Les sept dernières catégories à étudier sont les catégories de robustesses les plus faible, **toxicité humaine - autre que cancers, toxicité humaine – cancers, écotoxicité – eau douce, land use, épuisement des ressources – eau, épuisement des ressources – fossiles et épuisement des ressources – minéraux et métaux.**

Tableau C21. Impact des catégories de robustesse faible (III) et contribution relative des différentes étapes

Scénario C Cinétique	Total	Réaction 1 %	Séparation 1 %	Réaction 2 %	Séparation 2 %	Infrastructure %	Matière première %
Toxicité humaine - effets autre que cancers	4,32 x 10 ⁻⁸ CTUh	1,1	1	25,6	31,6	14,2	26,5
Toxicité humaine - cancers	1,67 x 10 ⁻⁹ CTUh	1,7	1,5	25	30,7	13,6	27,4
Ecotoxicité - eau douce	63,7 CTUe	1,7	1,5	24,2	29,7	8,8	34
Land use	8,64 Pt	2,3	2,1	22,8	27,2	11,5	34,2
Epuisement des ressources - eau	2,32 m3 depriv.	0,1	0,4	5,9	8,4	0,7	84,5
Epuisement des ressources - fossiles	77,5 MJ	2,6	2,5	22,1	26,2	0,9	45,7
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	4,05 x 10 ⁻⁵ kg Sb eq	0,2	0,2	3,9	4,5	40,2	51

Les deux premières catégories, **Toxicité humaine - autre que cancers**, **Toxicité humaine – cancers**, montrent des résultats similaires avec séparation 2 comme étape la plus contributrice devant l’approvisionnement en matière première et l’étape réaction 2 (Tableau C21.). Ces trois étapes présentent plus de 25% de l’impact chacune. L’étape infrastructure présente également plus de 10% de l’impact ce qui fait que les deux dernières opérations, séparation 1 et réaction 1, présentent sur les deux catégories moins de 2%.

Ensuite deux autres catégories présentent des résultats équivalents, **Ecotoxicité – eau douce** et **Land use**. L’approvisionnement en matière première apparaît comme contributeur majoritaire devant séparation 2 et réaction 2 (Tableau C21.). L’infrastructure montre également des impacts important sur ces deux catégories. Comme pour les catégories précédentes les étapes réaction 1 et séparation 1 présentent des impacts négligeables.

Pour la catégorie **épuisement des ressources – eau**, l’approvisionnement en matière première apparaît comme unique contributeur important avec 84,5% des impacts sur la catégorie (Tableau C21.). Réaction 2 et Séparation 2 montrent de faibles impacts supérieurs à 5%. Les impacts de l’infrastructure, de réaction 1 et séparation 1 sont en revanche inférieur à 1%

Dans la catégorie **épuisement des ressources – fossiles**, l’approvisionnement en matière première est toujours le contributeur majoritaire (Tableau C21.). Le second contributeur est séparation 2 devant réaction 2. L’ensemble des autres opérations unitaire comptent pour moins de 3% des impacts.

Enfin pour la catégorie **épuisement des ressources – minéraux et métaux**, le principal contributeur est toujours l’approvisionnement en matière première avec 51% des impacts devant l’infrastructure qui compte ici pour 40,2% des impacts (Tableau C21.). Réaction 2 et séparation 2 comptent pour plus de 3% des impacts alors que réaction 1 et séparation 1 comptent pour 0,1% de l’impact.

Analyse de sensibilité

Il apparaît sur la Figure C3. et C4. la sensibilité de la méthode d’évaluation sur la contribution des étapes matière première et Séparation 2 (les deux étapes aux impacts majoritaire dans une grande partie des catégories). Les catégories **écotoxicité terrestre et marine** n’existant pas dans la méthode

EF 3.0, leurs sensibilités ne peut être étudiés, de même la catégorie **eutrophisation terrestre** n'ayant pas de pendant dans la méthode ReCiPe 2016 elle n'est pas analysée. La catégorie Formation photochimique d'ozone est séparé en deux catégorie dans la méthode ReCiPe 2016, à savoir **Human Health (HH)** et **Terrestrial Ecosystems (TE)**. Ces deux sous catégories sont comparé à la même valeur de la catégorie Formation photochimique d'ozone de EF 3.0. L'ensemble des valeurs de l'analyse sont obtenus avec la méthode ReCiPe 2016 (Tableau C28.).

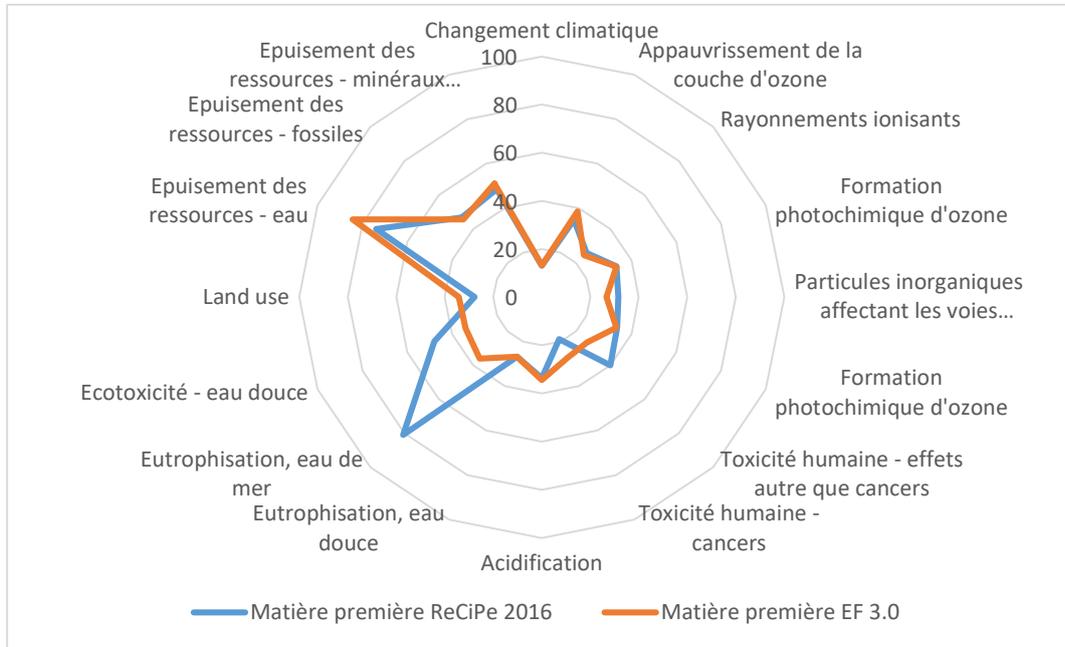


Figure C3. Contribution relative de la matière première à 16 catégories selon la méthode d'analyse

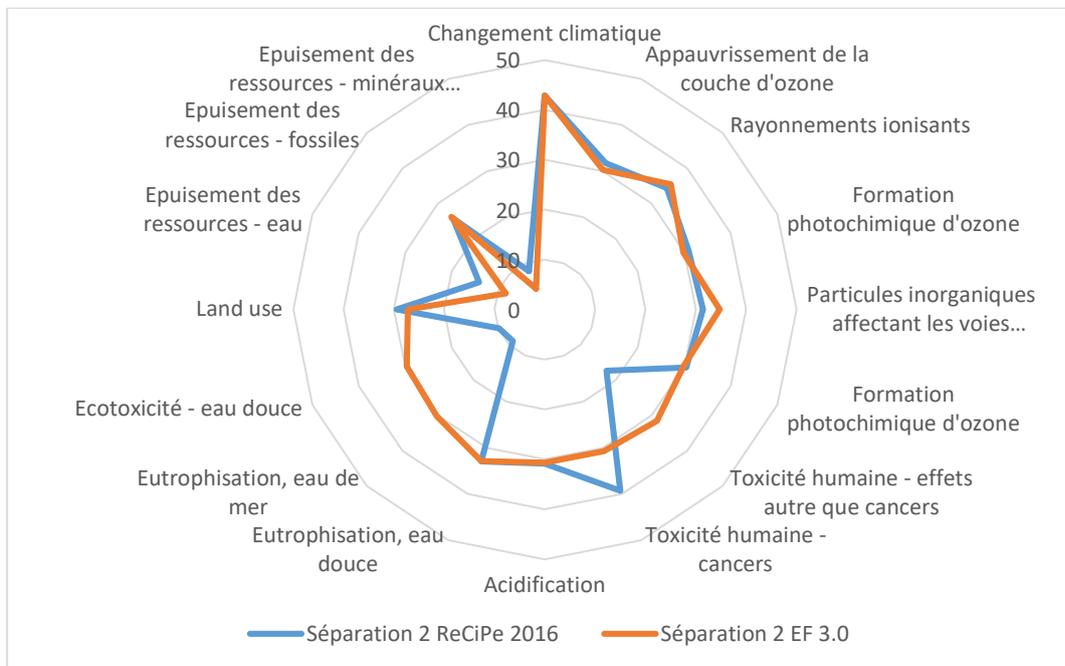


Figure C4. Contribution relative de l'étape séparation 2 à 16 catégories selon la méthode d'analyse

Les résultats confirment la robustesse des trois catégories identifiées comme tel, en effet l'écart de contribution entre les deux méthodes pour les trois catégories est faible (écart inférieur à 6% pour les deux étapes considérés).

Les écarts sont plus importants pour des catégories de robustesses intermédiaires ou faible comme ecotoxicité – eau douce ou eutrophisation, eau de mer. L'écart de contribution n'est présent que pour ecotoxicité – eau douce dans le cas de la matière première alors qu'il apparaît sur les deux catégories pour l'analyse de points chaud de séparation 2. Dans l'analyse de l'étape séparation 2 il apparaît également des écarts sur les deux catégories toxicité humaine qui sont plus faibles que les écarts.

Tableau C22. Contribution des différentes étapes et de la chauffe aux catégories d'impacts pour le scénario C

Catégorie d'impact	Unité	Total	Réaction 1 Scénario C	Séparation 1 Scénario C	Réaction 2 Scénario C	Séparation 2 Scénario C	Infrastructure Scénario C	Matière première Scénario C	Dont Chauffe
Changement climatique	kg CO ₂ eq	3,89	$1,38 \times 10^{-1}$	$1,21 \times 10^{-1}$	1,39	1,67	$5,98 \times 10^{-2}$	$5,11 \times 10^{-1}$	2,66
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$7,04 \times 10^{-7}$	$1,95 \times 10^{-8}$	$1,78 \times 10^{-8}$	$1,79 \times 10^{-7}$	$2,13 \times 10^{-7}$	$3,85 \times 10^{-9}$	$2,71 \times 10^{-7}$	$3,76 \times 10^{-7}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$2,07 \times 10^{-1}$	$6,31 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$5,40 \times 10^{-2}$	$7,34 \times 10^{-2}$	$7,34 \times 10^{-3}$	$5,11 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-1}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$9,30 \times 10^{-3}$	$6,23 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-3}$	$2,77 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-3}$	$4,32 \times 10^{-3}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$1,26 \times 10^{-7}$	$3,77 \times 10^{-9}$	$3,32 \times 10^{-9}$	$3,66 \times 10^{-8}$	$4,37 \times 10^{-8}$	$4,77 \times 10^{-9}$	$3,35 \times 10^{-8}$	$7,27 \times 10^{-8}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$4,32 \times 10^{-8}$	$4,95 \times 10^{-10}$	$4,40 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-8}$	$1,36 \times 10^{-8}$	$6,11 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-8}$	$9,41 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$1,67 \times 10^{-9}$	$2,88 \times 10^{-11}$	$2,58 \times 10^{-11}$	$4,18 \times 10^{-10}$	$5,13 \times 10^{-10}$	$2,28 \times 10^{-10}$	$4,57 \times 10^{-10}$	$5,55 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$1,69 \times 10^{-2}$	$4,54 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-4}$	$4,36 \times 10^{-3}$	$5,19 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-4}$	$5,81 \times 10^{-3}$	$8,75 \times 10^{-3}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$7,71 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$7,86 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$2,52 \times 10^{-3}$	$6,52 \times 10^{-5}$	$5,82 \times 10^{-5}$	$6,40 \times 10^{-4}$	$7,62 \times 10^{-4}$	$8,24 \times 10^{-5}$	$9,08 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-3}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$3,11 \times 10^{-2}$	$6,97 \times 10^{-4}$	$6,16 \times 10^{-4}$	$6,85 \times 10^{-3}$	$8,16 \times 10^{-3}$	$9,68 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-2}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$6,37 \times 10^1$	1,08	$9,77 \times 10^{-1}$	$1,54 \times 10^1$	$1,89 \times 10^1$	5,63	$2,17 \times 10^1$	$2,07 \times 10^1$
Land use	Pt	8,65	$1,98 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$	1,97	2,35	$9,94 \times 10^{-1}$	2,95	3,81
Epuisement des ressources - eau	m ³ depriv.	2,32	$2,49 \times 10^{-3}$	$9,67 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-1}$	$1,95 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-2}$	1,96	$4,77 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$7,75 \times 10^1$	1,99	1,93	$1,71 \times 10^1$	$2,04 \times 10^1$	$7,18 \times 10^{-1}$	$3,54 \times 10^1$	$3,83 \times 10^1$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$4,05 \times 10^{-5}$	$6,87 \times 10^{-8}$	$7,22 \times 10^{-8}$	$1,56 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-6}$

Tableau C23. Analyse des impacts de l'étape Réaction 1 du scénario C

Catégorie d'impact	Unité	Total	Réaction 1 Emissions directes	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U
Changement climatique	kg CO ₂ eq	$1,38 \times 10^{-1}$	0	$5,77 \times 10^{-5}$	$1,38 \times 10^{-1}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$1,95 \times 10^{-8}$	0	$3,42 \times 10^{-11}$	$1,95 \times 10^{-8}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$6,31 \times 10^{-3}$	0	$3,56 \times 10^{-4}$	$5,95 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$6,23 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-7}$	$2,24 \times 10^{-4}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$3,77 \times 10^{-9}$	0	$2,18 \times 10^{-12}$	$3,77 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$4,95 \times 10^{-10}$	$6,74 \times 10^{-12}$	$6,41 \times 10^{-13}$	$4,88 \times 10^{-10}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$2,88 \times 10^{-11}$	0	$3,45 \times 10^{-14}$	$2,88 \times 10^{-11}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$4,54 \times 10^{-4}$	0	$2,38 \times 10^{-7}$	$4,54 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$1,35 \times 10^{-5}$	0	$1,72 \times 10^{-8}$	$1,35 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$6,52 \times 10^{-5}$	0	$6,60 \times 10^{-8}$	$6,52 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$6,97 \times 10^{-4}$	0	$4,89 \times 10^{-7}$	$6,96 \times 10^{-4}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	1,08	$5,83 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-3}$	1,07
Land use	Pt	$1,98 \times 10^{-1}$	0	$3,20 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - eau	m ³ depriv.	$2,49 \times 10^{-3}$	0	$1,88 \times 10^{-5}$	$2,47 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	1,99	0	$7,81 \times 10^{-3}$	1,99
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$6,87 \times 10^{-8}$	0	$4,81 \times 10^{-10}$	$6,82 \times 10^{-8}$

Tableau C24. Analyse des impacts de l'étape Séparation 1 du scénario C

Catégorie d'impact	Unité	Total	Séparation 1 Emissions directes	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U
Changement climatique	kg CO2 eq	$1,21 \times 10^{-1}$	0	$1,19 \times 10^{-1}$	$1,58 \times 10^{-3}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$1,78 \times 10^{-8}$	0	$1,69 \times 10^{-8}$	$9,37 \times 10^{-10}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$1,49 \times 10^{-2}$	0	$5,15 \times 10^{-3}$	$9,77 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$1,97 \times 10^{-4}$	0	$1,94 \times 10^{-4}$	$3,65 \times 10^{-6}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$3,32 \times 10^{-9}$	0	$3,26 \times 10^{-9}$	$5,99 \times 10^{-11}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$4,40 \times 10^{-10}$	0	$4,22 \times 10^{-10}$	$1,76 \times 10^{-11}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$2,58 \times 10^{-11}$	0	$2,49 \times 10^{-11}$	$9,47 \times 10^{-13}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$3,99 \times 10^{-4}$	0	$3,92 \times 10^{-4}$	$6,52 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$1,21 \times 10^{-5}$	0	$1,17 \times 10^{-5}$	$4,70 \times 10^{-7}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$5,82 \times 10^{-5}$	0	$5,64 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-6}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$6,16 \times 10^{-4}$	0	$6,03 \times 10^{-4}$	$1,34 \times 10^{-5}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$9,77 \times 10^{-1}$	0	$9,29 \times 10^{-1}$	$4,78 \times 10^{-2}$
Land use	Pt	$1,80 \times 10^{-1}$	0	$1,71 \times 10^{-1}$	$8,79 \times 10^{-3}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$9,67 \times 10^{-3}$	$7,01 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$	$5,15 \times 10^{-4}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	1,93	0	1,72	$2,14 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$7,22 \times 10^{-8}$	0	$5,90 \times 10^{-8}$	$1,32 \times 10^{-8}$

Tableau C25. Analyse des impacts de l'étape Réaction 2 du scénario C

Catégorie d'impact	Unité	Total	Réaction 2 Emissions directes	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Zinc oxide {GLO} market for Cut- off, U	Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut-off, U
Changement climatique	kg CO ₂ eq	1,39	0	$1,36 \times 10^{-6}$	1,11	$4,30 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-1}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$1,79 \times 10^{-7}$	0	$8,07 \times 10^{-13}$	$1,56 \times 10^{-7}$	$4,10 \times 10^{-10}$	$2,18 \times 10^{-8}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$5,40 \times 10^{-2}$	0	$8,42 \times 10^{-6}$	$4,78 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-4}$	$5,88 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$2,35 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-9}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-5}$	$5,08 \times 10^{-4}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$3,66 \times 10^{-8}$	0	$5,16 \times 10^{-14}$	$3,02 \times 10^{-8}$	$1,44 \times 10^{-10}$	$6,29 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$1,10 \times 10^{-8}$	$5,75 \times 10^{-13}$	$1,52 \times 10^{-14}$	$3,91 \times 10^{-9}$	$1,99 \times 10^{-10}$	$6,93 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$4,18 \times 10^{-10}$	0	$8,16 \times 10^{-16}$	$2,31 \times 10^{-10}$	$2,17 \times 10^{-12}$	$1,85 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$4,36 \times 10^{-3}$	0	$5,62 \times 10^{-9}$	$3,64 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-5}$	$7,01 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$2,07 \times 10^{-4}$	0	$4,05 \times 10^{-10}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-6}$	$9,69 \times 10^{-5}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$6,40 \times 10^{-4}$	0	$1,56 \times 10^{-9}$	$5,23 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-6}$	$1,13 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$6,85 \times 10^{-3}$	0	$1,16 \times 10^{-8}$	$5,59 \times 10^{-3}$	$4,52 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-3}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$1,54 \times 10^{+01}$	$4,98 \times 10^{-5}$	$4,12 \times 10^{-5}$	8,61	$7,90 \times 10^{-2}$	6,76
Land use	Pt	1,97	0	$7,57 \times 10^{-6}$	1,58	$1,79 \times 10^{-2}$	$3,70 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - eau	m ³ depriv.	$1,37 \times 10^{-1}$	$8,16 \times 10^{-2}$	$4,44 \times 10^{-7}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$4,35 \times 10^{-4}$	$3,54 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$1,71 \times 10^1$	0	$1,85 \times 10^{-4}$	$1,59 \times 10^1$	$6,11 \times 10^{-2}$	1,11
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$1,56 \times 10^{-6}$	0	$1,14 \times 10^{-11}$	$5,47 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-7}$	$9,09 \times 10^{-7}$

Tableau C26. Analyse des impacts de l'étape Séparation 2 du scénario C

Catégorie d'impact	Unité	Total	Séparation 2 Emissions directes	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous waste, for incineration Cut-off, U
Changement climatique	kg CO ₂ eq	1,67	0	$1,57 \times 10^{-3}$	1,30	$3,71 \times 10^{-1}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$2,13 \times 10^{-7}$	0	$9,32 \times 10^{-10}$	$1,83 \times 10^{-7}$	$2,84 \times 10^{-8}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$7,34 \times 10^{-2}$	0	$9,71 \times 10^{-3}$	$5,61 \times 10^{-2}$	$7,66 \times 10^{-3}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$2,77 \times 10^{-3}$	0	$3,63 \times 10^{-6}$	$2,11 \times 10^{-3}$	$6,61 \times 10^{-4}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$4,37 \times 10^{-8}$	0	$5,96 \times 10^{-11}$	$3,54 \times 10^{-8}$	$8,19 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$1,36 \times 10^{-8}$	0	$1,75 \times 10^{-11}$	$4,59 \times 10^{-9}$	$9,02 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$5,13 \times 10^{-10}$	0	$9,42 \times 10^{-13}$	$2,71 \times 10^{-10}$	$2,41 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$5,19 \times 10^{-3}$	0	$6,49 \times 10^{-6}$	$4,27 \times 10^{-3}$	$9,12 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$2,54 \times 10^{-4}$	0	$4,68 \times 10^{-7}$	$1,27 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$7,62 \times 10^{-4}$	0	$1,80 \times 10^{-6}$	$6,14 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$8,16 \times 10^{-3}$	0	$1,33 \times 10^{-5}$	$6,56 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$1,89 \times 10^1$	0	$4,76 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^1$	8,79
Land use	Pt	2,35	0	$8,74 \times 10^{-3}$	1,86	$4,81 \times 10^{-1}$
Epuisement des ressources - eau	m3 depriv.	$1,95 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-1}$	$5,12 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^{-2}$	$4,61 \times 10^{-2}$
Epuisement des ressources - fossiles	MJ	$2,04 \times 10^1$	0	$2,13 \times 10^{-1}$	$1,87 \times 10^1$	1,44
Epuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$1,84 \times 10^{-6}$	0	$1,31 \times 10^{-8}$	$6,42 \times 10^{-7}$	$1,18 \times 10^{-6}$

Tableau C27. Analyse des impacts de l'étape Matière première du scénario C

Catégorie d'impact	Unité	Total	Methanol {GLO} market for Cut-off, U	Urea THESE {RER} market for Cut-off, U
Changement climatique	kg CO ₂ eq	$6,89 \times 10^{-1}$	$6,40 \times 10^{-1}$	$4,88 \times 10^{-2}$
Appauvrissement de la couche d'ozone	kg CFC11 eq	$3,08 \times 10^{-7}$	$2,07 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$
Rayonnements ionisants	kBq U-235 eq	$6,01 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-2}$	$4,47 \times 10^{-2}$
Formation photochimique d'ozone	kg NMVOC eq	$3,39 \times 10^{-3}$	$2,11 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$
Particules inorganiques affectant les voies respiratoires	disease inc.	$4,53 \times 10^{-8}$	$1,06 \times 10^{-8}$	$3,47 \times 10^{-8}$
Toxicité humaine - effets autre que cancers	CTUh	$1,27 \times 10^{-8}$	$4,71 \times 10^{-9}$	$8,00 \times 10^{-9}$
Toxicité humaine - cancers	CTUh	$5,22 \times 10^{-10}$	$1,82 \times 10^{-10}$	$3,40 \times 10^{-10}$
Acidification	mol H ⁺ eq	$6,47 \times 10^{-3}$	$2,55 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-3}$
Eutrophisation, eau douce	kg P eq	$2,19 \times 10^{-4}$	$8,85 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, eau de mer	kg N eq	$9,88 \times 10^{-4}$	$4,71 \times 10^{-4}$	$5,17 \times 10^{-4}$
Eutrophisation, terrestre	mol N eq	$1,47 \times 10^{-2}$	$5,05 \times 10^{-3}$	$9,66 \times 10^{-3}$
Ecotoxicité - eau douce	CTUe	$2,30 \times 10^1$	$1,36 \times 10^1$	9,46
Land use	Pt	3,24	1,28	1,95
Épuisement des ressources - eau	m ³ depriv.	2,17	$1,59 \times 10^{-1}$	2,01
Épuisement des ressources - fossiles	MJ	$3,86 \times 10^1$	$2,87 \times 10^1$	9,96
Épuisement des ressources - minéraux et métaux	kg Sb eq	$2,22 \times 10^{-5}$	$6,73 \times 10^{-6}$	$1,55 \times 10^{-5}$

Tableau C28. Contribution des différentes étapes du scénario C analysés avec la méthode ReCiPe 2016

	Unité	Total	Réaction 1 Scénario C	Séparation 1 Scénario C	Réaction 2 Scénario C	Séparation 2 Scénario C	Infrastructure Scénario C	Matière première Scénario C
Global warming	kg CO ₂ eq	3,86	$1,38 \times 10^{-1}$	$1,21 \times 10^{-1}$	1,39	1,66	$5,94 \times 10^{-2}$	$5,94 \times 10^{-2}$
Stratospheric ozone depletion	kg CFC11 eq	$1,43 \times 10^{-6}$	$3,45 \times 10^{-8}$	$3,19 \times 10^{-8}$	$3,76 \times 10^{-7}$	$4,54 \times 10^{-7}$	$3,61 \times 10^{-8}$	$3,61 \times 10^{-8}$
Ionizing radiation	kBq Co-60 eq	$1,36 \times 10^{-1}$	$3,67 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$3,10 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-2}$	$6,15 \times 10^{-3}$	$6,15 \times 10^{-3}$
Ozone formation, Human health	kg NO _x eq	$6,11 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-4}$
Fine particulate matter formation	kg PM _{2.5} eq	$3,95 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-4}$	$9,34 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$2,24 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4}$
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NO _x eq	$6,37 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-4}$
Terrestrial acidification	kg SO ₂ eq	$1,16 \times 10^{-2}$	$3,13 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-3}$	$3,58 \times 10^{-3}$	$5,10 \times 10^{-4}$	$5,10 \times 10^{-4}$
Freshwater eutrophication	kg P eq	$7,71 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$7,86 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^{-5}$
Marine eutrophication	kg N eq	$1,79 \times 10^{-4}$	$9,13 \times 10^{-7}$	$9,96 \times 10^{-7}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$	$3,41 \times 10^{-6}$	$3,41 \times 10^{-6}$
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	$1,15 \times 10^1$	$2,05 \times 10^{-1}$	$1,84 \times 10^{-1}$	2,30	2,35	2,56	2,56
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	$1,44 \times 10^{-1}$	$7,04 \times 10^{-4}$	$7,43 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$4,77 \times 10^{-2}$	$4,77 \times 10^{-2}$
Marine ecotoxicity	kg 1,4-DCB	$1,92 \times 10^{-1}$	$1,18 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$2,14 \times 10^{-2}$	$6,08 \times 10^{-2}$	$6,08 \times 10^{-2}$
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-2}$	$5,11 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$
Human non-carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	2,45	$2,51 \times 10^{-2}$	$2,38 \times 10^{-2}$	$3,70 \times 10^{-1}$	$4,26 \times 10^{-1}$	$6,27 \times 10^{-1}$	$6,27 \times 10^{-1}$
Land use	m ² a crop eq	$5,15 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$6,77 \times 10^{-3}$	$6,77 \times 10^{-3}$
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	$8,73 \times 10^{-3}$	$4,25 \times 10^{-5}$	$4,96 \times 10^{-5}$	$6,01 \times 10^{-4}$	$7,23 \times 10^{-4}$	$3,07 \times 10^{-3}$	$3,07 \times 10^{-3}$
Fossil resource scarcity	kg oil eq	1,80	$4,61 \times 10^{-2}$	$4,03 \times 10^{-2}$	$3,95 \times 10^{-1}$	$4,65 \times 10^{-1}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-2}$
Water consumption	m ³	$6,33 \times 10^{-2}$	$1,48 \times 10^{-4}$	$5,41 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-3}$	$8,96 \times 10^{-3}$	$5,85 \times 10^{-4}$	$5,85 \times 10^{-4}$

Annexe 3.4. Analyse de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios

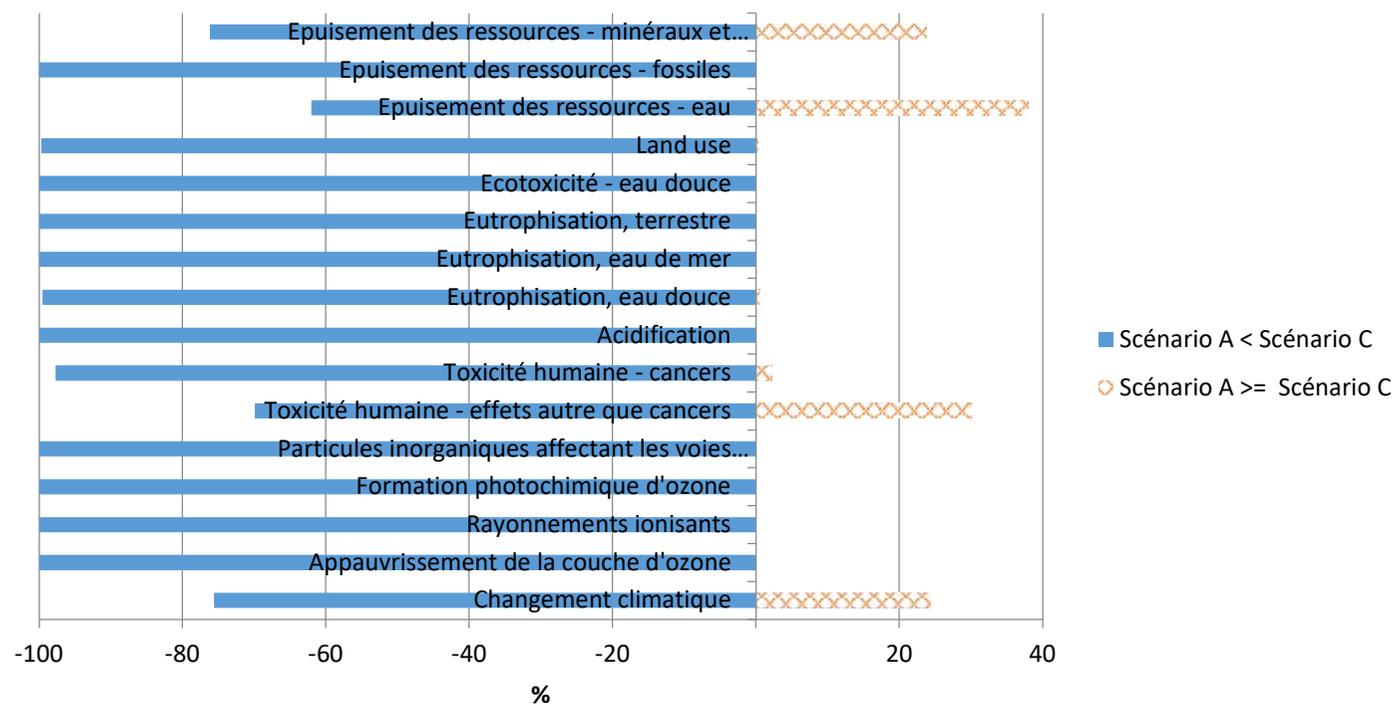


Figure C5. Analyse Monte Carlo, comparaison des scénarios A et C avec la méthode EF 3.0

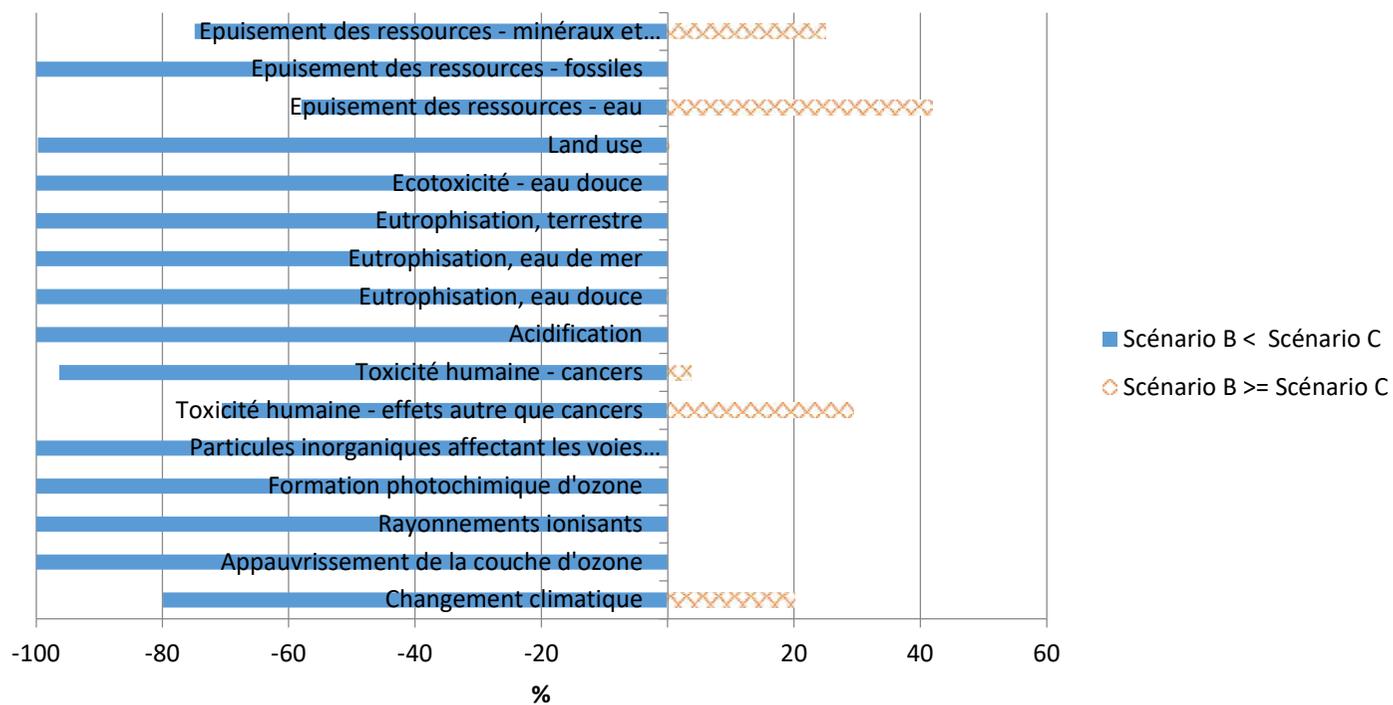


Figure C6 Analyse Monte Carlo, comparaison des scénarios B et C avec la méthode EF 3.0

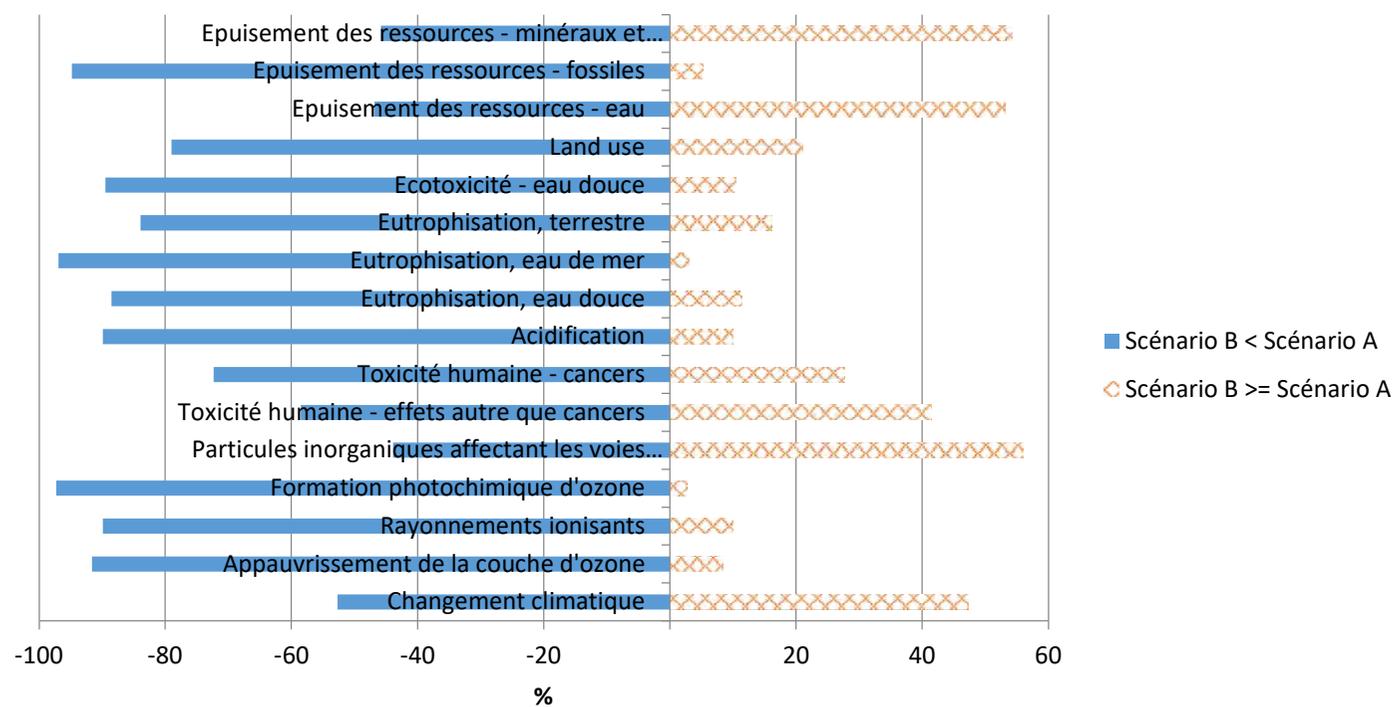


Figure C7. Analyse Monte Carlo, comparaison des scénarios A et B avec la méthode EF 3.0

Tableau C29. Matrice de pédigrée des différents processus intervenant dans les scénarios d'études.

Élément appelé	Nom du processus ecoivent	Matrice de pédigrée
Eau de refroidissement	Water, cooling, unspecified natural origin, FR	(1,1,5,1,1)
Electricité	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	(1,1,3,1,1)
Chauffe	Heat, from steam, in chemical industry {RER} market for heat, from steam, in chemical industry Cut-off, U	(1,1,1,2,1)
Oxyde de zinc	Zinc oxide {GLO} market for Cut-off, U	(1,1,1,2,1)
Déchets	Hazardous waste, for incineration {Europe without Switzerland} market for hazardous, for incineration Cut-off, U	(1,1,1,1,5)
Energie de refroidissement	Cooling energy {GLO} market for Cut-off, U	(1,1,1,1,4)
Infrastructure	Chemical factory, organics{GLO} market for Cut-off, U	(2,1,5,2,1)
Méthanol	Methanol {GLO} market for Cut-off, U	(1,1,1,2,1)
Urée	Urea {RER} market for Cut-off, U Modifié pour intégrer le recyclage	(1,1,1,2,1)
Emissions		
Méthanol		(2,2,5,1,1)
Eau de refroidissement		(2,2,5,1,1)

Annexe 4. Couplage de l'analyse de cycle de vie et de la simulation des procédés : Amélioration des performances environnementales du procédé

Annexe 4.1. Inventaire du cycle de vie, cas de l'éthyl lactate

L'éthyl lactate n'est pas disponible dans la base de donnée ecoinvent, il est donc nécessaire de le modéliser pour l'inventaire de cycle de vie du scénario F. Les solutions disponibles pour cela sont les suivantes :

- Proxies direct : Utiliser une molécule ayant des propriétés ou des caractéristiques similaires.
- Proxies moyennées : Utiliser une moyenne des molécules équivalentes. Dans ce cas une fiche **chemical organics** est présente dans la base de donnée ecoinvent.
- Utilisation des recommandations ecoinvent.

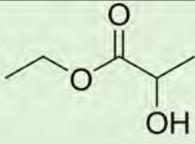
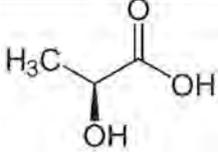
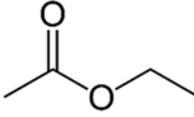
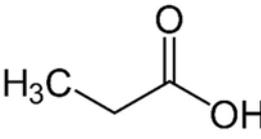
Le scénario utilisant les données ecoinvent est conçu avec les données décrites dans le Tableau D D1.

Tableau D1. Composition du processus ethyl lactate créée avec les recommandations ecoinvent.

Processus	Valeur
Entrées	
Water, Cooling	0,024 m ³
Water	0,006
Lactic acid	0,8 kg
Ethanol	0,41 kg
Electricity	1,2 MJ
Heat	2 MJ
Chemical factory	4 x 10 ⁻¹⁰
Transport train	0,3091 tkm
Transprt lorry	0,2088 tkm
Transport sea	0,599 tkm
Emissions vers l'air	
Ethanol	0,00082 kg
Water	9,3 kg
Emissions vers l'eau	
Cooling water	0,0207 m ³
Water	0,15 kg
Ethanol	0,019 kg

Les trois proxies direct disponibles dans la base de donnée sont l'acide propanoïque, l'acide lactique et l'acetate d'éthyle. Ces trois molécules sont choisies pour leurs diponibilités dans la base de donnée et la proximité de certains propriétés (Température de fusion, d'ébullition, masse molaire ou densité). Les données relatives aux différentes molécules sont référencées dans le Tableau D2.

Tableau D2. Propriétés d'intérêt pour le choix d'une molécule de proxy.

 Ethyl Lactate	M = 118 g/mol, Tf = -26°C, Teb = 155°C, densité = 1,03g/cm ³
 Acide lactique	M = 90 g/mol Tf = 16,8 °C Teb = 122 °C
 Acétate d'éthyle	M = 88g/mol Tf = -83,6 °C Teb = 77 °C
 Acide propanoïque	M = 74 g/mol Tf = - 21 °C Teb = 141 °C Densité = 0,99 /cm ³

Les cinq solutions sont donc comparées à l'aide de la méthode EF 3.0 (Figure DD1.). Il apparaît que le proxy d'acide lactique et les recommandations ecoinvent présentent le plus d'impact sur une majorité de catégories. Le proxy moyenné Chemical organic présentant le plus d'impact pour une catégorie.

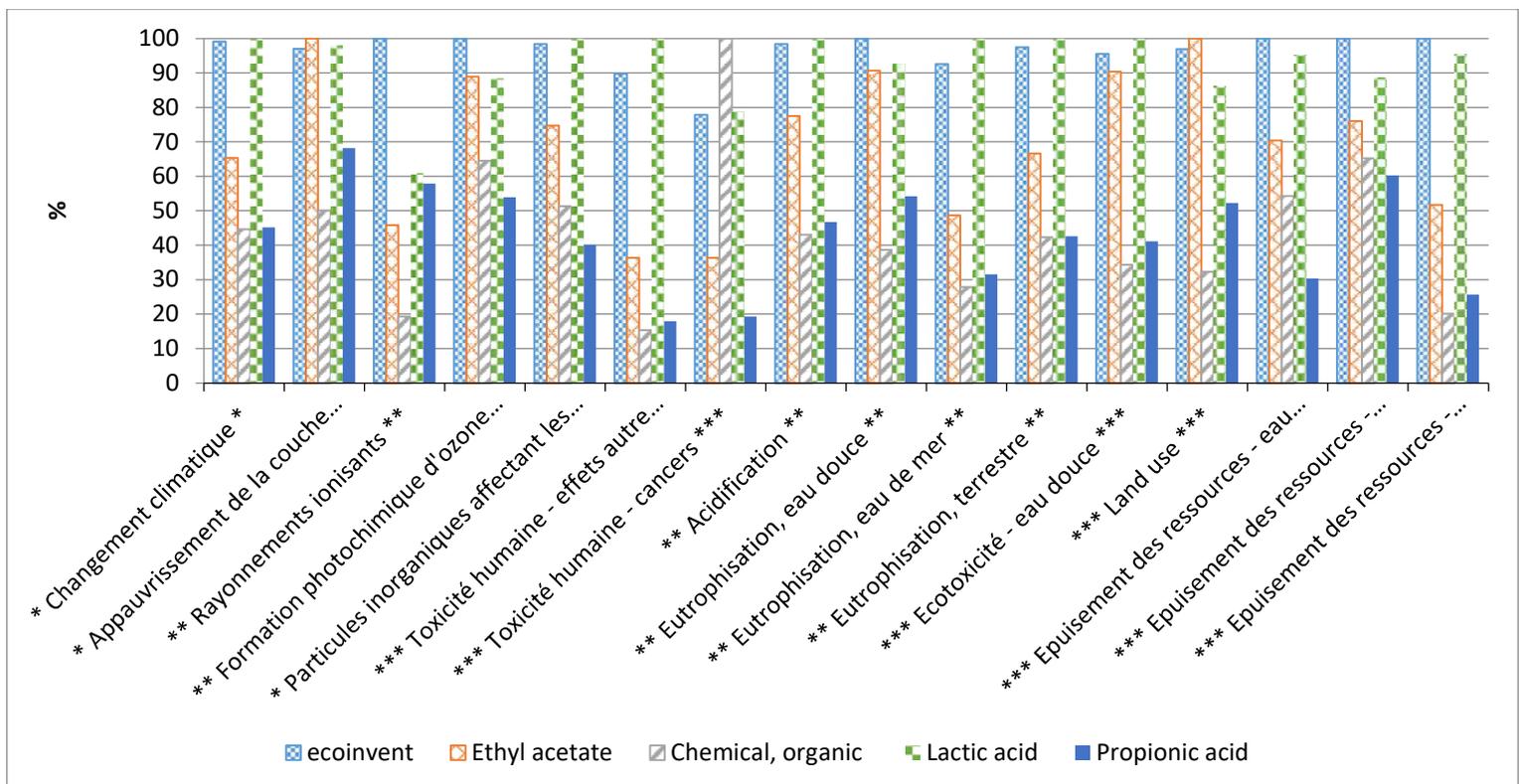


Figure D1. Comparaison des différentes solutions proposés pour la modélisation de l'éthyl lactate.

Une analyse de Monte Carlo montre l'absence de différence significative entre l'acide lactique et les recommandations ecoinvent sur 15 catégories (Figure DD2.). Sur la catégorie radiations ionisantes les recommandations ecoinvent sont significativement plus impactant que l'acide lactique. Il est donc choisi d'utiliser les recommandations ecoinvent, puisque les différences entre les scénarios les plus impactant n'est pas significative. Se placer sur un scénario présentant beaucoup d'impact permet de se placer dans un scénario extrême qui surestime les impacts sur les catégories.

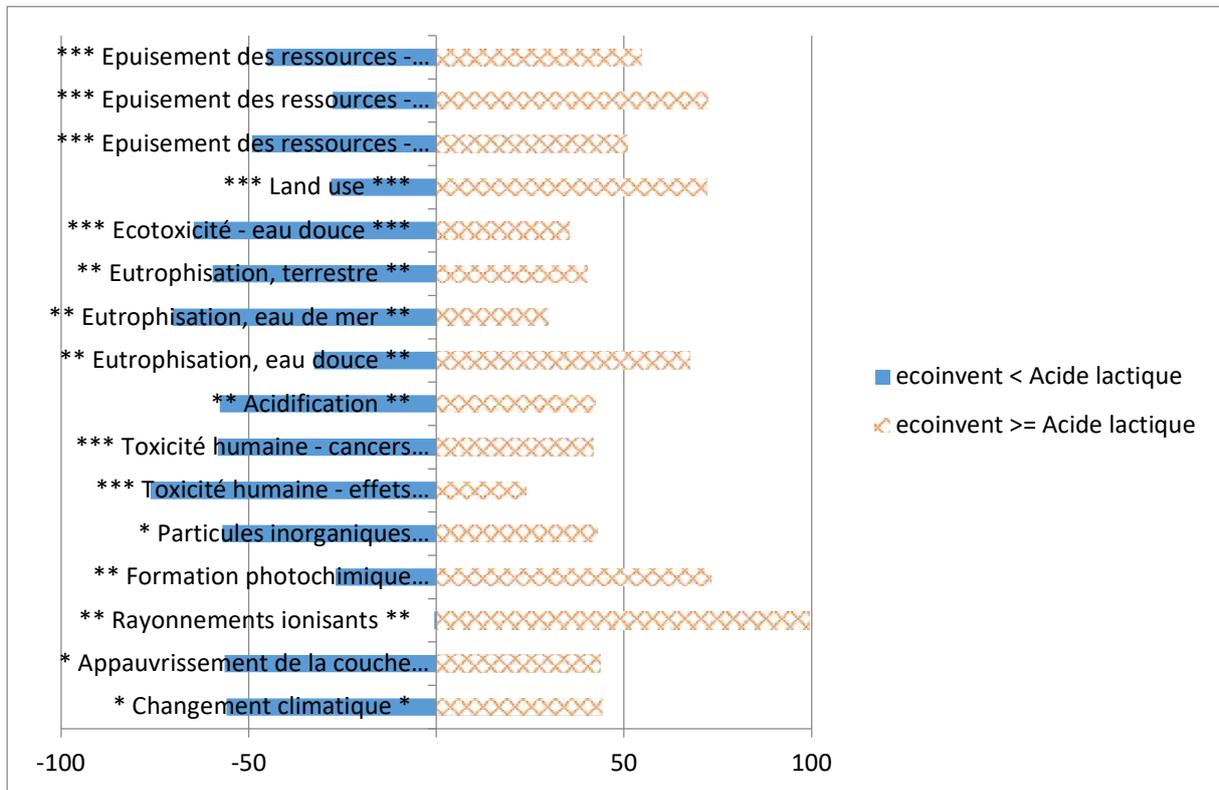


Figure D2. Analyse de Monte Carlo de comparaison de la fiche créée par les recommandations ecoinvent et de l'acide lactique

Annexe 4.2. Comparaison des contributions selon les méthodes EF3.0 et ReCiPe 2016 des scénario D et F

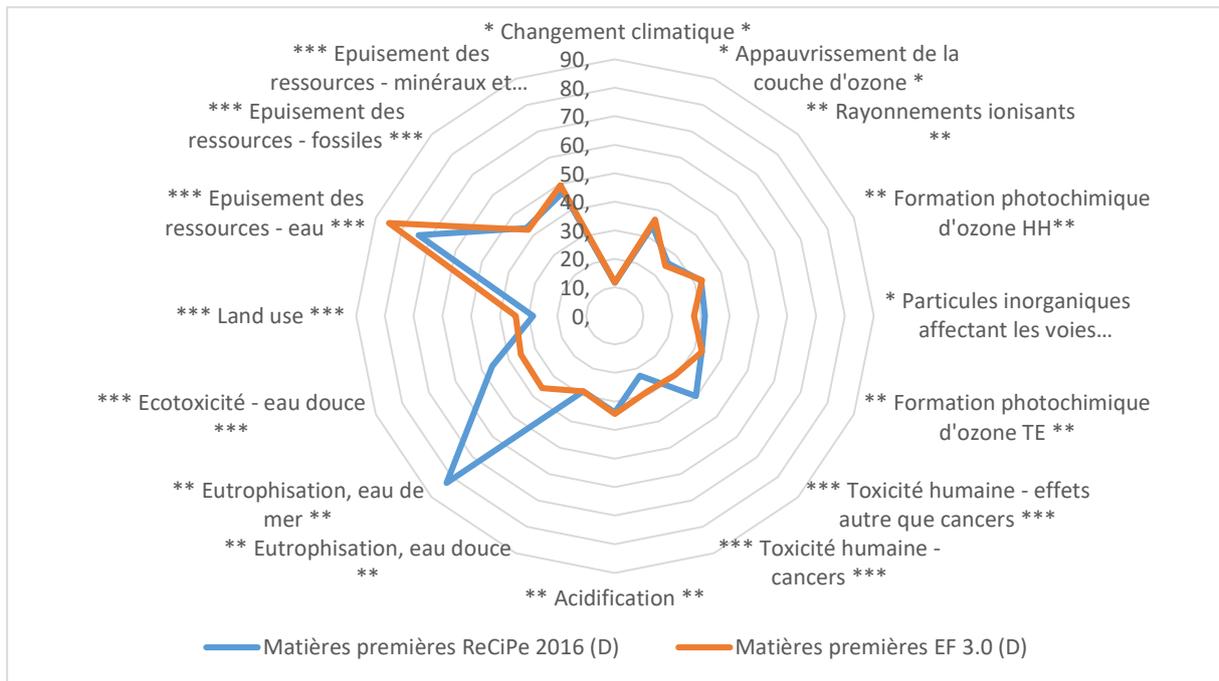


Figure D3. Comparaison des contributions de l'étape matières premières aux différentes catégories avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016

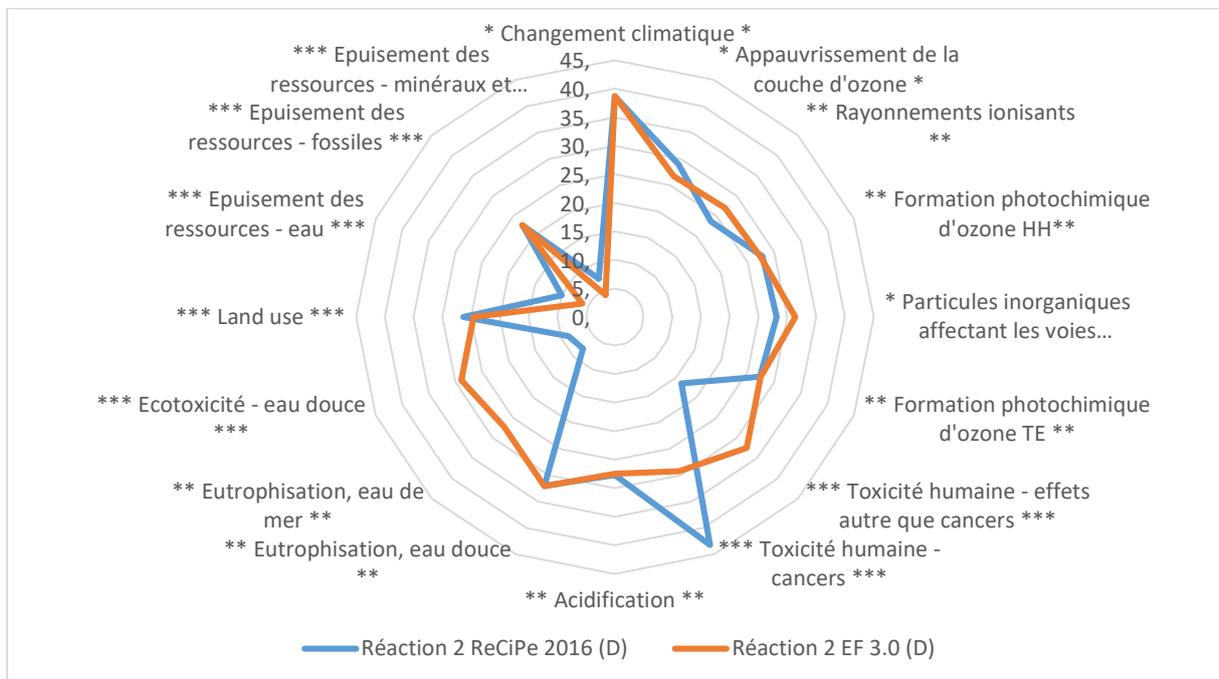


Figure D4. Comparaison des contributions de l'étape réaction 2 aux différentes catégories avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016

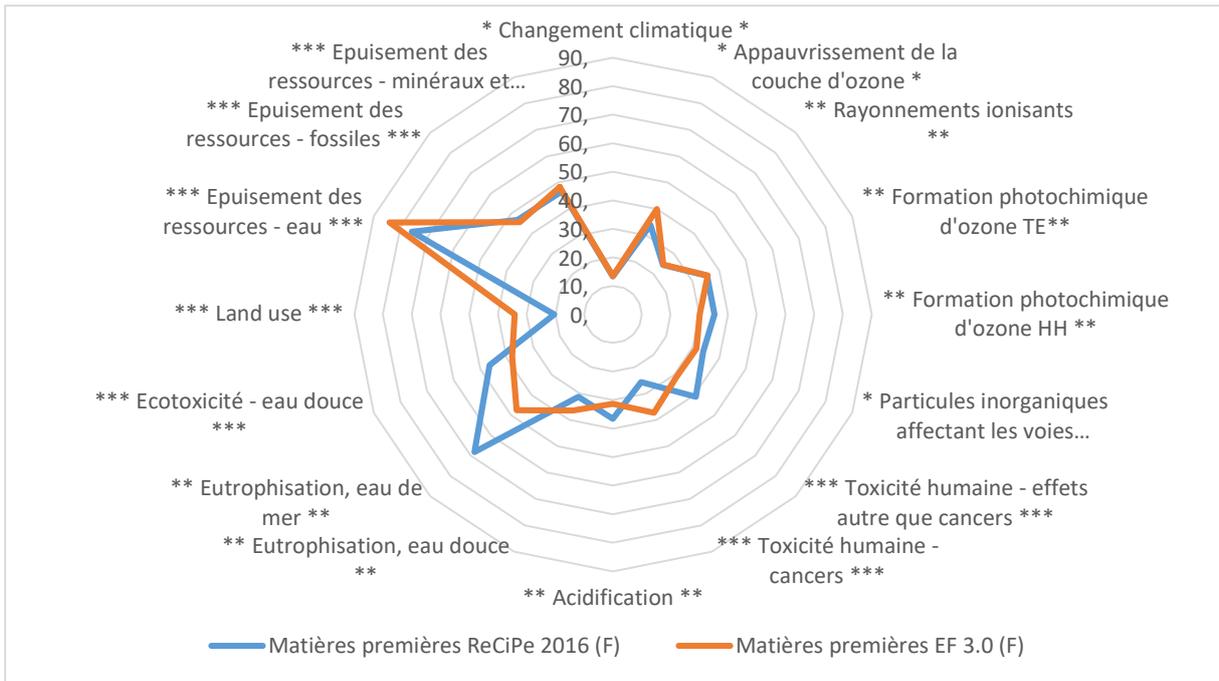


Figure D5. Comparaison des contributions de l'étape matières premières aux différentes catégories avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016

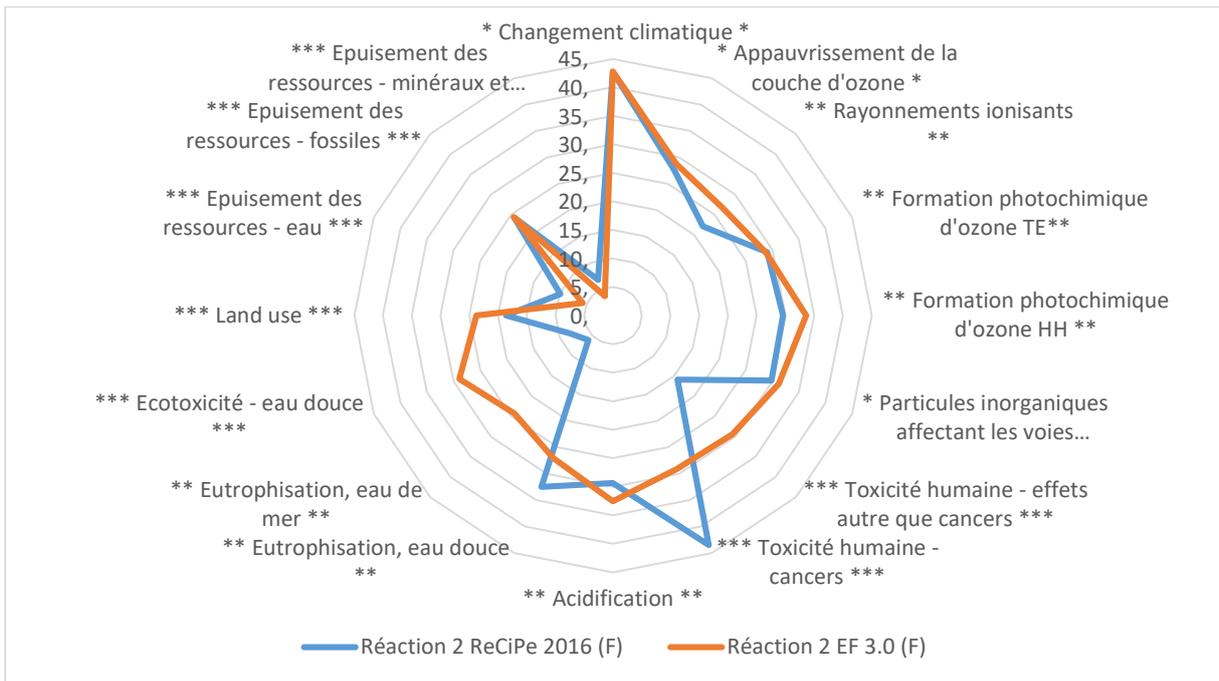


Figure D6 Comparaison des contributions de l'étape matières premières aux différentes catégories avec les méthodes EF 3.0 et ReCiPe 2016

Annexe 4.3. Inventaire du cycle de vie des scénarios D-1, D-2, E-1, E-2, E-3 et F-1

Tableau D3. Inventaire du cycle de vie des deux scénarios D-1 et D-2

	Scénario D-1	Scénario D-2
Approvisionnement en matière première		
Méthanol (kg)	0,82	0,82
Urée (kg)	0,82	0,82
Réaction 1		
Electricité (kJ)	2,35	2,35
Chauffe (kJ)	59,7	68
Emission Méthanol vers l'air (kg)	$1,63 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-3}$
Séparation 1		
Chauffe (kJ)	0	0
Electricité (kJ)	62,4	62,4
Eau de refroidissement (m ³)	$9,1 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-3}$
Refroidissement glycolé (kJ)	714	714
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$5,89 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-4}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$3,21 \times 10^{-4}$	$7,94 \times 10^{-4}$
Réaction 2		
Chauffe (kJ)	$1,06 \times 10^4$	$1,06 \times 10^4$
Electricité (kJ)	0	0
Oxyde de zinc (kg)	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$
Eau de refroidissement (m ³)	$1,18 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-2}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$7,64 \times 10^{-3}$	$7,64 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$4,16 \times 10^{-3}$	$4,16 \times 10^{-3}$
Déchets (kg)	$1,3 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-1}$
Séparation 2		
Chauffe (kJ)	$1,16 \times 10^4$	$1,13 \times 10^4$
Electricité (kJ)	66,4	66,4
Eau de refroidissement (m ³)	$3,81 \times 10^{-3}$	$3,81 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$2,47 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$1,34 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-3}$
Refroidissement glycolé (kJ)	739	739
Electricité produit (kW)	739,4	474
Déchets (kg)	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$
Infrastructure		
Infrastructure (unité)	$4,59 \times 10^{-10}$	$4,59 \times 10^{-10}$
Ammoniac évité par extension du système		
Ammoniac (kg)	$4,4 \times 10^{-1}$	$4,4 \times 10^{-1}$

Tableau D4. Inventaire du cycle de vie des trois scénarios E intégrés

	Scénario E-1	Scénario E-2	Scénario E-3
Approvisionnement en matière première			
Méthanol (kg)	0,795	0,795	0,795
Urée (kg)	0,797	0,797	0,797
Réaction 1			
Electricité (kJ)	2,29	2,29	2,29
Chauffe (kJ)	58,2	70,6	70,6
Emission Méthanol vers l'air (kg)	$1,59 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$
Séparation 1			
Chauffe (kJ)	1040	1040	1040
Electricité (kJ)	60,9	60,9	60,9
Eau de refroidissement (m ³)	$9,06 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$7,84 \times 10^{-4}$
Refroidissement glycolé (kJ)	696,27	696,27	696,27
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$5,87 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$	$5,08 \times 10^{-4}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$3,2 \times 10^{-4}$	$3,59 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$
Réaction 2			
Chauffe (kJ)	$1,06 \times 10^4$	$1,06 \times 10^4$	$1,04 \times 10^4$
Electricité (kJ)	1,1	1,1	1,1
Oxyde de zinc (kg)	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$
Eau de refroidissement (m ³)	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$1,36 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-4}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$7,41 \times 10^{-5}$	$7,41 \times 10^{-5}$	$7,41 \times 10^{-5}$
Déchets (kg)	0,11	0,11	0,11
Séparation 2			
Chauffe (kJ)	$4,65 \times 10^3$	$4,22 \times 10^3$	$4,22 \times 10^4$
Electricité (kJ)	64,8	64,8	64,8
Eau de refroidissement (m ³)	$8,26 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-2}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$5,34 \times 10^{-3}$	$5,31 \times 10^{-3}$	$5,31 \times 10^{-2}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$2,91 \times 10^{-3}$	$2,89 \times 10^{-3}$	$2,89 \times 10^{-3}$
Refroidissement glycolé (kJ)	719	719	719
Electricité produit (kW)	136,9	112	112
Déchets (kg)	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$
Infrastructure			
Infrastructure (unité)	$4,28 \times 10^{-10}$	$4,30 \times 10^{-10}$	$4,32 \times 10^{-10}$
Ammoniac évité par extension du système			
Ammoniac (kg)	$4,28 \times 10^{-1}$	$4,28 \times 10^{-1}$	$4,28 \times 10^{-1}$

Tableau D5. Inventaire du cycle de vie du scénario F intégré

	Scénario F-1
Approvisionnement en matière première	
Méthanol (kg)	0,78
Urée (kg)	0,78
Réaction 1	
Electricité (kJ)	2,24
Chauffe (kJ)	$1,97 \times 10^1$
Emission Méthanol vers l'air (kg)	$1,46 \times 10^{-3}$
Séparation 1	
Chauffe (kJ)	$1,12 \times 10^3$
Electricité (kJ)	63,9
Eau de refroidissement (m ³)	$1,54 \times 10^{-3}$
Refroidissement glycolé (kJ)	778
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$9,99 \times 10^{-4}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$5,44 \times 10^{-4}$
Réaction 2	
Chauffe (kJ)	$1,01 \times 10^4$
Electricité (kJ)	1,04
Oxyde de zinc (kg)	$5,5 \times 10^{-3}$
Eau de refroidissement (m ³)	$7,69 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$4,98 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$2,71 \times 10^{-3}$
Déchets (kg)	$1,0 \times 10^{-1}$
Séparation 2	
Chauffe (kJ)	$7,21 \times 10^3$
Electricité (kJ)	154
Eau de refroidissement (m ³)	$9,13 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'eau (m ³)	$3,91 \times 10^{-3}$
Emission d'eau vers l'air (m ³)	$3,22 \times 10^{-3}$
Refroidissement glycolé (kJ)	402
Lactate d'éthyle (kg)	$6,14 \times 10^{-3}$
Déchets (kg)	$4,7 \times 10^{-3}$
Infrastructure	
Infrastructure (unité)	$4,12 \times 10^{-10}$
Ammoniac évité par extension du système	
Ammoniac (kg)	$4,2 \times 10^{-1}$

Annexe 4.4. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios d'intégration

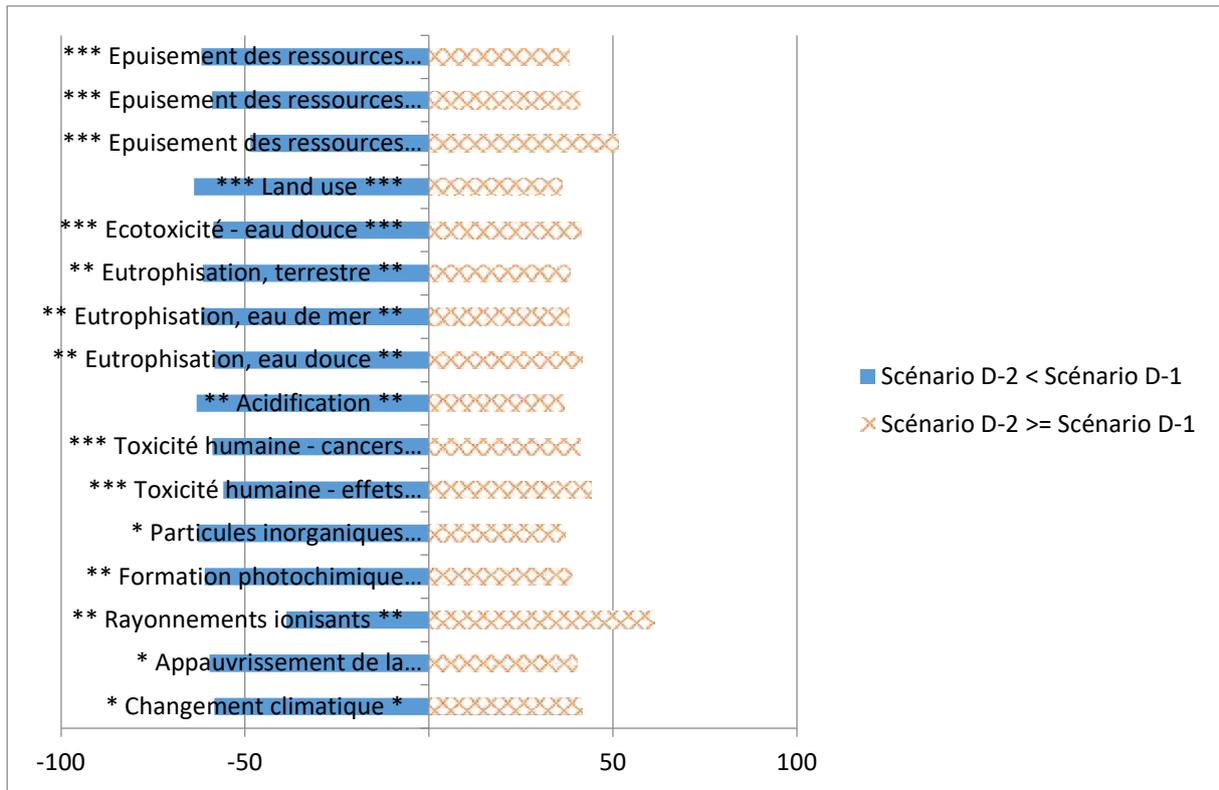


Figure D7. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios D-1 et D-2

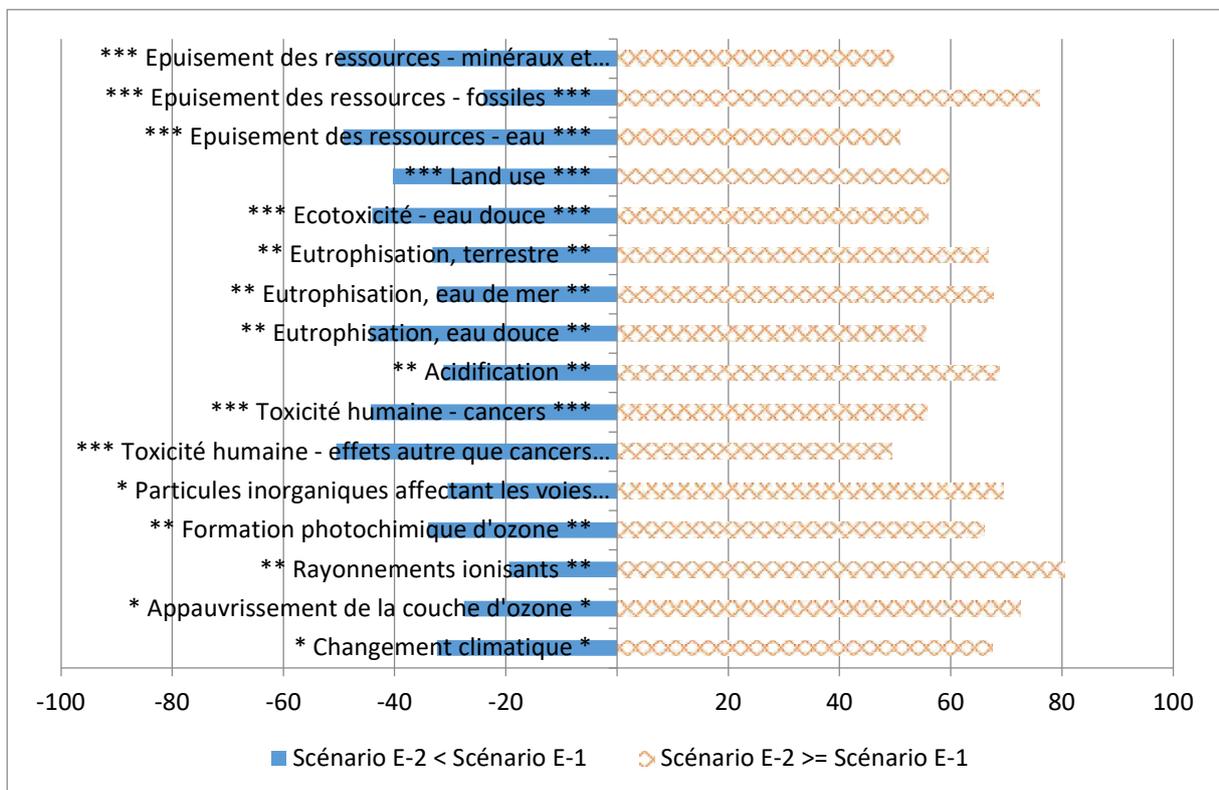


Figure DD8. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios E-1 et E-2

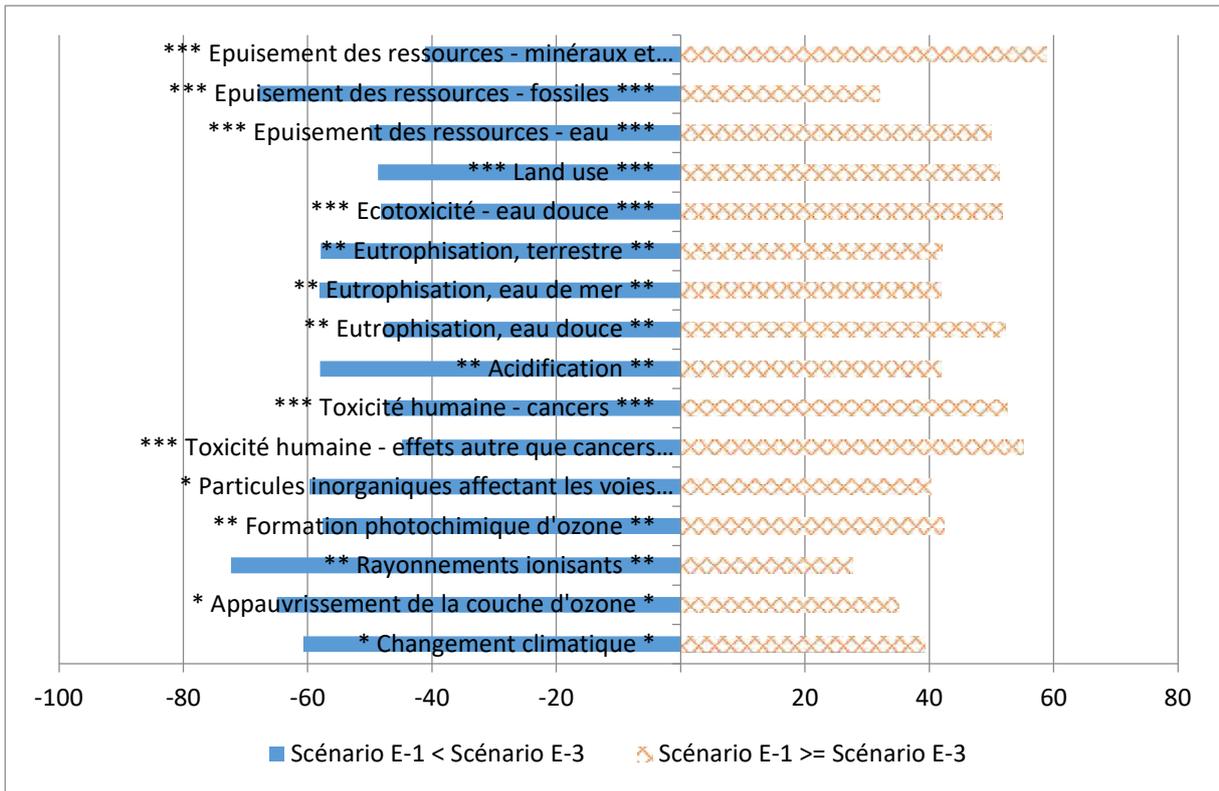


Figure D9. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios E-1 et E-3

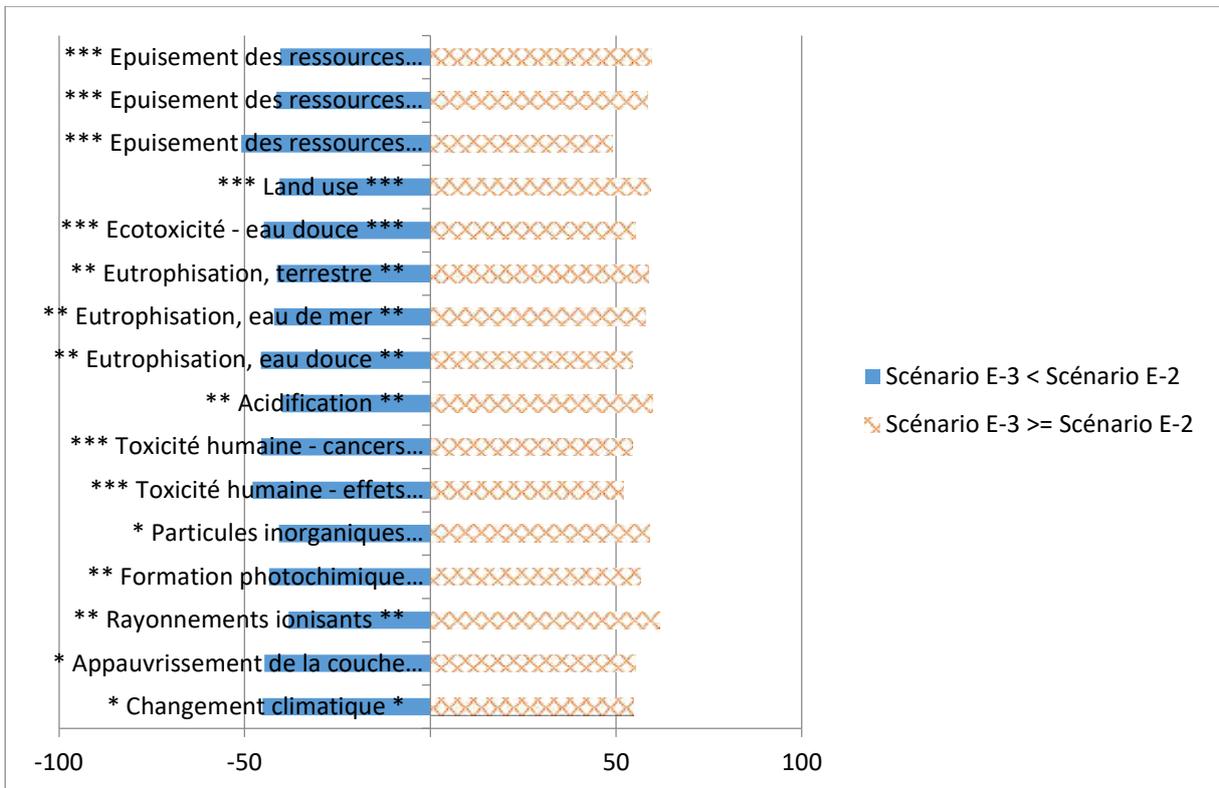


Figure D10. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios E-2 et E-3

Annexe 4.5. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des scénarios intégrés avec les scénarios non intégrés

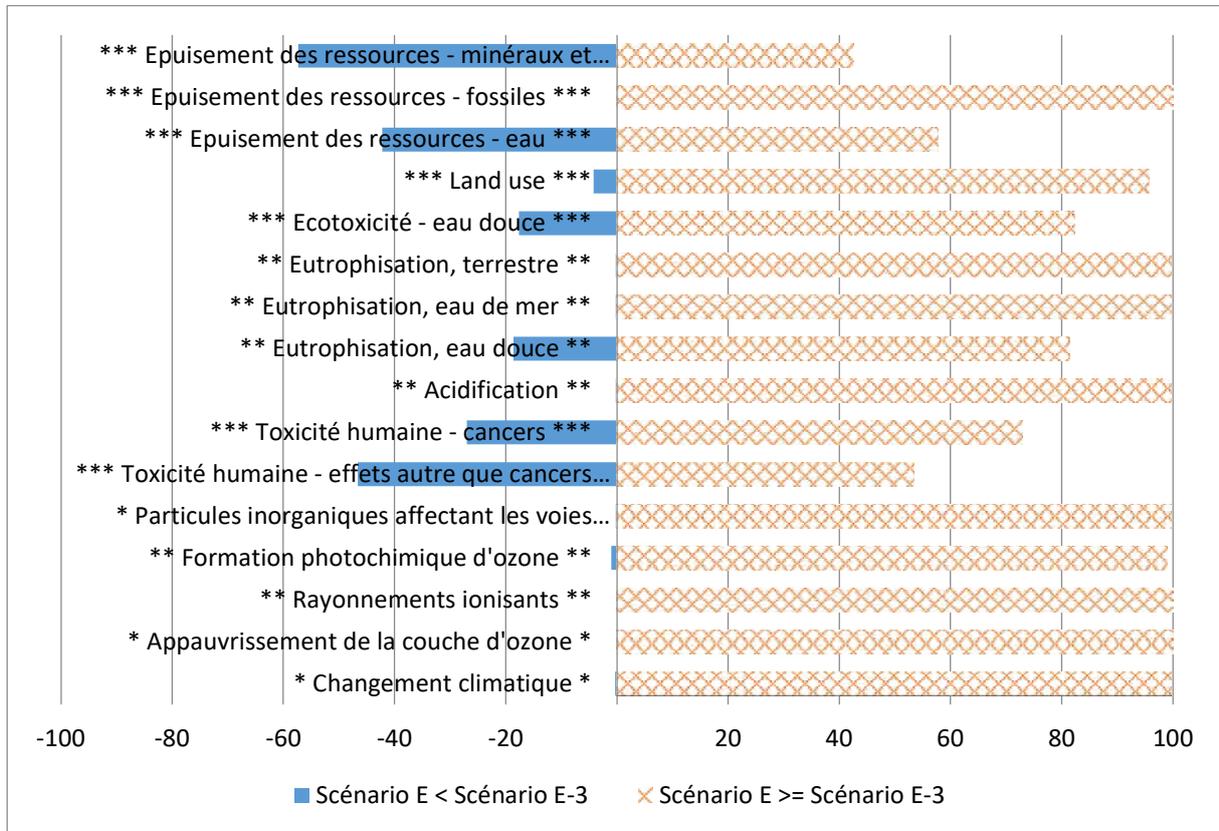


Figure D11. Analyse de Monte Carlo des scénarios E et E-3

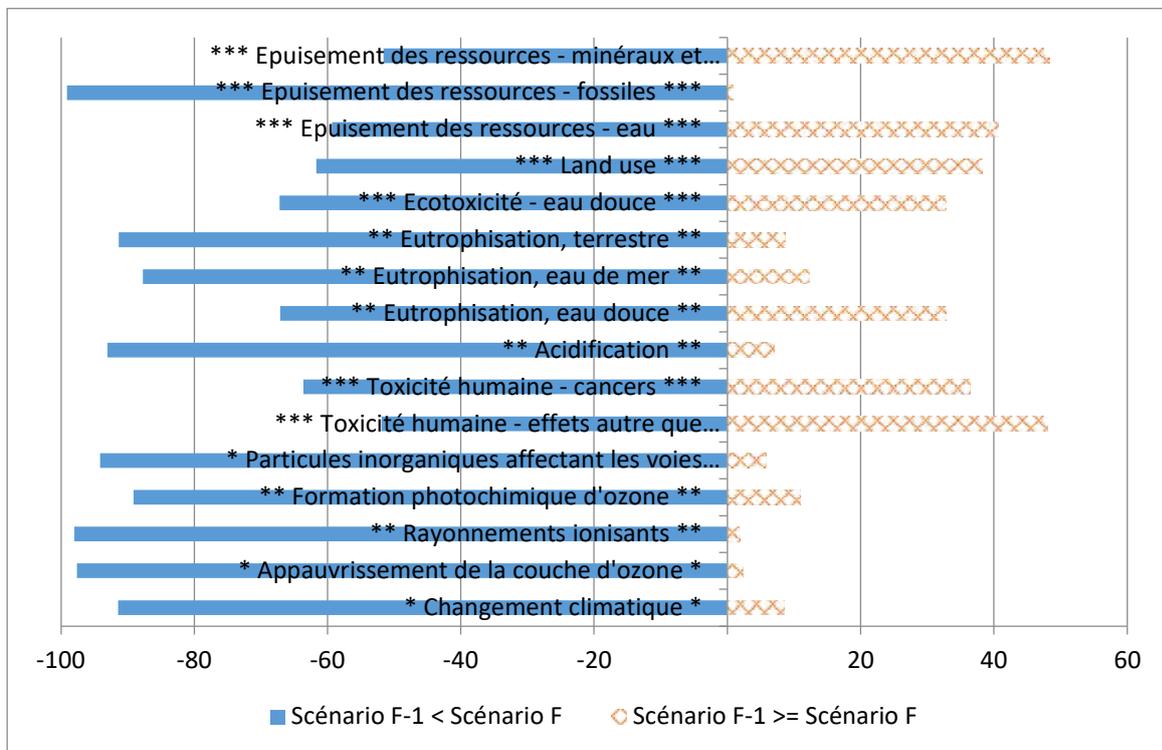


Figure D12. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios F et F-1

Annexe 4.6. Analyses de Monte Carlo des comparaisons des différents scénarios intégrés

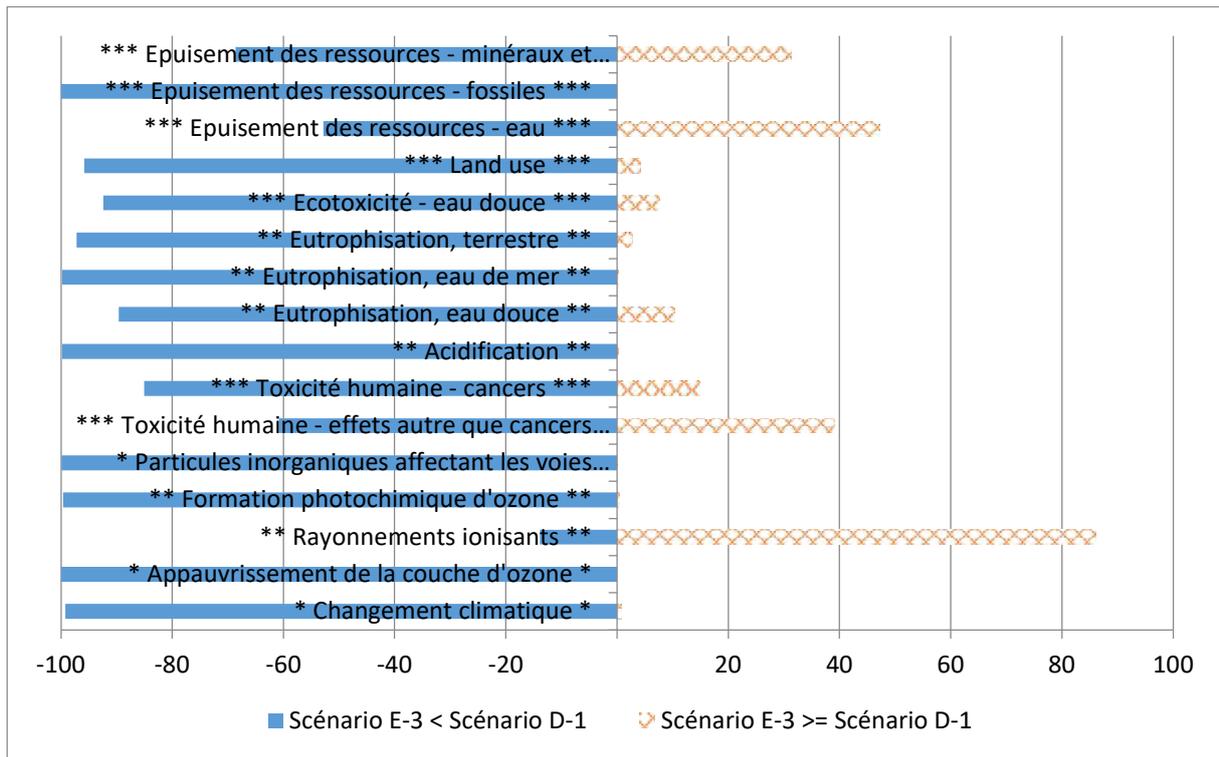


Figure D13. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios D-1 et E-3.

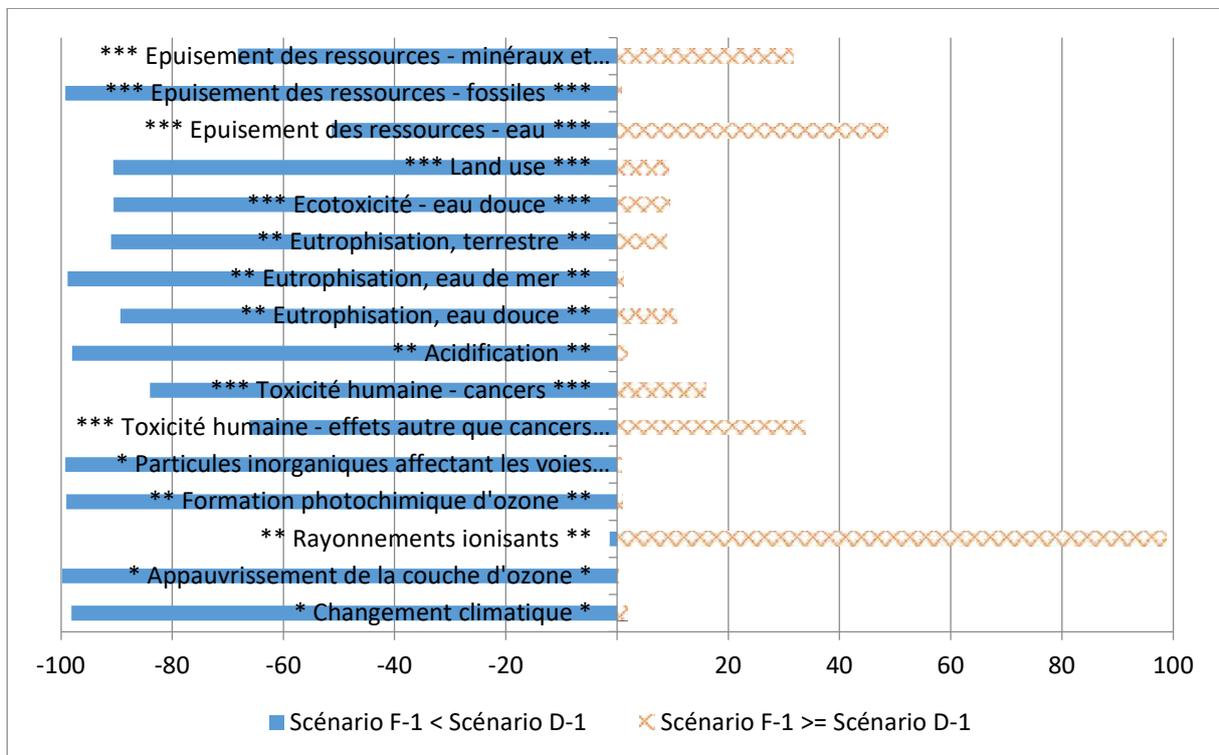


Figure D14. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios D-1 et F-1

Annexe 4.7. Analyses de Monte Carlo des scénarios A et E-3

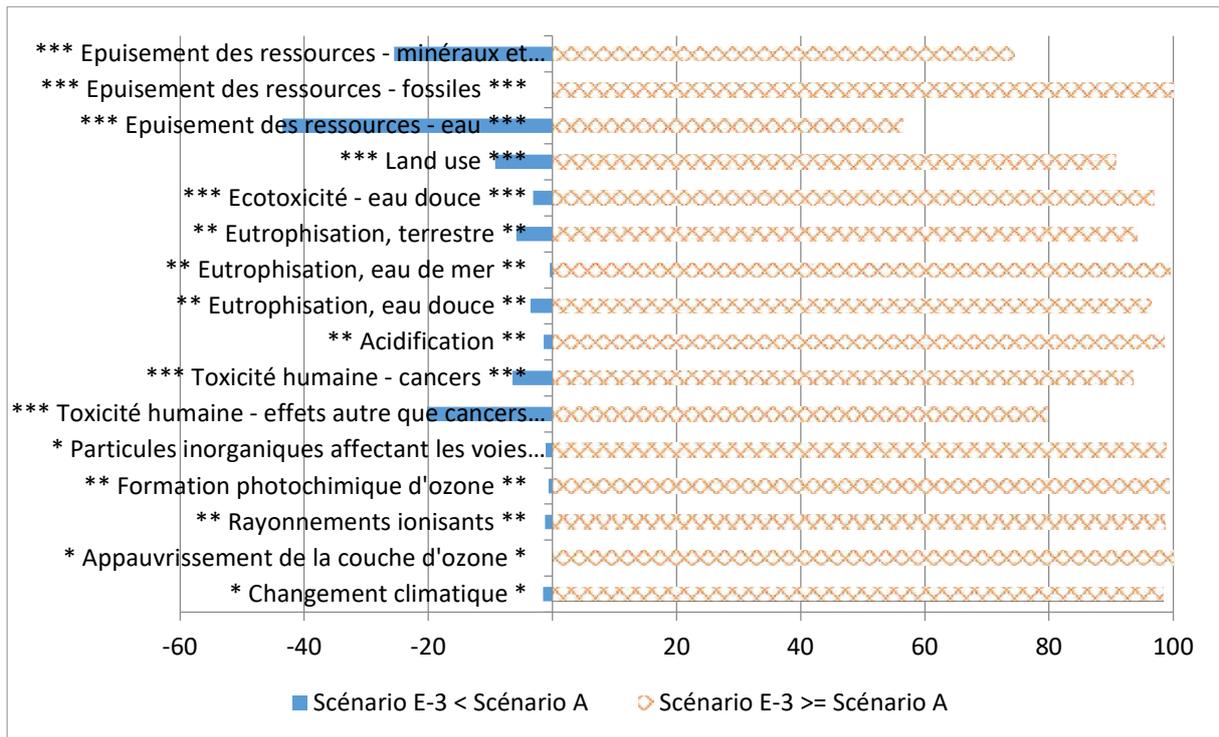


Figure D15. Analyse de Monte Carlo de la comparaison des scénarios A et E-3

Annexe 4.8. Processus pour la récupération du dioxyde de carbone

Tableau D6. Données d'inventaire de la fiche de récupération de 1kg dioxyde de carbone

	Processus ecoivent v3.7	Eni (Garcia-Herrero et al., 2016)
Entrée		
Carbone activé (kg)	Activated carbon, granular {GLO} market for activated carbon, granular Cut-off, U	6×10^{-5}
Eau décarbonée (kg)	Water, decarbonised {FR} market for water, decarbonised Cut-off, U	0,8
Monoethanolamine (kg)	Monoethanolamine {FLO} market for Cut-off, U	$1,6 \times 10^{-3}$
Soude (kg)	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {RER} market for Cut-off, U	$1,3 \times 10^{-4}$
Electricité (kWh)	Electricity, medium voltage {FR} market for Cut-off, U	0,34
Emissions vers l'air		
Ammoniac	N/A	$3,49 \times 10^{-5}$
Acetaldehyde	N/A	$1,67 \times 10^{-10}$
Dioxyde de carbone	N/A	-1
Formaldehyde	N/A	$2,62 \times 10^{-10}$
Monoethanolamine	N/A	$6,27 \times 10^{-8}$
Oxyde d'azote	N/A	$-3,66 \times 10^{-5}$
Particules < 2,5 µm	N/A	$-2,85 \times 10^{-5}$
Particules > 10 µm	N/A	$-3,18 \times 10^{-5}$
Particules > 0,2 µm et < 2,5µm	N/A	$-3,35 \times 10^{-5}$
Dioxyde de soufre	N/A	$-7,71 \times 10^{-4}$

N/A : Non applicable.