



**HAL**  
open science

## **Ecodesign of a process for dimethyl carbonate: Influence of the degree of modelling of the methanolysis of urea**

Laurent Astruc, Claire Vialle, Caroline C. Sablayrolles, Laurent Cassayre,  
Ivonne Rodriguez-Donis

### ► **To cite this version:**

Laurent Astruc, Claire Vialle, Caroline C. Sablayrolles, Laurent Cassayre, Ivonne Rodriguez-Donis. Ecodesign of a process for dimethyl carbonate: Influence of the degree of modelling of the methanolysis of urea. SFGP 2022, Nov 2022, Toulouse, France. pp.07009, 10.1051/mateconf/202337907009 . hal-04105046

**HAL Id: hal-04105046**

**<https://hal.inrae.fr/hal-04105046>**

Submitted on 24 May 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

## **Ecodesign of a process for dimethyl carbonate: Influence of the degree of modelling of the methanolysis of urea.**

Laurent ASTRUC<sup>1</sup>, Claire VIALLE<sup>1</sup>, Caroline SABLAYROLLES<sup>1</sup>, Laurent CASSAYRE<sup>2</sup>, Ivonne RODRIGUEZ-DONIS<sup>1</sup>

1 : Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA), Université de Toulouse, INRAE, Toulouse INP, France.

2 : Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INP, UPS, Toulouse, France.

**Abstract** : The environmental performance of emerging bio-based technologies must be assessed at an early stage of their development, when the process can still be modified for sustainable optimization, i.e. including environmental, social and economic aspects. The Life Cycle Analysis (LCA) methodology is already recognized as an effective solution for environmental analysis. However, the data obtained at the laboratory scale are incomplete in the initial stage of the eco-design of a new synthesis route, which complicates the inventory of the life cycle. Coupling a process modelling/simulation tool with LCA has proven to be an effective solution for providing inventory data. The simulation of a process is based on the selection of models allowing the environmental, energy and economic optimization of a technology to be developed on the production scale. The choice of models for the reaction and separation steps will certainly have a significant impact on the results of the environmental assessment. This article is dedicated to the study of the impact of the degree of complexity of the modelling of the reaction pathway on the environmental assessment of the process of methanolysis of urea to produce dimethyl carbonate (DMC).

# Ecoconception d'un procédé pour la production de carbonate de diméthyle : Influence du degré de modélisation de la méthanolyse de l'urée.

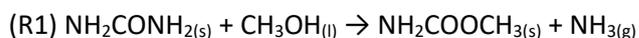
Laurent ASTRUC<sup>1</sup>, Claire VIALLE<sup>1</sup>, Caroline SABLAYROLLES<sup>1</sup>, Laurent CASSEYRE<sup>2</sup>, Ivonne RODRIGUEZ-DONIS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA), Université de Toulouse, INRAE, Toulouse INP, France.

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INP, UPS, Toulouse, France.

## Introduction

La performance environnementale des technologies émergentes biosourcées doit être évaluée à un stade précoce de leur développement, lorsque le processus peut encore être modifié pour une optimisation durable, c'est-à-dire comprenant les volets environnemental, social et économique. La méthodologie d'analyse de cycle de vie (ACV) est déjà reconnue comme une solution efficace pour l'analyse environnementale. Cependant, les données obtenues à l'échelle laboratoire sont incomplètes dans l'étape initiale de l'écoconception d'une nouvelle voie de synthèse, ce qui complexifie l'inventaire du cycle de vie. Le couplage d'un outil de modélisation/simulation des procédés avec l'ACV a démontré être une solution efficace pour fournir les données d'inventaire. La simulation d'un procédé repose sur la sélection de modèles permettant l'optimisation environnementale, énergétique et économique d'une technologie à développer à l'échelle de production. Le choix des modèles pour les étapes de réactions et séparations aura certainement un impact significatif sur les résultats de l'évaluation environnementale. Cet article est dédié à l'étude de l'impact du degré de complexité de la modélisation de la voie réactionnelle sur l'évaluation environnementale du procédé de la méthanolyse de l'urée pour produire le carbonate de diméthyle (DMC). Le DMC est à ce jour une alternative propre au phosgène et au diméthyle sulfate toxiques dans des réactions de méthylation ou de carbonylation (Shukla et Srivastava, 2017). Le DMC est également une substance verte et se biodégrade librement dans les conditions atmosphériques. Dans le secteur de l'énergie, le DMC peut être utilisé comme électrolyte dans les batteries rechargeables au lithium-ion et il sert également d'additif aux mélanges d'essence et de diesel en raison de la pression de vapeur appropriée, de la teneur élevée en oxygène et de son indice d'octane. La méthanolyse de l'urée est une voie prometteuse car les réactifs peuvent être produits à partir de matières premières biosourcées, le CO<sub>2</sub> et l'ammoniac pour la production de l'urée et le méthanol pour le DMC (Huang et al., 2015). La voie réactionnelle est composée de trois réactions : (R1) produit l'intermédiaire carbamate de méthyle (MC : NH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), (R2) produit le DMC et (R3) est une réaction parasite qui produit le N-Methyl Methyl Carbamate (NMMC : CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>) à partir du MC et DMC :



La modélisation/simulation du procédé de méthanolyse de l'urée est très peu étudiée dans la littérature scientifique. Les études ont considéré (R1) comme instantanée avec une conversion complète et sans catalyseur et la réaction parasite (R3) est généralement négligée. Les déficiences principales de cette voie chimique reposent sur les limitations thermodynamiques de la réaction (R2) nécessitant un excès élevé de méthanol et des conditions de réaction sévères. Les catalyseurs à base de Zn ont montré les meilleures efficacités avec un rendement entre 30% et 50% (Shukla et Srivastava, 2017). Kongpanna et al., (2015) a proposé un modèle d'équilibre thermodynamique en considérant que la réaction (R2) a lieu en phase vapeur dans un réacteur idéalement agité. Cependant, ce modèle d'équilibre n'est pas correct car dans la réalité les réactions ont lieu dans la phase liquide. Ce modèle thermodynamique pour (R2) a été retenu par Vazquez et al. (2018) pour la simulation d'une colonne

de distillation réactive incluant la réaction (R3) avec un taux de conversion de 2% (Shukla et Srivastava, 2017). Plusieurs auteurs ont effectué une évaluation environnementale à partir de résultats de simulation du procédé en utilisant l'économie d'atome, le rendement énergétique et l'émission de CO<sub>2</sub>. Kongpanna et al., (2015) ont conclu qu'une augmentation du rendement de la réaction (R2) est indispensable pour un effet favorable sur l'environnement. Sanchez et al. (2019) ont également effectué une évaluation environnementale en utilisant un modèle polynomial du rendement de DMC et NMMC en fonction de la température et de la pression dans un réacteur piston. Les valeurs optimales de température et pression ont évité la formation de NMMC mais avec un rendement de 48% pour le DMC. Cette étude a montré que l'étape de production d'urée est alors neutre en émission de CO<sub>2</sub> tandis que la production de DMC entraîne une émission de 5,74 kg de CO<sub>2</sub>/kg de DMC. À notre connaissance, aucune évaluation environnementale par la méthode ACV n'a été réalisée pour cette voie de synthèse. Les résultats environnementaux permettront de (1) déterminer quelles étapes unitaires et/ou éléments sont les contributeurs majoritaires de chaque scénario et (2) quantifier les impacts environnementaux totaux générés par chaque scénario afin de les comparer.

### Modélisation du procédé de production de DMC par la méthanolyse de l'urée

Le procédé de production de DMC étudié produit 7,56 t/h de DMC à 99,5% de pureté. Trois scénarios ont été conçus pour modéliser les réactions (R1), (R2) et (R3), lesquelles correspondent à des degrés de connaissance différents de ces réactions à l'échelle de laboratoire. Le tableau 1 montre les paramètres de chaque modèle utilisé pour la simulation des réactions (R1) et (R2)+(R3) avec de technologies adaptées. Les paramètres du modèle cinétique de la réaction (R1) ont été calculés à partir de données expérimentales sans catalyseur reportées par Sun et al. (2004). Dans le cas des réactions (R2) et (R3), une étude cinétique expérimentale a été réalisée par Zhao et al. (2012) en utilisant le ZnO comme catalyseur. Le tableau 1 présente les modèles cinétiques pour les trois réactions où  $r_j$  (mol.L<sup>-1</sup>) est la vitesse de réaction avec les concentrations de réactifs exprimées en mol.L<sup>-1</sup>, l'énergie d'activation en J.mol<sup>-1</sup> et la température T en K. R est la constante des gaz (J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Nous avons utilisé le logiciel FactSage (Bale et al., 2016) pour obtenir le modèle de la constante d'équilibre dans l'intervalle de température 373 – 443 K suggéré par Huang et al. (2015). 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.

Tableau 1. Description des scénarios pour la modélisation des réactions

Scénario I Taux conversion	Scénario II Modèle d'équilibre (T,K)	Scénario III Modèle cinétique
→ Niveau de connaissance croissant →		
Réaction R1		
$\tau_{urée} = 100\%$	$K = 36,74 - 0,1993T - 3,10 \cdot 10^{-3}T^2$	$r_{urée} = -1,61 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{129400}{RT}} \cdot C_{CH_3OH} \cdot C_{urée}$
Réacteur idéal (RI)	Réacteur piston (RP)	Réacteur piston (RP)
Réactions R2 + R3		
$\tau_{MC}(R2) = 50\%$ , $\tau_{DMC}(R3) = 2\%$	$K_{R2} = 15,5 - 1,702T - 6,8 \cdot 10^{-3}T^2 + 10^{-5}T^3$ $\tau_{DMC}(R3) = 2\%$	$r_{MC} = -2,35 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{104000}{RT}} \cdot C_{MC}^{1,09} - 6,2 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{135000}{RT}} \cdot C_{MC}^{1,11} \cdot C_{MC}^{1,5}$ $r_{DMC} = 2,35 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{104000}{RT}} \cdot C_{MC}^{1,09} - 6,2 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{135000}{RT}} \cdot C_{MC}^{1,11} \cdot C_{DMC}^{1,5}$ $r_{NMMC} = 6,2 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{135000}{RT}} \cdot C_{MC}^{1,11} \cdot C_{DMC}^{1,5}$
Réacteur idéal+ Distillation (RI+D)	Distillation réactive (DR)	Distillation réactive (DR)

Une autre problématique est le choix des modèles thermodynamiques pour les procédés de séparation, particulièrement pour la colonne de distillation réactive. Nous avons choisi un modèle thermodynamique basé sur le calcul des coefficients d'activités dans la phase liquide tandis que la phase vapeur est considérée comme idéale. Le modèle de Wilson a été sélectionné pour la colonne de distillation réactive et les colonnes de purification de NH<sub>3</sub> tel que proposé par l'étude de simulation de Wang et al. (2007) pour l'intervalle de pression 5 – 10 bar. Le modèle NRTL avec les coefficients binaires décrit par Matsuda et al. (2019) permet de mieux calculer l'azéotrope méthanol – DMC à pression plus élevées car l'azéotrope persiste jusqu'au 32 bar. La Figure 1 montre les schémas de procédé de production de DMC avec la technologie pour les réactions en fonction du modèle thermodynamique. Pour l'étape réaction (R1), un réacteur idéal (RI) parfaitement agité est approprié pour le scénario I,

car la réaction est instantanée, tandis qu'un réacteur piston (RP) a été choisi pour les scénarios II et III. Pour l'étape de réaction (R2), un réacteur idéal connecté à une colonne de distillation (RI+D) a été choisi pour le scénario I. Cependant, une colonne de distillation réactive (DR) permet d'optimiser le rendement de production du DMC en utilisant le modèle d'équilibre du scénario II et le modèle cinétique du scénario III. La séparation du NH<sub>3</sub> de mélanges issus de chaque réaction dans les étapes séparation (S1) et séparation (S2) est effectuée par une colonne de distillation avec condenseur partiel (CDCP) pour tous les scénarios. La purification du DMC dans la dernière partie de l'étape séparation (S2) se réalise par une colonne de distillation avec un condenseur total (CDCT). L'augmentation et la diminution de la pression est fournie par les pompes (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>) et les vannes (V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>) tandis que les changements de températures par les échangeurs (E<sub>1</sub>->E<sub>7</sub>). L'alimentation du procédé est réalisée avec 4165 kg/h de méthanol (courant 1, figure 1) et 6006 kg/h l'urée (courant 2, figure 1). Ensuite, le mélange CH<sub>3</sub>OH - DMC (courant 8, figure 1) est recyclé dans l'étape de réaction (R2) pour les deux technologies (RI+D) et (DR). Le ratio molaire CH<sub>3</sub>OH/MC dans l'étape de réaction (R2) est assuré par la boucle de contrôle (SPEC, figure 1) qui régule l'alimentation de méthanol pur. Le courant 5 du pied de la colonne de distillation contenant le MC et le NMMC produit sont également renvoyés vers le réacteur (scénario I) où la colonne de distillation réactive (scénarios II et III). La simulation de chaque scénario a été réalisée avec le logiciel ProsimPlus®.

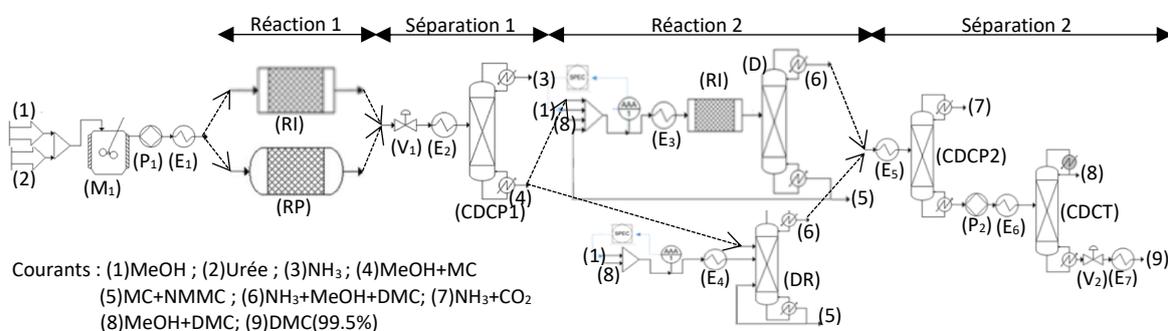


Figure 1. Procédé de production de DMC pour chaque scénario de modélisation de réactions

### Résultats de la simulation du procédé de production du DMC par la méthanolyse de l'urée

Le tableau 2 montre les conditions opératoires optimales calculées par la méthode de l'algorithme génétique disponible dans ProsimPlus® pour maximiser la production du DMC à 99,5%. Les débits massiques d'alimentation pour chaque composant (kg/h) et pour chaque opération unitaire, ainsi que les courants de sortie (voir légende figure 1), sont montrés dans le tableau avec la consommation d'énergie pour les utilités froides (eau à 15°C) et l'utilité chaude (vapeur à 60 bar). Pour la réaction (R1), le modèle d'équilibre donne le plus faible taux de conversion de l'urée de 98,5% pour une pression de 10 bar à la température de bulle de mélange réactif. Ensuite, la colonne (CDCP1) permet de récupérer presque 100% de NH<sub>3</sub> avec une pureté supérieure à 99,9% afin de renvoyer cette molécule au procédé de production de l'urée et éviter ce déchet. La même solution est applicable pour le distillat de la colonne (CDCP2) contenant le CO<sub>2</sub>, un réactif également indispensable pour produire l'urée. Le scénario I nécessite 1,8 fois plus de méthanol du fait d'un taux de conversion de MC est plus faible (49.55%). L'emploi d'une colonne de distillation réactive (RD) pour le scénario II et III permet d'augmenter le taux de conversion de MC à 93,2%. Un taux de conversion de MC légèrement inférieur (88,5%) est obtenu dans le scénario III du fait de l'effet significatif du volume liquide dans les plateaux réactifs. Il faut remarquer qu'un équilibre instantané a été considéré pour le scénario II. En conséquence, la consommation d'énergie est plus importante dans le scénario III, car le taux de reflux de la colonne de distillation réactive est 4 fois supérieur. Cependant, le scénario III est plus représentatif de la performance réelle de l'étape de réaction 2 (R2+R3) dans une colonne de distillation réactive. Le volume liquide dans les plateaux réactif a été optimisé pour maximiser le taux de conversion de MC ainsi que la sélectivité pour la réaction (R2). Le courant 5 (Figure 1) est le seul déchet du procédé à traiter, avec un débit massique de 9335, 3017 et 1637 kg/h pour le scénario I, II et III, respectivement. Le scénario I sans colonne de distillation réactive génère 6 fois plus de déchets.

Tableau 2. Résultats de la simulation avec le logiciel ProsimPlus® de chaque scénario

Scénario I	RI	CDCP1	(3)	(4)	RI	D	CDCP2	(7)	CDCT	(8)	(9)
P(bar)	10	5	5	5	5	5	5	5	16	16	1
T(K)	388.15	372.15	282.15	437.15	394.15	423.15	384.15	283.15	385.15	428.15	363.15
Méthanol	4165	961	0	961	18334	15306	15306	2	15304	15289	15
Urée	6006	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MC	0	7507	0	7505	14317	7095	0	0	0	0	0
DMC	0	0	0	0	770	9283	8949	0	8949	454	8495
NMMC	0	0	0	0	1830	1906	0	0	0	0	0
NH <sub>3</sub>	0	1703	1703	0	78	1702	1702	1624	78	78	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	38	38	38	0	0	0
Energie	Utilité chaude : 27 677 kW						Utilité froide : 27 058 kW				
Scénario II	RI	CDCP1	(3)	(4)	DR	CDCP2	(7)	CDCT	(8)	(9)	
P(bar)	10	5	5	5	5	5	5	16	16	1	
T(K)	388.15	363.15	279.15	435.15	382.15	351.15	284.15	383.15	423.15	363.15	
Méthanol	4165	1007	0	1006	11535	9125	1	9124	9109	16	
Urée	6006	85	0	85	85	0	0	0	0	0	
MC	0	7400	0	7400	7605	0	0	0	0	0	
DMC	0	0	0	0	331	9073	0	9073	234	8838	
NMMC	0	0	0	0	288	0	0	0	0	0	
NH <sub>3</sub>	0	1679	1679	0	242	1916	1672	244	244	0	
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	6	6	0	0	0	
Energie	Utilité chaude : 35 364 kW					Utilité froide : 33 139 kW					
Scénario III	RI	CDCP1	(3)	(4)	DR	CDCP2	(7)	CDCT	(8)	(9)	
P(bar)	10	5	5	5	5	5	5	16	16	1	
T(K)	388.15	366.15	302.15	518.15	384.15	344.15	293.15	430.15	429.15	363.15	
Méthanol	4165	3209	1	3177	9792	9740	10	9730	9717	14	
Urée	6006	9	0	9	9	0	0	0	0	0	
MC	0	7495	0	7495	8468	0	0	0	0	0	
DMC	0	0	0	0	929	8507	3	8504	929	7575	
NMMC	0	0	0	0	428	0	0	0	0	0	
NH <sub>3</sub>	0	1700	1699	1	6	1539	1533	0	0	0	
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	211	211	7	7	0	
Energie	Utilité chaude : 53 457 kW					Utilité froide : 52 139 kW					

### Evaluation environnementale du procédé chimique à un stade précoce de développement

Ces travaux reposent sur le couplage de la modélisation-simulation des procédés et de l'analyse du cycle de vie (ACV). L'ACV est une méthode standardisée, dont le cadre est défini par les normes internationales ISO 14040 (ISO, 2006a) et ISO 14044 (ISO, 2006b). Les 4 parties inter reliées qui la compose sont au centre de la méthodologie employée (dans le cadre vert sur la Figure 2). La première phase de collecte de données permet d'assembler les données d'expériences en laboratoire et de revue de littérature. La définition des objectifs et le cadre d'étude correspondent à l'établissement des périmètres géographiques et temporels. L'unité fonctionnelle doit être également établie. Les résultats de la simulation fournissent le flux de masse et d'énergie et permettent de nourrir l'inventaire du cycle de vie. Ces flux sont rapportés à l'unité fonctionnelle du système pour fournir des données du premier plan. Les données d'arrière-plan sont issues de bases de données dédiées. Les données d'inventaire sont ensuite converties en impacts sur l'environnement dans la phase d'évaluation environnementale. L'interprétation de chaque catégorie d'impact est effectuée en fonction des résultats quantitatifs ainsi que de la qualité de la collecte des données, en accord avec l'objectif de l'étude. L'identification des points chauds environnementaux permet d'identifier quel processus du schéma de production doit être optimisé en utilisant des techniques avancées : intégration énergétique, le recyclage des flux, entre autres. Ensuite, la dernière étape de la méthode est la prise de décision. La comparaison avec les résultats d'ACV d'autres procédés industriels ou voies chimiques alternatives est fortement recommandée.

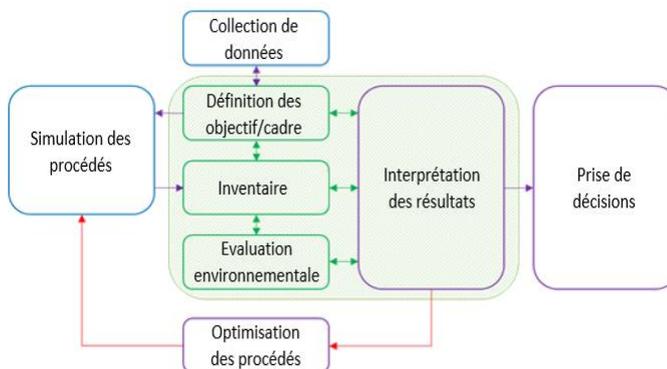


Figure 2. Couplage de la modélisation/simulation des procédés et de l'ACV

La fonction principale de ce procédé est la production de DMC. L'unité fonctionnelle utilisée pour évaluer les impacts sur l'environnement est de produire 1 kg de DMC avec une pureté supérieure à 99,5%. Les frontières du système d'étude sont illustrées sur l'arbre des processus en figure 3. L'étude est réalisée du berceau à la porte. 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 que les phases de transport et les infrastructures comprises dans les frontières du système. En revanche, toutes les étapes de transformation du DMC, d'utilisation et de fin de vie ne sont pas évaluées. Le procédé est découpé en 6 sous parties : l'apport en matières premières, la production de MC (réaction 1), la séparation du MC de l'ammoniac (séparation 1), la production de DMC et NMMC (réaction 2), la purification du DMC et des coproduits (séparation 2) et les infrastructures. 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. La méthode d'évaluation des impacts utilisée est EF 3.0 qui comprend 16 catégories d'impacts de niveaux de robustesse différents (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 modèle pour la prise en compte de la multifonctionnalité est l'expansion du système.

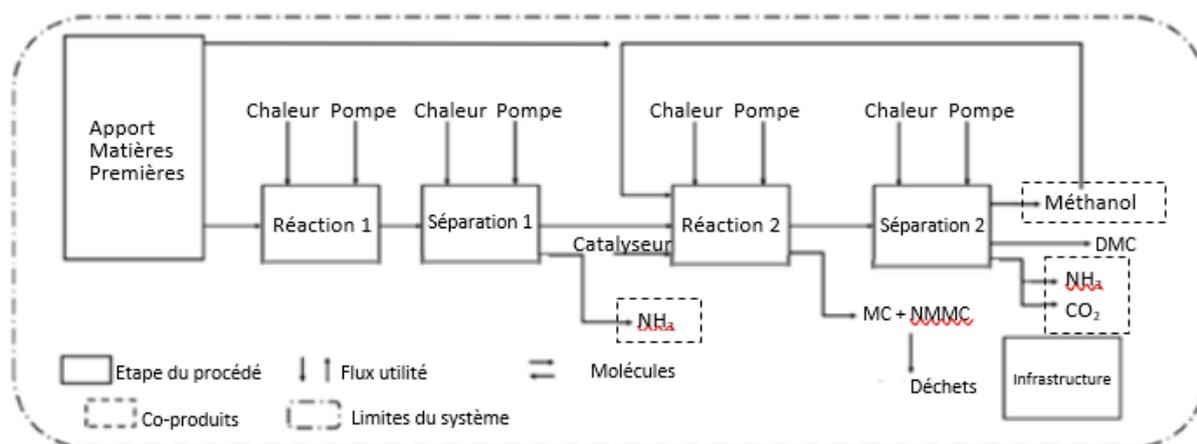


Figure 3. Arbre des processus du procédé de production de DMC

### Résultats de l'évaluation environnementale issus du couplage avec la simulation du procédé

Les trois scénarios de modélisation du procédé de production de DMC ont été évalués d'un point de vue environnemental. Ces trois scénarios diffèrent par les modèles utilisés pour la conception des réactions chimiques. Les scénarios évoluent avec la connaissance du procédé, du scénario I au scénario III. Dans un premier temps, l'évaluation environnementale réalisée permet de réaliser une analyse des points chauds. Les résultats pour le scénario I sont présentés sur la figure 4. Plusieurs conclusions sont équivalentes pour les trois scénarios. L'étape matières premières apparaît comme contributeur majoritaire pour toutes les catégories sauf *eutrophisation – eau douce et changement climatique*. Le scénario II est celui pour lequel la contribution aux impacts du procédé de l'étape matières premières est la plus importante, alors que pour le scénario III elle est comparativement plus faible. 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 la chauffe au cours de ces étapes. Pour le scénario III, 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 II et III. Les étapes réaction 1 et séparation 1 correspondent à des étapes négligeables dans l'analyse de cycle de vie. L'infrastructure est un faible contributeur sur une majorité de catégories, et est importante pour la catégorie *épuisement des ressources – minéraux et métaux*.

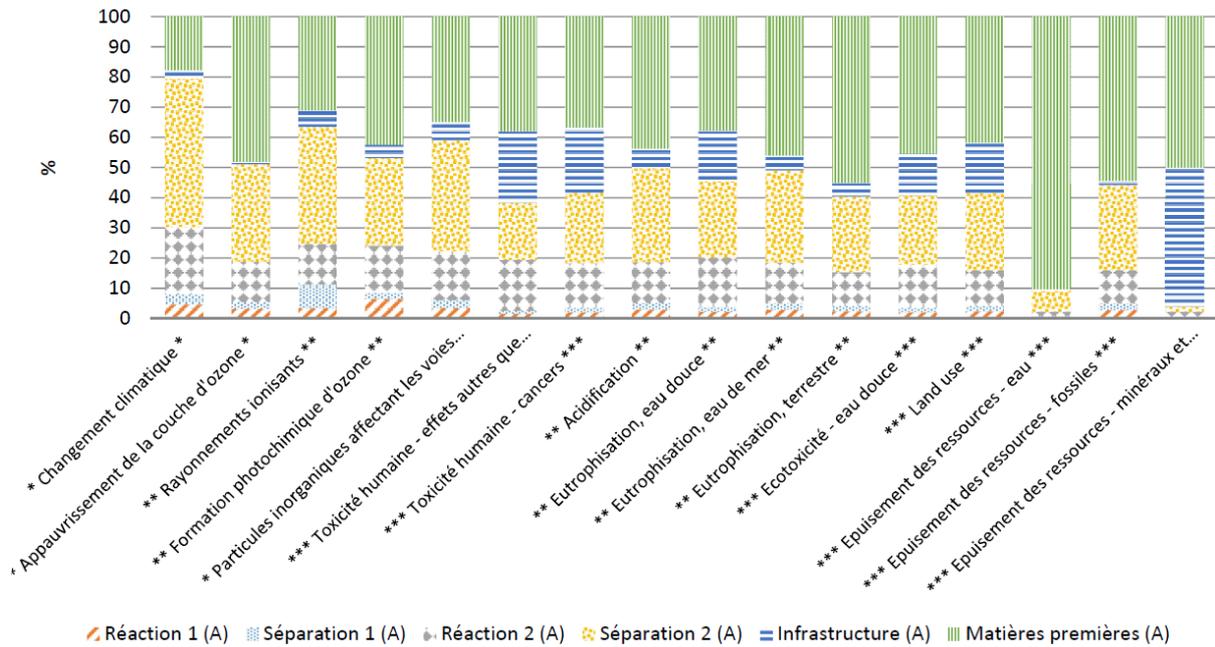


Figure 4. Analyse des points chauds pour les différentes catégories d'impacts via la méthode EF 3.0 pour le scénario I « conversion » (\*robustesse I, \*\*robustesse II, \*\*\*robustesse III)

Dans un second temps, il est possible de comparer les résultats environnementaux obtenus pour les trois scénarios du berceau à la porte (Figure 5). Le scénario III présente le plus d'impacts et le scénario II en présente le moins. Les impacts du scénario I se situent entre les deux autres scénarios. Une analyse de sensibilité a été effectuée en utilisant la méthode ReCiPe 2016 montrant que les résultats sont globalement peu sensibles à la méthode d'évaluation d'impact employée.

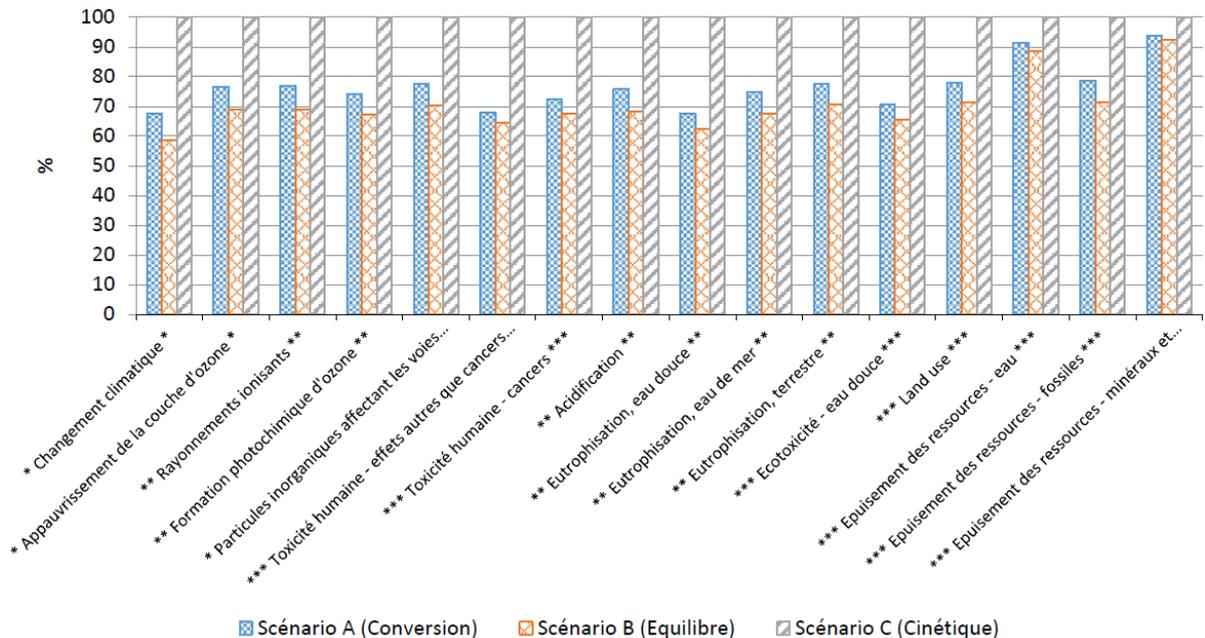


Figure 5. Comparaison des trois scénarios avec la méthode EF 3.0 (Les robustesses des catégories sont identifiées par des étoiles, \* pour la robustesse I, \*\* pour la robustesse II et \*\*\* pour la robustesse III)

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 colonne de distillation réactive, mais également des différences de coproduits. Le scénario III est celui qui livre les résultats les plus robustes,

et on peut l'identifier comme le plus proche de la réalité industrielle. Le scénario I donne des informations pouvant être utiles pour la conception d'un nouveau procédé avec une difficulté de modélisation moindre. Pour les trois scénarios, l'analyse des points chauds révèle que la chauffe est un impact prépondérant sur un grand nombre de catégories. Pour la catégorie *changement climatique*, les contributions sont différentes selon les scénarios, mais cela représente plus de 45% des impacts. C'est pourquoi, il apparaît important de modéliser le plus finement possible le procédé d'un point de vue énergétique. Le calcul des flux d'énergie impliqués dans le procédé proposé pour cette voie de synthèse est seulement possible en appliquant un outil permettant la simulation rigoureuse des procédés. Ces informations sont impossibles à obtenir à l'échelle laboratoire. Seulement le couplage simulation/ACV permet d'effectuer une évaluation des impacts environnementaux sur une base sûre qui permettra également la comparaison avec des autres alternatives de production.

### **Discussion sur 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 correspond au scénario I avec une modélisation de la voie réactionnelle basé sur le taux de conversion, tandis que la modélisation la plus aboutie correspond au scénario III basé sur la cinétique.

Le scénario I permet l'identification des étapes problématiques d'un point de vue environnemental à un stade précoce de la conception. Il suffit dans notre cas d'étude pour 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 dans la colonne de distillation et dans la colonne dédiée à la séparation de l'azéotrope méthanol – DMC afin d'obtenir le DMC avec la pureté désirée.

Le scénario basé sur un modèle d'équilibre instantané a démontré la faisabilité d'utiliser une colonne de distillation réactive pour effectuer les réactions (R2) et (R3) ainsi que la séparation des réactifs et des produits, permettant de doubler le rendement de production du DMC. Néanmoins, le fait que la réaction principale soit contrôlée en réalité par la cinétique fausse la conception de la colonne de distillation réactive avec un équilibre instantané qui entraîne une baisse de la consommation énergétique de la colonne. De plus, en l'absence de données d'équilibre pour modéliser la réaction secondaire, ce scénario utilise le même taux de conversion que celui considéré pour le scénario I pour produire le NMMC. En conséquence, le scénario II sous-estime les impacts environnementaux. Le scénario II a toutefois permis l'obtention de valeurs initiales des paramètres pour le design de la colonne de distillation réactive utilisée dans le scénario III.

En général, les résultats obtenus avec les trois 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 II « équilibre ») à 25 MJ/kg (Scénario III « cinétique »). Ce résultat s'explique par l'influence de la rétention liquide dans les plateaux de la section réactive de la colonne de distillation réactive sur le taux de conversion du MC et la sélectivité pour produire le DMC. En conclusion, bien qu'elle permette d'identifier les points chauds, la simulation basée sur le taux de conversion ne suffit pas au choix de la voie de synthèse. Les résultats environnementaux apparaissent en effet assez éloignés des résultats du scénario le plus rigoureux basé sur un modèle cinétique.

### **Conclusion**

Dans cet article une évaluation environnementale d'un nouveau procédé de production de DMC a été réalisée par la méthode d'ACV du berceau à la porte. Les données d'inventaire ont été obtenues à partir de la simulation du procédé avec le logiciel ProsimPlus®. Trois scénarios avec différents degrés de complexité croissants pour la modélisation de réactions ont été étudiés. Le scénario I est basé sur

un modèle de taux de conversion, le scénario II sur un modèle d'équilibre et le scénario III sur un modèle cinétique. L'analyse des points chauds de ces trois scénarios étudiés permet de montrer la faible contribution des étapes suivantes : réaction pour la production du MC, séparation par distillation du mélange issu de cette réaction et infrastructure. L'étape matières premières apparaît comme contributeur majoritaire tandis que les étapes de réaction 2 et séparation 2 pour la production et la purification du DMC présentent des impacts importants, liés aux besoins énergétiques. Les résultats environnementaux montrent que le scénario I permet d'identifier l'impact liés aux matières premières et de la chauffe pour les colonnes de distillation. L'utilisation d'une colonne de distillation réactive pour les scénarios II et III réduit considérablement la production de déchets. Le scénario III est le plus contributeur dans l'ensemble des catégories car l'impact de la chauffe est plus important en raison de l'influence de la rétention liquide dans la colonne réactive nécessitant un taux de reflux très supérieur à celui du scénario II avec un modèle d'équilibre instantané. L'étude d'une autre technologie pour la purification du DMC (deux colonnes de distillations opérant à pression différentes, distillation extractive) ainsi que l'intégration énergétique semblent des études indispensables à réaliser afin de réduire l'empreinte environnementale du procédé proposé.

### Références bibliographiques

- 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., Reprint of FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad* 55, 1–19.
- Huang, H., Samsun, R.C., Peters, R., Stolten, D., Greener production of dimethyl carbonate by the Power-to-Fuel concept: a comparative techno-economic analysis. *Green Chemistry*, 2021, 23, 1734–1747.
- Kongpanna, P., Pavarajarn, V., Gani, R., Assabumrungrat, S., Techno-economic evaluation of different CO<sub>2</sub>-based processes for dimethyl carbonate production. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 93, 496–510.
- ISO, 2006a. ISO 14040: Environmental Management – Life Cycle Assessment –Principles and framework. *International Organization for Standardization*. Geneve, Switzerland
- ISO, 2006b. ISO 14044: Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines. *International Organization for Standardization*. Geneve, Switzerland
- Matsuda, H., Negishi, M., Inaba, Iino, S., Constantinescu, D., Kurihara, K., Katsumi, T., Ochi, K., Gmehling, J., 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*, 2019, 492, 101-109.
- Monteiro, J.G.M.-S., de Queiroz Fernandes Araújo, O., de Medeiros, J.L., Sustainability metrics for eco-technologies assessment, Part II. Life cycle analysis. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2009, 11, 459–472.
- Sánchez, A., Gil, L.M., Martín, M., Sustainable DMC production from CO<sub>2</sub> and renewable ammonia and methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 33, 521–531.
- Shukla, K., Srivastava, V.C.. Synthesis of organic carbonates from alcoholysis of urea: A review. *Catalysis Reviews*, 2017, 59, 1–43.
- Sun, J., Yang, B., Lin, H., A Semi-continuous Process for the Synthesis of Methyl Carbamate from Urea and Methanol. *Chemical Engineering & Technology*, 2004, 27, 435–439.
- Vázquez, D., Javaloyes-Antón, J., Medrano-García, J.D., Ruiz-Femenia, R., Caballero, J.A., Dimethyl Carbonate Production Process from Urea and Methanol, *Computer Aided Chemical Engineering*. 2018, 731–736.
- Wang, F., Li, J., Zhao, W., Xiao, F., Wei, Sun, Y. Modeling of the Catalytic Distillation Process for the Synthesis of Dimethyl Carbonate by Urea Methanolysis Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007, 46, 8972–8979.
- Zeng, Z.-X., Li, X.-N., Xue, W.-L., Zhang, C.-S., Bian, S.-C., Heat Capacity, Enthalpy of Formation, and Entropy of Methyl Carbamate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49, 5543–5548.
- Zhao, W., Han, B., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Macro kinetics for synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol on Zn-containing catalyst. *Journal of Central South University of Technology*, 2012, 19, 85–92.