



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Présentée et soutenue le *21 septembre 2015* par :

STÉPHANE GOURMELON

Titre:

Méthodologie d'analyse et de rétro-conception pour l'amélioration
énergétique des procédés industriels

École doctorale et spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de Recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (UMR-5503)

Directeurs de Thèse :

Pr. Pascal FLOQUET et Dr. Raphaële HETREUX

Rapporteurs :

Pr. Jean-Noël JAUBERT et Dr. Jean-Henry FERRASSE

Membres du jury

FRANÇOIS NICOL
XAVIER JOULIA
PHILIPPE BAUDET
JEAN-PAUL GOURLIA
GREGORY CHOPPINET

Veolia Environnement
INPT-ENSIACET LGC
ProSim S.A
Institut PS2E
Institut PS2E

Membre
Membre
Invité
Invité
Invité

Résumé

A la veille d'une nouvelle conférence sur le climat, les questions environnementales demeurent plus que jamais au premier plan de la vie publique. La lutte contre le réchauffement climatique, et les émissions de gaz à effet de serre, dont l'attribution à l'activité humaine fait globalement l'objet d'un consensus scientifique, constituent l'un des plus grands défis de l'humanité pour les prochaines années. Dans ce contexte, l'amélioration de l'efficacité énergétique des sites de production est une des préoccupations des industriels. Les réglementations environnementales, et les variations des cours de l'énergie les forcent à continuellement améliorer leurs procédés pour en maintenir la compétitivité. Ceux-ci doivent ainsi pouvoir disposer d'outils leur permettant d'effectuer des diagnostics énergétiques sur les installations, leur facilitant la prise de décision et leur permettant d'élaborer des solutions d'efficacité énergétique sur leurs sites industriels. Les travaux présentés dans ce document visent à introduire une méthodologie d'analyse et de rétro-conception pour l'amélioration énergétique des procédés industriels.

Cette méthodologie, qui s'appuie sur une utilisation combinée de la méthode du pincement et de l'analyse exergetique, se décompose en trois grandes étapes : la première comprend le recueil des données, la modélisation et la simulation du procédé. La deuxième étape, dédiée à l'analyse du procédé, est elle-même divisée en deux phases. La première, qui s'appuie pour l'essentiel sur l'utilisation de la méthodologie du pincement, s'intéresse uniquement à l'analyse du système de fourniture et de récupération de l'énergie thermique. Si cela s'avère nécessaire, le procédé complet est étudié dans une seconde phase. L'analyse pincement se limitant à l'étude des procédés thermiques, une méthodologie d'analyse exergetique est mise en œuvre. Cette méthodologie s'appuie sur l'implémentation de l'analyse exergetique dans l'environnement ProSimPlus[®], entreprise par A. Ghannadzadeh, et poursuivie pendant cette thèse. Les formules d'exergie ont été affinées pour s'ajuster aux différents modèles thermodynamiques. L'approche d'analyse proposée dans ce manuscrit est basée sur l'utilisation d'une nouvelle représentation graphique des bilans exergetiques : le ternaire exergetique. Ce dernier permet d'illustrer tous les aspects des bilans exergetiques et ainsi d'assister l'ingénieur dans l'analyse du procédé.

La troisième étape s'intéresse à la conception pour l'amélioration énergétique. Alors que l'analyse pincement propose des solutions d'amélioration, l'analyse exergetique ne le permet pas. Elle nécessite l'apport d'une certaine expertise pour aboutir au développement de solutions d'améliorations. Pour pallier ce problème, l'expertise est en partie capitalisée dans un système de raisonnement à partir de cas. Ce système permet de proposer des solutions à des problèmes nouveaux en analysant les similarités

avec des problèmes anciens. Cet outil se révèle utile pour définir des solutions locales d'améliorations énergétiques. L'analyse pincement associée à des outils numériques est ensuite utilisée pour concevoir des solutions globales d'amélioration.

Deux cas d'étude sont traités dans ce manuscrit pour illustrer tous les aspects de la méthodologie présentée : un procédé de fabrication d'ammoniac, et un site réel de production de biodiesel.

Mots clés : Exergie, Analyse exergétique, Analyse Pincement, Modelisation et simulation, intégration de procédés, raisonnement à partir de cas

Abstract

On the eve of a new conference on climate change, environmental issues remain more than ever at the forefront of public life. Tackling climate change, and reducing greenhouse gases emissions, that are largely attributable to human activity, represents one of the biggest challenges for humanity in the coming years. In such a context, the promotion of best practices to enable an efficient utilization of energy has emerged as one of the major point of focus. High volatility of energy prices and the increasingly stringent environmental regulations have forced industrials to continuously improve their processes in order to cut the energy consumption down and reduce GHG emissions. For this purpose, industrials need tools to perform energy audits on facilities, to ease decision-making and to enable them to develop their energy efficiency solutions on their sites. In this context, the study presented in this dissertation aims at introducing a new systematic procedure for energy diagnosis and retrofit of industrial processes.

This methodology presented in this dissertation is divided into three stages : the first involves the data collection, the modeling and simulation of the process. The second stage, dedicated to the analysis of the process, is subdivided into two phases. The first, which is essentially relying on the Pinch methodology, is only concerned with the analysis of the thermal energy supply and recovery system. If necessary, the complete process is studied in the second phase of the analysis. Pinch analysis being limited to the analysis of thermal systems, an exergy analysis methodology is then implemented. This methodology is based on the implementation of the Exergy analysis in the ProSimPlus[®] modelling and simulation environment, undertaken by A. Ghannadzadeh, and pursued in this study. The formulas proposed by A. Ghannadzadeh have been adjusted to take into account different thermodynamic approaches. A new graphical representation of exergy balances, the exergetic ternary diagram, is also introduced to assist engineers in the analysis process. It enables to illustrate all aspects of exergy balances, i.e. the irreversibility, the exergy losses and the exergy efficiencies of each unit operation. The automation of this new graphical layout was made possible by the implementation of a generic exergy efficiency in the simulator. This analysis paves the way to the third step of the overall methodology dedicated to retrofitting. This methodology is detailed in the first part of this dissertation.

While Pinch analysis proposes improvement solutions, the Exergy analysis does not. The key to achieving a significant exergy analysis lies in the engineer's ability to propose alternatives for reducing thermodynamic imperfections, thus exergy analysis is supposed to be undertaken by an experienced user. To overcome this problem, the expertise is partly capitalized in a case-based reasoning system. This system allows the proposition of solutions to new problems by analyzing the similarities with solved

problems. This tool is useful for defining local solutions for energy improvements. The Pinch analysis combined to numerical tools is then used to develop alternatives.

Keywords : Exergy, Exergy Analysis, Pinch Analysis, Modeling and simulation, process integration, case-based reasoning

Un grand merci...

Je souhaite, à travers ces quelques mots, dire un grand Merci à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Pascal Floquet et Raphaële Hétreux, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me donnant l'opportunité de réaliser cette thèse, pour leurs conseils avisés, leur sympathie et les nombreuses heures consacrées à la compréhension de l'exergie primaire de transit ! Ce fut compliqué, mais on y est arrivé ! Je souhaite leur dire à quel point j'ai apprécié leur disponibilité et l'autonomie qu'ils m'ont laissée.

Mes plus sincères remerciements à mes deux rapporteurs, messieurs Jean-Noël Jaubert et Jean-Henry Ferrasse, pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de cette thèse et à la rédaction de leur rapport. Je tiens à remercier le Professeur Xavier Joulia pour avoir accepté la présidence de mon jury, cela a été un honneur. Je le remercie pour ses conseils et pour l'intérêt porté à mes travaux tout au long de ces trois années.

Je souhaite remercier également Messieurs Jean-Paul Gourlia, François Nicol et Gregory Choppinet d'avoir accepté de juger mes travaux en tant qu'examineurs. Enfin, j'exprime toute ma gratitude envers Philippe Baudet, nos discussions ont toujours été d'une grande richesse et ont contribué au développement de mes travaux. Ce fut un réel plaisir de te compter parmi les membres du jury.

Je remercie également tous les membres du projet COOPERE et plus particulièrement Louis Campagnolo et Olivier Baudouin avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration lors du développement logiciel. Les parties de pétanques et de molle le midi avec Fabrice Bonnet, Quentin Duval et Louis Campagnolo furent également très plaisantes ! Merci également à l'équipe de VERI, et notamment à Clément et Étienne.

Je n'oublie évidemment pas mes amis et camarades doctorants et post-doctorants du couloir PSI avec lesquels j'ai partagé tous ces moments, parfois de doute, plus souvent de plaisir. Merci à Sofia, Antonio, Marco, Anh, Manuel, László, Benoit, Guillaume W., Guillaume B., Lucille, Ségolène, René, Philippe, Xinqiang, Sayed, Sophia, Carlos... Merci à toute l'équipe PSI !

Je ne pourrais pas conclure mes remerciements sans citer mes amis du bureau, Yasmina, Jesus, Ivonne et plus particulièrement Ahmed, avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau pendant ces trois ans. Ce qui est sur, c'est que l'on aura créé la plus belle porte du LGC ! Roanna peut en témoigner ;-) Merci à vous pour la bonne humeur et

les bonbons au quotidien! Nul doute que nous nous reverrons bientôt - en Algérie, au Mexique, en Tunisie, en Bretagne, ou ailleurs!

Je remercie également ma famille, et plus particulièrement mes parents, pour m'avoir encouragé et permis d'arriver jusqu'ici dans la sérénité. Une pensée toute particulière pour ma Grand-Mère, partie se reposer après une longue maladie.

Et Clémence! Que dire? Un immense Merci ne serait pas de trop et minimiserait l'importance qu'elle a eu pendant ces trois années. Merci pour m'avoir si bien soutenu et parfois supporté, pour m'avoir encouragé et écouté! Et même pour avoir accepté de relire mon manuscrit de thèse, en entier! Merci pour tout...

Trugarez!

Table des matières

Nomenclature	xxiii
<hr/>	
CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE	1
<hr/>	
1 Introduction générale	3
1.1 Contexte scientifique	3
1.1.1 Le contexte général	3
1.1.2 Le projet ANR-COOPERE	5
1.2 État de l'art	5
1.2.1 Les approches de conception et d'optimisation des procédés	6
1.2.2 Conclusions	20
1.3 Aperçu général de la méthodologie PiXAR	21
1.4 Contributions de la thèse	23
1.5 Organisation du manuscrit	24
<hr/>	
I SIMULATION ET MODÉLISATION : PRÉSENTATION DES EXEMPLES	27
<hr/>	
2 [PiXAR] Étape 1 : Modélisation et simulation	29
2.1 Création du support pour l'analyse	29
2.1.1 Acquisition et extraction des données	29
2.1.2 Modélisation et simulation du site	30
2.1.3 Conclusion	34
2.2 Fil-rouge n°1 : Procédé "ammoniac"	36
2.2.1 Présentation du fonctionnement général du procédé	36
2.2.2 Modélisation du procédé	37
2.2.3 Résumé de la consommation énergétique globale	40
2.3 Fil-rouge n°2 : Production de biodiesel	41

2.3.1	Présentation générale du site	41
2.3.2	Modélisation du procédé	42
2.3.3	Résumé de la consommation énergétique globale	50
2.4	Conclusion	51
<hr/>		
II	LE DIAGNOSTIC ÉNERGÉTIQUE DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS	53
<hr/>		
3	[PiXAR] Étape 2.1 : Analyse du système de fourniture et de récupération d'énergie thermique	55
3.1	Présentation générale de l'étape 2.1	55
3.2	Étape 2.1.1 : Analyse globale du réseau d'échangeurs existant	58
3.2.1	Distinction flux procédé/utilité et évaluation du ΔT_{min}	59
3.2.2	Évaluation des consommations nominales et maximales	59
3.2.3	Regroupement de courants et évaluation du MER	60
3.2.4	Évaluation du gain potentiel	62
3.3	Étape 2.1.2 : Analyse détaillée du réseau d'échangeurs	62
3.3.1	Évaluation du MER avec une conservation complète de l'intégration nominale	63
3.3.2	Analyse du réseau par évaluation de scénarii	64
3.4	Conclusion	65
4	[FIL ROUGE] Analyse du réseau d'échangeurs	67
4.1	Fil-rouge n° 1 : Procédé Ammoniac	67
4.2	Fil-rouge n° 2 : Procédé biodiesel	69
4.2.1	Analyse du procédé par unité fonctionnelle	69
4.2.2	Analyse du procédé complet	86
4.2.3	Conclusion sur l'analyse du procédé biodiesel	91
5	[FOCUS] Concepts et formulations de l'exergie	93
5.1	L'exergie : définitions et concepts	93
5.1.1	L'exergie	93
5.1.2	L'environnement de référence	94
5.1.3	Classification de l'exergie : porteurs et composantes	95
5.2	Exergie d'un flux matière	96
5.2.1	Définition et formulation	96
5.2.2	L'exergie physique d'un flux matière	99
5.2.3	L'exergie chimique d'un flux matière	102
5.2.4	Implémentation des calculs d'exergie dans Simulis Thermodynamics ^{RO}	106
5.3	Conclusion	107

6	[FOCUS] Analyse Exergétique : état de l'art	109
6.1	Les bilans exergétiques	109
6.2	Analyse des bilans exergétiques	111
6.2.1	Les pertes externes	111
6.2.2	Les irréversibilités	112
6.2.3	Les irréversibilités évitables et inévitables : état de l'art	115
6.3	Vers une analyse exergétique : efficacités exergétiques	118
6.4	Exemple : procédé ammoniac	122
6.4.1	Évaluation des bilans exergétiques et représentation graphique	124
6.4.2	Évaluation des efficacités exergétiques	129
6.5	Conclusion sur l'analyse exergétique	131
7	[PiXAR] Étape 2.2 : Méthodologie d'analyse exergétique des procédés	133
7.1	Introduction : Aperçu général de la méthodologie	133
7.1.1	Étape 2.2.1 : Ajustement du modèle du procédé	134
7.1.2	Étape 2.2.2 : Bilans et coefficients de performance exergétique	135
7.1.3	Étape 2.2.3 : Analyse des résultats - représentation graphique	136
7.1.4	Conclusion	136
7.2	Le ternaire exergétique : un outil d'aide à l'analyse exergétique	136
7.2.1	Définition des coefficients de performance	136
7.2.2	Présentation du diagramme	137
7.2.3	Exemple : la turbine à gaz	139
7.2.4	Conclusion	141
7.3	Efficacité à l'échelle de l'opération unitaire	142
7.3.1	Évaluation de l'exergie de transit	142
7.3.2	Exemple : Application sur la turbine à gaz	147
7.4	Efficacité à l'échelle du procédé multi-opération	151
7.4.1	Motivation et limite de l'efficacité intrinsèque	151
7.4.2	La théorie "exergy load methology" - présentation et illustration	152
7.4.3	Généralisation de la procédure de calcul	158
7.5	Conclusion	165
8	[FIL ROUGE] Analyse exergétique du procédé ammoniac	167
8.1	Phase 2.1 : Bilans et calculs exergétiques	167
8.1.1	Définitions des zones du procédé	167
8.1.2	Bilans exergétiques	168
8.2	Analyse exergétique	169
8.2.1	Représentation graphique des bilans	169
8.2.2	Analyse du ternaire	170

8.2.3	Le couple K-101+M-101	172
8.2.4	Colonne de condensation	174
8.3	Conclusion	175
<hr/>		
III	RÉTRO-CONCEPTION POUR L'AMÉLIORATION ÉNERGÉTIQUE DES PROCÉDÉS	177
<hr/>		
9	[PiXAR] Étape 3 : Vers une rétro-conception des procédés industriels	179
9.1	Contexte	179
9.1.1	Les outils d'aide à la décision	180
9.1.2	Le raisonnement à partir de cas	180
9.1.3	Application au génie chimique et à la synthèse de procédés	183
9.1.4	Conclusion	184
9.2	Aperçu général de la méthodologie	184
9.3	Étape 3.1 : Propositions de modifications locales	185
9.3.1	Application du RàPC à l'amélioration énergétique des procédés	186
9.3.2	Conclusion	190
9.4	Étape 3.2 : Propositions globales d'amélioration énergétique	190
9.5	Étape 3.3 : Comparaison technico-économique	191
9.6	Conclusion	192
10	[FIL ROUGE] Rétro-conception du procédé ammoniac	193
10.1	Contexte	193
10.2	Études des modifications locales	194
10.2.1	Échangeurs E-101, E-102 et E-103	194
10.2.2	Modification de la zone de compression et mélange (K-101+M-101)	198
10.2.3	Étude de la colonne de condensation	202
10.2.4	Purge S10	203
10.2.5	Conclusion	203
10.3	Propositions globales d'amélioration	205
10.3.1	Optimisation tri-critère	207
10.4	Conclusion	212
<hr/>		
CONCLUSION & PERSPECTIVES		213
<hr/>		
Conclusions & Perspectives		215
<hr/>		
ANNEXES		221
<hr/>		
A	Modélisation du procédé ammoniac	223
A.1	Les conditions opératoires	223
<hr/>		

B Les 128 scénarii du procédé Biodiesel	227
C Les 128 scénarii du procédé Biodiesel (10 °C)	237
D Calcul de l'exergie chimique	247
D.1 Avec une approche homogène	247
D.2 Avec une approche hétérogène	248
D.2.1 Exergie chimique vapeur	248
D.2.2 Exergie Chimique liquide	248
D.3 Exergie chimique d'un mélange diphasique à T^{00} et P^{00}	250
D.4 Approche globale et par phases	251
D.4.1 Exergie totale (physique + chimique)	251
D.4.2 Exergie physique	252
D.4.3 Exergie chimique	252
E Irréversibilité évitable/inévitable : Application aux opérations unitaires simples	255
E.1 Échangeurs de chaleur	255
E.2 Mélangeurs	257
E.3 Cas des machines tournantes	259
E.4 Turbine à vapeur	259
F Procédé PRICO - Liquéfaction du gaz naturel	261
F.1 Présentation du procédé	261
F.2 Comparaison des bilans massiques et exergétiques	262
F.3 Comparaison des efficacités	263
F.4 Apport de l'efficacité intrinsèque globale par rapport à l'efficacité simple globale	263
G Calcul de l'efficacité globale de la turbine bi-étagée	267
G.1 Rappel théorique	267
G.2 Turbine bi-étagée	267
H Exergy analysis in ProSimPlus[®] simulation software : A focus on exergy efficiency evaluation	271
RÉFÉRENCES	295

Liste des figures

1.1	Consommation mondiale d'énergie par type (Mtep) entre 1971 et 2012 - source : Agence Internationale de l'Energie, 2014 (AIE, 2014)(**** inclut le géothermal, le solaire l'éolien,etc)	4
1.2	Prévision de la fourniture en énergie primaire par type (Mtep) - source : Agence Internationale de l'Energie, 2014 (AIE, 2014)	4
1.3	Conception, amélioration et optimisation des procédés	6
1.4	Classification des méthodes d'intégration des procédés (Marmolejo Correa, 2013)	7
1.5	Courbes Composées sur un ensemble donné de flux de chaleur	11
	(a) En Température (CC)	11
	(b) En facteur de Carnot (ECC)	11
1.6	Grandes Courbes Composées sur un ensemble donné de flux de chaleur	11
	(a) En Température (GCC)	11
	(b) En facteur de Carnot (EGCC)	11
1.7	Schéma de procédé d'un exemple de turbine à gaz	12
1.8	Diagramme EUD de la turbine à gaz selon Ishida & Nakagawa (1985)	12
1.9	Diagramme $\Omega-H$ de la turbine à gaz selon Feng & Zhu (1997)	13
1.10	Exergy Level Composite Curve de la turbine à gaz	14
1.11	Diagramme "Oignon"	21
1.12	Organigramme de la méthodologie proposée	22
2.1	Les différents niveaux de modélisation d'un procédé (adapté de (Ademe, 2014))	31
2.2	Niveaux de modélisation d'un procédé selon les objectifs	32
2.3	Production d'ammoniac : unités fonctionnelles	36
2.4	Procédé ammoniac :schéma fonctionnel du procédé nominal	36
2.5	Procédé Ammoniac : schéma de procédé du cas nominal	38
2.6	Schéma fonctionnel du procédé de production de biodiesel	41
2.7	Schéma de procédé de l'atelier de raffinage	44

2.8	Schéma de procédé de l'atelier d'estérification	46
2.9	Schéma de procédé de l'atelier de traitement des esters	47
2.10	Schéma de procédé de l'atelier de traitement des esters	50
3.1	Étape 2.1 : Analyse du système de fourniture et de récupération d'énergie thermique	56
3.2	Échelle des consommations énergétiques d'un procédé	57
3.3	Représentation des différents MER sur une échelle des consommations énergétiques .	57
3.4	Étape 2.1.1 : Analyse globale du réseau d'échangeurs	58
3.5	Suite d'échangeurs	61
3.6	Étape 2.1.2 : Analyse détaillée du réseau d'échangeurs	63
3.7	Combinatoire pour un réseau de trois échangeurs d'intégration	64
3.8	Etape 2.1.2 : Analyse détaillée du réseau d'échangeurs - évaluation d'un scénario . .	65
4.1	Échelle des consommations du procédé Ammoniac	68
4.2	Atelier semi-raffinage : réseau d'échangeurs nominal	70
4.3	Echelle des consommations de l'unité de raffinage	72
4.4	Les scénarii possibles sur l'atelier de raffinage	73
4.5	Évaluation des différents MER sur l'atelier de Raffinage	73
	(a) U_c & U_f	73
	(b) GPITher	73
4.6	Atelier Raffinage : Schéma du procédé de raffinage - premier scénario	75
4.7	Atelier Raffinage : Schéma "double échelle" de l'atelier raffinage - premier scénario . .	75
4.8	Analyse de l'intégration thermique de l'unité d'esterification	76
4.9	Grande Courbe Composée : Mise en place d'un pompe à chaleur	76
4.10	Atelier de raffinage : Schéma de la Pompe à chaleur	77
4.11	Atelier Raffinage : Schéma du procédé de raffinage - second scénario	79
4.12	Atelier Raffinage : Schéma "double échelle" de l'atelier raffinage - second scénario . .	79
4.13	Analyse de l'intégration thermique de l'unité d'esterification	80
4.14	Atelier de traitement des esters : réseau d'échangeurs de chaleur nominal	80
4.15	Echelle des consommations énergétiquesde l'unité de traitement des esters	81
4.16	Atelier Raffinage : Schéma du procédé de raffinage - second scénario	83
4.17	Atelier de traitement des esters : Nouveau réseau d'échangeurs	83
4.18	Analyse de l'intégration thermique de l'unité de récupération du méthanol	84
4.19	Procédé biodiesel : réseau d'échangeurs de chaleur nominal	86
4.20	Echelle des consommations énergétiques du procédé global de biodiesel	87
4.21	Procédé biodiesel : réseau d'échangeurs de chaleur (scénario 1)	90
4.22	Grande Courbe Composée du procédé biodiesel - CTIN	91
5.1	Formes et composantes de l'exergie	96
5.2	Exergie d'un flux matière - adapté de (Ghannadzadeh, 2012)	97

5.3	Approche de calcul par phases de l'exergie d'un flux matière	98
5.4	Approche de calcul "global" de l'exergie d'un flux matière	98
5.5	Séparateur diphasique isobare et adiabatique	99
5.6	Exergie physique d'un flux matière - adapté de (Ghannadzadeh, 2012)	100
5.7	Influence des conditions opératoires sur l'exergie d'un gaz parfait	101
	(a) Exergie thermique en fonction de la température	101
	(b) Exergie mécanique en fonction de la pression	101
5.8	Exergie physique d'un gaz parfait	102
5.9	Copie d'écran : utilisation des fonctions d'exergie de Simulis Thermodynamics [®] dans l'environnement Excel	107
6.1	Diagramme de flux d'un système	110
	(a) Flux énergétiques (Diagramme de Sankey)	110
	(b) Flux exergétiques (Diagramme de Grassmann)	110
6.2	Valorisation thermique des effluents	112
6.3	Représentation de l'exergie de transit sur un diagramme de Grassmann	120
6.4	Diagramme de Grassmann du procédé ammoniac	125
6.5	Diagramme de Grassmann de l'échangeur de chaleur E102	125
6.6	Représentation en histogramme des bilans exergétiques	126
	(a) Les irréversibilités	126
	(b) Les pertes externes	126
6.7	Comparaison Irréversibilités-pertes physiques (en kW)	126
6.8	Représentation des composantes de l'exergie des pertes externes - procédé ammoniac	127
	Analyse de sensibilité sur le réacteur R-101 - variable = température de préchauffe .	128
	(a) Irréversibilité	128
	(b) Compositions molaires	128
6.10	Efficacités rationnelles des opérations unitaires - procédé ammoniac	131
7.1	Étape 2.2 : Méthodologie d'analyse exergétique	134
7.2	Copie d'écran du logiciel ProSimPlus [®] module Exergie	135
7.3	Ternaire Exergétique (TEx)	138
7.4	Turbine à gaz à régénération	139
7.5	Ternaire exergétique du procédé nominal ($T_{503} = 600K$)	140
7.6	Répartition Exergie Physique-Chimique du courant de perte externe	140
7.7	Ternaire exergétique du procédé amélioré	141
	(a) à $T_{503} = 700K$	141
	(b) à $T_{503} = 900K$	141
7.8	Représentation d'un système "SISO" (Single Input Single Output)	142
7.9	Influence des conditions opératoires sur l'exergie d'un gaz parfait	143
	(a) Exergie mécanique en fonction de la pression	143

(b)	Exergie chimique partielle de j en fonction de z_i	143
(c)	Exergie thermique en fonction de la température	143
7.10	Représentation d'un système "MISO" (Multiple Inputs Single Output)	143
7.11	Représentation d'un système "SIMO" (Single Input Multiple Outputs)	146
7.12	Représentation d'un système "MIMO" (Multiple Inputs Multiple Outputs)	146
7.13	Turbine à gaz à régénération	150
7.14	Échangeur bi-étagé	151
(a)	version "boîte noire"	151
(b)	version détaillée	151
7.15	Turbine bi-étagée avec une chauffe intermédiaire	152
7.16	Evolution du flux exergetique à la travers la turbine bi-étagée	155
7.17	Turbine	158
7.18	Evolution de l'exergie primaire - ensemble de valeurs #1	159
7.19	Evolution de l'exergie primaire - ensemble de valeurs #2	160
7.20	Représentation d'un système "MISO" (Multiple Inputs Single Output)	161
7.21	Représentation d'un système "SIMO" (Single Input Multiple Output)	161
7.22	Représentation d'un système "MIMO" (Multiple Inputs Multiple Outputs)	163
7.23	Evolution des efficacités simple et intrinsèque en fonction de la pression de décharge de T101	165
8.1	Procédé ammoniac : définition des zones	168
8.2	Ternaire Exergetique du procédé nominal (Irréversibilité + Pertes Physiques + Chi- miques)	169
8.3	Ternaire Exergetique du procédé nominal (Irréversibilité + Pertes Physiques)	170
8.4	Distribution de l'exergie physique du courant de purge S10 (Irréversibilité + Pertes Physiques)	171
8.5	Procédé ammoniac : Ternaire de la zone de refroidissement	172
8.6	Procédé ammoniac : Ternaire du couple K-101+M-101	172
8.7	Répartition des irréversibilités (physique-chimique) de M-101 ($I = 45,85$ kW)	173
8.8	Analyse de sensibilité sur le compresseur K-101 - variable = rendement isentropique	173
(a)	Irréversibilité + Efficacités	173
(b)	Puissance + Température	173
8.9	Colonne de condensation du procédé ammoniac	174
(a)	Schéma de procédé	174
(b)	Ternaire exergetique	174
9.1	Principe de fonctionnement du RàPC (extrait de (Roldan Reyes, 2012))	181
9.2	Exemple de taxonomie	183
9.3	Étape 3 : méthodologie de rétro-conception	185
9.4	Définition d'un problème RàPC - exemples	188

(a)	système 1	188
(b)	système 2	188
9.5	Etape 3.2 : Propositions globales d'amélioration énergétique	190
10.1	Procédé ammoniac : section de refroidissement	194
10.2	Zone de refroidissement et première condensation de l'ammoniac	197
10.3	Zone de refroidissement : Puissances et quantités de chaleur	197
10.4	Mélangeur : chauffe et refroidissement préalables	199
10.5	Mélangeur + compresseur	199
10.6	Analyse de sensibilité sur la zone de refroidissement du procédé ammoniac	200
(a)	Puissances de compression (kW)	200
(b)	Irréversibilités (kW)	200
10.7	Colonne de condensation du procédé ammoniac	202
10.8	Zone de compression et recirculation de l'ammoniac	202
10.9	Procédé ammoniac : Modification du problème 1 (zone de refroidissement)	205
10.10	Procédé ammoniac : Modification du problème 2 (production de vapeur)	205
10.11	Procédé ammoniac : Modification de l'ensemble (M-101+K-101)	205
10.12	Procédé ammoniac : Valorisation de la purge	205
10.13	Procédé ammoniac : Front de Pareto de l'optimisation tri-critère ($U_{c,min}$, $U_{f,min}$ et W)	207
10.14	Procédé ammoniac : Schéma de procédé alternatif - configuration A	209
10.15	Procédé ammoniac : Schéma de procédé alternatif - configuration B	210
E.1	Échangeur de chaleur typique	256
F.1	Schéma du procédé PRICO	262
F.2	Influence de la pression de décharge de K-101 sur les efficacités globales	266

Liste des tableaux

1.1	Tableau récapitulatif (non-exhaustif) des approches combinées Pinch-Exergie	17
2.1	Bilan matière du procédé ammoniac nominal	39
2.2	Procédé ammoniac : Récapitulatif des échanges de chaleur	39
2.3	Procédé ammoniac : Consommations énergétiques du procédé nominal	40
2.4	Bilan massique de l'unité de semi-raffinage de l'huile brute	45
2.5	Atelier Raffinage : Récapitulatif des échanges de chaleur	45
2.6	Bilan massique de l'unité d'esterification	47
2.7	Atelier Estérification : Récapitulatif des échanges de chaleur	47
2.8	Atelier Traitement des esters : Récapitulatif des échanges de chaleur	48
2.9	Bilan massique de l'unité de traitement des esters	49
2.10	Atelier Récupération du méthanol : Récapitulatif des échanges de chaleur	50
2.11	Récapitulatif des consommations énergétiques sur le procédé complet de production de biodiesel	51
3.1	Liste des flux de chaleur : sans regroupement	61
3.2	Liste des flux de chaleur : avec regroupement	61
4.1	Atelier Raffinage : Récapitulatif des échanges de chaleur	69
4.2	Semi-raffinage : Liste des flux de chaleur avant regroupement	71
4.3	Semi-raffinage : Liste des flux de chaleur après regroupement	71
4.4	Semi-raffinage : Liste des flux de chaleur - Conservation totale	72
4.5	Semi-raffinage : Proposition de nouveau réseau d'échangeurs	74
4.6	Récapitulatif du fonctionnement de la pompe à chaleur simulée	77
4.7	Semi-raffinage : Liste des flux de chaleur (scénario 2)	78
4.8	Semi-raffinage : Analyse des nouveaux échangeurs (scénario 2)	78
4.9	Unité de traitement des esters : résultats de l'analyse détaillée du réseau d'échangeurs	82
4.10	Traitement des ester : liste de nouveaux échangeurs	82

4.11	Procédé biodiesel : récapitulatif des solutions par atelier	85
4.12	Procédé biodiesel : Liste de courants chauds et froids pour la rétro-conception	88
4.13	Proposition d'échangeurs d'intégration supplémentaires - CTIN	89
4.14	Procédé biodiesel : récapitulatif des solutions proposées	91
6.1	Liste des heuristiques pour la réduction des irréversibilités (Ghannadzadeh, 2012)	114
6.2	Récapitulatif des études exploitant la distinction évitable/inévitable	117
6.3	Récapitulatif des efficacités exergetiques de la littérature	118
6.4	Flux exergetiques du procédé ammoniac	123
6.5	Bilans exergetiques sur le procédé ammoniac	124
7.1	Exergies des flux de la turbine à gaz (en molaire)	139
7.2	Bilan exergetique d'une réaction de combustion	145
7.3	Récapitulatif des formules pour le calcul de l'exergie de transit	145
7.4	Bilans matière et exergetique de la turbine bi-étagée	153
7.5	Tableau récapitulatif des formules obtenues pour la turbine bi-étagée	157
7.6	Bilan exergetique de la turbine	159
7.7	Exergies primaires du courant d'alimentation de la turbine	159
7.8	Bilan exergetique d'un diviseur de courant	162
7.9	Récapitulatif des formules pour le calcul de l'exergie primaire de transit	163
7.10	Bilans d'exergies et d'exergies primaires de la turbine bi-étagée	164
8.1	Irréversibilité, pertes externes et efficacités du procédé ammoniac	168
8.2	D-101+S-101 : Pistes d'améliorations	171
8.3	Refroidissement : Pistes d'améliorations	172
8.4	K-101+M-101 : Pistes d'améliorations	174
8.5	Colonne de condensation : Pistes d'améliorations	175
8.6	Procédé ammoniac : Pistes d'améliorations	175
9.1	Liste des attributs d'un système unitaire	187
9.2	Liste des attributs d'un flux matière	187
9.3	Liste des attributs d'un composant chimique	188
9.4	Description des problèmes du système 1	189
9.5	Description des problèmes du système 2	189
10.1	Description du problème : Refroidissement du flux de procédé	195
10.2	Refroidissement : solutions issues du RàPC	196
10.3	Procédé ammoniac : Problème du mélangeur - Récapitulatif des températures mises en jeu	199
10.4	Proposition de modifications du mélangeur + compresseur	201
10.5	Listes des propositions de modifications pour le procédé ammoniac	203

10.6	Description du problème : Traitement de la purge S10	204
10.7	Procédé ammoniac : Récapitulatif des paramètres opératoires variables ou fixes	206
10.8	Procédé ammoniac : Récapitulatif des flux de chaleur de la nouvelle structure	206
10.9	Procédé ammoniac : Paramètres opératoires des configurations A, B et C	207
10.10	Procédé ammoniac : Liste des flux de chaleur - configuration A	208
10.11	Procédé ammoniac : Liste des nouveaux échangeurs - configuration A	208
10.12	Procédé ammoniac : Liste des nouveaux échangeurs - configuration B	210
10.13	Différents scénariis damélioration du procédé ammoniac	211
A.1	Spécification des alimentations du procédé	223
A.2	Spécification des compresseurs du procédé	224
A.3	Spécification du réacteur du procédé (R-101)	224
A.4	Spécification des séparateurs du procédé	224
A.5	Spécification des vannes de détente du procédé	224
A.6	Spécification des échangeurs du procédé	225
A.7	Spécification des diviseurs	225
E.1	Récapitulatif des données de l'échangeur E-103	258
E.2	Récapitulatif des données du mélangeur M-101	259
F.1	Composition molaire des courants (%mol) - tiré de (Marmolejo-Correa & Gundersen, 2012a)	262
F.2	Comparaison Données de la thèse/Données issues de la simulation ProSimPlus [®] (PSP) : Bilans massiques et enthalpiques	263
F.3	Comparaison données de la thèse/données issues de la simulation ProSimPlus [®] (PSP) : Flux exergetiques (physiques)	264
F.4	Comparaison données de la thèse/données issues de la simulation ProSimPlus [®] (PSP) : Puissances aux compresseurs	264
F.5	Comparatif des efficacités exergetiques sur le procédé PRICO	265
G.1	Tableau récapitulatif des formules obtenues pour la turbine bi-étagée	268

Nomenclature

Acronymes
<i>BMP</i>	Mesure du Potentiel Methane - Biochemical Methane Potentiel
<i>CC</i>	Courbes Composées
<i>CoPIN</i>	Conservation Partielle de l'Intégration Nominale
<i>CTIN</i>	Conservation Totale de l'Intégration Nominale
<i>ECC</i>	Exergy Composite Curve
<i>EDT</i>	Eau De Tour
<i>EGCC</i>	Exergy Grand Composite Curve
<i>ELCC</i>	Energy Level Composite Curve
<i>EUD</i>	Energy Utilization Diagram
<i>GCC</i>	Grande Courbe Composée
<i>GPITher</i>	Gain Potentiel par Intégration Thermique
<i>HEN</i>	Heat Exchanger Network (Réseau d'échangeur de chaleur)
<i>IE</i>	Efficacité Intrinsèque
<i>II</i>	Irréversibilité Intrinsèque
<i>IW</i>	Pertes Intrinsèques
<i>LP</i>	Programmation Linéaire (Linear Programming)
<i>MER</i>	Minimum d'Énergie Requise
<i>MIMO</i>	Multiple Inputs Multiple Outputs
<i>MINLP</i>	Programmation Non Linéaire Mixte (Mixed Integer Nonlinear Programming)

LISTE DES TABLEAUX

<i>MISO</i>	Multiple Inputs Single Output	
<i>NLP</i>	Programmation Non Linéaire (Nonlinear Programming)	
<i>PCI</i>	Pouvoir Calorifique Inférieur	
<i>PiXAR</i>	Méthodologie combinant l'analyse P incement et l'analyse e X ergétique pour l' A nalyse et la R étro-conception des procédés	
<i>PTA</i>	Problem Table Algorithm (algorithme d'évaluation du MER)	
<i>RàPC</i>	Raisonnement à Partir de Cas	
<i>SA</i>	Algorithme Stochastique (Stochastic Algorithm)	
<i>SIMO</i>	Single Input Multiple Outputs	
<i>SISO</i>	Single Input Single Output	
<i>VBP</i>	Vapeur Basse Pression	
<i>VHP</i>	Vapeur Haute Pression	
<i>VMP</i>	Vapeur Moyenne Pression	
Données	
<i>R</i>	Constante des gaz parfaits	8,314 J/(mol.K)
<i>P⁰⁰</i>	Pression de l'environnement de référence	1 atm
<i>T⁰⁰</i>	Température de l'environnement de référence	25°C
Exposants	
*	Relatif à l'état gaz parfait	-
0	Relatif à l'état standard	25 °C et 1 atm
00	Relatif à l'environnement de référence	
1 - <i>p</i>	Relatif à l'exergie secondaire	-
ΔP	Mécanique - Relatif à l'exergie liée à la pression	
ΔT	Thermique - Relatif à l'exergie liée à la température	
ϕ	Relatif à un phase physique	vapeur, liquide ou solide
<i>ch</i>	Chimique - relatif à l'exergie chimique	
<i>l</i>	Relatif à la phase liquide	
<i>M</i>	Relatif à un flux matière	
<i>p</i>	Relatif à l'exergie primaire	-
<i>ph</i>	Physique - relatif à l'exergie physique	

<i>tr</i>	Relatif à l'exergie de transit	-
<i>utilized</i>	Relatif à un flux utile (valorisé)	
<i>v</i>	Relatif à la phase vapeur	
<i>waste</i>	Relatif à un flux de perte externes (non-valorisé)	
Indices	
<i>EVI</i>	Évitable (pour désigner l'irréversibilité évitable)	
<i>in</i>	Relatif à un courant entrant dans un procédé	
<i>INE</i>	Inévitable (pour désigner l'irréversibilité inévitable)	
<i>out</i>	Relatif à un courant sortant d'un procédé	
<i>pp</i>	Relatif aux échangeurs de chaleur procédé-procédé	-
<i>pu</i>	Relatif aux échangeurs de chaleur procédé-utilité	-
Variables	
$\Delta B^{consumed}$	Quantité d'exergie consommée	kW
$\Delta B^{produced}$	Quantité d'exergie produite	kW
$\Delta G_f^{0,*}$	Energie libre de Gibbs de formation état gaz parfait (molaire)	kW/mol
$\Delta S_{créée}$	Quantité d'entropie créée par un procédé	kW/K
\dot{m}	Flux massique	kg/h
η_C	Facteur de carnot	-
$\nu_{i,j}$	Nombre de moles de l'espèce <i>j</i> de l'environnement de référence générées par 1 mole de <i>i</i>	
Ω	Niveau énergétique (généralisation du facteur de Carnot)	-
ω	Taux de vaporisation	-
<i>B</i>	Flux exergétique	kW
<i>b</i>	Exergie spécifique	J/mol ou J/g
$b_{el}^{0,*}$	Exergie chimique standard de l'élément el à l'état gaz parfait	kW/mol
$b^{ch,j}$	Exergie chimique partielle du constituant <i>j</i>	kJ/mol
$b_i^{0,\phi}$	Exergie chimique standard du corps pur <i>i</i> dans une phase ϕ	J/mol
C_p	Chaleur spécifique molaire	J/(mol.K)
<i>EUD</i>	Flux entropique	kW/K
<i>g</i>	Energie libre de Gibbs spécifique	J/mol

LISTE DES TABLEAUX

H	Flux enthalpique	kW
h	Enthalpie spécifique	J/mol ou J/g
I	Irréversibilité - flux d'exergie détruite par un système	kW
N^ϕ	Nombre de phases physiques	-
N_c	Nombre de composants chimiques présents dans un mélange	-
$N_{E_{pu}^c}$	Nombre d'échangeurs de chaleur procédé-utilité chaude	-
$N_{E_{pu}^f}$	Nombre d'échangeurs de chaleur procédé-utilité froide	-
$n_{i,el}$	Nombre de moles de l'élément el dans le constituant i	-
n_j	Débit molaire partiel du constituant j	mol/h
N_{ref}	Nombre de composants chimiques présents dans l'environnement de référence	-
P	Pression	atm
Q_{pu}^c	Quantité de chaleur échangée entre un flux de procédé et une utilité chaude	kW
Q_{pu}^f	Quantité de chaleur échangée entre un flux de procédé et une utilité froide	kW
s	Entropie spécifique	J/mol ou J/g
T	Température	°C
$U_{c,max}$	Consommation maximale en utilité chaude	kW
$U_{c,nom}$	Consommation nominale en utilité chaude	kW
$U_{f,max}$	Consommation maximale en utilité froide	kW
$U_{f,nom}$	Consommation nominale en utilité froide	kW
W	Flux de travail	kW
x	Composition molaire liquide d'un système	-
y	Composition molaire vapeur d'un système	-
z	Composition molaire globale d'un système	-
T_{pinch}	Température de pincement d'un procédé	°C

Contexte général de l'étude

Introduction générale

Ce chapitre présente le contexte scientifique dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Après un état de l'art, la méthodologie proposée dans cette thèse est brièvement présentée pour établir le plan de ce manuscrit.

1.1 Contexte scientifique

1.1.1 Le contexte général

A la veille de la conférence Paris Climat 2015 qui se tiendra à Paris à partir du 30 novembre 2015, les questions environnementales demeurent plus que jamais au cœur de l'actualité. La lutte contre le réchauffement climatique, dont l'attribution à l'activité humaine fait globalement l'objet d'un consensus scientifique (Neveux, 2013), constitue l'un des plus grands défis de l'humanité pour les prochaines années. Sous l'effet de la croissance démographique et économique des pays émergents, la demande énergétique mondiale ne cesse de croître. Les émissions anthropiques de gaz à effet de serre (GES), liées à la consommation énergétique toujours plus accrue et considérées comme la principale cause du réchauffement climatique, sont maintenant plus élevées que jamais (GIEC, 2014).

Parmi les sources de limitation et d'atténuation de ce changement climatique, le déploiement d'énergie renouvelable dans l'économie mondiale apparaît comme l'élément central d'une politique de développement durable (GIEC, 2014). Néanmoins, les énergies fossiles (charbon, pétrole,

gaz naturel) restent les principales sources d'énergie utilisées encore aujourd'hui ; les énergies renouvelables (biofuel, solaire, éolien) peinent à se substituer aux énergies non-renouvelables et à couvrir la forte demande énergétique mondiale estimée à près de 9 Mtep en 2012 (Figure 1.1) (AIE, 2014). D'après les prévisions fournies par l'Agence Internationale de l'Énergie relatives aux prochaines tendances de fourniture d'énergie primaire (Figure 1.2), les énergies fossiles resteront la principale source d'énergie primaire quel que soit le scénario.

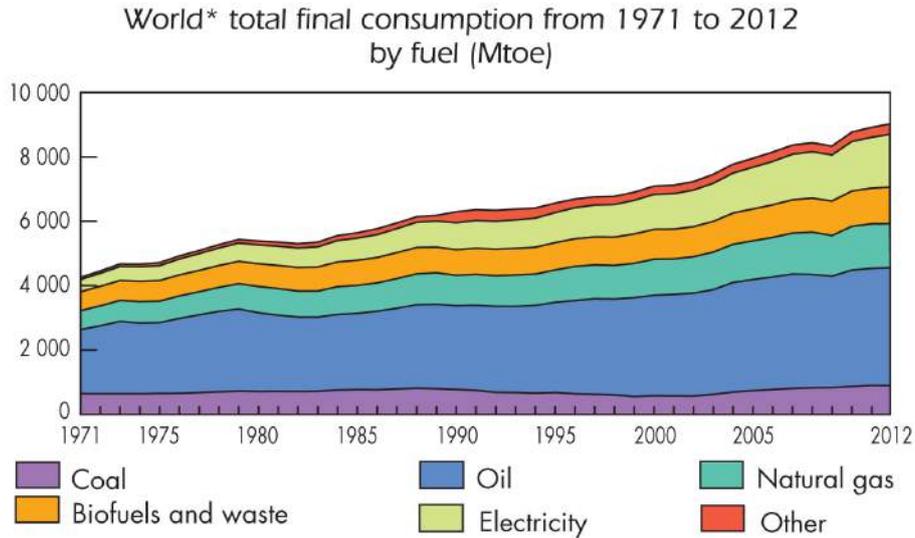


Figure 1.1 – Consommation mondiale d'énergie par type (Mtep) entre 1971 et 2012 - source : Agence Internationale de l'Énergie, 2014 (AIE, 2014) (***) inclut le géothermal, le solaire l'éolien, etc)

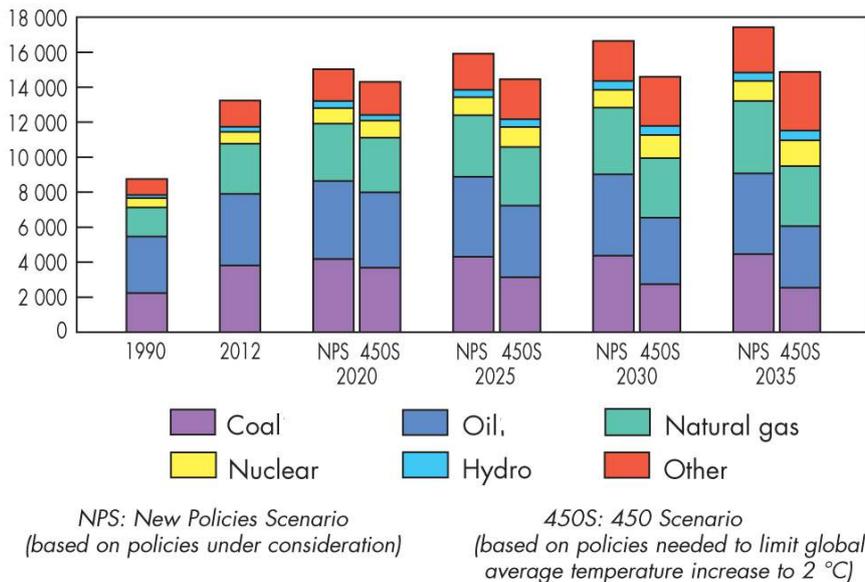


Figure 1.2 – Prévision de la fourniture en énergie primaire par type (Mtep) - source : Agence Internationale de l'Énergie, 2014 (AIE, 2014)

Dans l'attente de la substitution des énergies fossiles par les énergies renouvelables, l'amélioration de l'efficacité énergétique fait partie des actions susceptibles de limiter les émissions de GES (GIEC, 2014). Dans le cas des procédés industriels, l'efficacité énergétique peut être définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour produire une tonne de produit (Patterson, 1996). L'amélioration de cette efficacité passe notamment par :

- une réduction des consommations énergétiques,
- une réduction des déchets (GIEC, 2014).

La sensibilisation à cette problématique est aujourd'hui encadrée par la Directive Européenne sur l'efficacité énergétique du 25 octobre 2012 (Ministère de l'Ecologie du Développement Durable et de l'Energie, 2015). Cette directive régit la promotion de l'efficacité énergétique en imposant aux grandes entreprises des États Membres d'effectuer, tous les quatre ans, un audit énergétique avec pour objectif la réduction des émissions de GES.

Les variations des cours de l'énergie et les réglementations environnementales conduisent les entreprises à continuellement améliorer leurs procédés afin de les maintenir compétitifs et aux normes. Il convient alors de leur fournir des moyens/outils nécessaires à la réalisation de diagnostics énergétiques sur leurs installations afin de leur permettre d'identifier et de mettre en place les solutions d'efficacité énergétique les plus adaptées. Le projet COOPERE ambitionne de répondre à ce besoin.

1.1.2 Le projet ANR-COOPERE

Le projet COOPERE (*COmbiner Optimisation des ProcédEs, Récupération énergétique et analyse Exergétique pour une meilleure efficacité énergétique des sites industriels*) est financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et regroupe quatre partenaires issus à la fois du milieu industriel (Veolia Environnement Recherche et Innovation, ProSim S.A) et du monde académique (AgroParisTech, Laboratoire de Génie Chimique).

Ce projet, initié en 2012, s'inscrit dans une démarche d'"industrialisation" des méthodologies et outils d'analyse et d'amélioration énergétique des procédés industriels afin d'en faciliter l'accès aux ingénieurs d'étude. Ce projet propose ainsi le développement d'une plateforme logicielle se voulant la plus simple et transparente possible pour des ingénieurs néophytes dans le domaine de l'efficacité énergétique.

Cette thèse fait partie intégrante de ce projet.

1.2 État de l'art

Plusieurs raisons peuvent inciter les industriels à améliorer leur procédé : la réduction des impacts environnementaux, l'augmentation du profit, l'augmentation de la capacité de production, la mise

en place de nouvelles contraintes sur le produit final, l'amélioration de la sécurité et de la contrôlabilité du procédé, ou tout simplement la modernisation des installations (Enríquez et al., 2011). Dans le cadre de ces travaux, l'accent sera essentiellement porté sur l'amélioration de l'efficacité énergétique d'une installation.

Uerdingen (2002) définit l'amélioration des procédés continus comme un processus de rétro-conception dont l'objectif est de maintenir les performances du procédé en y apportant des modifications structurelles et/ou opératoires. L'amélioration des procédés se situe alors entre l'optimisation des procédés, lorsqu'il s'agit de définir les paramètres opératoires optimaux, et la conception (*grassroot design*) pour la phase de proposition d'alternatives de production (Guinand, 2001).

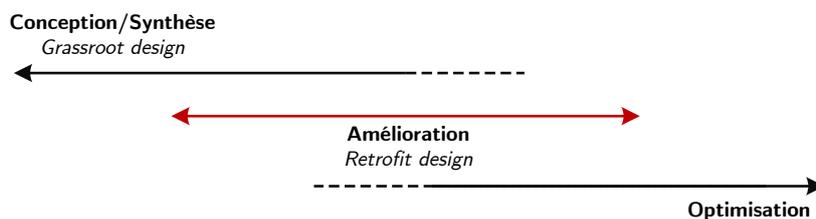


Figure 1.3 – Conception, amélioration et optimisation des procédés

La rétro-conception des procédés se révèle souvent être une tâche difficile. En effet, il faut être en mesure de gérer la complexité du procédé, considérer son historique, analyser les interdépendances entre les opérations unitaires, etc. Sa situation géographique (contraintes environnementales, coûts des utilités) ainsi que l'agencement du site (positionnement des flux, type de production, etc) sont également des facteurs à prendre en compte (Uerdingen, 2002). Par ailleurs, la réutilisation des équipements déjà présents sur le site, et donc déjà amortis, permet de limiter les investissements (Gundersen, 2013).

Bien que Grossmann et al. (1987) estiment en 1987 le nombre d'études de procédés étant des des projets d'amélioration à 70 / 80 %, les chercheurs s'intéressent surtout à la synthèse (*grassroot design*) et l'optimisation des procédés, jugeant les méthodes alors développées suffisamment souples pour s'adapter à l'amélioration (Lavric, 2013). Ainsi, la résolution de problèmes de rétro-conception des procédés s'effectue généralement sur les bases des approches de conception (Uerdingen, 2002).

1.2.1 Les approches de conception et d'optimisation des procédés

Dans son rapport pour l'Agence Internationale de l'Energie, Gundersen (2000) définit l'intégration de procédés comme ...

...un ensemble de méthodes générales et systématiques pour concevoir des systèmes de production [favorisant les échanges de chaleur et de matière internes au procédé] pour en améliorer l'efficacité énergétique et réduire les émissions polluantes.

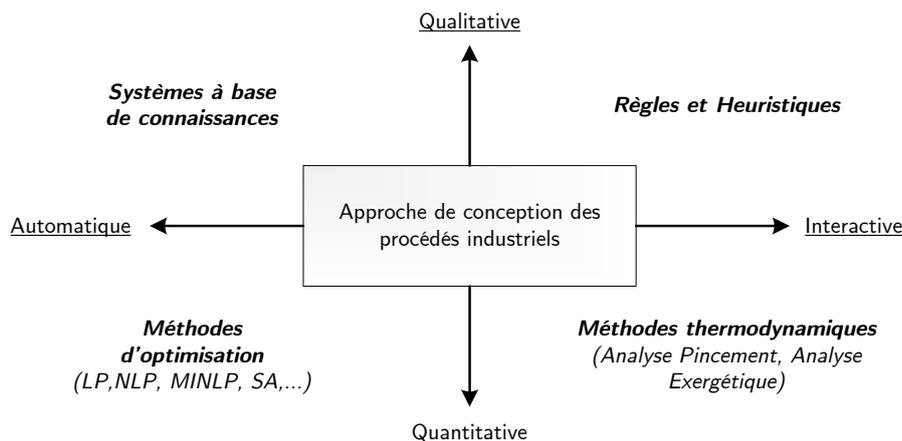


Figure 1.4 – Classification des méthodes d'intégration des procédés (Marmolejo Correa, 2013)

Les nombreuses méthodes suggérées pour la conception et l'intégration des procédés peuvent être classées selon quatre catégories (Figure 1.4) (Marmolejo Correa, 2013) :

- les systèmes à base de connaissances pouvant utiliser les techniques de l'intelligence artificielle,
- les approches de conception par règles et heuristiques,
- les résolutions de problèmes par optimisation numérique,
- et enfin les méthodologies thermodynamiques.

1.2.1.1 L'intégration des procédés

Comme en attestent les nombreuses publications (Friedler, 2010), la **méthode du pincement** introduite par Linnhoff et al. (Linnhoff & March, 1998) est sans conteste la méthode d'intégration la plus utilisée en industrie. Cette approche, très interactive et intuitive, a initialement été conçue pour améliorer l'efficacité énergétique des procédés ; elle a ensuite été étendue à la conception des réseaux d'eau (Water Pinch) et plus généralement aux réseaux de matière première (Mass Pinch) (Klemeš, 2013). D'abord développée pour l'industrie pétrolière et pétrochimique, l'analyse pincement a depuis été largement appliquée à d'autres secteurs industriels, comme l'industrie agroalimentaire (Tokos et al., 2010; Miah et al., 2014), l'industrie des pâtes et papiers (Brown et al., 2005; Bonhivers & Stuart, 2013; Bonhivers et al., 2014), la production d'électricité (Domenichini et al., 2010; Arriola-Medellín et al., 2014), la métallurgie (Matsuda et al., 2012; Matsuda, 2013), etc.

Le principe de l'analyse pincement consiste à privilégier les recyclages énergétiques internes en associant de la manière la plus pertinente possible les courants « sources d'énergie » (courants chauds) avec les courants « puits d'énergie » (courants froids). A cette fin, des outils graphiques (Courbes Composées et Grande Courbe Composée) et calculatoires visent à évaluer et à ajuster

les consommations d'utilités chaudes et froides au procédé (Kemp, 2011). L'analyse de la Grande Courbe Composée permet aussi de déterminer le niveau de température des utilités requises, et ainsi de concevoir le système de production d'utilités associé au procédé. Le réseau d'échangeurs de chaleur (HEN en anglais pour Heat Exchanger Network) est alors construit en mettant en œuvre les recyclages énergétiques identifiés, permettant de se rapprocher de la cible de consommation minimale préalablement déterminée, aussi appelée Minimum d'Énergie Requise (Minimal Energy Requirement - MER).

Particulièrement adaptée à la conception des systèmes de récupération interne d'énergie, la méthode du pincement est largement utilisée pour estimer le potentiel d'amélioration énergétique des procédés. Notons également qu'il ne s'agit pas d'une méthode d'optimisation énergétique proprement dite, une grande partie de l'analyse est laissée à la charge de l'utilisateur ce qui la rend difficile à mettre en œuvre. En outre, pour des raisons technico-économiques, la solution correspondant au MER, trouvée à l'aide de l'analyse pincement, est souvent irréalisable dans l'industrie (échangeurs de trop faible taille, investissement trop important, etc.).

Pour pallier ces lacunes, des approches consistant à résoudre le problème d'intégration énergétique à l'aide de méthodes d'optimisation mathématiques ont été proposées (Kovač Kralj et al., 2005; Isafiade & Fraser, 2009). Grâce à la résolution d'un problème de type NLP (Programmation Non Linéaire) ou MINLP (Programmation Non Linéaire Mixte), ces approches fournissent le réseau d'échangeurs de chaleur optimal par rapport aux coûts opératoire et d'investissement. De tels problèmes d'optimisation reposent sur des superstructures et sont résolus à l'aide de méthodes exactes (Yee et al., 1990; Kravanja & Glavič, 1997) ou d'heuristiques (Errico et al., 2007). Ces approches, certes automatisables, excluent le plus souvent l'intuition physique de l'analyse; par ailleurs, la formulation a priori du problème d'optimisation (détermination du critère à optimiser, des variables et des contraintes) s'avère souvent être une tâche délicate; enfin, sur des procédés complexes, on assiste rapidement à une explosion combinatoire qui induit des difficultés numériques lors de la résolution. Notons également que la mise en place du réseau d'échangeurs de chaleur optimum ne représente pas forcément, tant d'un point de vue opérabilité que viabilité, le meilleur candidat pour une amélioration du procédé.

Suite à cette analyse nous pouvons conclure à une complémentarité des approches : les résultats déduits de l'application de la méthode du pincement peuvent constituer une aide précieuse à la formulation du problème d'optimisation et aussi restreindre la taille de l'espace des solutions exploré par l'approche d'optimisation afin de rendre cette dernière plus efficace. Toutefois, qu'il s'agisse de l'analyse pincement ou des méthodes d'optimisation, aucune de ces approches ne peut, à elle seule, déterminer les pertes thermodynamiques dues aux irréversibilités des opérations au sein du procédé (pertes de charge, irréversibilités de transferts thermiques, etc.), ou encore la prise en compte des formes d'énergie autres que thermique (Gourmelon et al., 2014).

L'analyse exergetique permet précisément de réaliser un diagnostic énergétique du procédé en

cartographiant les irréversibilités thermodynamiques d'un système. Cela permet notamment de hiérarchiser les opérations selon leur potentiel d'amélioration et comparer différentes configurations (Asprion et al., 2011; Gourmelon et al., 2015). Ce type d'analyse, qui s'appuie sur le concept d'exergie, repose sur les premier et second principes de la thermodynamique. Contrairement à l'énergie (premier principe de la thermodynamique), le bilan exergetique n'est pas conservatif, la destruction d'exergie représentant l'irréversibilité d'un procédé (Tsatsaronis, 2007).

Différentes méthodologies et applications de l'analyse exergetique ont été développées pour l'optimisation thermodynamique (Kotas, 1985; Kissock et al., 2001; Frazier, 2006; Moran et al., 2010) et thermo-économique (ou exergo-économique) des systèmes (Tsatsaronis & Winhold, 1985; Tsatsaronis & Morosuk, 2011).

Par ailleurs l'exergie peut également permettre de définir un critère de performance plus informatif que l'efficacité énergétique. L'efficacité exergetique permet en effet d'évaluer le degré de "perfection" thermodynamique d'un procédé (Dincer, 2002). L'exergie peut également être considérée comme un concept interdisciplinaire mêlant des notions d'énergie, d'environnement et de développement durable (Ahmadi & Dincer, 2011; Boyano et al., 2011; Açikkalp et al., 2015). Des méthodologies couplant l'analyse du cycle de vie (ACV) et l'analyse exergetique ont également été développées pour, notamment, étudier l'impact des effluents sur l'environnement (Portha, 2008). Force est de constater toutefois que l'analyse exergetique, délicate à mettre en œuvre, est rarement adoptée par les ingénieurs, en manque d'outils d'évaluation de l'exergie et d'aide à l'interprétation des résultats.

En effet, alors que les bilans massiques et enthalpiques ont largement été intégrés dans les simulateurs de procédés, les bilans exergetiques le sont rarement. Des outils informatiques ont toutefois été développés dans le cadre d'études diverses pour calculer les bilans exergetiques (Montelongo-Luna et al., 2007; Abdollahi-Demneh et al., 2011; Modarresi et al., 2012). Ces outils permettent de traiter de manière satisfaisante les études de cas, mais ne sont pas généralisables. Exercom (Advies, 2015) a été développé en complément des simulateurs Aspen et Pro/II pour calculer les flux exergetiques à partir des formules décrites par Hinderink et al. (1996). Cependant, Exercom ne permet pas d'évaluer les irréversibilités et efficacités exergetiques. Aspen Plus propose quant à lui le calcul automatique de l'exergie physique et non des bilans exergetiques complets.

L'analyse exergetique ne peut, à elle seule, contribuer à l'intégration systématique des sites industriels complets. Pour remédier aux limitations des approches d'intégration thermique des procédés (optimisation et analyse pincement) et d'analyse exergetique, des méthodes les combinant se sont développées.

1.2.1.2 Les approches combinées méthode du pincement et analyse exergetique

Une démarche prometteuse pour l'amélioration des procédés consiste à combiner la méthode du pincement à l'analyse exergetique. Ce paragraphe rapporte un état de l'art de ces approches

combinées proposées dans la littérature.

- Les approches graphiques

Dès 1979, Umeda et al. présentent le *heat availability diagram* pour l'analyse des réseaux d'échangeurs de chaleur. Les courbes composées de l'analyse pincement y sont modifiées ; la température en ordonnée est remplacée par le facteur de Carnot η_C (Équation (1.1) - Figure 1.5). T^{00} représente ici la température de l'environnement de référence.

$$\eta_C = 1 - \frac{T^{00}}{T} \quad (1.1)$$



Les températures doivent être exprimées en Kelvin (K) pour l'évaluation du facteur de Carnot η_C (Équation (1.1)).

L'exergie des flux de chaleur est représentée graphiquement, l'irréversibilité minimale du réseau d'échangeurs de chaleur correspond alors à l'aire entre la courbe composée des courants chauds et celle des courants froids (aire grisée de la figure 1.5b) . La figure 1.5b rapporte l'influence de la température sur l'irréversibilité d'un réseau d'échangeur. En effet, nous pouvons remarquer qu'avec un même écart de température entre la courbe des flux chauds et celle des flux froids, la quantité d'exergie détruite lors d'un échange de chaleur est plus importante à basse température. Les Courbes Composées en température ne permettent pas de tirer cette conclusion (Figure 1.5a).

Plus tard, Linnhoff & Dhole (1992) renomment ce graphe (Figure 1.5b) l'*Exergy Composite Curve* (ECC) en référence à l'analyse pincement et introduisent l'*Exergy Grand Composite Curve* (EGCC) pour les procédés basse température (Figure 1.6). Cette dernière courbe permet d'illustrer les destructions d'exergie entre les flux de procédé et les flux d'utilités, et de définir le placement approprié des machines thermiques et autres cycles thermodynamiques (pompe à chaleur, cycle de réfrigération,...)(Linnhoff & Dhole, 1992). La figure 1.6 illustre à nouveau l'importance de la mise en place des utilités basse température. En effet, celles-ci sont plus sujettes aux risques d'irréversibilités que les utilitaires apportant du chaud.

Bien que l'introduction du facteur de Carnot η_C permette de représenter l'exergie et d'avoir une vision graphique des irréversibilités, cette approche se limite aux flux de chaleur excluant de l'analyse les changements de pression et les transformations chimiques. En 2013, Sahafzadeh et al. utilisent ces courbes composées en facteur de Carnot η_C dans une étude visant à améliorer la solution de récupération des énergies thermiques et mécaniques d'un site de production d'ammoniac. Ces courbes sont principalement utilisées comme outils de comparaison entre plusieurs configurations d'un même procédé.

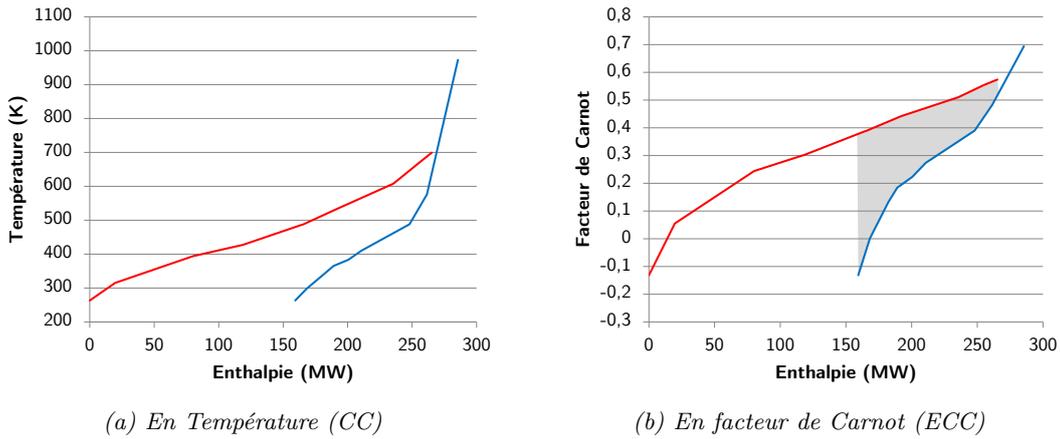


Figure 1.5 – Courbes Composées sur un ensemble donné de flux de chaleur

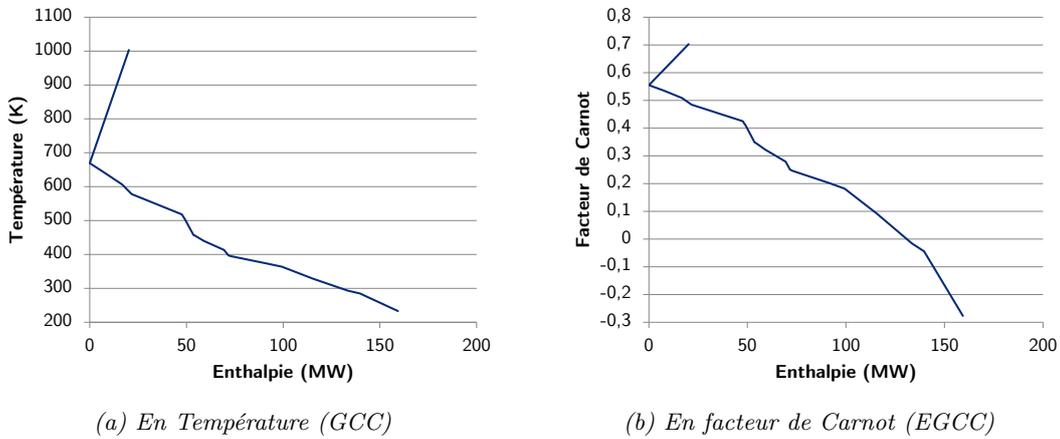


Figure 1.6 – Grandes Courbes Composées sur un ensemble donné de flux de chaleur

En parallèle de ces travaux, l'*Enthalpy-direction factor diagram* (Ishida & Kawamura, 1982) ensuite renommé *Energy Utilisation Diagram* (EUD) (Ishida & Nakagawa, 1985) est également introduit. Les donneurs (sources) et receveurs d'exergie (puits) de chaque opération unitaire y sont successivement représentés selon l'ordre d'apparition dans le procédé, le niveau d'énergie (*energy level*) Ω calculé par l'équation (1.2) en ordonnée et l'enthalpie en abscisse. Contrairement au simple facteur de Carnot η_C , le niveau d'énergie Ω permet de représenter autant les transferts de chaleur, que les modifications de pression et les transformations chimiques (Taprap & Ishida, 1996).

$$\Omega = \frac{\text{Exergie}}{\text{Enthalpie}} = \frac{\Delta B}{\Delta H} = 1 - T^{00} \cdot \frac{\Delta S}{\Delta H} = 1 - T^{00} \cdot \frac{S_{in} - S_{out}}{H_{in} - H_{out}} \quad (1.2)$$

Pour illustrer l'utilisation d'un tel diagramme, un exemple simple représenté à la figure 1.7 est considéré. Il s'agit d'une turbine à gaz dont les fumées détendues permettent d'une part de générer du travail, et d'autre part de produire de la vapeur sous pression. L'EUD pour ce système est présenté à la figure 1.8.

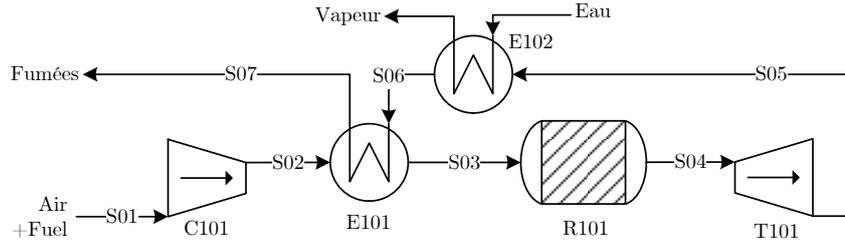


Figure 1.7 – Schéma de procédé d'un exemple de turbine à gaz

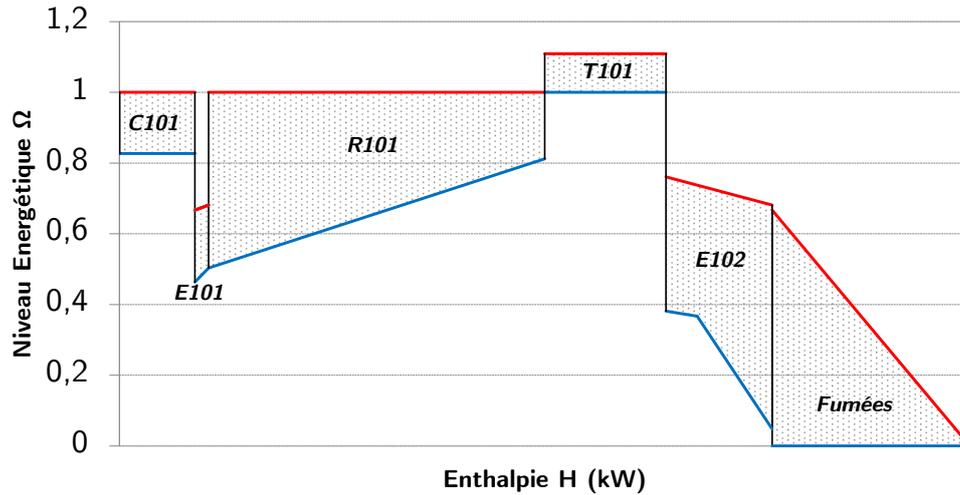


Figure 1.8 – Diagramme EUD de la turbine à gaz selon Ishida & Nakagawa (1985)

On remarque la représentation successive des opérations unitaires. Les zones "grisées" correspondent à l'irréversibilité (ou exergie détruite) de chaque opération unitaire. L'EUD permet donc de représenter les irréversibilités des opérations unitaires d'un procédé et d'avoir une vision de l'irréversibilité relative aux transferts d'énergie. Notons néanmoins qu'il n'est pas toujours aisé de définir et de distinguer les donneurs et receveurs d'exergie d'une opération unitaire. Considérons par exemple le réacteur R101 ; cette opération ne présente qu'une seule alimentation qui doit alors jouer à la fois le rôle de donneur et le rôle de receveur. Pour cet exemple, nous avons supposé le fuel donneur d'exergie et imposé son niveau énergétique à 1, comme suggéré par Feng & Zhu (1997). Le receveur est l'exergie thermique du flux. Il apparaît donc difficile de généraliser cette approche à tout type de réacteurs chimiques.

Ce graphique permet certes d'avoir une représentation des irréversibilités d'un procédé relatives à la quantité d'énergie échangée mais ne permet pas de déduire des solutions d'amélioration.

Feng & Zhu (1997) décrivent par la suite une méthode combinant analyse pincement et analyse exergétique reposant sur l'utilisation du diagramme $\Omega-H$. Ils généralisent alors l'*Exergy Composite Curve* en y intégrant le facteur Ω employé par Ishida & Kawamura (1982). Cette approche a notamment été appliquée à l'optimisation d'une chaudière (Ataei, 2011), d'un site de production d'huile (Ataei & Yoo, 2010) et à l'amélioration d'un cycle frigorifique pour la liquéfaction du gaz

naturel (Ghorbani et al., 2012). La figure 1.9 représente le diagramme $\Omega - H$ de la turbine à gaz représentée à la figure 1.7.

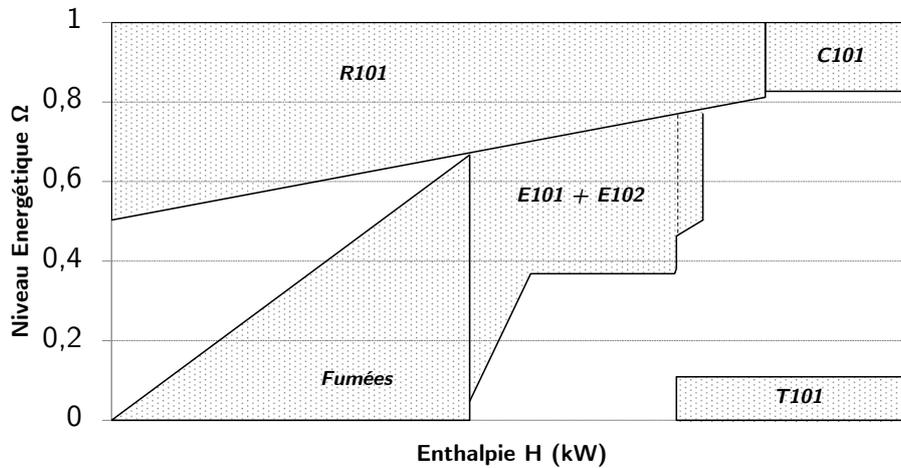


Figure 1.9 – Diagramme $\Omega - H$ de la turbine à gaz selon Feng & Zhu (1997)

Contrairement à l'EUD, ce nouveau diagramme ne considère pas l'ordre d'apparition des sources et puits d'exergie. Aussi, un flux n'est représenté qu'une seule fois. Par exemple, les fumées chauffées dans le réacteur puis refroidies dans les échangeurs sont représentées deux fois sur le diagramme EUD, une première fois en tant que receveur, la seconde en tant que donneur. Dans le diagramme proposé par Feng & Zhu (1997), la transformation permettant la chauffe (le réacteur) et celle permettant le refroidissement (les échangeurs) sont superposées. L'aire totale de ce graphique représente l'exergie totale alimentant le procédé, et les zones grisées les pertes d'exergie.

L'objectif de cette représentation reste identique à celui de l'EUD, c'est-à-dire représenter graphiquement les irréversibilités. Notons qu'aucune de ces deux approches ne fournit de règle générale pour calculer le niveau d'énergie Ω pour une opération quelconque. Aussi, pour la prise en compte de la réaction chimique, le donneur, ici égal à l'exergie chimique (fuel), est supposé avoir un niveau énergétique égal à 1. Ces courbes semblent donc plus adaptées aux procédés thermo-mécaniques qu'à ceux issus du génie chimique.

Staine & Favrat (1996) établissent un nouveau diagramme $\eta_C - H$ pour représenter les destructions d'exergie causées par les transferts de chaleur et celles induites par les pertes de charge. L'approche suggérée par Homsak & Glavic (1996) utilise le *temperature versus power availability diagram*. Il permet de visualiser les effets des changements de pression dans une analyse pincement classique, guidant ainsi l'utilisateur au bon placement des turbines et compresseurs. L'analyse d'un procédé d'évaporation illustre cette approche (Homsak & Glavic, 1996).

Plus récemment, Anantharaman et al. (2006) ont modifié et étendu le concept de niveau exergetique en proposant une méthodologie complète pour la construction des ELCC (Exergy Level

Composite Curve). Contrairement aux travaux antérieurs, [Anantharaman et al. \(2006\)](#) dissocient les donneurs et receveurs d'exergie et se basent sur une approche dite "par cascade" pour construire les ELCC. Ils proposent pour cela de modifier le calcul du niveau énergétique avec l'équation (1.3) où 00 représente les conditions de l'environnement.

$$\Omega = \frac{(H - H^{00}) - T^{00} \cdot (S - S^{00})}{(H - H^{00})} \quad (1.3)$$

Cette nouvelle courbe a également été tracée pour l'exemple de la figure 1.7 (Figure 1.10).

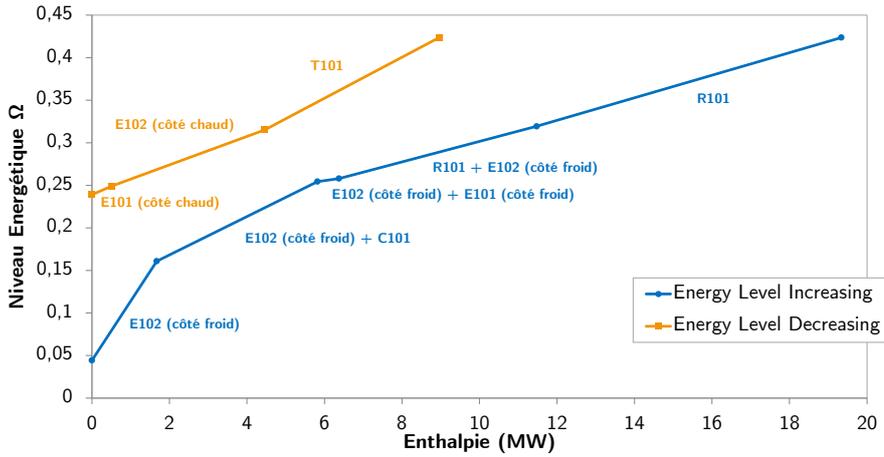


Figure 1.10 – Exergy Level Composite Curve de la turbine à gaz

Comme nous pouvons le constater, beaucoup d'analogies entre cette méthodologie et l'analyse pincement peuvent être faites, néanmoins les courbes proposées ne permettent pas de fournir des solutions concrètes d'améliorations énergétiques ([Anantharaman et al., 2006](#)).

[Aspelund et al. \(2007\)](#), [Aspelund & Gundersen \(2007\)](#) et [Gundersen et al. \(2009\)](#) ont amélioré les travaux précédents pour proposer la méthode ExPANd (Extended Pinch Analysis and Design). Cette méthodologie s'appuie à la fois sur le graphique présenté plus haut (ELCC) et sur l'application de dix heuristiques. Ces dernières aident l'ingénieur à positionner idéalement les compressions et détentes selon les niveaux de température. A titre d'exemple, [Aspelund et al. \(2007\)](#) préconisent notamment de positionner les compressions au dessus du point de pincement thermique. Cela permet d'augmenter la température du flux au dessus du pincement, d'augmenter ainsi la puissance disponible pour la chauffe et donc de diminuer les consommations en utilités chaudes du procédé.

[Marmolejo-Correa & Gundersen \(2012b\)](#) exposent une approche intéressante de l'utilisation de la méthode des cascades pour l'exergie et introduisent le concept de *températures exergetiques*. Pour un gaz parfait, [Marmolejo-Correa & Gundersen \(2012b\)](#) définissent deux températures exergetiques : la première, $T^{B\Delta T}$ comme une fonction de la température T du gaz (Équation (1.4)), et la seconde, $T^{B\Delta P}$, uniquement influencée par la pression P (Équation (1.5)). Dans ces équations,

$B^{\Delta T}$ et $B^{\Delta P}$ correspondent aux exergies thermique et mécanique du flux. De plus amples détails sur l'évaluation de ces deux termes seront fournis au chapitre 5.

$$B^{\Delta T} = \dot{m} \cdot C_p \left[T^{00} \left(\frac{T}{T^{00}} - \ln \frac{T}{T^{00}} - 1 \right) \right] = \dot{m} \cdot C_p \cdot T^{B^{\Delta T}} \quad (1.4)$$

$$B^{\Delta P} = \dot{m} \cdot C_p \left[T^{00} \left(\ln \frac{P}{P^{00}} \right) \right] = \dot{m} \cdot C_p \cdot T^{B^{\Delta P}} \quad (1.5)$$

Cette approche permet de tracer les courbes composées d'une manière plus indicative que le simple facteur de Carnot η_C . Cette nouvelle température exergétique n'est toutefois adaptée qu'aux procédés thermo-mécaniques, et plus particulièrement basse température.

Bien que ces approches "graphiques" soient intéressantes pour l'analyse et l'amélioration des procédés, elles semblent se limiter aux procédés thermiques, et ne permettent pas toujours de définir systématiquement des solutions d'amélioration.

- L'optimisation sur critères exergétiques

Une approche différente a par ailleurs été suggérée par [Sorin & Paris \(1997\)](#) et [Sorin & Paris \(1999\)](#). Ceux-ci proposent l'utilisation de la méthode *exergy load distribution* ([Brodyansky et al., 1994](#)) combinée à l'analyse pincement pour l'amélioration des procédés. Ainsi, au lieu d'étendre la méthode du pincement à des critères exergétiques, ils intègrent l'analyse pincement à l'analyse exergétique. L'analyse pincement permet d'établir une superstructure du réseau échangeurs. Cette superstructure est intégrée au procédé entier qui est ensuite optimisé en maximisant l'efficacité exergétique du procédé. Cette approche est particulièrement adaptée pour l'optimisation de procédés, mais nécessite la construction préalable d'une superstructure. La méthodologie *exergy load distribution* utilisée dans cette approche semble intéressante puisqu'elle permet de calculer automatiquement l'efficacité exergétique d'un procédé multi-opération. Nous analyserons par la suite la possibilité d'implémenter cette méthodologie dans un simulateur.

[Maréchal & Kalitventzeff \(1997\)](#) ont présenté la méthode ICHP (Integrated Combined Heat and Power) combinant la méthode du pincement, l'utilisation de critères exergétiques et des méthodes d'optimisation MILP et MINLP. Cette approche permet de déterminer les utilités les plus adaptées en prenant en compte les niveaux de température et de pression. [Maréchal & Favrat \(2005\)](#) ont étudié l'application d'une méthode combinée pour l'optimisation des unités de production et de conversion d'énergie. Ils utilisent pour cela les courbes composées en facteur de Carnot pour évaluer les minima d'exergie requis et construire une superstructure. La configuration optimale est déterminée par minimisation de la destruction d'exergie.

[Brown et al. \(2005\)](#) ont eux aussi combiné l'analyse pincement, l'analyse exergétique et des techniques d'optimisation pour déterminer les objectifs énergétiques d'un site papetier. Les objectifs sont alors définis en terme de coûts plutôt qu'en besoin. [Wechsung et al. \(2011\)](#) ont utilisé les heuristiques proposées par [Aspelund et al. \(2007\)](#) et les ont intégrées dans un problème d'optimisation

MINLP. [Thibault et al. \(2015\)](#) utilisent la méthode du pincement et un critère exergetique pour la pré-sélection des utilitaires (pompe à chaleur, production combinée de chaleur et d'électricité).

- Utilisation successive des deux approches

[Khalil \(2008\)](#) présente une méthodologie d'audit des procédés de transformation combinant l'analyse pincement et l'analyse exergetique. Cette méthodologie est notamment appliquée à des procédés de l'industrie agro-alimentaire (fromagerie). [Sun et al. \(2012\)](#) étudient un schéma de purification par distillation du méthanol en utilisant l'analyse pincement et l'analyse exergetique. Cette dernière est utilisée uniquement comme outil de comparaison entre les différentes configurations. [Arriola-Medellín et al. \(2014\)](#) combinent l'analyse pincement et l'analyse exergetique pour l'étude et l'amélioration d'un site de production d'énergie.

Le [tableau 1.1](#) dresse un récapitulatif des approches combinant l'analyse pincement et l'analyse exergetique. Cette analyse bibliographique met en évidence la capacité des approches combinées à étudier soit des procédés basse température, soit des procédés purement thermiques (réseaux d'échangeurs et production d'utilités) en omettant les procédés chimiques et alimentaires. Par ailleurs, hormis pour les approches d'optimisation, ces approches reposent fortement sur la capacité de l'ingénieur à développer et proposer des alternatives. La plupart du temps, les ingénieurs utilisent des systèmes à base de règles et leur savoir-faire pour améliorer les procédés. L'amélioration repose donc principalement sur l'expérience de l'ingénieur et sur sa capacité à proposer des solutions.

Tableau 1.1 – Tableau récapitulatif (non-exhaustif) des approches combinées Pinch-Energie

Type	Méthode	Description	Auteur(s)	Cas d'étude
Les approches graphiques	Heat Availability Diagram	Remplacement de la température par le facteur de Carnot η_C dans les courbes composées	Umeda et al. (1979)	Réseau d'échangeurs de chaleur
	ECC & EGCC		Linnhoff & Dhole (1992)	Procédés "basse-température"
	EUD (Energy Utilisation Diagram)	Introduction du niveau énergétique Ω	Ishida & Kawamura (1982); Ishida & Nakagawa (1985)	Colonne à distiller (Taprap & Ishida, 1996)
	Diagramme $\Omega - H$	Introduction du Ω dans ECC et EGCC	Feng & Zhu (1997)	Chaudière (Ataei, 2011), Site de production d'huile (Ataei & Yoo, 2010), Procédé LGN (Ghorbani et al., 2012), procédé Ammoniac (Sahafzadeh et al., 2013)
	Extended Curves	Introduction des différentes irréversibilités	Staine & Favrat (1996)	
	"Temperature vs. Power availability diagram"	Prise en compte des changements de pression dans l'analyse pincement	Homsak & Glavic (1996)	Procédé d'évaporation

Suite page suivante →

Suite ...

Type	Méthode	Description	Auteur(s)	Cas d'étude
	ELCC (Exergy Level Composite Curve)	Méthodologie de construction des ELCC avec une approche par cascade (pas de différenciation entre énergies thermique, mécanique et chimique)	Anantharaman et al. (2006)	Production de méthanol avec reformage
	Méthode ExPANd	Basée sur l'utilisation des ELCC et de dix heuristiques adaptées pour les procédés basse et très basse température	Aspelund et al. (2007); Aspelund & Gundersen (2007); Gundersen et al. (2009)	Procédé LGN
	Exergetic temperatures	introduction des courbes en "température exergetique"	Marmolejo-Correa & Gundersen (2012b)	Procédé LGN
Pinch Exergie	Exergy load distribution	Intégration de la méthode du pincement dans l'exergy load distribution	Brodyansky et al. (1994); Sorin & Paris (1997, 1999)	Production d'hydrogène
Optimisation	ICHP : Optimisation exergetique MILP et MINLP	Analyse pincement pour définir une superstructure, et les critères exergetique pour optimiser le nouveau procédé et la mise en place des utilités	Maréchal & Kalitventzeff (1997)	Sélection des utilités (niveaux de température et pression)

Suite page suivante →

Suite ...

Type	Méthode	Description	Auteur(s)	Cas d'étude
	Approche combinée	Approche combinée pour l'optimisation des unités de production de l'énergie	Maréchal & Kalitventzoff (1997)	Gestion des utilités
	Approche combinée	Approche combinée pour l'optimisation d'un procédé papetier	Brown et al. (2005)	Procédé papetier
	Approche combinée	Mise en place des dix heuristiques de Aspelund et al. (2007) dans un problème d'optimisation	Wechsung et al. (2011)	Synthèse d'un réseau d'échangeurs à basse température incluant compression et détente des flux de procédé
	Sélection des utilitaires	Analyse pincement et optimisation de critères exergetiques combinée pour la pré-sélection d'utilitaire	Thibault et al. (2015)	
Utilisation combinée		Analyse pincement et analyse exergetique utilisées en même temps pour améliorer les procédés. L'analyse exergetique pour comparer des procédés.	-	Distillation du méthanol (Sun et al., 2012), site de production d'énergie (Arriola-Medellín et al., 2014)

1.2.2 Conclusions

L'examen de la littérature abordant la rétro-conception des procédés a permis de souligner les points suivants :

1. L'analyse pincement est une méthode intuitive de conception de réseau d'échangeurs de chaleur ayant été adaptée par la suite pour la rétro-conception. La principale force de cette approche est de représenter les caractéristiques d'un réseau d'échangeurs sur des graphiques facilement interprétables. Néanmoins, ce type d'analyse ne permet pas d'étudier les systèmes incluant des modifications de pression et/ou de compositions, elle se limite à l'étude des transferts thermiques. Il est donc possible que des modifications prometteuses puissent être omises. Par ailleurs, l'analyse pincement requiert souvent l'utilisation de méthodes d'optimisation coûteuses en temps de calcul ne garantissant pas toujours l'obtention d'une solution viable.
2. A contrario, l'analyse exergétique permet de traiter les différentes formes d'énergie (thermique, mécanique et chimique). Cependant, cette méthodologie, qui permet de localiser les inefficacités thermodynamiques d'un procédé, propose rarement des solutions d'amélioration énergétique des procédés. Dans une démarche d'analyse exergétique, le développement d'alternatives s'appuie généralement sur l'exploitation de règles heuristiques et demande une grande expertise de la part de l'ingénieur. L'analyse exergétique ne peut, à elle seule, être qualifiée de méthode de rétro-conception, il s'agit plutôt d'une méthode de diagnostic. De plus, cette méthode est rarement implémentée dans les simulateurs de procédés.
3. Les approches combinant la méthode du pincement et l'analyse exergétique se révèlent souvent complexes à mettre en œuvre et se limitent fréquemment à l'étude des procédés purement thermomécaniques. Pour considérer la combustion dans les machines thermiques, le niveau énergétique Ω du fuel est supposé égale à 1. Aussi, il n'est pas possible de généraliser ces approches à l'ensemble des procédés issus du génie chimique. Des approches par optimisation ont également été proposées introduisant un critère exergétique, souvent l'irréversibilité, que l'ingénieur cherche à minimiser à partir d'une superstructure développée suite à une analyse pincement. Ces approches d'optimisation restent cependant très coûteuses en temps de calcul et complexes à mettre en œuvre.

La méthode que nous allons introduire dans ce manuscrit tente d'exploiter l'ensemble des atouts de la méthode du pincement et de l'analyse exergétique afin de pallier les désavantages qu'elles présentent.

1.3 Aperçu général de la méthodologie PiXAR

L'approche de synthèse par étapes des procédés est souvent illustrée par le diagramme "Oignon" (Smith, 2005; Gundersen et al., 2009). Celui-ci représente la structure générale d'un procédé (Figure 1.11).

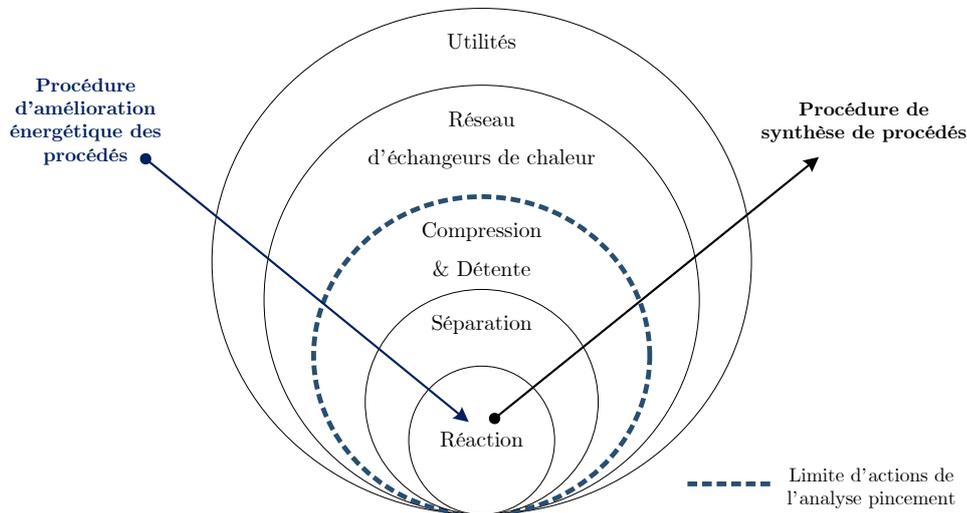


Figure 1.11 – Diagramme "Oignon"

Comme illustré à la figure 1.11, la première étape d'une procédure de conception de procédé consiste à mettre en place le système réactionnel. Viennent ensuite les séquences de séparations et purifications, auxquelles s'ajoutent les étapes de compressions et détente. La construction du réseau d'échangeurs de chaleur et la définition des utilités interviennent en dernier lieu.

Au contraire, lors d'une démarche d'amélioration énergétique, les industriels cherchent à modifier le moins possible le cœur du procédé, à savoir la zone réactionnelle et de séparation/purification. Les premières "couches" analysées sont donc les utilités et le réseau d'échangeurs, viennent ensuite les modifications de pression et enfin la séparation. Ainsi, dans une démarche d'amélioration énergétique, l'industriel préfère se concentrer dans un premier temps sur les couches extérieures du diagramme pour éventuellement se rapprocher dans un second temps du cœur du procédé.

Les deux couches superficielles du diagramme oignon (Figure 1.11) correspondent aux zones du procédé pouvant faire l'objet d'une analyse pincement. Pour une analyse plus poussée du procédé, l'utilisation de l'analyse exergetique est plus adaptée.

Ce constat a servi de base à l'élaboration de la méthodologie PiXAR proposée dans ce manuscrit. La méthodologie combine l'utilisation de la méthode du **P**incement et de l'analyse **e**Xergetique pour l'**A**nalyse et la **R**étro-conception des procédés industriels en vue de leur amélioration énergétique. Cette approche d'amélioration énergétique des procédés se compose de trois étapes (modélisation - analyse - rétro-conception), et est résumée sur la figure 1.12.

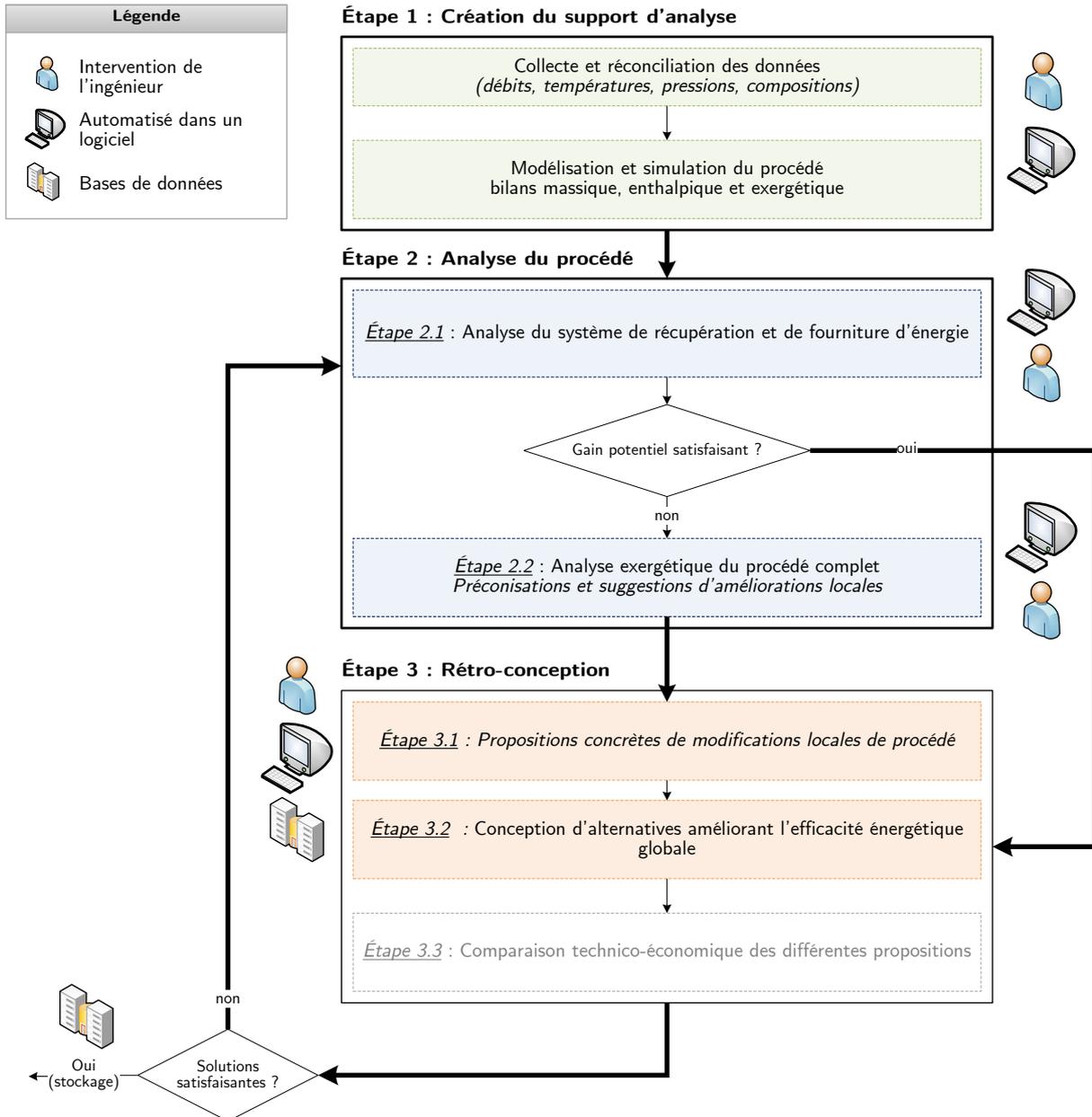


Figure 1.12 – Organigramme de la méthodologie proposée

Étape 1 : La création du "support" pour l'analyse

La méthodologie proposée repose essentiellement sur l'utilisation d'un simulateur de procédés. Aussi cette étape consiste, après une collecte des données sur site, à modéliser le procédé. Les bilans matière, enthalpique et exergétique sont alors effectués de manière systématique afin de fournir à l'ingénieur toutes les données indispensables à l'étape 2.

Étape 2 : L'analyse proprement dite du procédé

Cette étape de la méthodologie repose sur un traitement "couche par couche" du procédé. Dans une première phase de l'analyse (Étape 2.1), seules les deux couches superficielles (utilités et réseau d'échangeurs) sont traitées. Cette première phase de l'analyse s'appuie sur l'utilisation de la technique du pincement et permet de détecter rapide-

ment les modifications à apporter à la solution de récupération d'énergie thermique du procédé nominal.

L'étape 2.2 constitue pour sa part une analyse profonde du procédé. L'analyse exergetique est alors pleinement utilisée pour cartographier les imperfections, localiser les potentielles sources d'amélioration et définir les préconisations d'amélioration.

Étape 3 : **La rétro-conception et la comparaison des solutions**

La phase d'analyse permet d'aboutir à une liste des zones clés du procédé, à modifier pour en améliorer l'efficacité énergétique. Alors que pour les deux couches superficielles, la voie d'amélioration est clairement identifiée, à savoir revoir le système de fourniture et de récupération d'énergie, l'analyse exergetique permet rarement de définir des solutions concrètes, même locales, pour améliorer l'efficacité d'un procédé. Ainsi, pour assister l'ingénieur dans la définition de modifications locales pouvant bénéficier globalement à un procédé, un système de raisonnement à partir de cas est proposé. Les solutions sélectionnées sont mises en œuvre sur le procédé. La phase d'analyse et de comparaison technico-économiques des différentes alternatives est enfin menée.

Tous les concepts méthodologiques établis dans le cadre de cette thèse ont été développés de manière à les rendre facilement automatisables par intégration dans un simulateur ou autre outil informatique. Chacune de ces étapes est explicitée dans les parties suivantes de ce manuscrit.

1.4 Contributions de la thèse

Dans le cadre du développement de la méthodologie brièvement présentée plus haut, cette thèse fait l'objet de plusieurs contributions originales :

- **Une nouvelle approche d'analyse des réseaux d'échangeurs reposant sur l'analyse pincement et l'évaluation de plusieurs "MER"** est proposée pour l'étape 2.1 de la méthodologie PiXAR. Ce développement est présenté au chapitre 3.
- **La généralisation des formulations de l'exergie pour une complète intégration dans le calculateur thermodynamique Simulis Thermodynamics[®] (Prosim, 2015).** Ghannadzadeh (2012) avait suggéré des méthodes de calcul qui ont été modifiées pour prendre en compte les différentes approches thermodynamiques possibles, à savoir les approches homogène et hétérogène. Ces formulations sont développées dans le Chapitre 5.
- **L'automatisation complète du calcul de l'efficacité exergetique dans un simulateur.** Cette implémentation a pu être menée suite au développement d'une nouvelle formulation de l'efficacité exergetique permettant le calcul de l'efficacité d'une opération unitaire, de plusieurs opérations unitaires ou d'un procédé entier. Ce développement fait l'objet du chapitre 7. Cette nouvelle méthodologie de calcul repose sur les concepts introduits par Brodyansky et al. (1994) sans implémentation.

- Ajoutés à l'efficacité exergetique, deux autres coefficients sont proposés pour caractériser un système (opération unitaire ou procédé) : l'irréversibilité intrinsèque et les pertes intrinsèques. Ces trois coefficients associés au bilan exergetique ont permis **le développement d'un nouveau type de représentation pour l'analyse exergetique : le ternaire exergetique**. Ce nouveau graphe est introduit au chapitre 7.
- **Un système de raisonnement à partir de cas a également été introduit** pour aider l'ingénieur dans la définition d'alternatives de production est présenté au chapitre 9.
- Enfin, cette thèse a fait l'objet de développement logiciel dans le cadre du projet COOPERE. Un module d'analyse exergetique complet a été intégré au simulateur de procédés ProSimPlus[®] et a permis de traiter une étude de cas d'un procédé de fabrication d'ammoniac et d'un procédé de fabrication de biodiesel.

1.5 Organisation du manuscrit

La manuscrit s'organise en trois parties, elles-mêmes décomposées en plusieurs chapitres. Chaque partie correspond à une étape de la méthodologie.

De plus, nous distinguerons parmi les chapitres ceux dédiés à la présentation de la méthodologie PiXAR, ceux permettant de faire un FOCUS sur un point théorique, et enfin les chapitres présentant l'application à des exemples FIL ROUGE.

La **Première Partie** de ce manuscrit comprend le chapitre 2.

- Ce [chapitre 2](#) présente la première étape de la méthodologie qui consiste en la modélisation et la simulation du procédé. Nous introduisons deux exemples "fils rouges" qui sont traités tout au long de ce manuscrit. Le premier est un procédé de production d'ammoniac couramment utilisé dans la littérature. Le second est un cas industriel proposé par Veolia Environnement Recherche et Innovation dans le cadre du projet COOPERE. Il s'agit d'un site de fabrication de biodiesel.

La **Deuxième Partie** comprenant les chapitres 3 à 8 s'intéresse à l'étape d'analyse des procédés. Elle présente la méthodologie de diagnostic et d'analyse énergétique des procédés.

- Le [chapitre 3](#) introduit l'étape 2.1 de la méthodologie PiXAR. Une nouvelle approche d'analyse du réseau d'échangeurs de chaleur d'un procédé s'appuyant sur l'évaluation de plusieurs scénarii y est présentée. Cette méthodologie est ensuite mise en œuvre sur les deux fils rouges au [chapitre 4](#).
- Le [chapitre 5](#) rappelle les concepts liés à l'exergie, et fournit les différentes formulations adoptées pour l'implémentation dans un simulateur de procédés. Les formules proposées par [Ghannadzadeh \(2012\)](#) sont retravaillées et rendues génériques pour une intégration complète dans le simulateur ProSimPlus[®].

- Le [chapitre 6](#) est consacré à la présentation de l'analyse exergétique telle qu'elle est présentée dans la littérature. L'exemple fil-rouge ammoniac permet alors de souligner les limites des outils existants et de mettre en évidence la nécessité de faire évoluer ces outils.
- Le [chapitre 7](#) remédie à ces lacunes et présente l'étape 2.2 de la méthodologie PiXAR. Le *ternaire exergétique*, nouvel outil graphique d'aide à l'analyse, est introduit. L'efficacité exergétique est également développée dans ce chapitre. Cette méthodologie est appliquée sur le procédé ammoniac au [chapitre 8](#).

La **Troisième Partie**, présentant la troisième étape de la méthodologie PiXAR, est dédiée à la rétro-conception des procédés et comprend les chapitres [9](#) et [10](#).

- Le [chapitre 9](#) introduit l'étape 3 de la méthodologie et l'utilisation du raisonnement à partir de cas pour le développement de solutions. Le principe du raisonnement à partir de cas (RàPC) est brièvement présenté avant d'expliquer les fondements d'un système RàPC pour l'analyse des procédés, et plus particulièrement pour l'aide au développement de solutions d'améliorations énergétiques.
- Le [chapitre 10](#) met en application l'étape 3 sur l'exemple fil-rouge ammoniac.

Enfin, le dernier "chapitre" de ce manuscrit résume les travaux de thèse, en établit les conclusions, et propose des perspectives pour les projets futurs.

PARTIE I

*Simulation et Modélisation : Présentation
des exemples*

Étape 1 : Modélisation et simulation

Ce chapitre vise à présenter la première étape de la méthodologie, c'est-à-dire la collecte des données puis leur capitalisation à travers la modélisation du procédé. Les caractéristiques attendues d'un modèle de procédé dédié à une analyse exergétique y sont notamment exposées. Les deux cas d'étude retenus comme exemples "fils rouges" sont ensuite détaillés. Le premier est un procédé de production d'ammoniac à partir de gaz de synthèse extrait de la littérature. Le second est un procédé de biodiesel produit à partir d'huile végétale qui a fait l'objet d'une analyse approfondie dans le cadre du projet COOPERE.

2.1 Création du support pour l'analyse

Cette première étape consiste à préparer un modèle de simulation représentant au plus près le procédé industriel étudié. Afin que celui-ci soit représentatif, il convient de disposer d'une banque de données fiables et rigoureuses collectées sur site. Aussi, la phase préalable à toute analyse de procédé correspond à la collecte de ces données.

2.1.1 Acquisition et extraction des données

Le point de départ de toutes démarches d'amélioration de l'efficacité énergétique d'un procédé est le recueil des données ([Ademe, 2014](#)). Cette étape conditionne la fiabilité des recommandations et des solutions envisagées. En effet, des informations erronées induiront a fortiori une analyse fautive

et conduiront à des propositions d'améliorations aberrantes. Ces données concernent les débits massiques, les températures et les pressions des principaux flux, et permettent d'établir et de valider un modèle de simulation. L'acquisition des données et leur éventuelle réconciliation représentent donc une étape critique conditionnant le bon déroulement de la suite de la méthodologie.

L'[Ademe \(2014\)](#) décrit trois niveaux de mesures de l'énergie :

1. des mesures de consommation globale du procédé,
2. des mesures de consommation par secteur ou type d'énergie,
3. des mesures de consommation par poste utilisateur.

Dans le cadre d'une analyse énergétique (et exergétique) d'un procédé, l'ingénieur cherche à avoir une connaissance fine des consommations énergétiques. Il se positionne donc sur une campagne de mesure "Niveau 3 : mesure par poste utilisateur". Ce niveau permet d'une part, de déceler les inefficacités énergétiques (pertes thermiques, fuites, etc.) et d'autre part, de mesurer l'influence des solutions d'amélioration sur l'efficacité énergétique réelle du site. Cela peut passer par des mesures détaillées des consommations électriques par opération.

La collecte des données sur site permet également de fixer les degrés de liberté laissés à l'ingénieur en charge de l'étude. Les discussions avec les ingénieurs et les techniciens responsables de la production aboutissent généralement à une liste de paramètres opératoires, contraints par la production ou liées au point de fonctionnement des équipements, ne pouvant faire l'objet de modifications.



La majeure partie du travail d'analyse d'un site est faite lors des discussions avec les ingénieurs et les techniciens en charge de la production. La collecte des données est une étape critique dans une démarche d'amélioration énergétique de procédés ([Ademe, 2014](#)).

Pour une amélioration énergétique, tous les facteurs doivent être pris en compte. Ainsi, si un industriel souhaite réutiliser ses équipements pour réduire les coûts d'investissement, les données de construction des équipements doivent être recueillies. Cela peut être des aires d'échanges pour les échangeurs de chaleur ou des abaques d'évolution des rendements isentropiques/polytropiques des machines tournantes en fonction du débit, ou des différences de pressions ([Gundersen, 2013](#)).

2.1.2 Modélisation et simulation du site

La collecte des données sur site peut ensuite être capitalisée par la modélisation de celui-ci dans un simulateur de procédés. Comme annoncé plus haut, la méthodologie développée dans ce manuscrit

s'appuie sur l'utilisation du simulateur de procédés ProSimPlus[®] (Prosim, 2015). Ce dernier permet d'établir rigoureusement les bilans massique, enthalpique et, comme nous le montrerons dans la suite de ce manuscrit, exergetique. La modélisation et la simulation du procédé étudié constituent ainsi la première étape de la méthodologie. La modélisation présente l'avantage de faciliter la reconstruction d'informations manquantes à la collecte, et d'affiner la connaissance sur la consommation énergétique du procédé. Elle peut néanmoins s'avérer être une tâche complexe selon les données disponibles.

D'une manière analogue à la collecte des données, nous distinguons ici trois niveaux de modélisation d'un procédé (Figure 2.1).

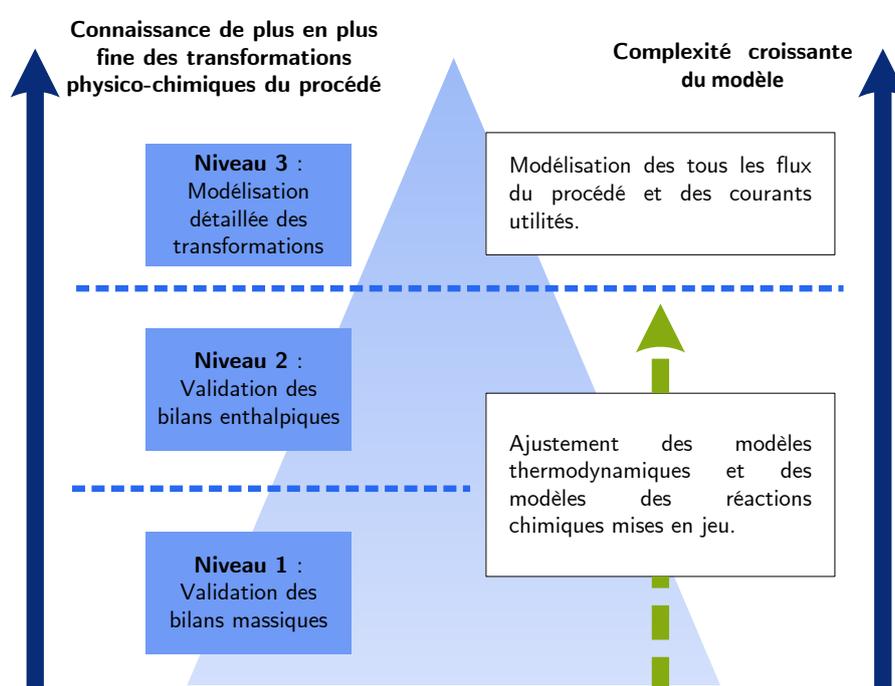


Figure 2.1 – Les différents niveaux de modélisation d'un procédé (adapté de (Ademe, 2014))

Pour illustrer notre propos, intéressons nous à l'exemple simple représenté sur la figure 2.2. Ce procédé consiste en la mise en œuvre d'une réaction exothermique en phase gaz entre deux produits P1 et P2 dans un réacteur isotherme, suivie d'une séparation diphasique nécessitant une compression et un refroidissement préalable.

Lorsque la modélisation d'un site est réalisée en vue de la synthèse préliminaire d'un procédé ou d'un suivi simple de production, par exemple, les données de température peuvent être supposées connues et seul le bilan matière est utilisé. Même dans ce cadre, si on veut une bonne représentation des équilibres entre phases (cas du flash, dans notre exemple), il est absolument indispensable de porter son attention sur le choix d'un modèle thermodynamique pertinent. L'ingénieur se place

alors dans le cadre d'un premier niveau de modélisation (haut de la [figure 2.2](#)).

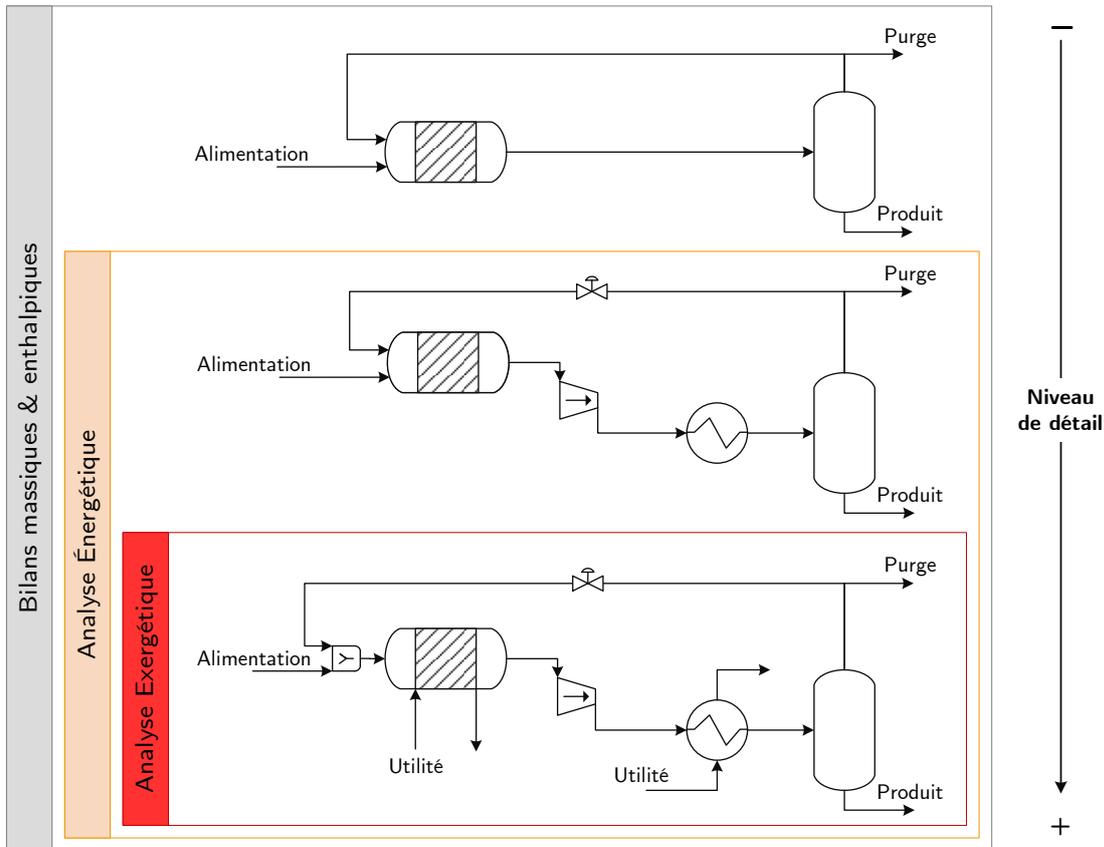


Figure 2.2 – Niveaux de modélisation d'un procédé selon les objectifs

Dans le cas de la conception détaillée d'un procédé ou du suivi de températures sur un procédé, par exemple, il est important d'avoir accès par le modèle aux puissances requises en tout point du procédé (puissances requises au niveau des compresseurs, quantités de chaleur transférées par les échangeurs, etc) ; il sera nécessaire de préciser la modélisation en découplant les phénomènes. Le choix du modèle thermodynamique est là aussi déterminant si on veut évaluer les quantités de chaleurs à évacuer au niveau du réacteur ou à apporter au niveau de l'échangeur, ou les pertes thermiques éventuelles. Le choix du modèle doit être pertinent pour mener à bien des bilans enthalpiques et une connaissance des enthalpies de formation des constituants, par exemple, est nécessaire pour l'évaluation des chaleurs de réaction. Cette modélisation de niveau 2 (milieu de [figure 2.2](#)) peut être suffisante pour réaliser une analyse pincement, par exemple.

Les deux premiers niveaux concernent la mise en place de bilans massiques et enthalpiques. La validation de ces deux niveaux permet l'ajustement du modèle thermodynamique pour une représentation correcte des équilibres entre phase et des calculs enthalpiques.

Dans le cadre d'une analyse exergétique d'un procédé (niveau 3, bas de la [figure 2.2](#)), le modèle

doit, non seulement s'avérer pertinent et représentatif du point de vue des données de débits, pressions et températures des courants du procédé, mais également être représentatif de la réalité en ce qui concerne les procédés « auxiliaires » de fourniture ou de retrait de la chaleur (fluides utilitaires chauds et froids. . .) ou de modification des caractéristiques de pression, par exemple. En effet, le calcul des irréversibilités et de l'efficacité des échangeurs et compresseurs, par exemple, ne peut s'effectuer qu'au travers d'un modèle technologiquement proche de la réalité. Toute « idéalisation » (apport de chaleur sans fluide caloporteur, changement de pression sans donnée de puissance et de rendement mécanique) d'un appareillage rendra caduque le calcul de son efficacité exergetique et par là même le bilan exergetique global du procédé.

- Cas des opérations idéalisées

Une opération idéalisée (ou transformation idéalisée) est une opération dont la modélisation n'a pas été entièrement effectuée, par manque de données ou pour simplifier le modèle de simulation ; aucune analyse exergetique ne peut être faite sur ce type d'opération.

Parmi ces opérations, nous retrouvons évidemment certains échangeurs de chaleur. Dans le cadre d'une modélisation avec ProSimPlus[®], cela peut être par exemple des consignateurs (la température de sortie est imposée), ou bien des échangeurs simples (la quantité de chaleur échangée est fixée). Nous retrouvons également des séparations idéales (module séparateur de constituants de ProSimPlus[®]) pour lesquelles l'ingénieur décrit simplement des taux de récupération de chaque constituant. Aucune information sur la manière d'obtenir ces taux n'est fournie.



Lors de la modélisation d'un site en vue d'une analyse exergetique, il est important d'être le plus exhaustif possible dans la description du site. Cela passe, par exemple, par la modélisation des utilités.

Par ailleurs, certaines opérations peuvent être le siège de plusieurs transformations physico-chimiques, nous parlerons alors d'**opérations multifonctionnelles**.

- Cas des opérations multifonctionnelles

L'analyse exergetique permet notamment de cibler les transformations physico-chimiques détruisant le plus d'exergie. Or, une opération unitaire peut être le siège de plusieurs transformations. Considérons à titre d'exemple le cas du réacteur de la [figure 2.2](#). Avec ses deux alimentations, cette opération comprend deux transformations : un mélange et une réaction chimique.

Pour connaître l'influence de chaque transformation sur la destruction d'exergie (l'irréversibilité), il est alors recommandé de décomposer les opérations. Le réacteur peut ainsi être simulé par un mélangeur suivi d'un réacteur. Le simulateur calculera alors une irréversibilité due au mélange et une deuxième liée à la réaction chimique. Ce point est intéressant car on peut éviter l'irréversibilité liée au mélange, mais pas celle causée par la réaction (voir plus loin).



Dans le but d'une analyse exergétique d'un procédé, la modélisation doit être précise. Pour cela, nous recommandons d'utiliser dans la mesure du possible un module unitaire par transformation physico-chimique. Cette décomposition ne doit pas avoir d'influence sur les bilans exergétiques du procédé complet. Elle doit simplement permettre à l'utilisateur d'avoir une vision plus précise de la répartition des irréversibilités, facilitant ainsi l'analyse.

Lorsque le procédé est modélisé et simulé, l'ingénieur doit ensuite valider son modèle.

- **Validation d'un modèle**

Les bilans massiques et enthalpiques peuvent être validés par comparaison des valeurs de débit et de température obtenues par simulation avec celles récoltées sur site, soit au moyen de capteurs en ligne, soit à l'aide de mesures réalisées en des points critiques du procédé. Les quantités de chaleur échangées sont, quant à elles, corroborées par une comparaison avec les consommations énergétiques relevées sur site. Comme énoncé plus haut, cela nécessite d'avoir réalisé une campagne de mesures de niveau 3.

La validation des bilans exergétiques est une tâche délicate. Une solution rapide et efficace consiste à comparer, sur chaque opération unitaire du modèle, la valeur d'irréversibilité obtenue par bilan exergétique (voir chapitre 6) avec celle obtenue à l'aide de la formule de Gouy-Stodola (Équation (2.1)). Dans cette équation, T^{00} représente la température de l'environnement de référence et $\Delta S_{crée}$ l'entropie créée par un système.

$$I = T^{00} \cdot \Delta S_{crée} \quad (2.1)$$

Une fois le support, c'est-à-dire le modèle de simulation du site de production, correctement établi et validé, l'ingénieur peut se consacrer à l'étape d'analyse.

2.1.3 Conclusion

Nous avons présenté dans cette section la première étape de la méthodologie consistant principalement à modéliser un procédé. Cette étape a été mise en application sur deux procédés :

- Un procédé de **production d'ammoniac** : ce procédé est issu de la littérature et a été adapté pour l'étude. Les données relatives aux flux matière et de consommations énergétiques sont extraites de la littérature.
- Un procédé de **production de biodiesel** : il s'agit d'une étude effectuée dans le cadre du projet COOPERE. La collecte et la réconciliation des données ainsi que la modélisation ont été effectuées par **Veolia Environnement Recherche et Innovation**.

Ces deux procédés sont présentés dans les deux sections suivantes. Ils serviront d'exemples "fils rouges" à ce manuscrit.

2.2 Fil-rouge n°1 : Procédé "ammoniac"

Le procédé de production d'ammoniac est schématisé sur la [figure 2.3](#). Il est traditionnellement décomposé en deux parties. Une première considère la production de gaz de synthèse à partir de gaz naturel (méthane), de vapeur et d'air. La seconde partie est quant à elle dédiée à l'unité de production d'ammoniac proprement dite.

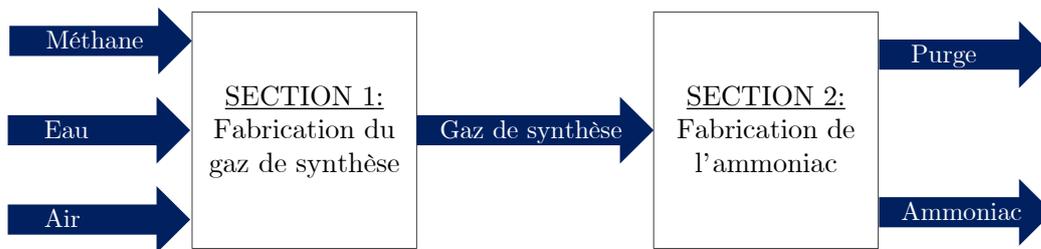


Figure 2.3 – Production d'ammoniac : unités fonctionnelles

Dans le cadre de cet exemple, seule l'unité de production d'ammoniac (section 2) fera l'objet d'une étude approfondie.

2.2.1 Présentation du fonctionnement général du procédé

Le procédé étudié est représenté de façon fonctionnelle sur la [figure 2.4](#). Il s'agit d'un exemple couramment décrit dans la littérature ([Seider et al., 2003](#); [Brodyansky et al., 1994](#)) qui permet d'illustrer les procédés fonctionnant sous pression et nécessitant un apport important de froid.

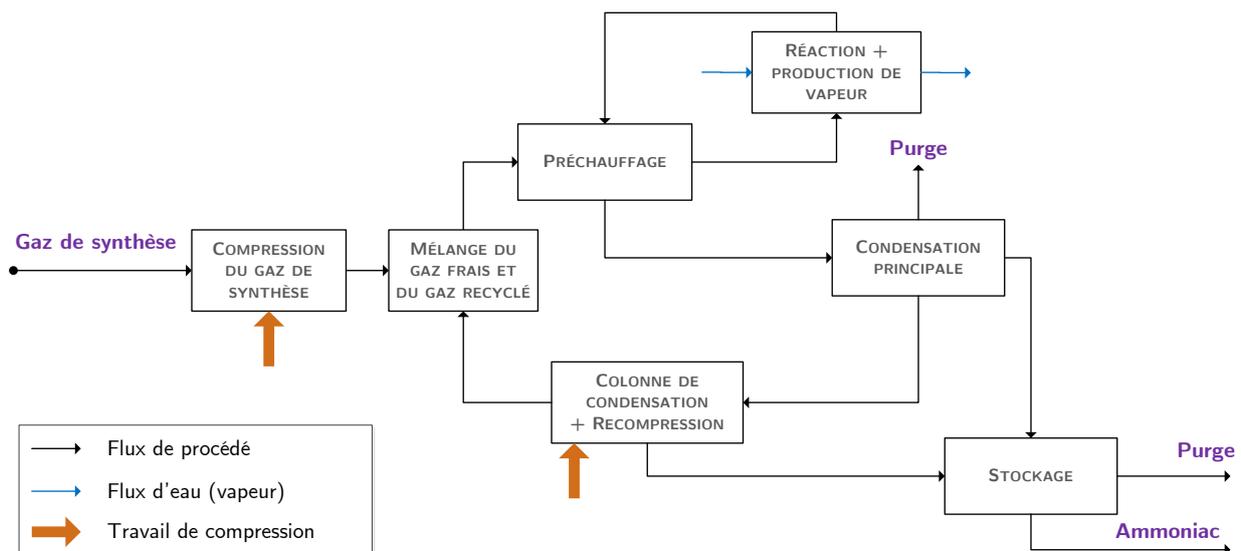
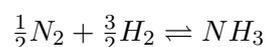


Figure 2.4 – Procédé ammoniac : schéma fonctionnel du procédé nominal

Le gaz de synthèse « frais » qui entre dans la boucle de production d'ammoniac à 50 bar et 20

°C est d'abord comprimé jusqu'à la pression opératoire de 280 bar (K-101) puis mélangé au gaz recyclé (M-101). Afin d'offrir les meilleures conditions à la réaction chimique, le mélange doit ensuite être préchauffé (E-102) à 215 °C. Le mélange réactionnel entre dans le réacteur (R-101) en phase vapeur dans lequel se produit la réaction exothermique suivante :



Le taux de conversion du réacteur (R-101) est d'environ 30 % molaire par rapport à l'azote. Le gaz chaud à la sortie du réacteur permet d'une part de produire de la vapeur à 15 bar (E-101) et d'autre part de préchauffer l'alimentation du réacteur (E-102). Un premier condenseur (E-103 + S-101+D-101) permet de séparer l'ammoniac produit des autres gaz par un refroidissement à l'eau jusqu'à 40 °C. 95 % des gaz récupérés en tête du condenseur principal sont recyclés et envoyés dans une colonne de condensation, les 5 % restant sont purgés. L'ammoniac liquide est envoyé vers la zone de stockage.

Dans la colonne de condensation, les gaz sont à nouveau refroidis pour récupérer le maximum d'ammoniac. Le système de refroidissement utilisé est une frigo-pompe (HP-101) fonctionnant à l'ammoniac. Les gaz obtenus en tête de colonne sont recomprimés jusqu'à la pression opératoire de 280 bar (K-102) et réinjectés dans la boucle de production au niveau du mélangeur (M-101). L'ammoniac liquéfié récupéré en pied de colonne puis stocké à une pression d'environ 15 bar. Quelques gaz résiduels s'échappent du ballon de stockage. Le refroidissement du procédé est effectué par de l'eau de rivière disponible à 18 °C. Cette eau est notamment utilisée au niveau du condenseur principal et de la colonne de condensation.

2.2.2 Modélisation du procédé

Ce procédé a été simulé sous l'environnement ProSimPlus[®] (Prosim, 2015) à partir du schéma de procédé présenté à la figure 2.5. Comme suggéré à la section précédente, nous pouvons constater par comparaison entre les figures 2.4 et 2.5 que certaines opérations ont été décomposées lors de la modélisation. La condensation principale a ainsi été modélisée par un échangeur, un séparateur diphasique réversible et un diviseur de courant. Concernant la colonne de condensation, l'apport de froid effectué par une machine frigorifique est entièrement décomposé par un compresseur, une vanne de détente, un condenseur et un évaporateur.

2.2.2.1 Choix de modélisation

- Constituants

Les constituants pris en considération dans la simulation sont extraits de la base standard livrée avec le logiciel ProSimPlus[®]. Ces constituants sont les suivants : Eau, Hydrogène, Azote, Argon, Méthane et Ammoniac.

Tableau 2.1 – Bilan matière du procédé ammoniac nominal

Courants	Débit <i>t/h</i>	Fractions molaires						Temp. <i>°C</i>	Pression <i>atm</i>
		<i>H₂O</i>	<i>H₂</i>	<i>N₂</i>	<i>Ar</i>	<i>CH₄</i>	<i>NH₃</i>		
<i>S01</i>	0,88	0,000	0,721	0,232	0,015	0,032	0,000	20,00	49,35
<i>S02</i>	0,88	0,000	0,721	0,232	0,015	0,032	0,000	268,08	276,34
<i>S03</i>	2,92	0,000	0,634	0,159	0,049	0,120	0,038	87,73	276,34
<i>S04</i>	2,92	0,000	0,634	0,159	0,049	0,120	0,038	215,00	276,34
<i>S05</i>	2,92	0,000	0,483	0,100	0,057	0,141	0,219	458,48	275,84
<i>S06</i>	2,92	0,000	0,483	0,100	0,057	0,141	0,219	305,27	275,34
<i>S07</i>	2,92	0,000	0,483	0,100	0,057	0,141	0,219	174,75	274,84
<i>S08</i>	2,92	0,000	0,483	0,100	0,057	0,141	0,219	40,00	274,34
<i>S09</i>	2,50	0,000	0,535	0,110	0,062	0,153	0,141	40,00	274,34
<i>S10</i>	0,12	0,000	0,535	0,110	0,062	0,153	0,141	40,00	274,34
<i>S11</i>	2,37	0,000	0,535	0,110	0,062	0,153	0,141	40,00	274,34
<i>S12</i>	3,72	0,000	0,392	0,081	0,050	0,119	0,359	30,40	274,34
<i>S13</i>	3,72	0,000	0,392	0,081	0,050	0,119	0,359	6,10	274,34
<i>S14</i>	2,04	0,000	0,589	0,121	0,066	0,165	0,058	6,10	274,34
<i>S15</i>	2,04	0,000	0,589	0,121	0,066	0,165	0,058	6,85	276,34
<i>S16</i>	1,68	0,000	0,011	0,002	0,019	0,029	0,939	6,10	274,34
<i>S17</i>	0,34	0,000	0,011	0,002	0,019	0,029	0,939	6,10	274,34
<i>S18</i>	0,75	0,000	0,018	0,003	0,018	0,032	0,929	25,10	274,34
<i>S19</i>	0,75	0,000	0,018	0,003	0,018	0,032	0,929	16,56	15,00
<i>S20</i>	0,11	0,000	0,123	0,024	0,114	0,204	0,536	16,56	15,00
<i>S21</i>	0,64	0,000	0,000	0,000	0,003	0,003	0,994	16,56	15,00
<i>S22</i>	1,34	0,000	0,011	0,002	0,019	0,029	0,939	6,10	274,34
<i>S23</i>	0,42	0,000	0,023	0,004	0,018	0,035	0,920	40,00	274,34
<i>BFW1</i>	0,50	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	40,00	13,00
<i>BFW2</i>	0,50	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	205,22	12,50
<i>CW1</i>	35,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	18,00	1,00
<i>CW2</i>	35,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	26,39	1,00
<i>CW3</i>	10,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	18,00	1,00
<i>CW4</i>	10,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	30,39	1,00

Tableau 2.2 – Procédé ammoniac : Récapitulatif des échanges de chaleur

Échangeur	Intégration / Procédé-Utilité	Type d'utilité	Quantité de chaleur <i>kW</i>	Courant chaud		Courant froid	
				Tin (<i>°C</i>)	Tout (<i>°C</i>)	Tin (<i>°C</i>)	Tout (<i>°C</i>)
E-101	Intégration	-	397,1	458,5	305,3	40,0	205,2
E-102	Intégration	-	331,6	305,3	174,7	87,7	215,0
E-103	Procédé-Utilité	Eau froide	429,8	174,7	40,0	18,0	26,4
Machine Frigo.	Procédé-Utilité	(Ammoniac)	145,6	30,4	6,1	-15	-14,5

2.2.3 Résumé de la consommation énergétique globale

Ce procédé de production d'ammoniac consomme deux types d'utilités ; de l'eau de rivière disponible à 18°C et de l'électricité. Le [tableau 2.3](#) dresse un récapitulatif des consommations énergétiques.

Tableau 2.3 – Procédé ammoniac : Consommations énergétiques du procédé nominal

Zone	Compression	Condensation	K-102	Colonne de Cond.	
				Machine Frigorifique	
Opération Unitaire	K-101	E-103		Condenseur	Compresseur
Eau froide (kW)	-	429,8		181,6	-
Electricité (kW)	209,3	-	1,3	-	36,0

2.3 Fil-rouge n°2 : Production de biodiesel

Dans le cadre du projet COOPERE, différents sites industriels ont été analysés pour conforter et valider la méthodologie proposée dans cette thèse. L'un de ces sites est un site de production de biodiesel à partir d'huile végétale.

Dans une première partie, une présentation générale du site et des choix globaux de modélisation est réalisée. Selon un découpage fonctionnel du procédé, chacune des opérations unitaires et la modélisation associée est ensuite détaillée.



La collecte des données, la réconciliation ainsi que la modélisation ont été effectuées par *Veolia Environnement Recherche et Innovation* dans le cadre du projet COOPERE. Cette section rapporte une synthèse des échanges au cours du projet.

Pour les flux de procédé, l'écart entre les données de simulation et celles récoltées sur site est de 5,5 %. Il s'élève à 8 % pour la consommation en vapeur. Ces erreurs ont été jugées satisfaisantes par Veolia Environnement Recherche et Innovation compte tenu des mesures transmises par le site. Toutes les données renseignées dans la suite de la description sont issues de la simulation.

2.3.1 Présentation générale du site

Le site étudié fabrique environ 110 000 t/an de biodiesel, produit quasi exclusivement à partir d'huile brute de colza. Celle-ci est préalablement obtenue lors la trituration qui regroupe en particulier des étapes de broyage et de pressage des graines de colza, non considérées dans cette étude.

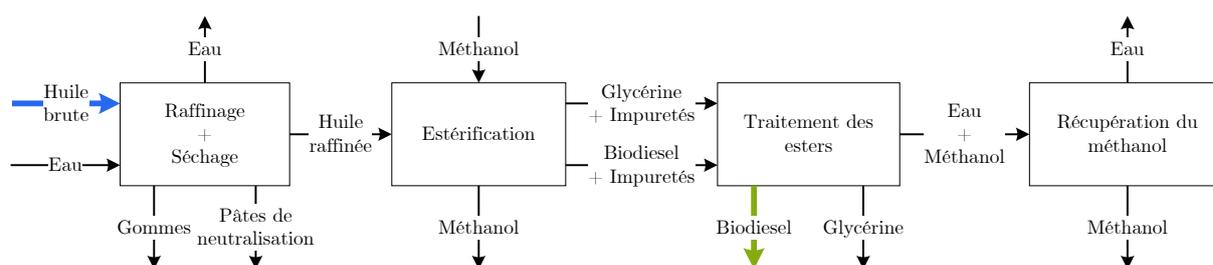


Figure 2.6 – Schéma fonctionnel du procédé de production de biodiesel

La figure 2.6 présente le fonctionnement global du site de production étudié. Ce dernier est constitué de quatre unités fonctionnelles :

- **Semi-raffinage** : les impuretés préalablement déstabilisées par ajouts de réactifs sont soustraites de l'huile brute par centrifugation. L'huile est ensuite séchée pour éliminer l'eau résiduelle.

- **L'estérification** : la réaction de transestérification entre l'huile et du méthanol permet de former le biodiesel et de la glycérine
- **Purification des esters** : les esters, c'est-à-dire le biodiesel et la glycérine, sont traités et purifiés.
- **Recyclage du méthanol** : le dernier atelier permet de séparer un courant eau/méthanol issu de plusieurs récupérations le long du procédé.

Chacun de ces ateliers est détaillé dans la section suivante.

2.3.2 Modélisation du procédé

2.3.2.1 Choix de modélisation

- **Constituants**

Les constituants utilisés pour la modélisation sont issus de la base de données *Standard 2013* fournie par Simulis Thermodynamics® :

- Huile de colza : Trioléine (triglycéride). Pour la résolution de problèmes de convergence dus à la présence de trioléine dans certains flashes du procédé, plusieurs propriétés ont été calculées ou modifiées :
 - Calcul de l'enthalpie de vaporisation par corrélation (les valeurs ont été calculées de la température $T_f=278,15$ K à $T_c=1640$ K avec un pas de 10 K, puis régressées avec la formulation 106 de Simulis Thermodynamics®).
 - Modification de la valeur de la pression de vapeur saturante : une corrélation a été définie donnant des valeurs de la pression de vapeur saturante très proche de 0.
- Méthanol : Méthanol (réactif utilisé dans la réaction de transestérification avec l'huile)
- Glycérine : Glycérol (coproduit de la réaction de transestérification)
- Biodiesel : Oléate de Méthyle
- Eau : Eau

L'acide phosphorique, l'acide citrique, la soude ainsi que l'acide chlorhydrique, tous utilisés pour faciliter la séparation des impuretés lors des centrifugations ou rectifier l'acidité du produit, ont été modélisés par des courants d'eau. Ces courants ont de très faibles débits (généralement moins de 1% du flux process principal) et n'impactent pas le bilan matière du procédé. Les courants représentant les impuretés éliminées sont spécifiés par le site comme étant des mélanges huile / eau. Il n'apparaît donc pas nécessaire du point de vue matière de définir précisément les réactions acido-basiques en jeu lors de ces éliminations.

Le catalyseur (méthylate de sodium) utilisé pour la réaction de transestérification est représenté par un courant d'eau de très faible débit (0,001 t/h) pour matérialiser son utilisation.

- **Modèle thermodynamique**

Compte tenu des constituants polaires intervenant dans le procédé, le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) 1993 a été sélectionné.

- **Réaction de transestérification**

Le constituant trioléine réagit avec le méthanol dans une réaction de transestérification pour produire l'Oléate de Méthyle (biodiesel) et du glycérol (glycérine) :



Cette réaction a lieu en présence d'un catalyseur (méthylate de sodium). Comme mentionné précédemment, le catalyseur n'a pas été représenté dans le modèle. La réaction est paramétrée de façon similaire à celle de l'exemple # 11 "Production de carburant à partir d'huiles végétales avec un catalyseur alcalin" fourni par ProSimPlus® :

- Type de réaction chimique : Contrôlée
- Modèle cinétique : Instantané
- Chaleurs de réaction chimique : A partir des enthalpies standard de formation à 298,15 K

- **Pression du flux procédé principal**

Le flux de procédé principal a une pression fixée à 5 bar relatif, comme spécifiée par l'exploitant du site.

2.3.2.2 Description détaillée du procédé et du modèle de simulation

- **Semi-raffinage et séchage de l'huile brute**

Le raffinage de l'huile pour la production de biodiesel est moins poussé que pour une production d'huile alimentaire. C'est pourquoi les étapes de décoloration et de désodorisation, habituellement présentes sur les procédés de raffinage des huiles végétales, ne le sont pas ici. Le semi-raffinage de l'huile de colza intègre plusieurs fonctions :

- Le dégommage de l'huile consistant à éliminer les gommes (phospholipides) par centrifugation après leur hydrolyse par une solution d'acide phosphorique.
- La neutralisation de l'huile par ajout de soude. Dans cette étape, les acides gras libres participant à l'instabilité de l'huile sont neutralisés par la solution de soude et éliminés par centrifugation sous forme de savons (ou pâte de neutralisation).
- Le séchage sous-vide de l'huile (flash).

La [figure 2.7](#) présente le schéma de procédé de cette unité fonctionnelle.

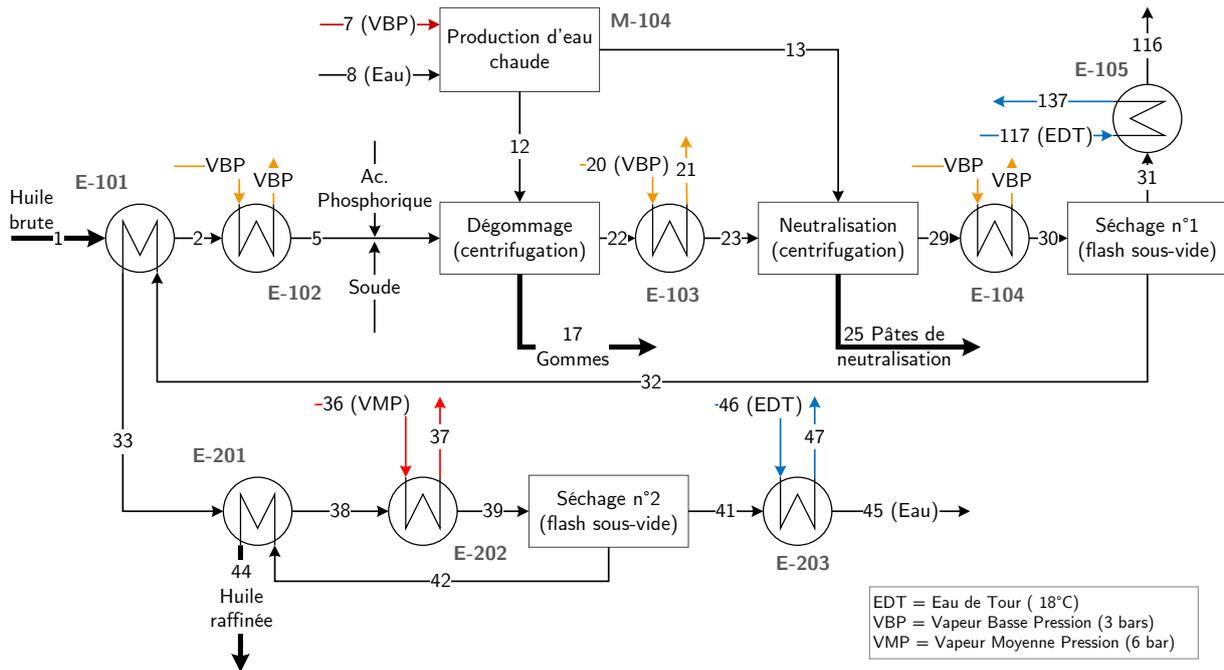


Figure 2.7 – Schéma de procédé de l'atelier de raffinage

L'huile brute entre dans le procédé à 30 °C. Elle est d'abord chauffée pour atteindre la température de 85°C dans deux échangeurs de chaleur. Le premier (E-101) qui est un échangeur d'intégration initie la préchauffe de l'huile. Le second (E-102), alimenté par de la vapeur basse pression, permet de la compléter. Il s'agit ensuite de la phase de dégommeur. Cette dernière consiste à éliminer les gommes par centrifugation après leur hydrolyse par une solution d'acide phosphorique.

L'huile *dégommée* est à nouveau chauffée jusqu'à 95 °C, toujours par de la vapeur basse pression, avant de commencer la neutralisation. Cette étape permet d'éliminer les acides gras sous forme de pâte de neutralisation en ajoutant de la soude. De l'eau chaude, produite par un mélange (M-104) d'eau et de vapeur basse pression (VBP), est également ajoutée à la solution pour faciliter le dégommeur et la neutralisation.

L'huile est ensuite asséchée sous vide. Dans ce but, elle est chauffée jusqu'à 75°C (E-104), puis jusqu'à 83°C (successivement dans E-101, E201 et E-202). Les eaux récupérées en tête des sécheurs sont condensées par de l'eau de tour à 18 °C. L'huile raffinée est à nouveau séchée par évaporation de l'eau dans un flash sous-vide. Cette nouvelle évaporation permet d'assurer d'avoir une huile bien sèche en entrée d'estérification.

Le [tableau 2.4](#) récapitule les bilans massiques sur les courants matière représentés à la [figure 2.7](#). Le [tableau 2.5](#) dresse un récapitulatif des échanges thermiques sur cette partie de procédé.

Tableau 2.4 – Bilan massique de l'unité de semi-raffinage de l'huile brute

Courants	1	2	5	7	8	12	13	17	20	21
Débit (t/h)	14,00	14,00	14,00	0,21	1,45	0,05	1,01	1,26	0,13	0,13
% mass	Eau	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,50	1,00
	Trioléine	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,00
	Méthanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Glycérol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Oléate de Méthyle	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Température (°C)	30,0	60,0	85,0	143,8	18,0	98,1	98,1	83,1	143,8	143,8
Pression (atm)	5,9	5,9	5,9	3,9	5,9	5,9	5,9	5,9	3,9	3,9
Courants	22	23	25	29	30	31	32	33	38	39
Débit (t/h)	13,54	13,54	1,20	13,34	13,34	0,76	12,58	12,58	12,58	12,58
% mass	Eau	0,01	0,01	0,30	0,06	0,06	1,00	0,00	0,00	0,00
	Trioléine	0,99	0,99	0,70	0,94	0,94	0,00	1,00	1,00	1,00
	Méthanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Glycérol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Oléate de Méthyle	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Température (°C)	83,1	95,0	95,5	75,9	75,9	75,9	76,5	45,7	59,0	83,0
Pression (atm)	5,9	5,9	5,9	0,4	0,4	0,4	5,9	5,9	5,9	5,9
Courants	41	42	44	45	46	47	116	117	137	
Débit (t/h)	0,05	12,53	12,53	0,05	5,81	5,81	0,76	84,18	84,18	
% mass	Eau	1,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Trioléine	0,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Méthanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Glycérol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Oléate de Méthyle	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Température (°C)	79,2	79,8	66,9	28,9	18,0	23,0	75,9	18,0	23,0	
Pression (atm)	0,1	5,9	5,9	0,1	5,9	5,9	0,4	5,9	5,9	

Tableau 2.5 – Atelier Raffinage : Récapitulatif des échanges de chaleur

Échangeur	Intégration / Procédé-Utilité	Type d'utilité	Quantité de chaleur kW	Courant chaud		Courant froid	
				Tin (°C)	Tout (°C)	Tin (°C)	Tout (°C)
E-101	Intégration	-	166,8	76,5	45,7	30,0	60,0
E-102	Procédé-Utilité	VBP	149,8	143,8	143,8	60,0	85,0
E-103	Procédé-Utilité	VBP	76,3	143,8	143,8	83,0	95,0
E-104	Procédé-Utilité	VBP	360,4	143,8	143,8	75,9	75,9
E-105	Procédé-Utilité	EDT	491,9	75,8	75,8	18,0	23,0
E-201	Intégration	-	69,7	79,9	66,1	45,7	59,0
E-202	Procédé-Utilité	VMP	133,6	165,1	165,1	59,0	83,0
E-203	Procédé-Utilité	EDT	33,8	79,1	30,0	18,0	23,0

- L'estérification

Cet atelier correspond à la partie réactionnelle dans laquelle l'huile *raffinée* et le méthanol réagissent en présence d'un catalyseur basique pour former le biodiesel et la glycérine. Cette unité comprend également une opération de récupération du méthanol. La [figure 2.8](#) fournit le schéma de procédé de cette unité d'estérification.

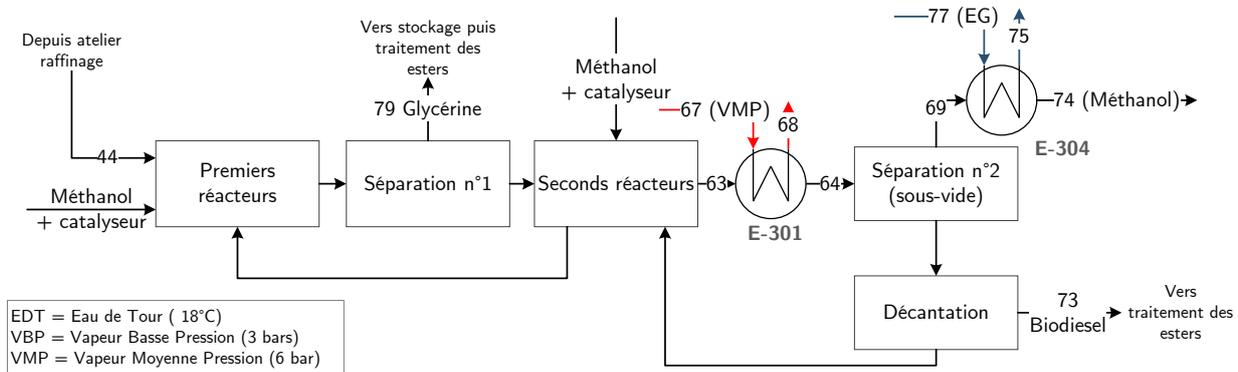


Figure 2.8 – Schéma de procédé de l'atelier d'estérification

L'huile arrive dans les deux premiers réacteurs dans lesquels le méthanol et le catalyseur sont ajoutés. Un mélange Glycérine-Méthanol-Catalyseur en provenance des seconds réacteurs constitue une troisième entrée. La quasi-totalité du méthanol et de la glycérine est séparée du reste du mélange et est envoyée vers la partie traitement de la glycérine. La séparation mentionnée précédemment est modélisée par un séparateur idéal. La trioléine et l'oléate de méthyle sont ensuite envoyés vers une deuxième série de réacteurs dans laquelle un ajout supplémentaire de méthanol et de catalyseur est effectué. Cette opération comprend également une séparation (modélisée par un séparateur idéal) permettant de recycler la moitié de la glycérine et du méthanol présents vers les premiers réacteurs.

Le produit de cette deuxième série de réacteurs est ensuite chauffé à 73°C (E-301) par de la vapeur moyenne pression (VMP) pour séparer (dans un flash sous vide) une partie du méthanol. Le produit de tête est condensé par de l'eau glacée à 3 °C (E-304), tandis que le produit de pied est amené vers un décanteur dans lequel environ 50% de la glycérine et 50% du méthanol sont récupérés et renvoyés vers le réacteur. Le complément est envoyé au troisième atelier pour la purification de l'ester.



Tout comme les flash sous-vide, les séparations ont été idéalisées lors de la modélisation. En effet, les consommations électriques des centrifugations n'ont pas pu être récupérées sur le site. Aucune analyse exergetique ne pourra alors être faite.

Le [tableau 2.6](#) résume les données sur les principaux flux de procédé. Le [tableau 2.7](#) récapitule les

échanges de chaleur dans l'atelier d'estérification. On ne note ici aucune intégration thermique.

Tableau 2.6 – Bilan massique de l'unité d'estérification

Courants	44	63	64	67	68	69	73	74	75	77	79
Débit (t/h)	12,53	13,42	13,42	0,16	0,16	0,64	12,68	0,64	35,80	35,80	2,11
% mass	Eau	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	0,01	0,01	1,00	1,00	0,00
	Trioléine	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Méthanol	0,00	0,06	0,06	0,00	0,00	0,99	0,01	0,99	0,00	0,40
	Glycérol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60
	Oléate de Méthyle	0,00	0,94	0,94	0,00	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00
Température (°C)	66,9	61,7	73,0	165,1	165,1	51,8	52,2	28,5	8,0	3,0	60,00
Pression (atm)	5,9	5,9	5,9	6,9	6,9	0,2	5,9	0,2	5,9	5,9	5,9

Tableau 2.7 – Atelier Estérification : Récapitulatif des échanges de chaleur

Echangeur	Intégration / Procédé-Utilité	Type d'utilité	Quantité de chaleur kW	Courant chaud		Courant froid	
				Tin (°C)	Tout (°C)	Tin (°C)	Tout (°C)
E-301	Procédé-Utilité	VMP	96,5	165,1	165,1	61,7	73,0
E-304	Procédé-Utilité	EG	209,7	51,8	28,5	3,0	8,0

• Traitement des esters

La figure 2.9 présente le schéma de procédé de l'atelier de purification de l'ester. Cette étape aboutit au produit final : le biodiesel. Une opération annexe de purification de la glycérine est également présente.

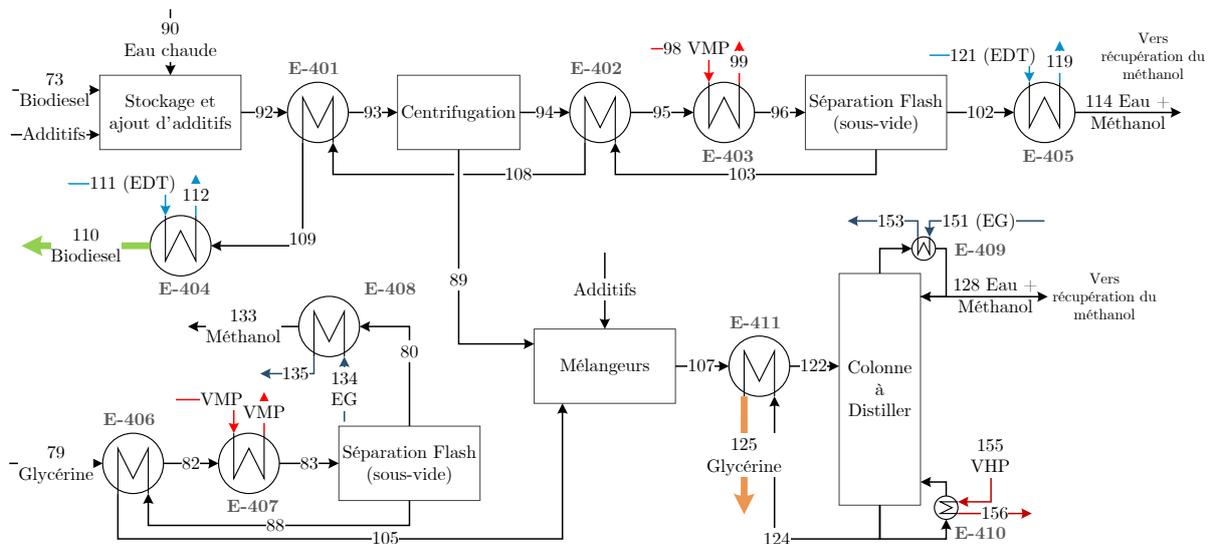


Figure 2.9 – Schéma de procédé de l'atelier de traitement des esters

Le produit en provenance de l'étape réactive est mélangé avec de l'acide citrique et de l'eau chaude dans un réservoir. Le mélange est ensuite chauffé à 68°C par l'ester purifié (E-401), centrifugé puis à nouveau chauffé à 103°C (E-402). La chauffe est complétée par de la vapeur moyenne pression pour atteindre 125°C (E-403).

Le mélange chauffé est détendu dans un ballon sous-vide. Le biodiesel récupéré en pied est ensuite refroidi (E-402, E-401). Un dernier échangeur (E-404) fonctionnant à l'eau de tour termine le refroidissement jusqu'à 50°C. La tête est envoyée vers l'unité de récupération du méthanol après condensation à l'eau de tour (E-405). Le mélange de glycérine subit une première séparation. Après une chauffe à 123°C (E-406 et E-407), une partie du méthanol est séparée dans un flash sous-vide. Il est ensuite condensé dans E-408 par de l'eau glacée.

Le mélange de glycérine, mélangé à la glycérine récupérée à l'étape de centrifugation expliquée plus haut, est de nouveau chauffé à 95°C pour ensuite entrer dans une colonne à distiller. La glycérine pure récupérée en pied de colonne sert à préchauffer l'alimentation. Le mélange eau-méthanol en tête est envoyé vers l'atelier de récupération du méthanol. Le bouilleur (E-410) et le condenseur (E-409) de la colonne sont respectivement alimentés par de la vapeur haute pression et de l'eau glacée.

Tableau 2.8 – Atelier Traitement des esters : Récapitulatif des échanges de chaleur

Echangeur	Intégration / Procédé-Utilité	Type d'utilité	Quantité de chaleur kW	Courant chaud		Courant froid	
				Tin (°C)	Tout (°C)	Tin (°C)	Tout (°C)
E-401	Intégration	-	115,8	79,5	64,2	54,4	68,0
E-402	Intégration	-	292,7	116,5	79,5	68,0	103,0
E-403	Procédé-Utilité	VMP	194,5	165,1	165,1	103,0	125,0
E-404	Procédé-Utilité	EDT	105,9	64,2	50,0	18,0	23,0
E-405	Procédé-Utilité	EDT	132,6	116,1	35,9	18,0	23,0
E-406	Intégration	-	15,7	74,5	63,8	60,0	69,0
E-407	Procédé-Utilité	VMP	110,6	165,1	165,1	69,0	123,0
E-408	Procédé-Utilité	EG	106,1	74,3	55,5	3,0	8,0
E-409	Procédé-Utilité	EG	573,0	95,0	81,0	3,0	8,0
E-410	Procédé-Utilité	VHP	617,1	191,8	191,8	100,0	150,0
E-411	Intégration	-	66,6	150,0	91,0	67,5	95,0

Un résumé des échanges de chaleur est fourni au [tableau 2.8](#). Le [tableau 2.9](#) dresse un récapitulatif des flux matière. Avec quatre échangeurs d'intégration (E-401, E-402, E-406 et E-411), cette étape présente d'ores et déjà une certaine intégration thermique. On remarque à nouveau qu'aucune intégration thermique avec d'autres ateliers n'existe.

Tableau 2.9 – Bilan massique de l'unité de traitement des esters

Courants	73	79	80	82	83	88	89	90	92	93
Débit (t/h)	12,68	2,11	0,34	2,11	2,11	1,78	0,46	0,55	13,26	13,26
% mass	Eau	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	1,00	0,04	0,04
	Trioléine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Methanol	0,01	0,40	1,00	0,40	0,40	0,28	0,07	0,00	0,01
	Glycérol	0,00	0,60	0,00	0,60	0,60	0,72	0,06	0,00	0,00
	Oléate de Méthyle	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95
Température (°C)	52,2	60,0	74,3	69,0	123,0	74,5	68,0	85,0	54,4	68,0
Pression (atm)	5,9	5,9	0,7	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Courants	94	95	96	98	99	102	103	105	107	108
Débit (t/h)	12,79	12,79	12,79	0,33	0,33	0,20	12,59	0,16	2,34	12,59
% mass	Eau	0,01	0,01	0,01	1,00	1,00	0,82	0,00	0,00	0,22
	Trioléine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Methanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,28	0,23
	Glycérol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	0,56
	Oléate de Méthyle	0,98	0,98	0,98	0,00	0,00	0,01	1,00	0,00	0,00
Température (°C)	68,0	103,0	125,0	165,1	165,1	116,0	116,5	63,8	67,5	79,4
Pression (atm)	5,9	5,9	5,9	6,9	6,9	0,1	5,9	5,9	5,9	5,9
Courants	109	110	111	112	114	119	121	122	124	125
Débit (t/h)	12,59	12,59	18,19	18,19	0,20	22,69	22,69	2,34	1,34	1,34
% mass	Eau	0,00	0,00	1,00	1,00	0,82	1,00	1,00	0,22	0,02
	Trioléine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Methanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,23	0,00
	Glycérol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,97
	Oléate de Méthyle	1,00	1,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Température (°C)	64,2	50,0	18,0	23,0	35,9	23,0	18,0	95,0	150,0	91,6
Pression (atm)	5,9	5,9	5,9	5,9	0,1	1,0	1,0	5,9	1,2	1,2
Courants	128	133	134	135	151	153	155	156		
Débit (t/h)	1,01	0,34	18,12	18,12	97,83	97,83	1,10	1,10		
% mass	Eau	0,47	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		
	Trioléine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Methanol	0,53	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Glycérol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Oléate de Méthyle	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Température (°C)	81,2	55,5	3,0	8,0	3,0	8,0	191,7	191,7		
Pression (atm)	5,9	0,7	5,9	5,9	5,9	5,9	12,8	12,8		

2.3.2.3 Récupération du méthanol

Cet étape, représentée à la [figure 2.10](#), consiste à récupérer le méthanol par distillation. Le bouilleur et le condenseur sont respectivement alimentés par de la vapeur moyenne pression et de l'eau glacée. L'alimentation de la colonne est préchauffée (E-501) par la sortie en eau en pied de colonne.

Les échanges de chaleur sont résumés au [tableau 2.10](#). Cet atelier présente un seul échangeur d'intégration.

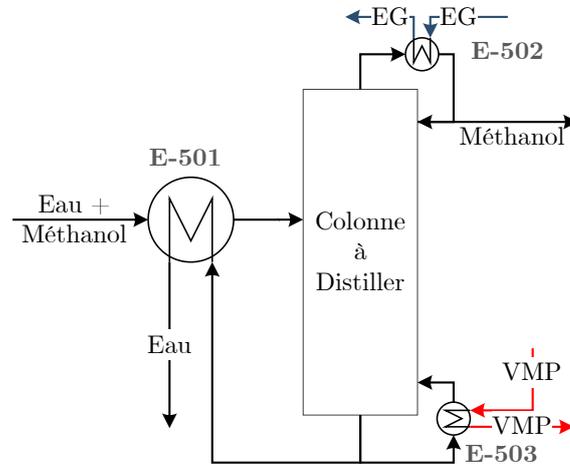


Figure 2.10 – Schéma de procédé de l'atelier de traitement des esters

Tableau 2.10 – Atelier Récupération du méthanol : Récapitulatif des échanges de chaleur

Echangeur	Intégration ?	Type d'utilité	Quantité de chaleur kW	Courant chaud		Courant froid	
				Tin ($^{\circ}C$)	Tout ($^{\circ}C$)	Tin ($^{\circ}C$)	Tout ($^{\circ}C$)
E-501	Intégration	-	7,8	98,5	82,6	73,8	80,0
E-502	Utilité	EG	555,8	83,0	71,7	3,0	8,0
E-503	Utilité	VMP	563,5	165,1	165,1	95,0	98,5

2.3.3 Résumé de la consommation énergétique globale

Ce site de production produit sa vapeur à une pression de 12 bar dans une chaudière biomasse. Cette vapeur est ensuite détendue pour générer trois niveaux de pression :

- la vapeur basse pression (VBP) à 3 bar
- la vapeur moyenne pression (VMP) à 6 bar
- la vapeur haute pression (VHP) à 12 bar

L'apport de froid est effectué par de l'eau à deux niveaux de température selon le besoin :

- de l'eau glacée (EG) à 3 $^{\circ}C$ est produite par des groupes froids
- de l'eau à 18 $^{\circ}C$ est générée dans les tours de refroidissement (EDT)

Le [tableau 2.11](#) dresse un récapitulatif détaillé des consommations énergétiques.

Tableau 2.11 – Récapitulatif des consommations énergétiques sur le procédé complet de production de biodiesel

	Consommation énergétique (kW)				Totale
	Raffinage	Estérification	Traitement	Méthanol	
<i>VBP</i>	586,5	0,0	0,0	0,0	586,5
<i>VMP</i>	133,6	96,5	305,1	563,5	1098,7
<i>VHP</i>	0,0	0,0	617,1	0,0	617,1
<i>EDT</i>	525,7	0,0	238,5	0,0	764,2
<i>EG</i>	0,0	209,7	679,1	555,8	1444,6
Total Chaud	720,1	96,5	922,2	563,5	2302,3
Total froid	525,7	209,7	917,6	555,8	2208,8

2.4 Conclusion

La première étape de la méthode PiXAR introduite dans ce chapitre est fondamentale. En effet, elle consiste en la collecte de données et l'établissement du modèle de simulation indispensable à la mise en œuvre des étapes d'analyse et de retro conception du procédé. L'analyse et les propositions d'amélioration qui en découleront seront d'autant plus pertinentes qu'elles reposeront sur un modèle performant et proche de la réalité.

Dans cette première section, les grands principes à respecter pour la construction de ce modèle ont été énoncés et deux exemples fils rouges sur lesquels la méthodologie sera appliquée ont été introduits. Ces deux exemples sont complémentaires ; l'exemple « ammoniac », exemple académique pour lequel les données relatives aux flux matière et aux consommations énergétique ont été extraites de la littérature et l'exemple « biodiesel », exemple issu de l'industrie pour lequel la collecte, la réconciliation de données et la modélisation ont été réalisées par Veolia Environnement Recherche et Innovation.

Une fois le modèle du procédé capitalisé dans un simulateur de procédé – dans notre cas, le simulateur de procédés ProSimPlus[®] a été retenu –, l'analyse proprement dite peut commencer. La première étape, illustrée sur la [figure 1.12](#) et détaillée dans le chapitre 3, consiste en l'analyse du système de fourniture et de récupération d'énergie.

PARTIE II

*Le diagnostic énergétique des procédés
industriels*

Étape 2.1 : Analyse du système de fourniture et de récupération d'énergie thermique

Comme évoqué au chapitre 1 (Figure 1.12), l'étape d'analyse d'un procédé existant comprend deux niveaux . Le premier (Étape 2.1) consiste à analyser les couches superficielles du procédé (fourniture d'utilités, réseau d'échangeurs) de manière à repérer des solutions d'amélioration énergétique ne remettant pas en question le fonctionnement du cœur du procédé. Ce chapitre présente dans le détail ce premier niveau de l'analyse. Le second niveau, correspondant à une analyse exergetique du procédé complet, sera présenté ultérieurement.

3.1 Présentation générale de l'étape 2.1

Afin d'analyser le procédé dans l'ordre suggéré par le diagramme Oignon, la méthodologie PiXAR présentée au chapitre 1 propose une analyse en deux étapes. La première (Étape 2.1), qui fait l'objet de ce chapitre, est résumée par la [figure 3.1](#).

L'étape 2.1 consiste à poser un diagnostic et à déterminer rapidement le potentiel d'amélioration d'un réseau d'échangeurs de chaleur existant et du système d'utilités. Dans ce but, la technique du pincement, classiquement utilisée pour l'analyse des réseaux d'échangeurs, est mise en œuvre. Elle présente l'avantage d'être à la fois un outil d'analyse et de conception, et permet, également, de quantifier les minima de consommations énergétiques en utilités chaudes et en utilités froides

(appelés MER pour Minimum d'Énergie Requisite).

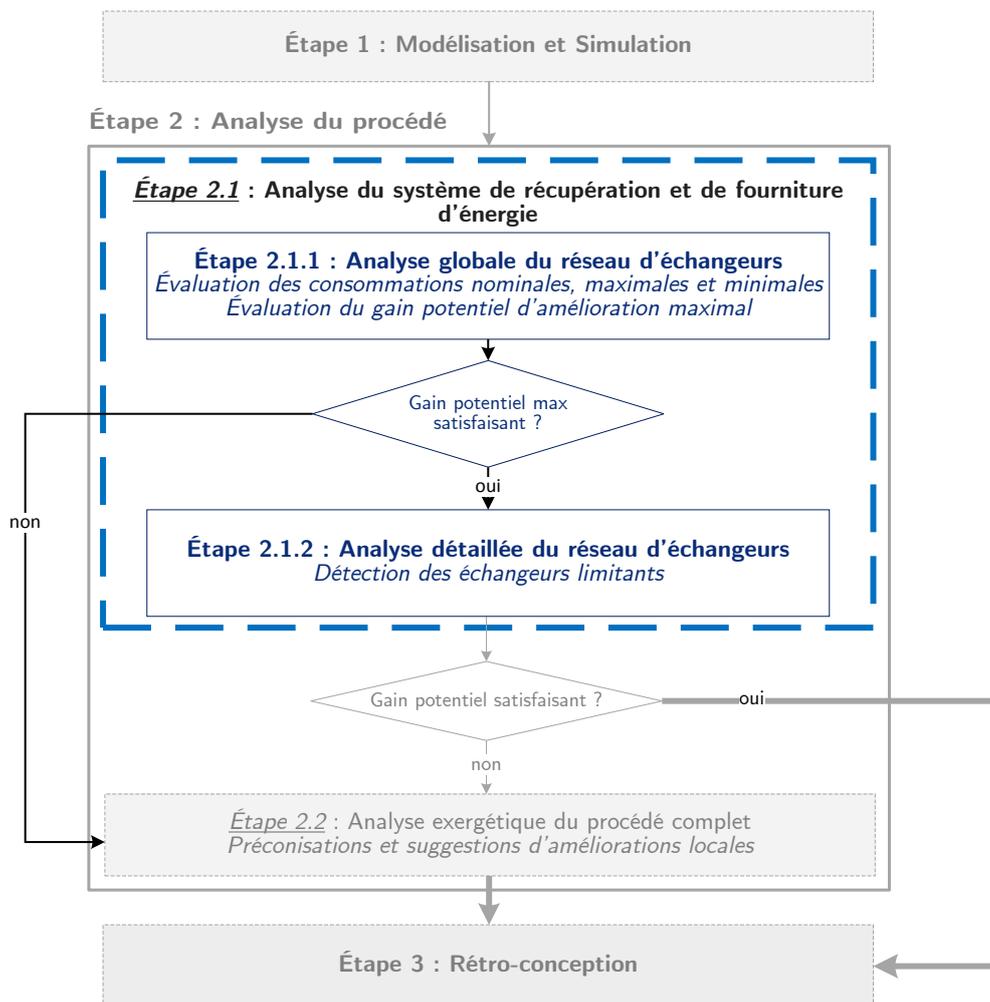


Figure 3.1 – Étape 2.1 : Analyse du système de fourniture et de récupération d'énergie thermique

Une fois les données extraites depuis le simulateur de procédé, cette méthode comprend deux niveaux : le premier, l'étape 2.1.1, permet d'analyser le procédé d'une manière très globale alors que, dans le second, correspondant à l'étape 2.1.2, l'ingénieur étudie l'impact de chaque échangeur sur l'efficacité énergétique du procédé.

L'**étape 2.1.2** de notre méthodologie consiste à évaluer la qualité de la solution actuelle de récupération énergétique du procédé existant. Pour cela, l'ingénieur quantifie les consommations énergétiques (en utilités chaudes et froides) du procédé nominal et les compare à :

- la consommation énergétique maximale du procédé obtenue si aucun échangeur de récupération n'était installé sur le procédé.
- la consommation énergétique minimale (MER) du procédé obtenue si le réseau d'échangeurs correspondant au maximum de récupération énergétique était installé.

L'analyse pincement est utilisée pour déterminer les MER en utilités chaudes et en utilités froides.

Ce calcul du MER correspond à un premier scénario pour lequel l'ingénieur envisage une restructuration complète du réseau. Notons que ce minimum est difficilement atteignable dans l'industrie (dimension des échangeurs trop faible, investissement trop important,...) mais correspond à une limite inférieure.

Nous proposons dans la suite de ce chapitre une approche généralisée du calcul des consommations minimales, nominales et maximales d'un réseau d'échangeurs existant. Ces trois valeurs peuvent être positionnées sur une échelle des consommations (Figure 3.2), fournissant un aperçu rapide des marges d'amélioration du procédé.

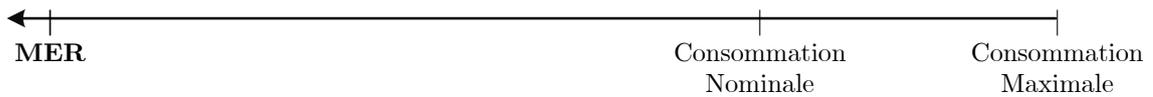


Figure 3.2 – Échelle des consommations énergétiques d'un procédé

L'évaluation du Gain Potentiel par Intégration Thermique (GPITher), que nous expliciterons à la section 3.2.4, permet de conclure rapidement sur la nécessité d'effectuer une analyse pincement plus approfondie.

Dans une démarche d'amélioration énergétique, l'ingénieur cherche à augmenter le niveau d'intégration thermique de son procédé de manière à réduire les consommations en utilités. Dans ce contexte, deux questions se posent :

1. la remise en cause de l'intégration existante est-elle pertinente ?
2. si oui, quels sont les échangeurs à revoir ?

Plusieurs scénarii, exactement 2^K avec K le nombre d'échangeurs d'intégration, sont alors envisageables, pour lesquels un ou plusieurs échangeurs d'intégration sont révisés.

Lorsque tous les échangeurs d'intégration sont remis en question, il s'agit du scénario présenté plus haut où l'intégration est maximale (MER). Au contraire, lorsque tous les échangeurs sont conservés, l'ingénieur peut évaluer un nouveau MER, noté **MER_{CTIN}** pour "Conservation Totale de l'intégration Nominale". Ce scénario correspond à l'intégration thermique maximale atteignable simplement au moyen du remplacement d'échangeurs "procédé-utilité" par des échangeurs "procédé-procédé". Ce nouveau MER peut être également positionné sur l'échelle de consommation (Figure 3.3).



Figure 3.3 – Représentation des différents MER sur une échelle des consommations énergétiques

Nous avons donc traité deux des 2^K scénarii envisageables ; à savoir les deux extrêmes (MER et MER_{CTIN}). Pour les $2^K - 2$ scénarii restant (zone bleutée de la [figure 3.3](#)), l'ingénieur évalue un nouveau MER, indicé "CoPIN" pour Conservation Partielle de l'Intégration Nominale. L'ingénieur envisage alors la conservation de seulement un sous-ensemble des échangeurs d'intégration existants, le complémentaire étant reconsidéré.

L'étude de chacun des scénarii permet de détecter les échangeurs d'intégration limitants, c'est-à-dire "mal positionnés", à remettre en question dans la phase de rétro-conception du procédé. Nous proposons dans la suite de ce chapitre une approche systématique pour l'évaluation des 2^K scénarii envisageables.

3.2 Étape 2.1.1 : Analyse globale du réseau d'échangeurs existant

Le premier niveau de l'étape 2.1, consistant à dresser un état des lieux de la solution de récupération énergétique existante, est détaillée sur la [figure 3.4](#).

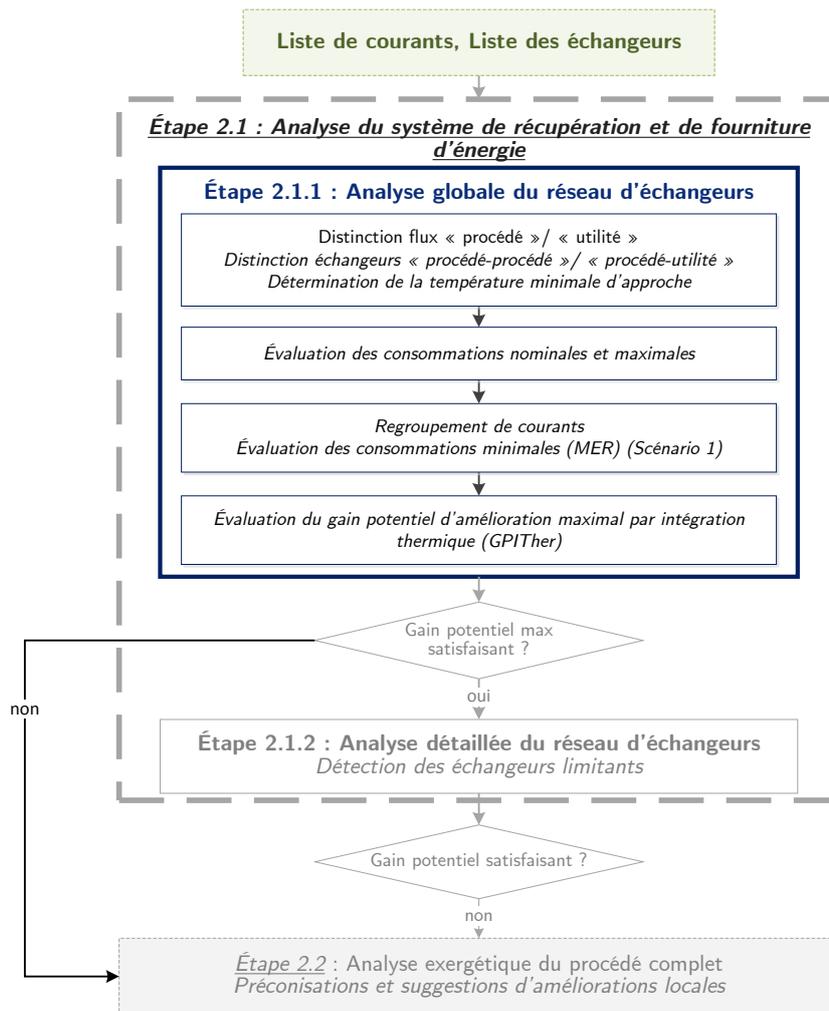


Figure 3.4 – Étape 2.1.1 : Analyse globale du réseau d'échangeurs

3.2.1 Distinction flux procédé/utilité et évaluation du ΔT_{min}

L'analyse de la solution existante requiert d'abord l'analyse du réseau d'échangeurs de chaleur installé sur le procédé. Pour cela, il convient de faire la distinction entre deux types de flux :

- **les flux "utilités"** : Ces courants correspondent à des flux extérieurs au procédé permettant d'apporter la chaleur ou le froid nécessaire au fonctionnement de celui-ci. Dans une démarche d'amélioration de l'efficacité énergétique, l'ingénieur cherche à diminuer la consommation en flux "utilités". Ces courants sont donc exclus de la liste de courants pour l'analyse pincement.
- **les flux "procédé"** : Ce sont les courants du procédé qu'il est nécessaire de chauffer ou de refroidir. Ces courants peuvent être considérés pour l'analyse pincement.

Cette première distinction parmi les flux permet de définir deux types d'échangeurs :

- **les échangeurs "procédé-utilité"** : Ce sont des échangeurs dans lesquels un flux "procédé" échange de la chaleur avec un flux utilité.
- **les échangeurs "procédé-procédé"** (ou d'intégration) : Ces échangeurs sont le résultat d'une amélioration énergétique du procédé déjà réalisée, l'échange s'effectue entre deux flux du procédé.

Par ailleurs, l'ingénieur doit choisir une température minimale d'approche, ΔT_{min} .



Un choix pragmatique autorisant la comparaison entre le procédé nominal et le procédé "MER" consiste à prendre l'écart minimal de température observé sur les échangeurs procédé-procédé déjà présents sur le procédé nominal.

Nous adopterons les notations suivantes. Q représentera une quantité¹ de chaleur échangée entre deux flux. L'indice pu désignera un échangeur "procédé-utilité", et l'indice pp un échangeur "procédé-procédé". Lorsqu'il s'agit d'un échangeur "procédé-utilité", nous ferons la distinction entre les utilités chaudes et froides en utilisant respectivement les exposants c et f . Par exemple Q_{pu}^c se référera à une quantité de chaleur échangée entre un flux de procédé et une utilité chaude.

3.2.2 Évaluation des consommations nominales et maximales

Une fois la distinction procédé/utilité effectuée par l'ingénieur, il est possible d'évaluer les consommations nominales et maximales. Les consommations nominales en utilités chaudes, $U_{c,nom}$, et

1. Cette quantité est négative pour un flux "puits d'énergie", et positive lorsqu'il s'agit d'une source d'énergie.

froides, $U_{f,nom}$, sont respectivement données par les équations (3.1) et (3.2).

$$U_{c,nom} = \sum_{i=1}^{N_{E_{pu}^c}} Q_{pu,i}^c \quad (3.1)$$

$$U_{f,nom} = \sum_{i=1}^{N_{E_{pu}^f}} Q_{pu,i}^f \quad (3.2)$$

$N_{E_{pu}^c}$ et $N_{E_{pu}^f}$ désignent les nombres échangeurs "procédé-utilité" faisant respectivement intervenir une utilité chaude et une utilité froide.



Les quantités de chaleur ainsi que les températures des flux peuvent être aisément extraites des résultats de simulation depuis un simulateur de procédés tel que ProSimPlus®.

D'une manière analogue, nous pouvons calculer les consommations maximales en utilités chaudes, $U_{c,max}$, et en utilités froides, $U_{f,max}$:

$$U_{c,max} = \sum_{i=1}^{N_{E_{pu}^c}} Q_{pu,i}^c + \sum_{i=1}^{N_{E_{pp}}} Q_{pp,i} \quad (3.3)$$

$$U_{f,max} = \sum_{i=1}^{N_{E_{pu}^f}} Q_{pu,i}^f + \sum_{i=1}^{N_{E_{pp}}} Q_{pp,i} \quad (3.4)$$

3.2.3 Regroupement de courants et évaluation du MER

Une fois les consommations nominales et maximales évaluées, l'ingénieur peut calculer le MER. Ce premier scénario envisage une restructuration complète du procédé ; l'ingénieur va donc considérer tous les flux "procédé" chauds et froids du procédé étudié, remettant ainsi en question tous les échangeurs d'intégration. Les flux "utilités" ne sont pas pris en compte.

Cette évaluation nécessite un regroupement préalable des flux de chaleur.

3.2.3.1 Regroupement de courants

La liste des courants, établie en vue du calcul du MER, doit faire l'objet d'une analyse attentive. En particulier, la question du regroupement se pose lorsqu'un même flux matière est concerné par plusieurs échangeurs de chaleur.

Prenons comme exemple les échangeurs représentés par la [figure 3.5](#). Sur ce procédé, les courants C1-1 à C1-4 ne se réfèrent en fait qu'à un seul et même courant qui traverse successivement les échangeurs E101, E102 et E103.

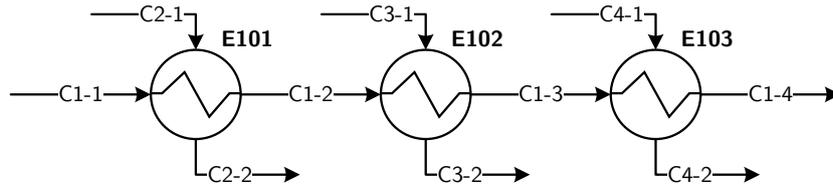


Figure 3.5 – Suite d'échangeurs

Deux listes de courants peuvent être établies en fonction du choix de regroupement des courants. La première liste, sans regroupement, est fournie au [tableau 3.1](#). La seconde, qui les prend en compte, est disponible au [tableau 3.2](#).

Tableau 3.1 – Liste des flux de chaleur : sans regroupement

Courant	T _{in}	T _{out}	FC _p
C1-1	T _{C1-1}	T _{C1-2}	$\frac{ Q_{E101} }{T_{C1-1} - T_{C1-2}}$
C1-2	T _{C1-2}	T _{C1-3}	$\frac{ Q_{E102} }{T_{C1-2} - T_{C1-3}}$
C1-3	T _{C1-3}	T _{C1-4}	$\frac{ Q_{E103} }{T_{C1-3} - T_{C1-4}}$
C2-1	T _{C2-1}	T _{C2-2}	$\frac{ Q_{E101} }{T_{C2-1} - T_{C2-2}}$
C3-1	T _{C3-1}	T _{C3-2}	$\frac{ Q_{E102} }{T_{C3-1} - T_{C3-2}}$
C4-1	T _{C4-1}	T _{C4-2}	$\frac{ Q_{E103} }{T_{C4-1} - T_{C4-2}}$

Tableau 3.2 – Liste des flux de chaleur : avec regroupement

Courant	T _{in}	T _{out}	FC _p
C1-1	T _{C1-1}	T _{C1-4}	$\frac{Q_{E101}^{C1-1} + Q_{E102}^{C1-2} + Q_{E103}^{C1-3}}{T_{C1-1} - T_{C1-4}}$
C2-1	T _{C2-1}	T _{C2-2}	$\frac{ Q_{E101} }{T_{C2-1} - T_{C2-2}}$
C3-1	T _{C3-1}	T _{C3-2}	$\frac{ Q_{E102} }{T_{C3-1} - T_{C3-2}}$
C4-1	T _{C4-1}	T _{C4-2}	$\frac{ Q_{E103} }{T_{C4-1} - T_{C4-2}}$

Dans le cas où les courants ne sont pas regroupés ([Tableau 3.1](#)), l'évaluation des FC_p, réalisée sur des intervalles de températures plus petits, conduit à des résultats plus précis ; ce qui est préférable

pour l'évaluation du MER. Dans le cas général, on privilégiera donc cette approche.

Un cas particulier peut toutefois nécessiter un regroupement des courants. Il peut arriver en effet qu'un même courant soit utilisé, d'abord comme courant froid, puis comme courant chaud (ou inversement). Ce type de cas de figure peut notamment se présenter lorsque la mise en œuvre du réseau d'échangeurs résulte plus d'une succession d'études et de modifications successives que d'une analyse globale.

3.2.3.2 Évaluation du MER

Les consommations minimales en utilités chaudes, $U_{c,min}$ et en utilités froides $U_{f,min}$ sont ensuite déduites du calcul du MER, réalisé à l'aide de l'algorithme PTA (problem table algorithm) appliqué à la liste de courants préalablement établie (Smith, 2005).



Le calcul du MER à partir d'une liste de courants, ayant déjà fait l'objet de nombreux livres et publications (Klemeš, 2013), ne sera pas détaillé ici.

3.2.4 Évaluation du gain potentiel

Une fois les consommations nominales, maximales et minimales calculées, l'ingénieur peut évaluer un gain potentiel par intégration thermique (GPITher) défini par l'équation (3.5). $U_{c,min}(MER)$ et $U_{f,min}(MER)$ correspondent respectivement aux quantités minimales d'utilités chaudes et froides requises par le procédé lorsque tous les échangeurs d'intégration du procédé nominal sont reconsidérés. Cet indicateur fournit une idée des économies réalisables pour ce premier scénario.

$$GPITher(MER) = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{U_{c,nom} - U_{c,min}(MER)}{U_{c,nom}} + \frac{U_{f,nom} - U_{f,min}(MER)}{U_{f,nom}} \right] \quad (3.5)$$

A ce niveau de l'analyse, un GPITher faible signifie que le procédé est considéré bien intégré et, que les marges d'amélioration par intégration thermique sont faibles. Il est alors conseillé de passer à l'étape 2.2, à savoir l'analyse exergétique du procédé complet. Si l'ingénieur juge ce gain satisfaisant, il peut s'attarder sur le réseau pour déterminer si des échangeurs d'intégration sont à repenser.

3.3 Étape 2.1.2 : Analyse détaillée du réseau d'échangeurs

L'étape 2.1.2 consiste en une analyse détaillée du réseau d'échangeurs. Il permet de détecter le(s) échangeur(s) d'intégration limitant(s) pour l'amélioration énergétique du procédé. Nous proposons pour cela de suivre les étapes proposées à la figure 3.6.

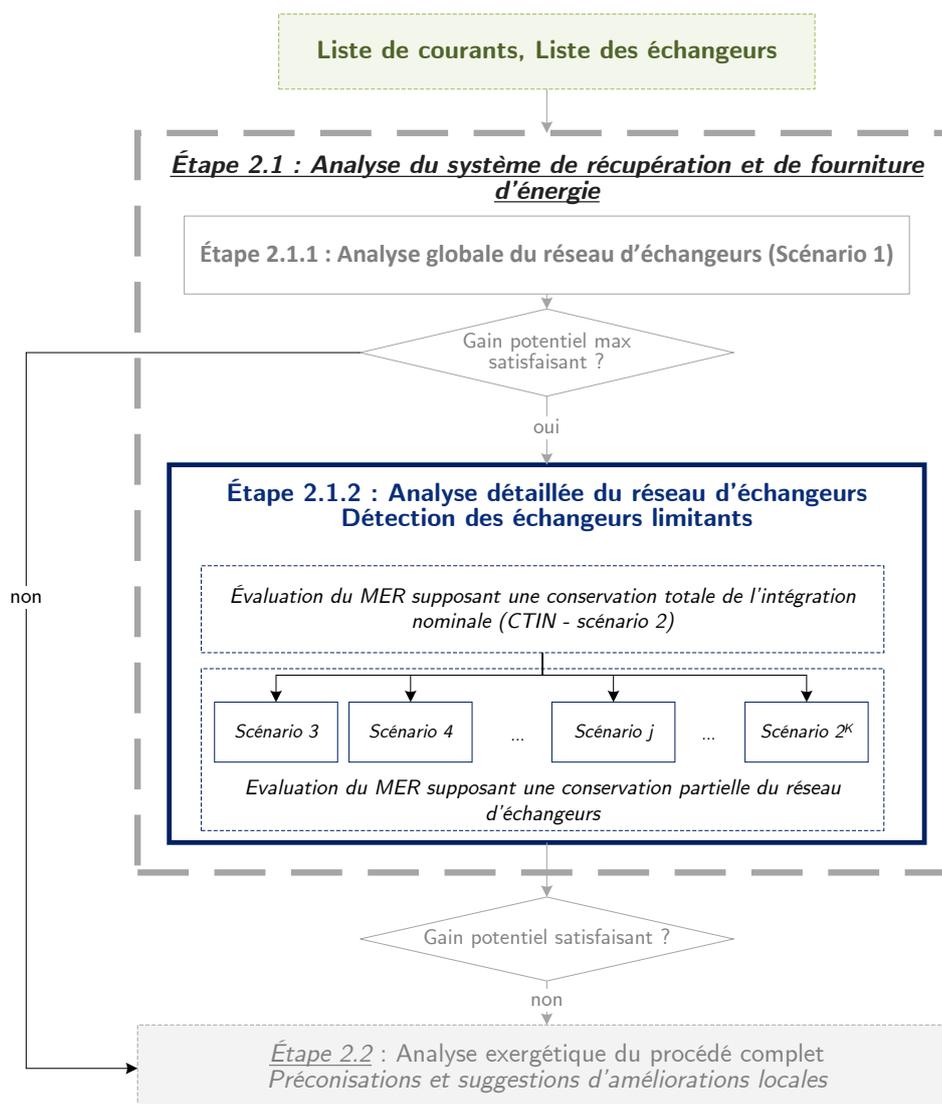


Figure 3.6 – Étape 2.1.2 : Analyse détaillée du réseau d'échangeurs

3.3.1 Évaluation du MER avec une conservation complète de l'intégration nominale

La restructuration complète du réseau d'échangeurs conduisant au MER est rarement envisageable par les industriels. En effet, cela induit souvent un coût d'investissement trop important et conduit à un réseau difficilement opérable. Une solution plus raisonnable économiquement consiste à conserver les échangeurs d'intégration (procédé-procédé) déjà installés et envisager de substituer les échanges procédé-utilité par des échanges procédé-procédé.

Pour ce faire, la liste de courants établie dans la première étape est réduite de manière à ne conserver que les courants refroidis ou réchauffés par une utilité. Un nouveau calcul de MER, noté MER_{CTIN} , est effectué sur cette liste de courants. Ce scénario 2 donne une bonne idée de la marge d'amélioration énergétique du procédé simplement en ajoutant de nouveaux échangeurs d'intégration.

Pour évaluer cette marge, nous proposons de calculer le GPITher, non plus par rapport au MER,

mais par rapport au MER_{CTIN} . Au lieu de considérer les consommations minimales obtenues pour un réseau MER, nous prenons en compte celles obtenues par le MER_{CTIN} (Équation (3.6)).

$$GPITher(MER_{CTIN}) = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{U_{c,nom} - U_{c,min}(MER_{CTIN})}{U_{c,nom}} + \frac{U_{f,nom} - U_{f,min}(MER_{CTIN})}{U_{f,nom}} \right] \quad (3.6)$$

Si l'ingénieur juge ce GPITher satisfaisant, il peut se contenter de simplement substituer les échangeurs "procédé-utilité" par des échangeurs "procédé-procédé". Au contraire, un $GPITher(MER_{CTIN})$ faible signifie que l'intégration nominale empêche l'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé. Une analyse détaillée est alors nécessaire pour détecter les échangeurs d'intégration "mal positionnés".

3.3.2 Analyse du réseau par évaluation de scénarii

Afin de détecter les échangeurs limitants, nous proposons d'analyser le réseau d'échangeurs de manière détaillée, en évaluant plusieurs scénarii, pour lesquels les échangeurs d'intégration sont conservés ou remis en question. Comme indiqué lors de la présentation générale de la méthodologie, il y a $2^K - 2$ scénarii envisageables.

A titre d'exemple, pour un réseau comprenant trois échangeurs d'intégration, l'analyse conduit à examiner 6 configurations différentes ; pour 10 échangeurs, nous avons 1022 possibilités, etc. Il peut vite y avoir une explosion combinatoire du nombre de scénarii envisageables.

La figure 3.7 présente la liste exhaustive des possibilités pour un réseau comprenant les trois échangeurs d'intégration de la figure 3.5, par exemple. Nous pouvons remarquer les $2^3 - 2 = 6$ MER_{CoPIN} différents. Les deux dernières possibilités correspondent aux scénarios 1 (MER) et 2 (MER CTIN). Les échangeurs indiqués pour chaque scénario correspondent aux échangeurs conservés.

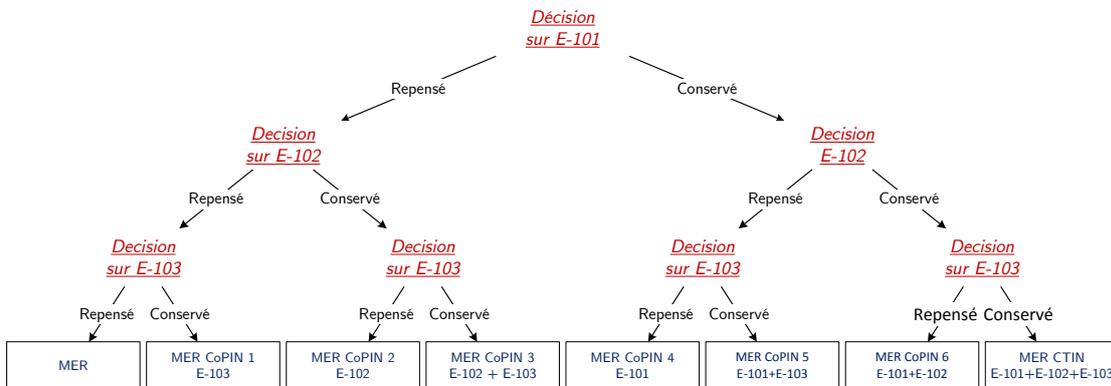


Figure 3.7 – Combinatoire pour un réseau de trois échangeurs d'intégration

Pour l'évaluation de chaque MER_{CoPIN} , l'ingénieur doit suivre les mêmes étapes que l'évaluation

du simple MER à la différence près qu'une sélection préalable des échangeurs d'intégration à conserver est effectuée (Figure 3.8).

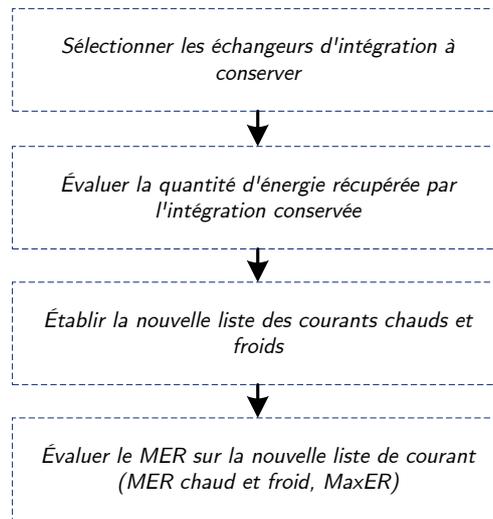


Figure 3.8 – Etape 2.1.2 : Analyse détaillée du réseau d'échangeurs - évaluation d'un scénario

1. La première étape consiste donc à sélectionner les échangeurs d'intégration à conserver.
2. Nous pouvons alors évaluer la quantité d'énergie thermique déjà récupérée par les échangeurs d'intégration conservés :

$$\text{Énergie récupérée} = \sum_{i=1}^{N_{Epu}^{\text{conservés}}} Q_{pp,i} \quad (3.7)$$

3. Ensuite, afin d'évaluer le MER CoPIN, il est nécessaire d'établir la nouvelle liste des flux de chaleur. Les courants impliqués dans une intégration conservée sont éliminés de la liste. Les courants restants sont éventuellement regroupés selon le principe énoncé précédemment.
4. L'algorithme PTA peut enfin être appliqué sur cette nouvelle liste pour calculer les consommations minimales compte tenu de la sélection d'échangeurs d'intégration conservés.

Afin d'automatiser cette recherche des échangeurs d'intégration limitants, un algorithme d'exploration exhaustive des solutions a été développé en C++. Celui-ci génère automatiquement tous les scénarii envisageables et calcule le MER pour chacun d'entre eux.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une méthodologie systématique consistant en l'analyse des couches superficielles du procédé (le système de fourniture et de récupération de l'énergie) a été exposée. Cette méthodologie adopte une approche pragmatique visant dans un premier temps à évaluer la pertinence

du réseau d'échangeurs de chaleur existant déjà sur le procédé considéré et dans un second temps à le remodeler si nécessaire.

Pour cela, les principes fondamentaux de l'analyse pincement comme le calcul du Minimum d'Energie Requise sont exploités et des concepts complémentaires davantage dédiés au remodelage des réseaux ont été introduits : le MER avec Conservation Totale de l'Intégration Nominale (MER_{CTIN}) ou le MER avec Conservation Partielle du de l'Intégration Nominale (MER_{CoPIN}). La méthodologie exposée dans ce chapitre a été implémentée dans un programme permettant l'automatisation de ce calcul pouvant s'avérer fastidieux.

Afin d'illustrer cette étape, le chapitre suivant se propose de l'appliquer aux deux exemples fils rouges.

Analyse du réseau d'échangeurs

Dans ce chapitre, la méthodologie d'analyse des réseaux d'échangeurs de chaleur, présenté au chapitre 3, est appliquée aux deux exemples fils rouges.

Sur le procédé Ammoniac, il est démontré qu'une restructuration du réseau ne permet pas d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé.

Pour le procédé biodiesel, par contre, un potentiel d'amélioration significatif est ici mis en évidence. Une analyse détaillée de cet exemple est présentée et des alternatives de procédé sont proposées.

4.1 Fil-rouge n° 1 : Procédé Ammoniac

Le procédé Ammoniac est présenté au chapitre 2. Toutes les données nécessaires à l'analyse sont résumées dans le [tableau 2.2](#). Le procédé nominal présente deux échangeurs d'intégration, à savoir E-101 et E-102. Ce tableau fournit également la distinction utilité/procédé nécessaire à l'étude.

- Choix de la température de pincement

Afin d'autoriser la comparaison entre le procédé nominal et le procédé "MER", la température minimale d'approche doit être supposée égale à l'écart minimal de température observé sur les échangeurs d'intégration présents sur le procédé nominal. Nous avons donc :

$$\Delta T_{min} = \min(\Delta T_{min}^{E-101}; \Delta T_{min}^{E-102}) = \min(87; 157, 1) = 87 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Nous prendrons donc 87 °C comme ΔT_{min} pour la suite de l'analyse.

- Analyse globale

Comme proposé par la méthodologie, nous pouvons commencer par évaluer les consommations nominales et maximales.

$$Q_{nominal}^{chaud} = 0 \text{ kW}$$

$$Q_{nominal}^{froid} = Q^{E-103} + Q^{HP-101(evap.)} = 575 \text{ kW}$$

$$Q_{maximal}^{chaud} = Q^{E-101} + Q^{E-102} = 729 \text{ kW}$$

$$Q_{maximal}^{froid} = Q^{E-103} + Q^{HP-101(cond.)} + Q^{E-101} + Q^{E-102} = 1304 \text{ kW}$$

La figure 4.1 résume ces calculs.

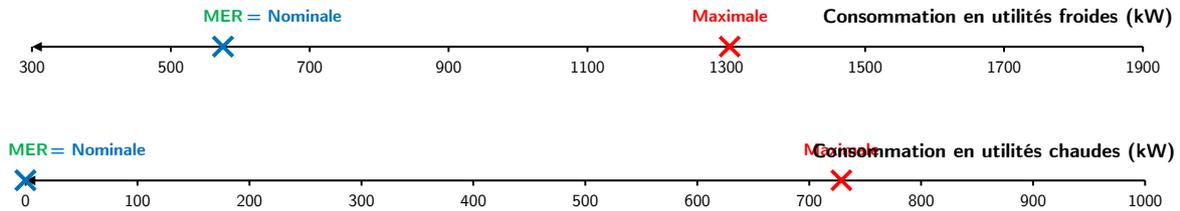


Figure 4.1 – Échelle des consommations du procédé Ammoniac

Ce procédé ne nécessite pas de regroupement de courants. L'application de l'analyse pincement sur ce procédé nous donne une consommation minimale en utilité chaude de 0 kW, et en froid de 575 kW. Autrement dit, le procédé fonctionne déjà au minimum d'énergie requise d'un point de vue thermique. Pour le procédé ammoniac l'étape 2.1 s'achève donc ici. Il sera nécessaire de reprendre l'analyse de ce procédé en ayant recours à l'analyse exergétique afin de s'intéresser aux couches internes du diagramme oignon.

4.2 Fil-rouge n° 2 : Procédé biodiesel

Nous étudions dans cette section le procédé biodiesel. Nous rappelons que ce cas d'étude est un procédé réel sélectionné dans le cadre du projet COOPERE. Nous allons étudier ce procédé en appliquant la méthodologie proposée au chapitre 3.

La présentation du procédé au chapitre 2 montre une décomposition en unités fonctionnelles. Des intégrations énergétiques intra-unité sont déjà présentes, mais aucune intégration inter-unité n'existe. Dans une première partie, nous analyserons de manière séparée les unités fonctionnelles. Puis, dans une seconde partie, nous nous pencherons sur le procédé global, en étudiant la possibilité d'une intégration inter-unités. Nous rappelons que toutes les données relatives aux flux de chaleur et aux échangeurs sont fournies au chapitre 2.

4.2.1 Analyse du procédé par unité fonctionnelle

Chaque unité fonctionnelle du procédé biodiesel, à savoir le semi-raffinage, l'estérification, le traitement des esters et la récupération du méthanol, est analysée séparément.

Nous détaillerons chaque étape de la méthodologie uniquement pour l'unité de semi-raffinage.

4.2.1.1 Unité de semi-raffinage

- Analyse de l'atelier

Distinction Utilité/Procédé et choix de la température de pincement

La première étape de l'analyse consiste à distinguer parmi les flux de chaleur, les courants procédés et les courants utilités. Cette distinction, déjà fournie au chapitre 2, est rappelée au tableau 4.1. Les données en italique correspondent aux informations relatives aux utilités. Le réseau nominal d'échangeurs de chaleur est présenté à la figure 4.2.

Tableau 4.1 – Atelier Raffinage : Récapitulatif des échanges de chaleur

Échangeur	Intégration / Procédé-Utilité	Type d'utilité	Quantité de chaleur kW	Courant chaud		Courant froid	
				Tin (°C)	Tout (°C)	Tin (°C)	Tout (°C)
E-101	Intégration	-	166,8	76,5	45,7	30,0	60,0
E-102	Procédé-Utilité	VBP	149,8	<i>143,8</i>	<i>143,8</i>	60,0	85,0
E-103	Procédé-Utilité	VBP	76,3	<i>143,8</i>	<i>143,8</i>	83,0	95,0
E-104	Procédé-Utilité	VBP	360,4	<i>143,8</i>	<i>143,8</i>	75,9	75,9
E-105	Procédé-Utilité	EDT	491,9	75,8	75,8	<i>18,0</i>	<i>23,0</i>
E-201	Intégration	-	69,7	79,9	66,1	45,7	59,0
E-202	Procédé-Utilité	VMP	133,6	<i>165,1</i>	<i>165,1</i>	59,0	83,0
E-203	Procédé-Utilité	EDT	33,8	79,1	30,0	<i>18,0</i>	<i>23,0</i>

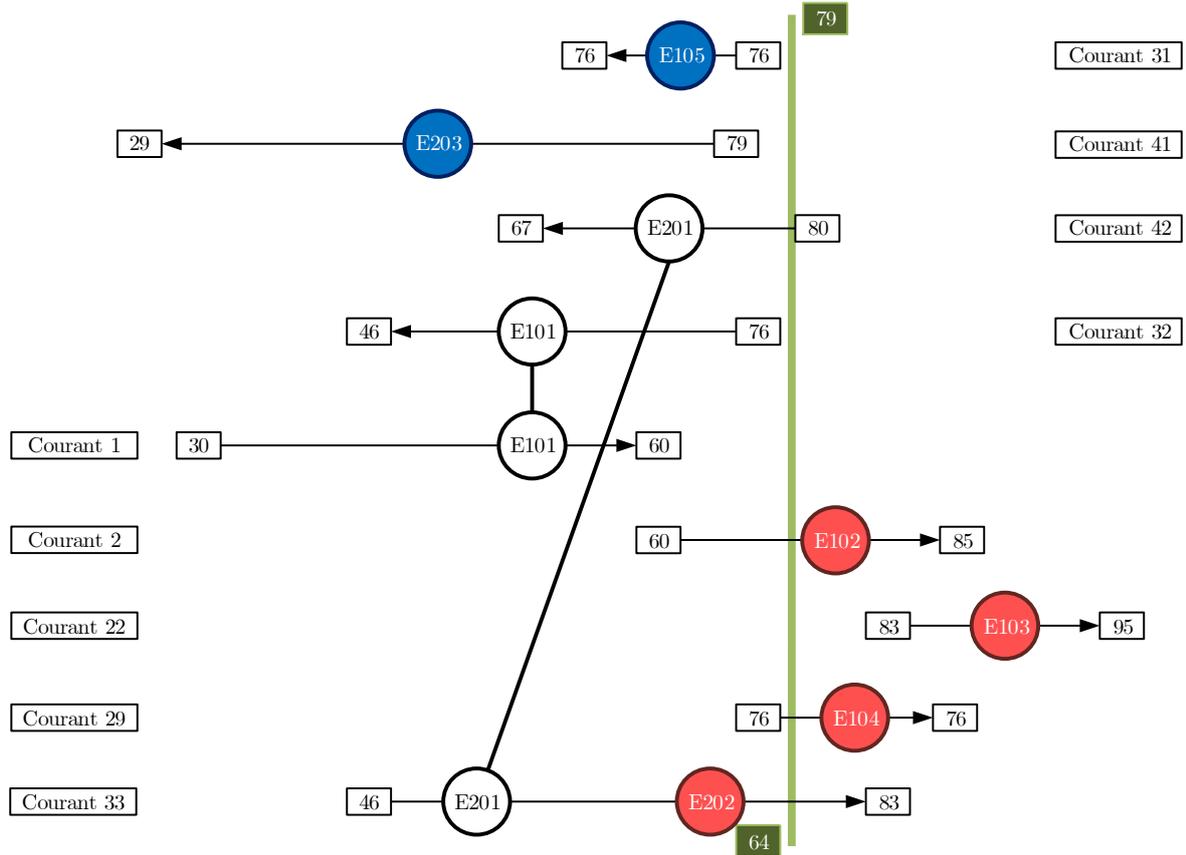


Figure 4.2 – Atelier semi-raffinage : réseau d'échangeurs nominal

Pour choisir la température minimale d'approche ΔT_{min} , nous étudions les échangeurs d'intégration et prenons l'écart minimal observé :

$$\Delta T_{min} = \min(\Delta T_{min}^{E-101}; \Delta T_{min}^{E-201}) = \min(15, 7; 20, 4) = 15,7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Nous adopterons donc pour la suite une température minimale d'approche ΔT_{min} de **15,7 °C**.

Évaluation des consommations nominales et maximales

A partir des données fournies au [tableau 2.5](#) du chapitre 2, nous pouvons évaluer les consommations nominales.

$$U_{c,nom} = Q^{E-102} + Q^{E-103} + Q^{E-104} + Q^{E-202} = \mathbf{720,1 \text{ kW}}$$

$$U_{f,nom} = Q^{E-105} + Q^{E-203} = \mathbf{525,7 \text{ kW}}$$

Les consommations maximales sont quant à elles égales à :

$$U_{c,max} = Q^{E-102} + Q^{E-103} + Q^{E-104} + Q^{E-202} + Q^{E-101} + Q^{E-201} = \mathbf{956,6 \text{ kW}}$$

$$U_{f,max} = Q^{E-105} + Q^{E-203} + Q^{E-101} + Q^{E-201} = \mathbf{762,2 \text{ kW}}$$

Regroupement de courants et Évaluation du MER

Avant d'évaluer le MER, il faut regarder si un regroupement de courants est nécessaire. Nous rappelons qu'un regroupement est envisageable lorsqu'un même flux matière est concerné par plusieurs échanges de chaleur. Il devient nécessaire lorsqu'un même courant subit successivement une chauffe et un refroidissement (ou inversement).

Dans cette unité, le courant 32 est refroidi de 76,5 °C à 45,7 °C dans E-101, puis réchauffé dans E-201 pour atteindre 59,0 °C, et à nouveau réchauffé dans E-202 pour finalement atteindre 83,0 °C. Il s'agit donc d'un cas de figure où le regroupement est nécessaire. Les tableaux 4.2 et 4.3 reportent les listes des courants chauds et froids avant et après regroupement.

Tableau 4.2 – Semi-raffinage : Liste des flux de chaleur avant regroupement

<i>Courant</i>	<i>FCp (kW/K)</i>	<i>T_{in} (°C)</i>	<i>T_{out} (°C)</i>
1	5,53	30,0	60,0
2	5,99	60,0	85,0
22	6,41	83,1	95,0
29	36037,06	75,9	75,9
31	49189,12	75,9	75,9
41	0,67	79,2	29,0
42	5,38	79,8	66,9
32	5,40	76,5	45,7
33	5,25	45,7	59,0
38	5,57	59,0	83,0

Tableau 4.3 – Semi-raffinage : Liste des flux de chaleur après regroupement

<i>Courant</i>	<i>FCp (kW/K)</i>	<i>T_{in} (°C)</i>	<i>T_{out} (°C)</i>
1	5,53	30,0	60,0
2	5,99	60,0	85,0
22	6,41	83,1	95,0
29	36037,06	75,9	75,9
31	49189,12	75,9	75,9
41	0,67	79,2	29,0
42	5,38	79,8	66,9
32	5,72	76,5	83,0

A partir de la liste des courants "regroupés", nous pouvons évaluer le MER en utilisant l'analyse pincement. Nous obtenons alors un MER en utilités chaudes de 599,4 kW et en utilités froides de 405,0 kW. La température de pincement du procédé T_{pinch} est de **71,3 °C**.

La figure 4.3 résume les calculs des consommations énergétiques.

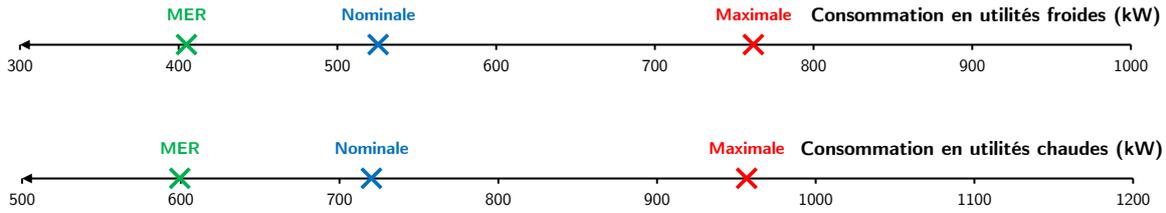


Figure 4.3 – Echelle des consommations de l'unité de raffinage

Notons que si l'analyse avait été réalisée sur la liste des courants "non-regroupés", nous aurions obtenu une consommation minimale en utilité chaude de 685,8 kW, en utilité froide de 491,4 kW. Cette hausse s'explique par la création d'un courant froid supplémentaire en dessous de la température de pincement. En effet, la température T_{out} du courant 32 étant inférieure à la température de pincement ($45,7\text{ °C} < 68,3\text{ °C}$), cet échange "supplémentaire" génère un nouveau besoin en froid sous la température de pincement, provoquant ainsi une hausse du besoin minimum.

Évaluation du gain potentiel par intégration thermique (GPITher)

A partir des quantifications des consommations nominales et minimales du procédé, nous pouvons évaluer le gain potentiel d'amélioration **GPITher**. Ce dernier est égale à **19,8 %**, indiquant ainsi une marge d'amélioration significative.

$$GPITher = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{U_{c,nom} - U_{c,min}}{U_{c,nom}} + \frac{U_{f,nom} - U_{f,min}}{U_{f,nom}} \right] = 19,8\%$$

Nous proposons donc d'analyser plus en détails le procédé pour détecter les échangeurs limitants.

Analyse détaillée

Comme indiqué à la [figure 3.6](#) décrivant la méthodologie, nous pouvons, dans un premier temps, évaluer le MER lorsque tous les échangeurs d'intégration sont conservés (scénario 0). Tous les flux de chaleur prenant déjà part à une intégration, c'est-à-dire alimentant un échangeur "procédé-procédé", sont alors exclus de la liste des flux de chaleur. Il ne reste que les flux dont le besoin est satisfait par une utilité. Cette liste est disponible au [tableau 4.4](#).

Tableau 4.4 – Semi-raffinage : Liste des flux de chaleur - Conservation totale

<i>Courant</i>	<i>FCp (kW/K)</i>	<i>Tin (°C)</i>	<i>Tout (°C)</i>
2	5,99	60,0	85,0
22	6,41	83,1	95,0
29	36037,06	75,9	75,9
31	49189,12	75,9	75,9
41	0,67	79,2	29,0
38	5,57	59,0	83,0

En appliquant l'algorithme PTA (problem table algorithm) sur cette liste de courants, nous obtenons un MER_{CTIN} de **710,3 kW pour les utilités chaudes et de 516,0 KW pour les utilités froides**. Nous pouvons calculer le GPITher :

$$GPITher = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{U_{c,nom} - U_{c,min}(MER_{CTIN})}{U_{c,nom}} + \frac{U_{f,nom} - U_{f,min}(MER_{CTIN})}{U_{f,nom}} \right] = 1,6\%$$

Cela nous donne donc un GPITher de seulement 1,6 %. Autrement dit, conserver les échangeurs d'intégration existants et en ajouter de nouveaux ne permet qu'un faible gain de 1,6 %. Il est donc nécessaire de remettre en cause tout ou partie de ces échangeurs pour espérer améliorer l'efficacité énergétique du procédé. Avec deux échangeurs d'intégration existants, il y a seulement deux combinaisons possibles (Figure 4.4). Soit E-101 n'est pas conservé mais E-201 l'est (CoPIN 1), soit E-101 est conservé mais pas E-201 (CoPIN 2).

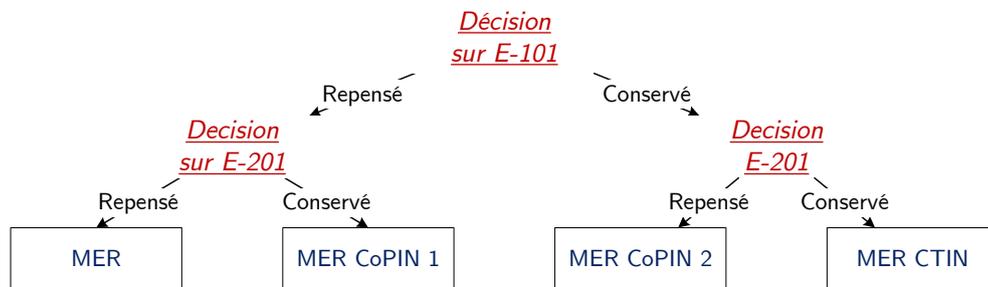


Figure 4.4 – Les scénarii possibles sur l'atelier de raffinage

La figure 4.5 résume les résultats obtenus pour les quatre configurations possibles, nous pouvons constater que seule une remise en question des deux échangeurs (scénario MER) pourrait conduire à une amélioration significative de l'efficacité énergétique de l'atelier.

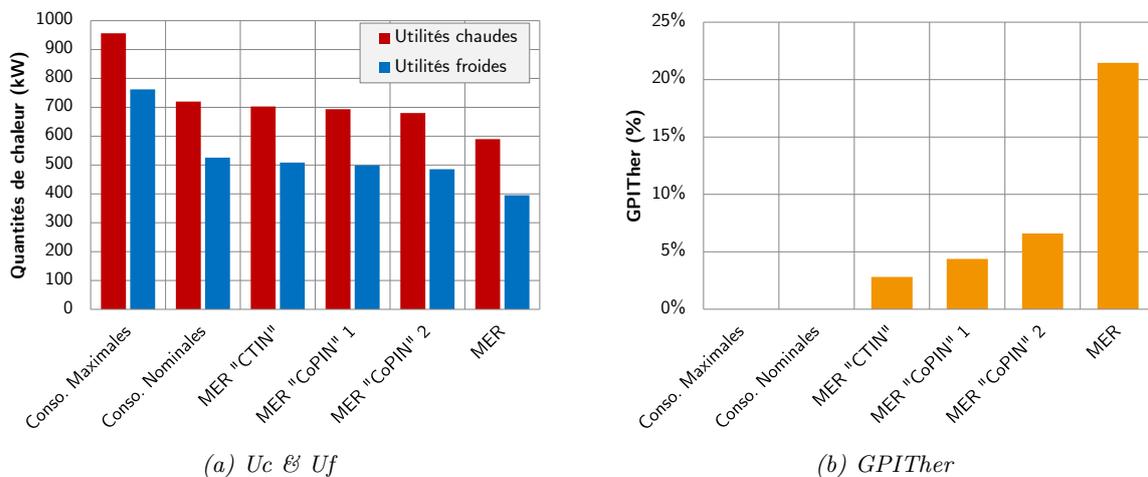


Figure 4.5 – Évaluation des différents MER sur l'atelier de Raffinage



Cette première analyse sur l'unité de semi-raffinage montre qu'il serait judicieux de revoir complètement l'intégration.

- Rétro-conception de l'atelier

Premier scénario

Nous établissons ici une solution alternative améliorant l'efficacité énergétique de l'atelier. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Simulis Pinch[®] (Baudet et al., 2015; Prosim, 2015) pour générer un nouveau réseau d'échangeurs de chaleur.

La solution obtenue consiste à repenser les échangeurs d'intégration existants (Tableau 4.5). Deux nouveaux échangeurs d'intégration sont proposés (NE1 et NE2), impliquant alors une possible reconsidération des échangeurs "procédé-utilité" E-102, E-105 et E-202.

Tableau 4.5 – Semi-raffinage : Proposition de nouveau réseau d'échangeurs

Numéro de l'échangeur	Courant froid			Courant chaud			Q (kW)
	Nom	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	Nom	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	
NE1	1	30,0	60,0	31	75,9	75,9	166,0
NE2	2	60	64,1	42	79,6	75,7	22,2
E-102	2"	64,13	85,0	(U. Chaude)	-	-	127,5
E-105	(U. Froide)	-	-	31"	75,9	75,9	325,8
E-202	34"	76,5	83,0	(U. Chaude)	-	-	37,2

L'échangeur NE1 utilise la chaleur des vapeurs d'eau récupérées en tête du premier sécheur (courant 31) pour réchauffer l'alimentation du procédé (courant 1). A lui seul, cet échangeur permet déjà d'atteindre 87 % du MER de l'atelier de semi-raffinage. L'échangeur NE2 permet de compléter la préchauffe de l'alimentation en utilisant le courant des huiles raffinées et séchées en pied du deuxième sécheur (courant 42). La mise en place de cette solution permet d'atteindre une économie de 20 % sur cet atelier soit environ 5 % sur le procédé complet.

Le schéma de procédé et le schéma "double échelle" illustrant la solution proposée sont respectivement présentés aux figures 4.6 et 4.7. Les échangeurs ajoutés au procédé sont en rouge et les échangeurs à modifier en orange.



Nous pouvons tout de même citer deux limites à la solution proposée : d'une part, les échangeurs NE1 et NE2 intègrent l'entrée du procédé avec une des sorties et d'autre part, quasiment tous les échangeurs sont soit repensés soit modifiés.

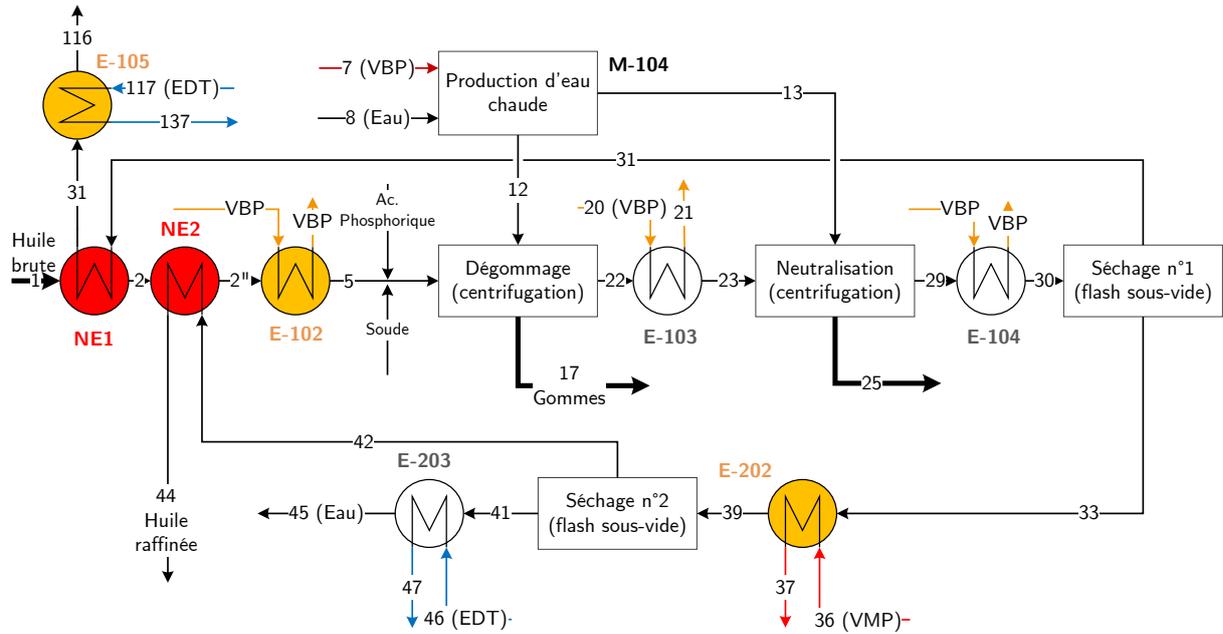


Figure 4.6 – Atelier Raffinage : Schéma du procédé de raffinage - premier scénario

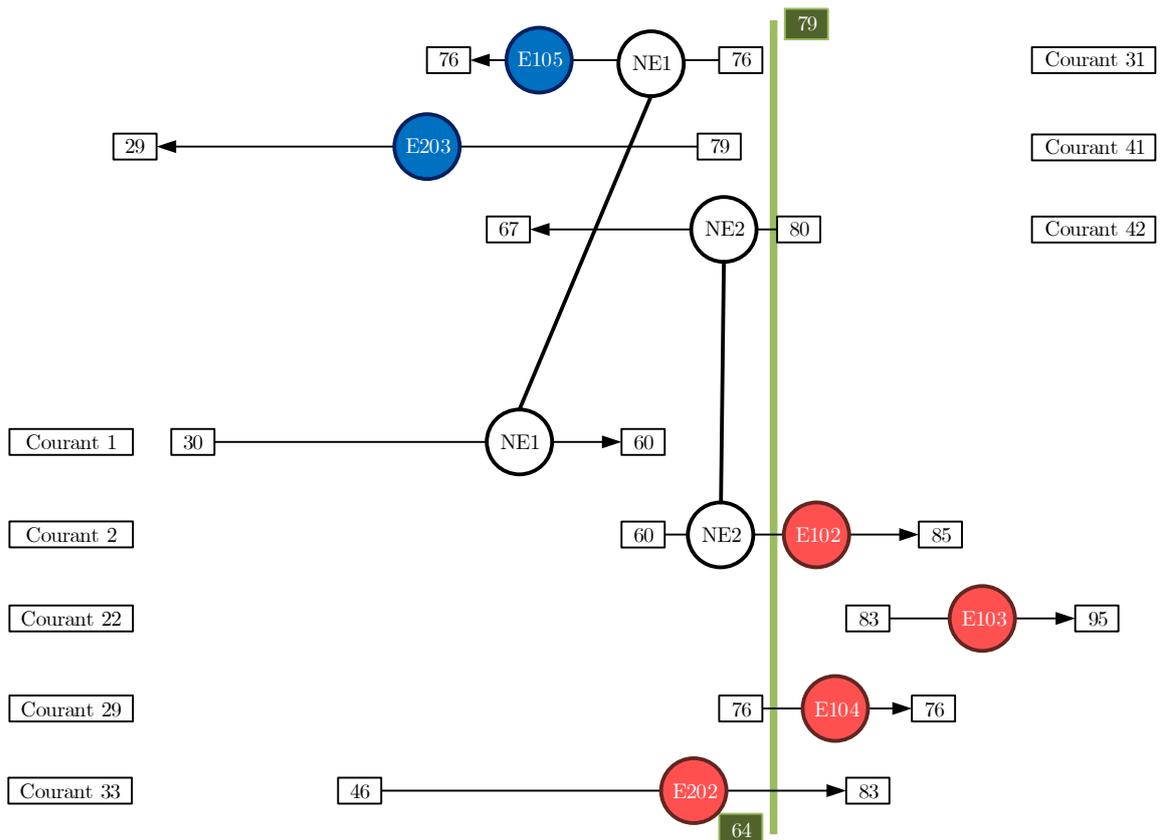


Figure 4.7 – Atelier Raffinage : Schéma "double échelle" de l'atelier raffinage - premier scénario

Second scénario

L'analyse des Courbes Composées et de la Grande Courbe Composée, respectivement disponibles aux figures 4.8 et 4.9, nous indique également la possibilité de mettre en place une pompe à chaleur ; les deux courants concernés sont les flux 29 et 31 (Figure 4.9). Nous proposons donc dans ce second scénario d'étudier la possibilité de mettre une pompe à chaleur.

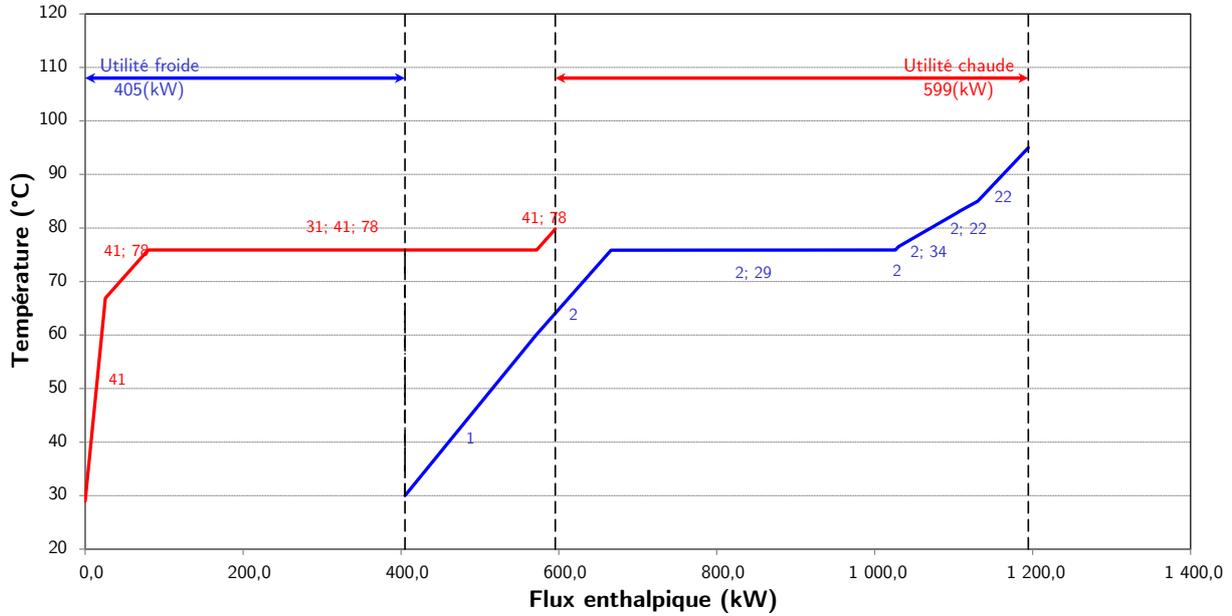


Figure 4.8 – Analyse de l'intégration thermique de l'unité d'esterification

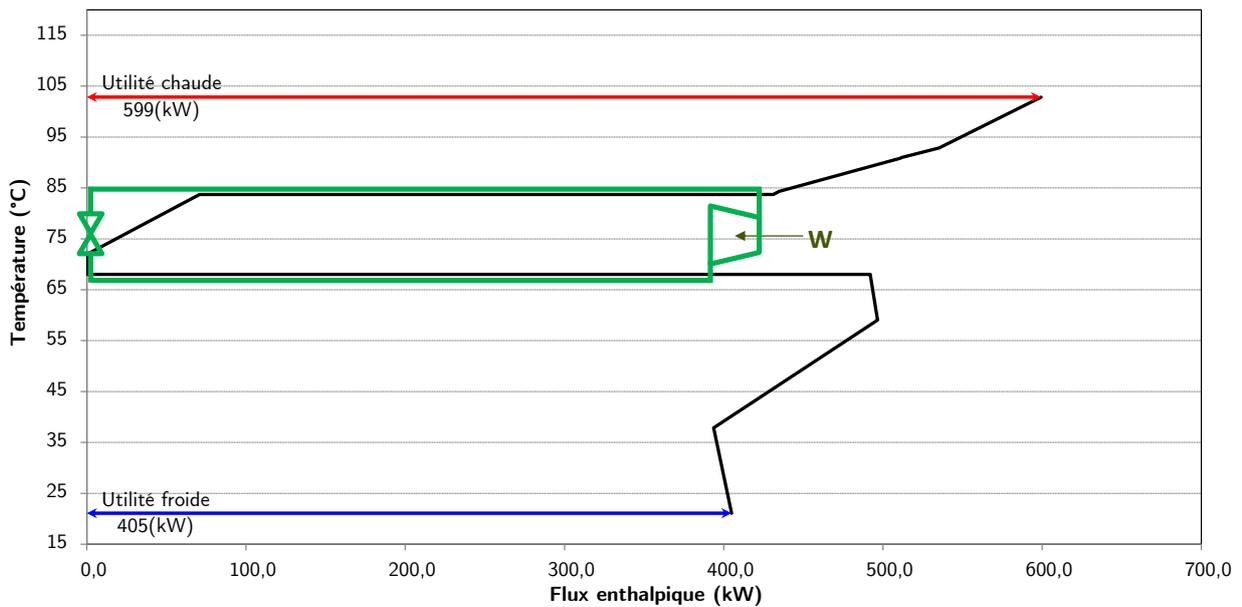


Figure 4.9 – Grande Courbe Composée : Mise en place d'un pompe à chaleur

Nous avons utilisé le module "Pompe à chaleur" de ProSimPlus[®] (également développé dans le cadre du projet COOPERE), pour déterminer les caractéristiques de la pompe à chaleur entre les courants 29 et 31. Concernant le fluide caloporteur, nous avons opté pour *R140a*. Pour valider ce choix, il faudrait mener une étude économique et environnementale. En effet, les fluides frigorigènes sont souvent soumis à une réglementation très stricte et évolutive.

Concernant les choix de modélisation, nous avons imposé une température d'approche minimale de 5°C tant au niveau du condenseur qu'à l'évaporateur. La puissance échangée au condenseur est égale à la quantité de chaleur disponible dans le flux chaud, c'est-à-dire le courant 29. Compte tenu de ces spécifications, le module de ProSimPlus[®] permet de calculer automatiquement la puissance nécessaire au compresseur ainsi que la quantité de chaleur échangée à l'évaporateur. La [figure 4.10](#) et le [tableau 4.6](#) résument les résultats obtenus par le module de ProSimPlus[®].

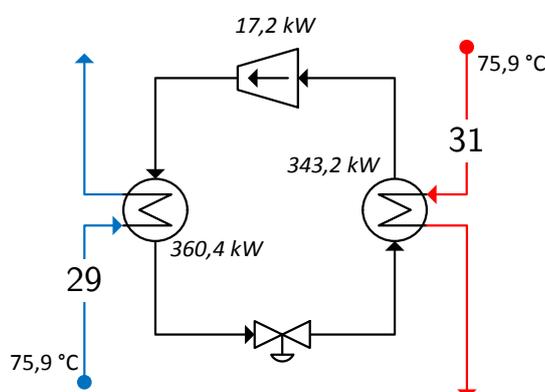


Figure 4.10 – Atelier de raffinage : Schéma de la Pompe à chaleur

Tableau 4.6 – Récapitulatif du fonctionnement de la pompe à chaleur simulée

	Courant	Puissance (kW)		
		Totale Nécessaire	Apportée par la PAC	Reste à apporter
<i>Evaporateur</i>	31	491,9	343,2	148,7
<i>Condenseur</i>	29	360,4	360,4	0,0
<i>Compresseur</i>	-		17,2	

Après examen de ce tableau, nous pouvons conclure que le besoin du courant 29 est entièrement satisfait par la pompe à chaleur. Il reste tout de même 148,7 kW d'utilité froide à apporter au courant 31. Il faudra donc rajouter cette part non satisfaite dans la liste des courants chauds. La nouvelle liste est proposée au [tableau 4.7](#).

Tableau 4.7 – Semi-raffinage : Liste des flux de chaleur (scénario 2)

Nom	FCp (kW/K)	Tin (°C)	Tout (°C)
1	5,53	30,0	60,0
2	5,99	60,0	85,0
22	6,41	83,1	95,0
31	14872,00	75,9	75,9
34	5,72	76,5	83,0
41	0,67	79,2	29,0
78	5,38	79,8	66,9

Nous avons de nouveau exploité le logiciel Simulis Pinch[®] pour construire le nouveau réseau. Comme le montre le [tableau 4.8](#), nous proposons alors l'ajout d'un échangeur de chaleur sur le courant en plus de la pompe à chaleur. Cet échangeur permet de terminer le refroidissement des vapeurs en tête du premier sécheur tout en préchauffant l'alimentation du procédé (courant 1).

Tableau 4.8 – Semi-raffinage : Analyse des nouveaux échangeurs (scénario 2)

Numéro de l'échangeur	Courant froid			Courant chaud			Q (kW)
	Nom	Tin (°C)	Tout (°C)	Nom	Tin (°C)	Tout (°C)	
NE1	1	30,0	56,9	31	75,9	75,9	148,7
E-102	1-2	56,9	85,0	(U. Chaude)	-	-	240,7
E-202	32	76,5	83,0	(U. Chaude)	-	-	37,2
E-201	42	79,8	66,9	(U. Froide)	-	-	69,7

Par conséquent, l'intégration de la pompe à chaleur, puis la mise en place de l'échangeur NE1 permet de récupérer 491,9 kW. Cela conduit alors à une consommation en utilités chaudes de 280,6 kW et en utilités froides de 103,5 kW correspondant alors à un gain de 71 % sur l'atelier de raffinage.

La mise en place de PAC seule permet d'obtenir une économie de 56 % sur l'atelier de raffinage soit 12 % par rapport au procédé complet, et si on ajoute l'échangeur NE1, le gain s'élève alors à 19 %. La [figure 4.11](#) illustre le nouveau schéma de procédé. Le schéma de procédé et le "double échelle" illustrant la solution proposée sont respectivement présentés aux figures [4.11](#) et [4.12](#).



Là encore nous pouvons noter d'éventuelles difficultés à la mise en œuvre d'une telle solution. En effet, la pompe à chaleur permet d'intégrer l'alimentation et la sortie de tête d'un même séparateur.

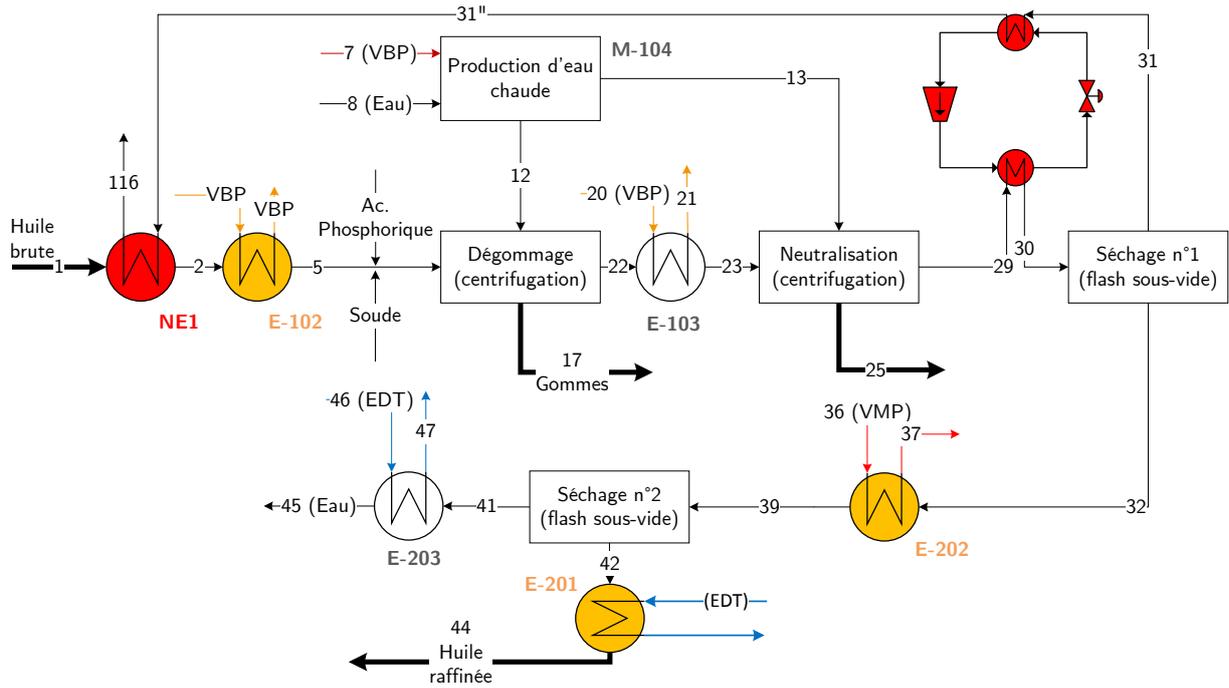


Figure 4.11 – Atelier Raffinage : Schéma du procédé de raffinage - second scénario

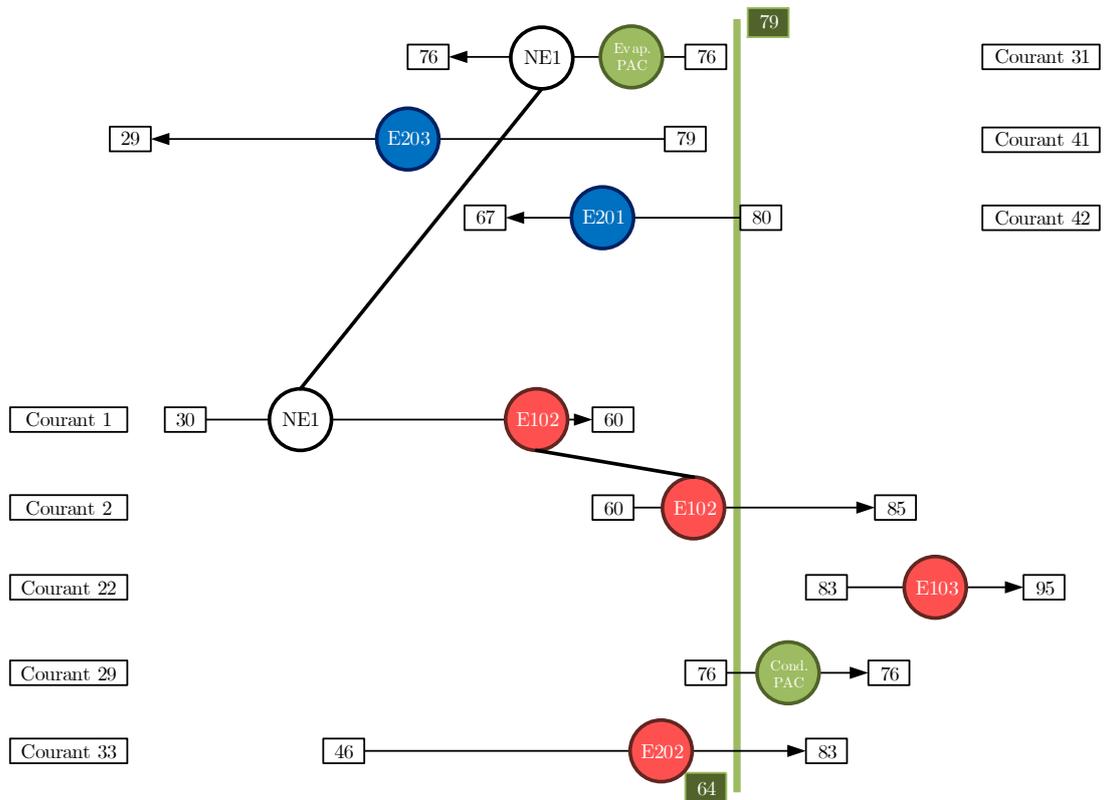


Figure 4.12 – Atelier Raffinage : Schéma "double échelle" de l'atelier raffinage - second scénario

4.2.1.2 Unité d'estérification

Cette unité d'estérification ne présente aucune intégration, et comme le montre la figure 4.13, elle ne possède pas non plus de possibilité d'intégration thermique. En effet, cette unité possède seulement un courant chaud et un courant froid dont les températures ne sont pas compatibles pour une intégration thermique; ainsi les consommations nominales correspondent à la fois aux consommations minimales et maximales.

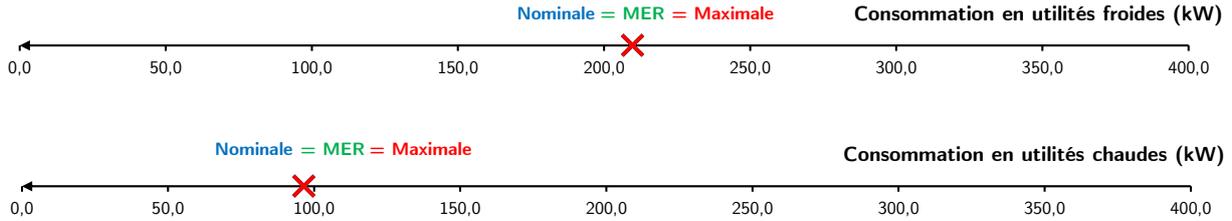


Figure 4.13 – Analyse de l'intégration thermique de l'unité d'estérification

4.2.1.3 Unité de traitement des esters

Le réseau nominal d'échangeurs de chaleur de l'atelier de traitement des esters est résumé à la figure 4.14.

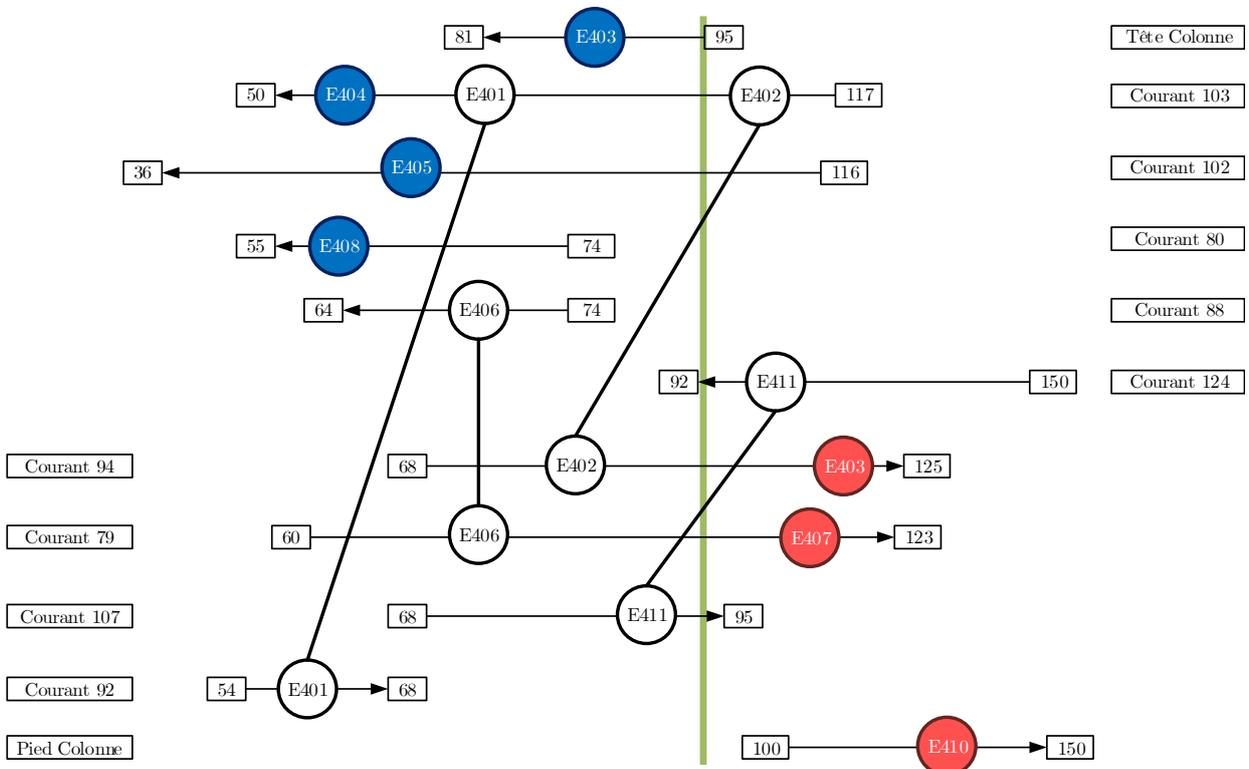


Figure 4.14 – Atelier de traitement des esters : réseau d'échangeurs de chaleur nominal

- Analyse de l'atelier

L'analyse des quatre échangeurs d'intégration (E-401, E-402, E-406 et E-411) de l'unité de traitement des esters nous permet d'établir la température minimale d'approche à 3,8 °C. A partir des données du [tableau 2.7](#), nous pouvons quantifier les consommations nominales :

$$U_{c,nom} = Q^{E-403} + Q^{E-407} + Q^{E-410} = 922,2kW$$

$$U_{f,nom} = Q^{E-404} + Q^{E-405} + Q^{E-408} + Q^{E-409} = 917,6kW$$

et maximales :

$$U_{c,max} = Q^{E-403} + Q^{E-407} + Q^{E-410} + Q^{E-401} + Q^{E-402} + Q^{E-406} + Q^{E-411} = 1413,0kW$$

$$U_{f,max} = Q^{E-404} + Q^{E-405} + Q^{E-408} + Q^{E-409} + Q^{E-401} + Q^{E-402} + Q^{E-406} + Q^{E-411} = 1408,4kW$$

Ce procédé ne nécessite pas de regroupement de courant. Nous obtenons alors un MER en utilités chaudes de 715,3 kW et en utilités froides de 711,1 kW. Ce qui conduit à un GPITher de 22,4 %. La température de pincement T_{pinch} est de 90,9 °C. Là aussi, il existe une certaine marge de progression. La [figure 4.15](#) résume toutes ces valeurs.

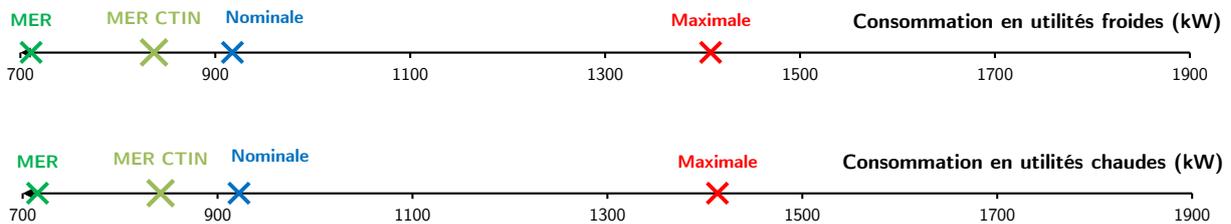


Figure 4.15 – Echelle des consommations énergétiques de l'unité de traitement des esters

Suite à l'évaluation du MER, nous avons considéré un autre scénario pour lequel tous les échangeurs sont conservés. Il s'agit du MER_{CTIN} . Comme attendu, le GPITher est dégradé pour atteindre seulement 8,7 % (Utilité chaude 841,6 kW, Utilité froide 837,2 kW).

Cette valeur indique que l'intégration existante peut être limitante pour améliorer l'efficacité énergétique du procédé. Une analyse approfondie est alors effectuée, tous les scénarii envisageables sont regroupés au [tableau 4.9](#).

Le "meilleur" scénario est celui qui maximise le GPITher tout en maximisant le nombre d'échangeurs d'intégration conservé. Dans notre cas, le meilleur scénario est le numéro 11. En effet, c'est celui qui présente le meilleur potentiel d'amélioration tout en conservant deux échangeurs d'intégration sur les quatre existants.

De plus, nous pouvons remarquer, toujours d'après le [tableau 4.9](#), que le gain est réduit lorsque E-

402 et E-411 sont conservés. Il est plus fortement réduit lorsque ces deux échangeurs sont conservés en mêmes temps.



Nous pouvons ainsi conclure que E-401 et E-406 peuvent être conservés. E-402 et E-411 sont pour leur part reconsidérés dans la phase de rétro-conception.

Tableau 4.9 – Unité de traitement des esters : résultats de l'analyse détaillée du réseau d'échangeurs

Scénario	E-401	E-402	E-406	E-411	MER Chaud	MER Froid	MaxER	GPITher (%)	
1	✗	✗	✗	✗	715,3	711,1	697,3	22,4	
3	✗	✗	✓	✗	715,3	711,1	681,6	22,4	
9	✓	✗	✗	✗	715,3	711,1	581,4	22,4	
11	✓	✗	✓	✗	715,3	711,1	565,8	22,4	
2	✗	✗	✗	✓	769,9	765,8	576,0	16,5	
4	✗	✗	✓	✓	769,9	765,8	560,3	16,5	
10	✓	✗	✗	✓	769,9	765,8	460,1	16,5	
12	✓	✗	✓	✓	769,9	765,8	444,5	16,5	
5	✗	✓	✗	✗	787,9	783,8	331,9	14,6	
7	✗	✓	✓	✗	787,9	783,8	316,3	14,6	
13	✓	✓	✗	✗	787,9	783,8	216,1	14,6	
15	✓	✓	✓	✗	787,9	783,8	200,4	14,6	
6	✗	✓	✗	✓	841,4	837,2	211,8	8,7	
8	✗	✓	✓	✓	841,4	837,2	196,2	8,7	
14	✓	✓	✗	✓	841,4	837,2	96,0	8,7	
16	✓	✓	✓	✓	841,4	837,2	80,3	8,7	
✓	échangeur conservé				✗	échangeur non-conservé			

• Rétro-conception de l'atelier

Afin de limiter le coût d'investissement induit par la restructuration de l'atelier, la température minimale d'approche adoptée pour la rétro-conception est 10 °C. Le nouveau réseau d'échangeurs de l'atelier, établi en remettant en question E-402 et E-411, est présenté au [tableau 4.10](#).

Tableau 4.10 – Traitement des ester : liste de nouveaux échangeurs

Numéro de l'échangeur	Courant froid			Courant chaud			Q (kW)
	Nom	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	Nom	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	
NE1	82	81,6	114,3	124	150,0	91,6	66,6
NE2	107	67,5	95,0	102	116,1	77,5	63,7
NE3	82	69,0	81,6	Cond,C-401	95,9	81,0	25,8
E-405	(U. Froide)	-	-	102	77,5	35,9	68,9
E-407	82	114,3	123,5	(U. Chaude)	-	-	18,2
E-409	(U. Froide)	-	-	Cond. C-401	81,0	81,0	547,2
E-411	107	67,5	95,0	(U. Chaude)	-	-	2,9

Après rétro-conception, compte tenu de la quantité de chaleur échangée dans l'échangeur E-402 (293 kW contre 67 kW dans E-411), nous avons finalement décidé de le conserver, ainsi seul E-411 a est modifié. Trois nouveaux échangeurs d'intégration sont mis en place. Le schéma de procédé et le "double échelle" illustrant la solution proposée sont respectivement présentés aux figures 4.16 et 4.17.

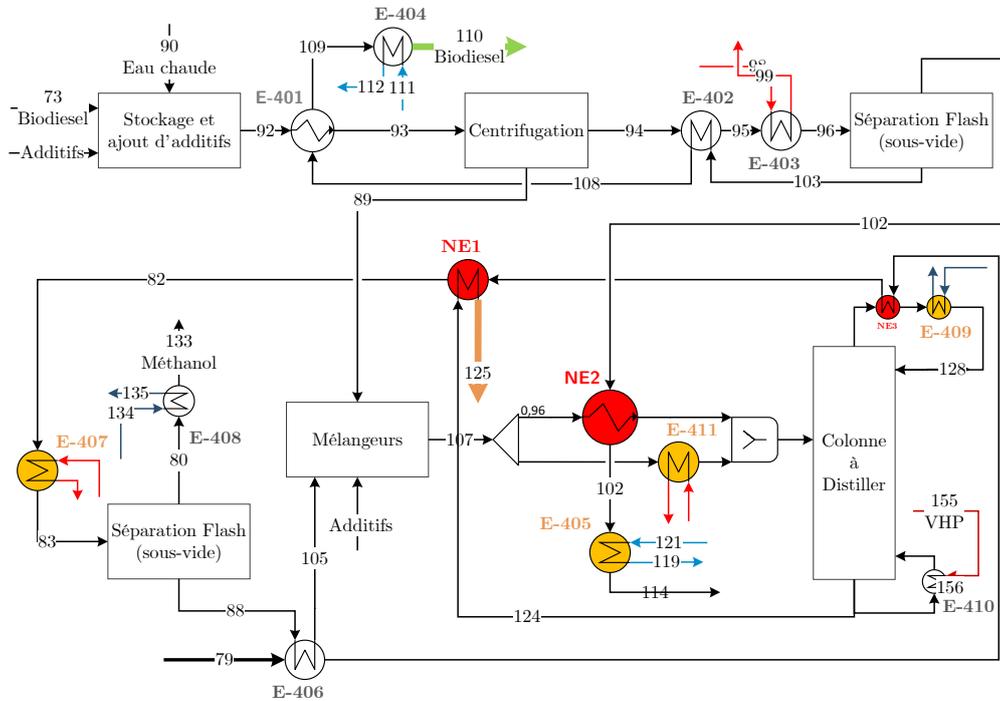


Figure 4.16 – Atelier Raffinage : Schéma du procédé de raffinage - second scénario

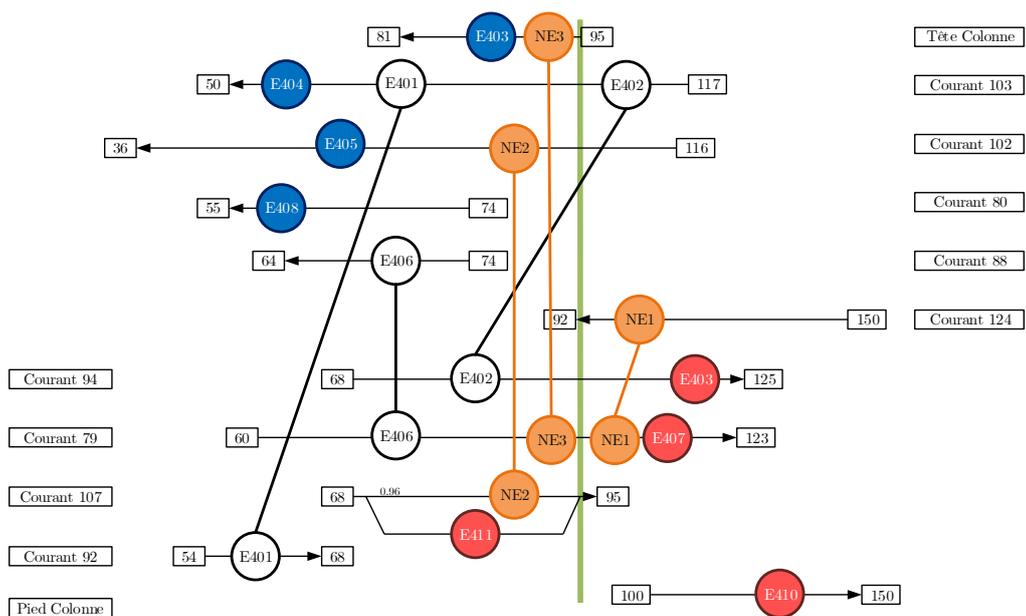


Figure 4.17 – Atelier de traitement des esters : Nouveau réseau d'échangeurs

Avec ces trois nouveaux échangeurs, nous obtenons une consommation en utilités chaudes de 832 kW et de 828 kW en utilités froides, ce qui représente une économie de 10 % sur l'atelier de traitement des esters, soit environ 4 % sur le procédé global.



Cette proposition d'amélioration pourra présenter des difficultés à la mise en place. D'abord, l'échangeur E-411 présente une quantité de chaleur assez (trop) faible pour pouvoir être dimensionné correctement. Ensuite il est possible que récupérer la chaleur du condenseur, puis la chaleur du courant de pied de colonne pour préchauffer l'alimentation puisse présenter des difficultés de contrôlabilité.

4.2.1.4 Unité de récupération du méthanol

Cette étape présente un seul échangeur d'intégration (E-501). Comme le montre la [figure 4.18](#), cette unité est déjà bien intégrée. Autrement dit, aucune intégration thermique supplémentaire n'est envisageable sur cette unité.

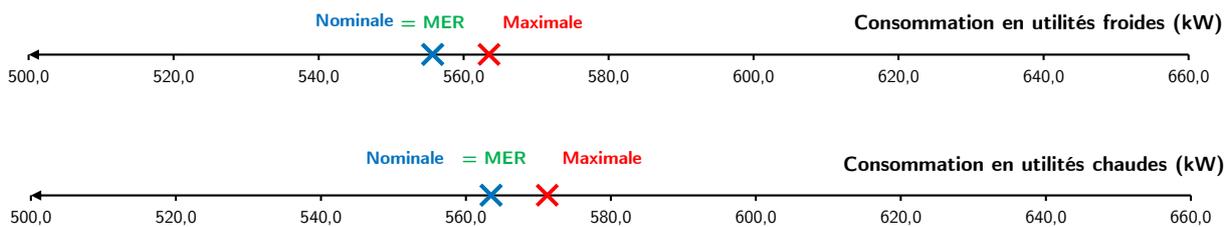


Figure 4.18 – Analyse de l'intégration thermique de l'unité de récupération du méthanol

4.2.1.5 Conclusion sur l'étude par unité

Cette première analyse unité par unité a permis de détecter des sources d'inefficacité énergétique. D'abord sur l'unité fonctionnelle du semi-raffinage, l'analyse a souligné le mauvais positionnement des deux échangeurs d'intégration E-101 et E-201. Ensuite, sur l'unité de traitement des esters, où E-402 et E-411 sont sortis de l'analyse comme les deux échangeurs d'intégration pouvant être limitants pour l'amélioration de l'efficacité énergétique de l'atelier.

Des propositions d'amélioration ont été formulées sur les ateliers de semi-raffinage et de traitement des esters. Celles-ci sont résumées au [tableau 4.11](#).

Plusieurs scénarii ont ainsi été proposés. Le plus prometteur semble être celui qui intègre seulement une pompe à chaleur puisqu'il permet une économie d'énergie significative sans pour autant modifier complètement la structure du réseau d'échangeurs existant. Néanmoins, l'intégration de la pompe à chaleur, qui s'effectue entre l'alimentation et le courant de tête d'un même séparateur,

peut représenter une difficulté d'un point de vue contrôlabilité. Une analyse technico-économique est nécessaire pour valider cette proposition.

Tableau 4.11 – Procédé biodiesel : récapitulatif des solutions par atelier

Atelier	Scénario	Modifications	Gain	Limite(s)
Semi-raffinage	Scénario 1	Suppression de E-101 et E-201 Ajout de 2 échangeurs "pp"	20 % (5 %)	Structure complètement repensée Alimentation intégrée avec la sortie
	Scénario 2	Suppression de E-101 et E-201 Pompe à chaleur + 1 échangeur "PP"	71 % (19 %)	Structure complètement repensée PAC entre alim. et tête de séparateur
	Scénario 3	Conservation de E-101 et E-201 Ajout d'une PAC	56 % (12 %)	PAC entre alim. et tête de séparateur
Traitement Ester	Scénario 1	Suppression de E-411 Ajout de 3 échangeurs "pp"	10 % (4 %)	Échangeur de petite taille Alim. intégrée avec pied et tête de colonne

D'autres scénarii proposant parfois une restructuration complète du réseau d'échangeurs existant ont été suggérées. Là encore, une étude approfondie sur la viabilité et la faisabilité technico-économiques de tels projet doit être conduite.

Nous allons maintenant étudier la possibilité de mettre en place des intégrations inter-unité.

4.2.2 Analyse du procédé complet

Le réseau d'échangeurs de chaleur du procédé complet est fourni à la figure 4.19. Nous rappelons que toutes les données relatives à ce procédé sont données au chapitre 2.

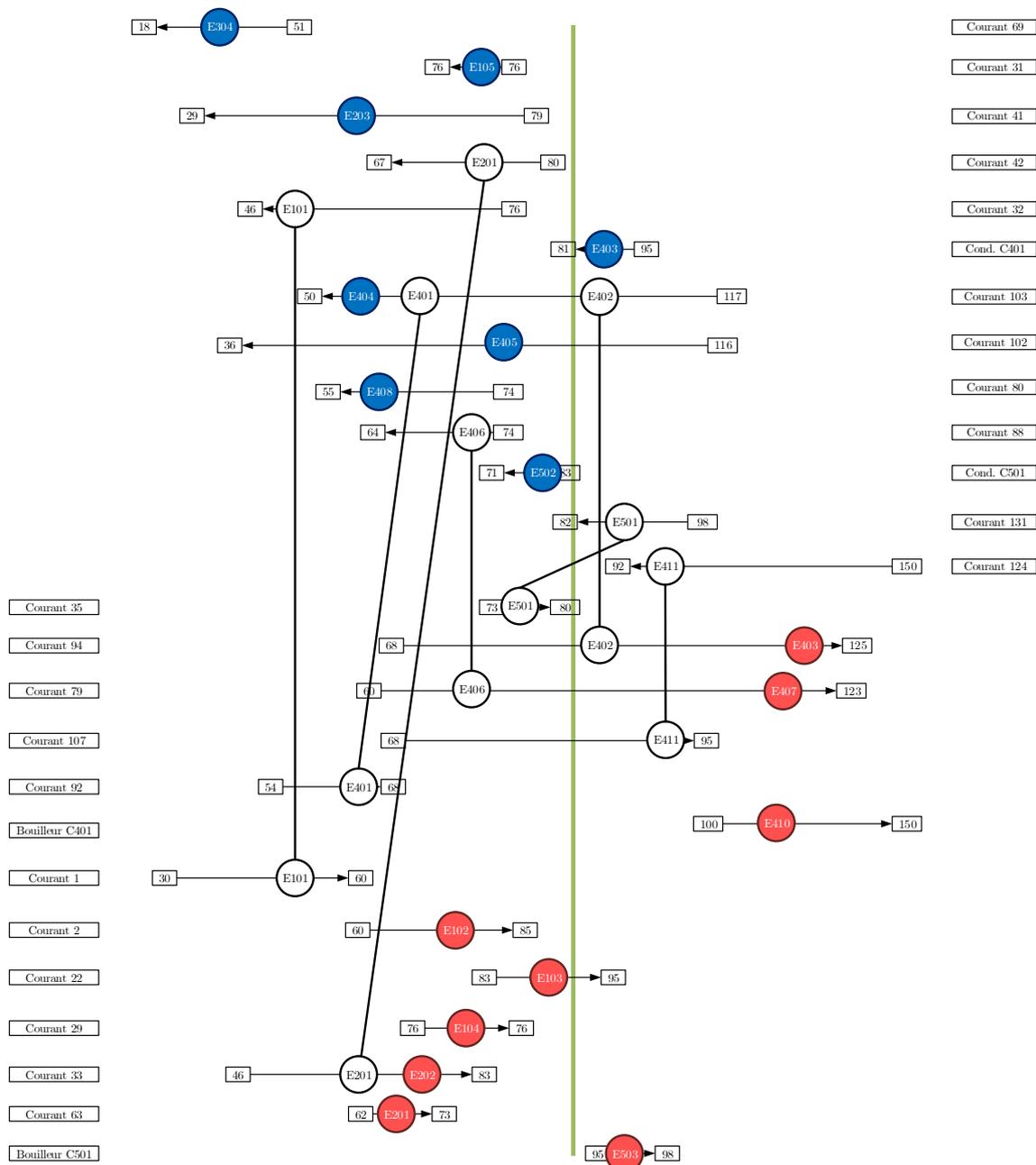


Figure 4.19 – Procédé biodiesel : réseau d'échangeurs de chaleur nominal

4.2.2.1 Analyse du procédé complet

- Analyse globale

L'analyse commence, comme sur les unités fonctionnelles, par la définition d'une température d'approche minimale ΔT_{min} . Pour cette exemple, il s'agit du ΔT_{min} observé entre les unités, soit

3,8°C. Nous pouvons ensuite évaluer les consommations nominales.

$$U_{c,nom} = U_{c,nom}^{raffinage} + U_{c,nom}^{esterification} + U_{c,nom}^{traitement} + U_{c,nom}^{methanol} = 2301,7 \text{ kW}$$

$$U_{f,nom} = U_{f,nom}^{raffinage} + U_{f,nom}^{esterification} + U_{f,nom}^{traitement} + U_{f,nom}^{methanol} = 2208,7 \text{ kW}$$

Ainsi que les consommations maximales :

$$U_{c,max} = U_{c,max}^{raffinage} + U_{c,max}^{esterification} + U_{c,max}^{traitement} + U_{c,max}^{methanol} = 3036,0 \text{ kW}$$

$$U_{f,max} = U_{f,max}^{raffinage} + U_{f,max}^{esterification} + U_{f,max}^{traitement} + U_{f,max}^{methanol} = 2943,0 \text{ kW}$$

Notons que ce procédé comprend l'unité de semi-raffinage, il fait donc l'objet d'un regroupement de courants. A partir de la nouvelle liste de courants chauds et froids, nous pouvons calculer les consommations minimales en chaud et en froid du procédé. Nous obtenons ainsi une consommation minimale en utilité chaude de 1296,1 kW et en utilité froide de 1203,1 kW. Cela permet alors un gain potentiel GPITher de près de 44,6 %. L'échelle des consommations énergétiques est proposée à la [figure 4.20](#).

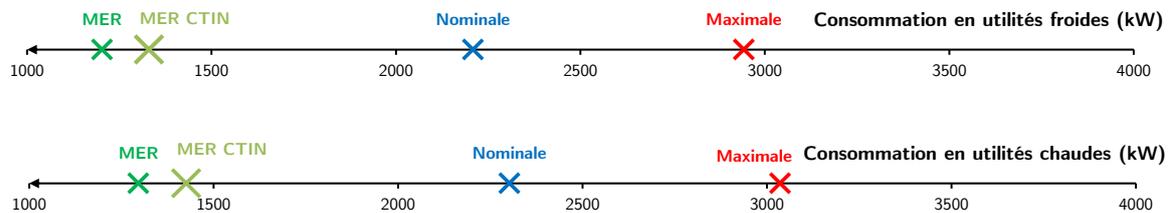


Figure 4.20 – Echelle des consommations énergétiques du procédé global de biodiesel

- Analyse détaillée

Nous poussons donc l'étude pour déterminer si des échangeurs d'intégration sont à remettre en question. Pour cela, nous calculons le MER_{CTIN} , c'est-à-dire lorsque tous les échangeurs d'intégration sont conservés. Les consommations minimales en utilités chaudes et froides sont alors respectivement de 1424 kW et 1331 kW, ce qui représente un gain potentiel d'environ 39 %, ce qui est déjà très prometteur.

Dans la réalité, on se serait probablement contenté de ce gain, mais pour illustrer la procédure, nous avons également poussé l'analyse en évaluant les 126 MER_{CoPIN} du procédé. Les résultats de ces études sont disponibles en annexe B. Notons que parmi les scénarii les moins avantageux, nous retrouvons ceux dont les échangeurs E-101, E-201, E-402 et E-411 sont conservés.



Afin d'obtenir un meilleur compromis "intégration-investissement", cette même étude a également été effectuée avec une température d'approche de 10 °C (3,86 °C initialement) (les données sont disponibles en annexe C) et les conclusions sont les mêmes. Le réseau actuel peut être conservé en l'état.

- Conclusion sur l'analyse du procédé complet

Cette seconde analyse portée cette fois-ci sur le procédé complet a permis de montrer qu'il n'est pas forcément nécessaire de remettre en question l'intégration existante pour obtenir un gain potentiel important. Nous arrivons certes à la conclusion que la conservation des échangeurs E-101, E-201 et E-402 abaisse le gain potentiel, mais leur remise en question induirait également une hausse des investissements. La mise en place d'intégration inter-unité, entre les flux actuellement non intégrés, peut suffire pour améliorer significativement l'efficacité énergétique du procédé.

4.2.2.2 Propositions de nouveaux réseaux d'échangeurs

Nous allons ici travailler en conservant tous les échangeurs d'intégration du procédé nominal, c'est-à-dire le scénario "MER CTIN" du procédé complet. Nous considérons alors la liste de courants chauds et froids fournie au [tableau 4.12](#). La température minimale d'approche choisie pour la rétro-conception est imposée à 10 °C.

Tableau 4.12 – Procédé biodiesel : Liste de courants chauds et froids pour la rétro-conception

Nom	FCp (kW/K)	Tin (°C)	Tout (°C)
2	5,99	60,00	85,00
22	6,41	83,09	94,99
29	36037,10	75,87	75,88
31	49189,10	75,89	75,88
38	5,57	59,00	83,00
41	0,67	79,18	28,96
63	8,60	61,77	73,00
69	9,01	51,76	28,47
82	2,04	69,00	123,00
95	8,84	103,00	125,00
80	5,65	74,28	55,48
102	1,65	116,05	35,89
109	7,45	64,22	50,00
Cond,C-401	38,28	95,92	80,96
Boui,C-401	61710,60	149,99	150,00
Cond,C-501	52,95	82,24	71,75
Boui,C-501	56348,50	98,49	98,50

Pour établir le nouveau réseau d'échangeurs de chaleur, nous avons utilisé le logiciel de conception de réseau Simulis Pinch[®] (Prosim, 2015). Nous proposons les cinq échangeurs regroupés dans le tableau 4.13.

Pour cette première proposition, la chaleur disponible dans les vapeurs du condenseur de la colonne C-401 sert d'abord à réchauffer le courant 38, puis le 29 et enfin le courant 2. Le refroidissement du condenseur est ensuite terminé par une utilité froide. Le courant 63 est quant à lui réchauffé par le condenseur de la colonne C-501. Les courants 82 et 102 sont également intégrés l'un à l'autre.

La mise en place de ces échangeurs d'intégration nous conduirait à une consommation en utilités froides de 1491 kW et en utilités chaudes de 1584 kW, représentant alors une économie d'énergie d'environ 32 % en chaud et en froid par rapport à la consommation nominale. De plus, avec une température minimale d'approche d'environ 10°C, nous resterions dans la moyenne de l'intégration nominale.

Tableau 4.13 – Proposition d'échangeurs d'intégration supplémentaires - CTIN

Numéro de l'échangeur	Courant froid			Courant chaud			Q (kW)
	Nom	Tin (°C)	Tout (°C)	Nom	Tin (°C)	Tout (°C)	
NE1	38	64,8	83,0	Cond,C-401	95,9	93,3	101,2
NE2	29	75,9	75,9	Cond,C-401	93,3	83,9	360,4
NE3	2	60,0	75,9	Cond,C-401	83,9	81,4	95,1
NE4	63	61,8	73,0	Cond,C-501	82,2	80,4	96,5
NE5	82	69,0	100,7	102	116,1	77,0	64,6

Le nouveau réseau est résumé à la figure 4.21.



Nous remarquerons la présence de 4 échangeurs de chaleur au niveau du condenseur de la colonne C-401 ! Cette proposition est, bien évidemment, à vérifier techniquement.

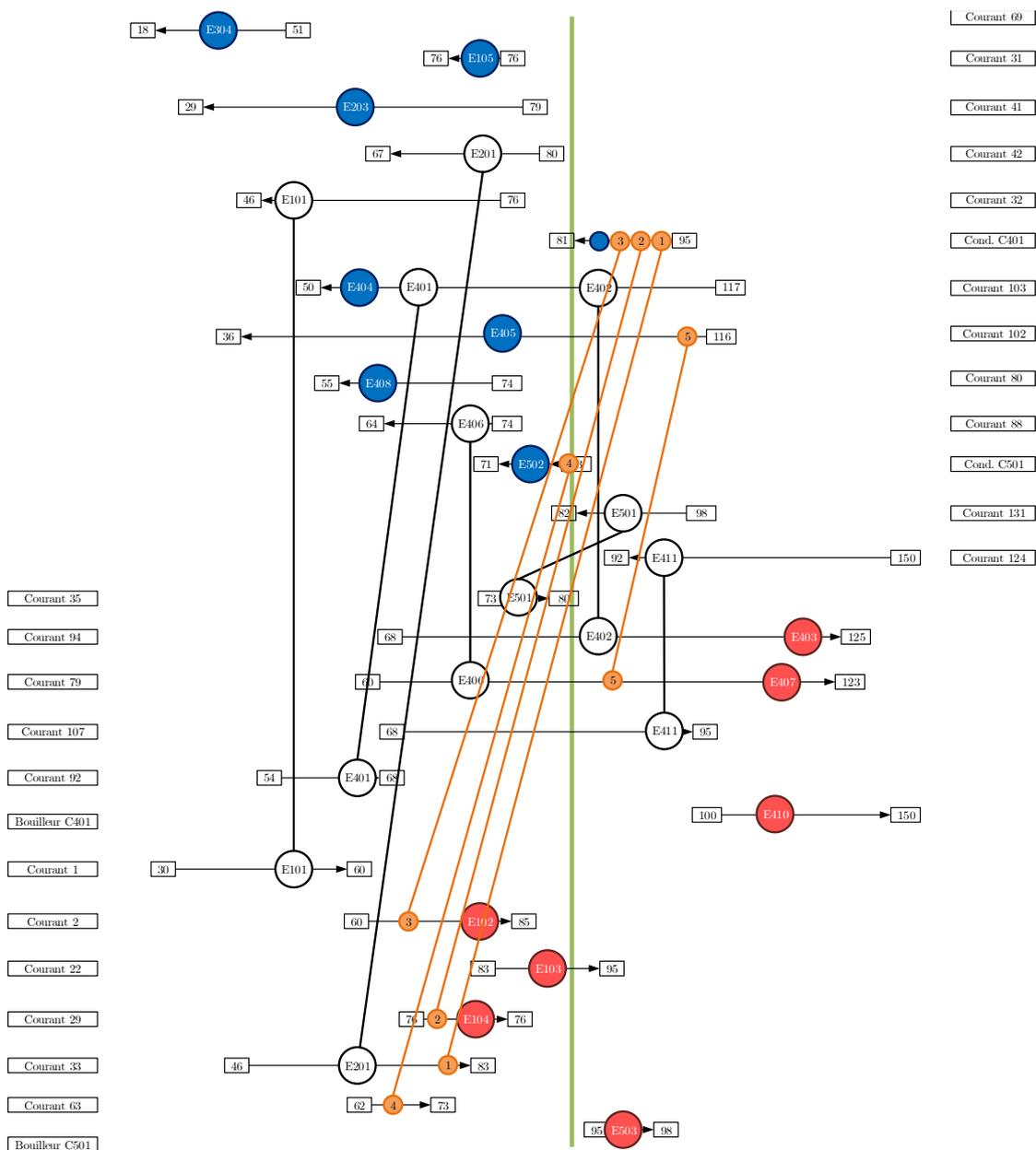


Figure 4.21 – Procédé biodiesel : réseau d'échangeurs de chaleur (scénario 1)

4.2.2.3 Conclusion sur l'étude du procédé global

Nous avons étudié un scénario pour la rétro-conception du procédé. Le premier s'intéresse à une pure intégration thermique. Nous proposons alors le ajout de cinq échangeurs d'intégration supplémentaires. Cela conduirait alors à une économie d'environ 32 %. Néanmoins, cette solution requiert la mise en place de quatre échangeurs au niveau du seul condenseur de la colonne C-401. Cette solution est à valider techniquement.

Nous pouvons également noter que l'intégration de la pompe à chaleur vis à vis du procédé global n'a pas été étudiée. En effet, la Grande Courbe Composée du procédé global (Figure 4.22) montre

clairement que la pompe à chaleur serait située sous la température de pincement. Aussi, une installation de pompe à chaleur entre ces courants induirait une augmentation de la consommation en utilité froide égale à la puissance apportée au compresseur (Canada et al., 2012).

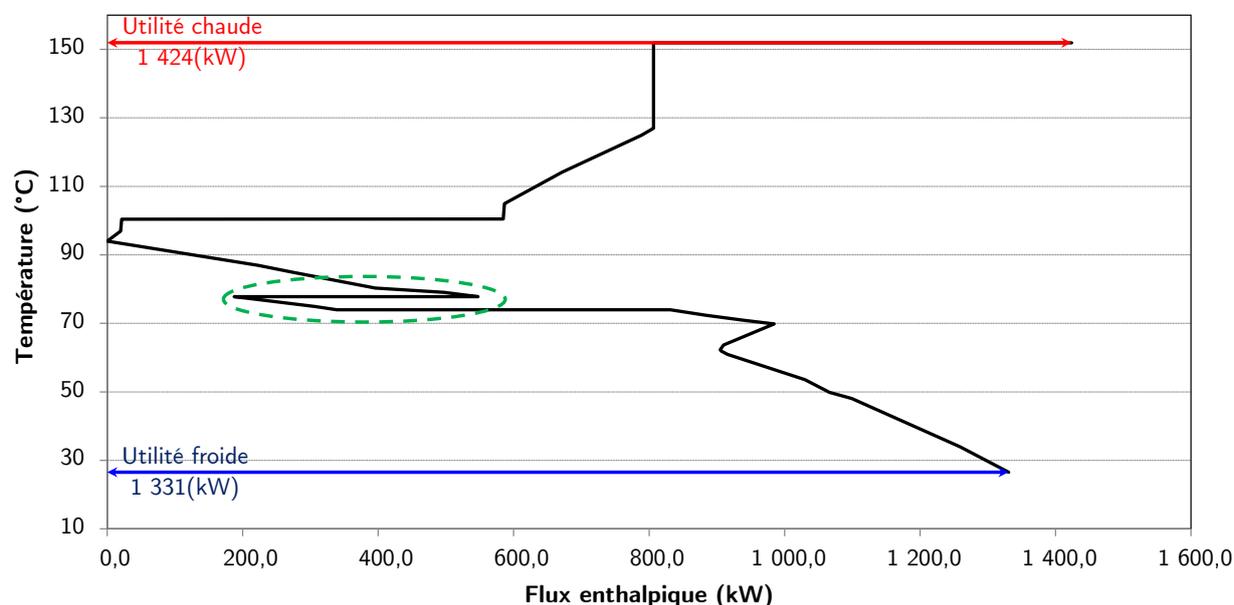


Figure 4.22 – Grande Courbe Composée du procédé biodiesel - CTIN

Pour terminer cette étude, il faudrait maintenant mener une analyse technico-économique des solutions proposées.

4.2.3 Conclusion sur l'analyse du procédé biodiesel

La méthodologie d'analyse des réseaux d'échangeurs de chaleur présentée au chapitre 3 a été appliquée au procédé de fabrication de biodiesel.

Le tableau 4.14 dresse un récapitulatif des études effectuées et des alternatives proposées.

Tableau 4.14 – Procédé biodiesel : récapitulatif des solutions proposées

Zone	Scénario	Modifications	Gain	Limite(s)
Semi-raffinage	Scénario 1	Suppression de E-101 et E-201 Ajout de 2 échangeurs "pp"	20 % (5 %)	Structure complètement repensée Alimentation intégrée avec la sortie
	Scénario 2	Suppression de E-101 et E-201 Pompe à chaleur + 1 échangeur "PP"	71 % (19 %)	Structure complètement repensée PAC entre alim. et tête de séparateur
	Scénario 3	Conservation de E-101 et E-201 Ajout d'une PAC	56 % (12 %)	PAC entre alim. et tête de séparateur
Traitement Ester	Scénario 1	Suppression de E-411 Ajout de 3 échangeurs "pp"	10 % (4 %)	Échangeur de petite taille Alim. intégrée avec pied et tête de colonne
	Procédé complet	Scénario 1	Ajout de 5 échangeurs "pp"	32 % (32 %)

Ce procédé a d'abord été étudié par atelier ; 4 propositions ont alors été faites. La plupart suggère un remodelage complet du réseau d'échangeurs de chaleur. Seul le scénario 3 de l'atelier de semi-raffinage conserve l'intégration actuelle et propose le positionnement d'une pompe à chaleur. Nous avons alors émis des réserves quant à la faisabilité d'une telle solution ; en effet, celles-ci propose l'intégration d'une pompe à chaleur entre l'alimentation et le courant de tête d'un même séparateur.

Nous avons ensuite étudié le procédé complet. Les résultats de l'analyse par évaluation de scénarii nous ont alors indiqué qu'il n'est pas forcément nécessaire de remettre en cause l'intégration actuelle pour réaliser des économies d'énergie. Nous avons alors construit le nouveau réseau d'échangeurs. La encore, nous avons émis des réserves sur la viabilité de la solution proposée. La mise en place de quatre échangeurs au niveau du condenseur de la colonne peut représenter une difficulté technique.

Nous avons donc proposé des solutions en émettant des réserves quant à leur faisabilité. Une étude techni-économique doit maintenant être menée pour valider les propositions ou au contraire, apporter de nouvelles contraintes pour la rétro-conception.

Concepts et formulations de l'exergie

Dans cette partie, les travaux de thèse d'Ali Ghannadzadeh (2012) sont rappelés et les concepts et formules alors établis sont repris et adaptés pour une intégration complète dans le simulateur de procédés ProSimPlus®. L'analyse exergetique proposée dans l'étape 2.2 de la méthodologie PiXAR requiert une bonne maîtrise des concepts liés à l'évaluation de l'exergie des flux d'un procédé. C'est pourquoi ce chapitre vise à rappeler les éléments théoriques indispensables à la compréhension des chapitres suivants.

5.1 L'exergie : définitions et concepts

5.1.1 L'exergie

Carnot émet dès 1824 la notion de niveau énergétique en affirmant dans ses *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* que :

"La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser, sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique".

Par la suite, les travaux de nombreux thermodynamiciens (Clapeyron, Rankine, Kelvin-Thomson, Clausius, etc.) conduiront Gibbs à définir en 1873 une nouvelle fonction thermodynamique : l'énergie disponible¹. Parallèlement, Gouy (1889) et Stodola (1898) proposent le concept d'énergie utile

1. L'expression proposée par Gibbs fait aujourd'hui référence à l'énergie libre de Gibbs, notée $\mu = u - T \cdot s$.

reliée à $u - T^{00} \cdot s$. Ce concept établit qu'un système thermodynamique interagît avec son environnement à T^{00} . Rant s'appuie ensuite sur la racine grecque du mot énergie (littéralement "travail interne") pour suggérer, pour la première fois en 1953, le terme d'exergie (littéralement le travail pouvant être extérioriser). Szargut et al. (1988) étendent le concept d'exergie à l'analyse des procédés chimiques en introduisant notamment la notion d'exergie chimique standard, facilitant ainsi le calcul de l'exergie chimique.

L'exergie est aujourd'hui définie comme ...

... le maximum théorique de travail récupérable lorsqu'un système est amené, par des opérations réversibles, depuis son état initial à l'état d'équilibre thermodynamique avec un environnement de référence (Szargut et al., 1988).

L'article de Sciubba & Wall (2007) propose une vision chronologique exhaustive de l'histoire de l'exergie. Marmolejo Correa (2013) propose une énumération des différentes définitions de l'exergie suggérées dans la littérature depuis Szargut et al. (1988).

L'exergie est donc une fonction thermodynamique combinant les premier et second principes de la thermodynamique. Le concept d'exergie et plus particulièrement les bilans exergetiques peuvent ainsi être utilisés pour établir le degré d'imperfection thermodynamique d'un procédé.

Hormis la quantification des imperfections thermodynamiques, l'exergie peut également être considérée comme une mesure de la qualité énergétique d'un flux, ou encore une quantification de l'impact de ce dernier sur un environnement de référence (Portha, 2008). Il est donc nécessaire d'avoir préalablement défini un environnement de référence pour évaluer l'exergie d'un système.

5.1.2 L'environnement de référence

La définition d'un environnement de référence est une particularité propre au concept d'exergie. Kotas (1985) le décrit comme un système très large à l'état d'équilibre thermodynamique parfait. Par ailleurs, pour la majorité des auteurs, l'environnement de référence doit être au plus proche de l'environnement naturel (Ghannadzadeh, 2012), il doit alors se composer d'une atmosphère, d'une hydrosphère représentant les mers et océans et d'une lithosphère pour la croûte terrestre (Marmolejo Correa, 2013). Ghannadzadeh (2012) a répertorié les différents modèles de définition de l'environnement de référence proposés dans la littérature. On notera respectivement T^{00} , P^{00} et z^{00} la température, la pression et la composition de l'environnement de référence.

Le modèle le plus communément choisi est celui initialement proposé par Szargut et al. (1988). Ces derniers proposent une composition z^{00} de l'environnement (Szargut, 1989). Ces données, regroupées dans des tables, ont ensuite été mises à jour par Rivero & Garfias (2006). Elles font la distinction entre l'état vapeur, liquide et solide.

L'environnement de référence choisi pour la suite de cette thèse est le suivant :

- Température $T^{00} = 25^\circ\text{C}$
- Pression $P^{00} = 1 \text{ atm}$
- Composition z^{00} qui désigne les compositions de l'atmosphère, hydrosphère et lithosphère tabulées par [Rivero & Garfias \(2006\)](#).

5.1.3 Classification de l'exergie : porteurs et composantes

[Marmolejo Correa \(2013\)](#) a répertorié les nombreuses classifications et décompositions de l'exergie exposées dans la littérature. Tout comme pour l'énergie, il existe différentes composantes d'exergie, et selon les auteurs, plusieurs porteurs (matière, énergie). Alors que [Szargut et al. \(1988\)](#) considèrent que toutes les formes d'exergie sont associées à un flux matière, [Brodyansky et al. \(1994\)](#) proposent de distinguer les flux d'énergie (travail et chaleur) et les flux de matière. [Kotas \(1985\)](#) différencie l'exergie des systèmes ouverts et l'exergie des systèmes fermés, c'est-à-dire des systèmes fonctionnant à quantité de matière fixe.

Les calculs thermodynamiques dans les simulateurs de procédés étant effectués sur les flux matière, c'est-à-dire sur des systèmes à quantité de matière fixe, nous nous intéresserons uniquement à l'exergie des systèmes ouverts en régime permanent. Par ailleurs, on peut noter la présence dans un simulateur de trois type de flux, les flux matière, travail et chaleur. Les flux de travail caractérisent les alimentations (ou sorties) en énergie mécanique ou électrique, on les retrouve par exemple dans des opérations unitaires de type compresseurs, turbines ou séparateurs cyclones. Les flux de chaleur apparaissent dans les opérations unitaires simplifiées pour lesquelles un besoin en chauffe ou en refroidissement est déduit du bilan enthalpique. Citons, à titre d'exemple, un échangeur de chaleur placé sur un schéma de procédé pour représenter un besoin de préchauffer un courant matière ou encore un réacteur isotherme mettant en jeu une réaction exothermique.

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons essentiellement à l'analyse exergétique de procédés industriels existants. Dans l'industrie, la chaleur nécessaire est souvent apportée ou soustraite par un flux matière connu ; il s'agit généralement de vapeur sous pression, d'eau froide, etc. Ainsi, pour être le plus exhaustif possible dans l'analyse exergétique, nous suggérons de représenter les transferts de chaleur par deux flux matière. Par conséquent, les flux de chaleur n'ont a priori plus lieu d'être sur un schéma de procédé.

Aussi, dans la suite de ce chapitre, et de cette thèse, seulement deux porteurs, ou formes, d'exergie sont pris en compte : **les flux matière** et **les flux de travail**. Chacune de ces formes pouvant également être décomposées. La décomposition des formes et porteurs d'exergie sélectionnée pour la suite est illustrée à la [figure 5.1](#). Les termes de cette figure sont définis dans la suite de ce chapitre. A notre connaissance, les effets de pesanteur et de vitesse ressentis par les flux matière ne sont jamais pris en compte dans les simulateurs. Ainsi, les exergies potentielles et cinétiques des flux matière souvent mentionnées dans la littérature peuvent être négligées dans le cadre d'une

analyse exergetique de procédés, et plus particulièrement pour l'intégration dans un simulateur de procédés continus.

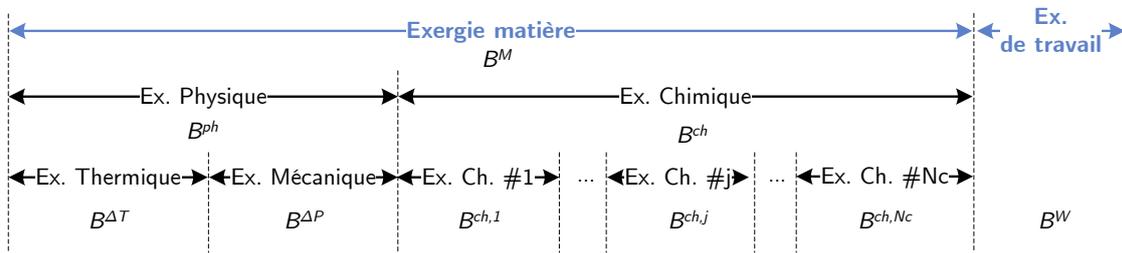


Figure 5.1 – Formes et composantes de l'exergie

Le principal objectif de la suite de ce chapitre est de proposer des approches génériques de calcul de l'exergie, quel que soit le porteur, pour en faciliter l'intégration dans un simulateur de procédés. Ghannadzadeh (2012) s'était penché sur la définition de formules génériques de l'exergie. Celles-ci ont été rendues plus précises en vue d'une implémentation complète dans le simulateur ProSimPlus[®] (Prosim, 2015). Aussi, dans une première section, sont présentées toutes les formules nécessaires au calcul de l'exergie d'un flux matière. La formulation de l'exergie d'un flux de travail est exposée ensuite.

5.2 Exergie d'un flux matière

La définition générale de l'exergie d'un flux matière est présentée dans un premier paragraphe. Nous nous intéresserons alors à l'approche thermodynamique à choisir dans le cadre d'une implémentation dans un simulateur. Nous exposerons ensuite les formulations des exergies physique et chimique.

5.2.1 Définition et formulation

5.2.1.1 Définition

D'après la figure 5.1, l'exergie d'un flux matière, dont la formule générale est donnée par l'équation (5.1), se divise en deux composantes, l'exergie physique B^{ph} d'une part et l'exergie chimique B^{ch} d'autre part (Équation (5.2)) (Ghannadzadeh, 2012).

Notons que cette décomposition diffère de celle optée par Hinderink et al. (1996) pour le logiciel Exercom (Advies, 2015). Ces derniers considèrent une exergie de mélange en plus des exergies physique et chimique alors que, comme relevé par Ghannadzadeh (2012), ce terme peut être

inclus dans les exergies physique et chimique.

$$b = [h(T, P, z) - h(T^{00}, P^{00}, z^{00})] - T^{00} \cdot [s(T, P, z) - s(T^{00}, P^{00}, z^{00})] \quad (5.1)$$

$$b = b^{ch} + b^{ph} \quad (5.2)$$

z^{00} de l'équation (5.1) représente la composition de l'environnement obtenue pour une composition z du flux matière. La figure 5.2 illustre la décomposition choisie de l'exergie d'un flux matière en exergie physique et exergie chimique. L'exergie physique correspond au maximum de travail récupérable lorsque le système est amené, par des processus réversibles, à l'équilibre thermomécanique avec l'environnement de référence, c'est-à-dire de (T, P, z) à (T^{00}, P^{00}, z) .

L'exergie chimique correspond quant à elle au maximum de travail récupérable lorsque le système est amené, toujours par des transformations réversibles, depuis l'équilibre thermomécanique avec l'environnement de référence (T^{00}, P^{00}, z) à l'équilibre chimique (T^{00}, P^{00}, z^{00}) (Kotas, 1985; Ghannadzadeh, 2012).

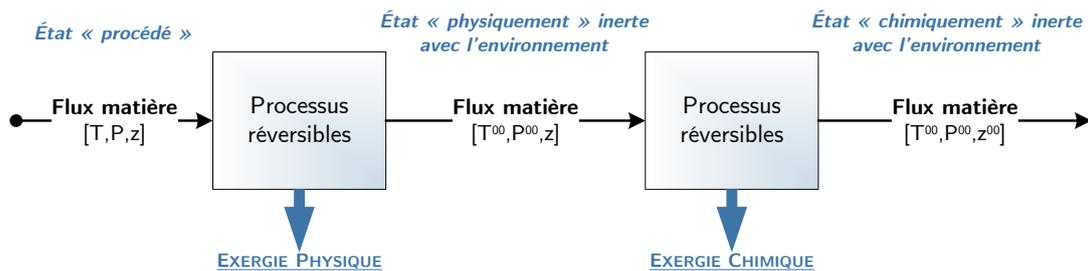


Figure 5.2 – Exergie d'un flux matière - adapté de (Ghannadzadeh, 2012)

5.2.1.2 Approche globale vs. Approches par phases

L'implémentation de l'exergie dans un simulateur de procédés nécessite une étude préalable sur l'approche de calcul. Rappelons que l'approche utilisée pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie sont des approches par phases. Cela signifie qu'avant tout calcul, l'état physique du système est calculé au moyen de calculs d'équilibre entre phases (appelés communément "flash"). La grandeur thermodynamique de chaque phase est ensuite calculée séparément avant d'être exploitée pour en déduire la valeur de la grandeur du système global.

Cette approche pouvant bien sûr être adoptée pour le calcul de l'exergie est illustrée pour le cas d'un mélange liquide-vapeur à la figure 5.3. Une autre approche, dite globale est également possible pour calculer l'exergie d'un flux matière. Cette approche est illustrée à travers l'exemple d'un mélange liquide-vapeur à la figure 5.4. Contrairement à l'approche par phases, les phases ne sont pas séparées à T,P. Aussi, alors que l'approche par phases nécessite le calcul de deux équilibres entre phases à T^{00} et P^{00} (l'un avec une composition x , et l'autre avec y), l'approche globale n'en nécessite qu'un seul à z .

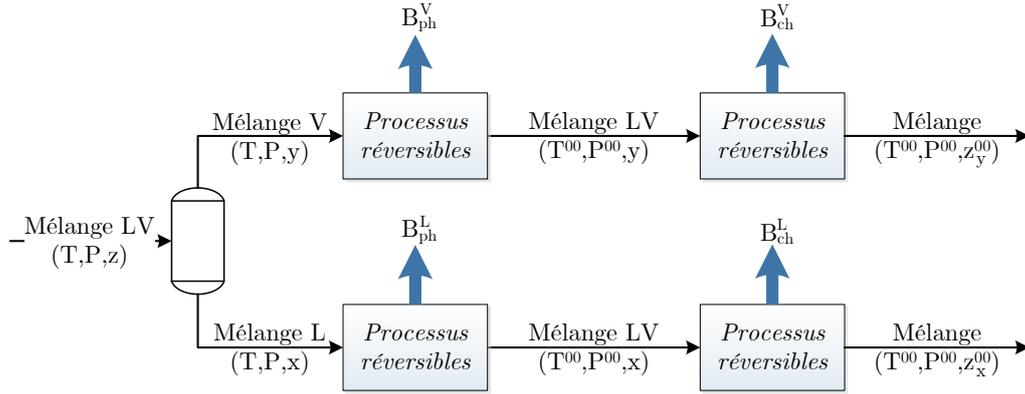


Figure 5.3 – Approche de calcul par phases de l'exergie d'un flux matière

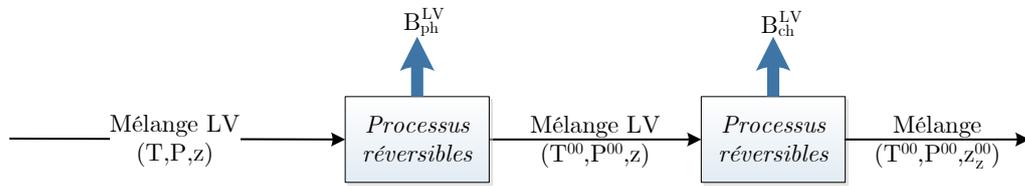


Figure 5.4 – Approche de calcul "global" de l'exergie d'un flux matière

On se pose ici la question de l'approche à adopter pour le calcul de l'exergie. La solution n'est a priori pas triviale.

Comme le montre la [figure 5.3](#), l'exergie totale d'un flux multiphasique calculée avec une approche par phases s'évalue à partir de l'équation (5.3). L'équation (5.4) permet de calculer l'exergie avec une approche globale.

$$\begin{aligned} B_{Appr. Phases}^{lv}(T, P, z) &= [B_{ph}^V + B_{ch}^V] + [B_{ph}^L + B_{ch}^L] \\ &= B^V + B^L \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$B_{Appr. Globale}^{lv}(T, P, z) = B_{ph}^{LV} + B_{ch}^{LV} \quad (5.4)$$

Pour montrer l'équivalence entre les deux approches, considérons un séparateur diphasique réversible (isobare, adiabatique) ([Figure 5.5](#)) et appliquons lui les bilans enthalpique et entropique :

$$h^{lv}(T, P, z) = \omega(T, P, z) \cdot h^v(T, P, y) + (1 - \omega(T, P, z)) \cdot h^l(T, P, x) \quad (5.5)$$

$$s^{lv}(T, P, z) = \omega(T, P, z) \cdot s^v(T, P, y) + (1 - \omega(T, P, z)) \cdot s^l(T, P, x) \quad (5.6)$$

En combinant les équation (5.5) et (5.6), nous arrivons à :

$$h^{lv} - T^{00} \cdot s^{lv} = (\omega \cdot h^v + (1 - \omega) \cdot h^l) - T^{00} \cdot (\omega \cdot s^v + (1 - \omega) \cdot s^l)$$

Puis, en passant à l'exergie (Équation(5.2)), et avec $h^{00} = h(T^{00}, P^{00}, z^{00})$ et $s^{00} = s(T^{00}, P^{00}, z^{00})$,

nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 b^{global} &= h^{lv} - T^{00} \cdot s^{lv} - [h^{00} - T^{00} \cdot s^{00}] \leftarrow \text{Approche globale} \\
 &= (\omega \cdot h^v + (1 - \omega) \cdot h^l) - T^{00} \cdot (\omega \cdot s^v + (1 - \omega) \cdot s^l) - [h^{00} - T^{00} \cdot s^{00}] \\
 &= (\omega \cdot h^v + (1 - \omega) \cdot h^l) - T^{00} \cdot (\omega \cdot s^v + (1 - \omega) \cdot s^l) \\
 &\quad - \omega \cdot [h^{00} - T^{00} \cdot s^{00}] - (1 - \omega) \cdot [h^{00} - T^{00} \cdot s^{00}] \\
 &= \omega \cdot (h^v - T^{00} \cdot s^v - (h^{00} - T^{00} \cdot s^{00})) + (1 - \omega) \cdot (h^l - T^{00} \cdot s^l - (h^{00} - T^{00} \cdot s^{00})) \\
 &= \omega \cdot b^v + (1 - \omega) \cdot b^l = b^{phases} \leftarrow \text{Approche par phases}
 \end{aligned}$$

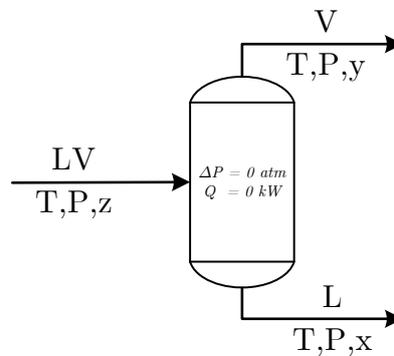


Figure 5.5 – Séparateur diphasique isobare et adiabatique

Par conséquent, contrairement à l'enthalpie et l'entropie, il n'est pas forcément nécessaire de calculer une exergie pour chaque phase séparément. On pourra opter indifféremment pour une approche par phases ou une approche globale. Dans la suite de cette thèse l'approche globale sera l'approche par défaut.



Cette équivalence entre les approches, vérifiée pour l'exergie matière totale, ne l'est pas pour l'exergie physique seule ou l'exergie chimique seule. La différence entre ces deux approches est expliquée en annexe D.

5.2.2 L'exergie physique d'un flux matière

5.2.2.1 Définitions et formulations

L'exergie physique, également nommée exergie thermo-mécanique (Marmolejo-Correa & Gundersen, 2012a), est définie par l'équation (5.7). Comme le montre la figure 5.2, l'exergie physique est directement reliée au niveau de température T et de pression P du flux considéré. D'après sa

formulation, elle est indépendante de la composition de l'environnement de référence z^{00} (Tsatsaronis, 2007). Par ailleurs, comme illustré sur les figures 5.1 et 5.6, l'exergie physique se décompose en exergies thermique, $b^{\Delta T}$, et mécanique $b^{\Delta P}$ (Équation (5.8)).

$$b^{ph} = [h(T, P, z) - h(T^{00}, P^{00}, z)] - T^{00} \cdot [s(T, P, z) - s(T^{00}, P^{00}, z)] \quad (5.7)$$

$$b^{ph} = b^{\Delta T} + b^{\Delta P} \quad (5.8)$$

L'exergie thermique correspond au maximum de travail récupérable lors d'une transformation réversible isobare à P pour passer de T à T^{00} et se calcule à partir de l'équation (5.9). L'exergie mécanique se définit quant à elle comme le maximum de travail récupérable par des processus réversibles et isothermes à T^{00} pour passer de P à P^{00} . L'équation (5.10) permet d'évaluer sa valeur.

$$b^{\Delta T} = [h(T, P, z) - h(T^{00}, P, z)] - T^{00} \cdot [s(T, P, z) - s(T^{00}, P, z)] \quad (5.9)$$

$$b^{\Delta P} = [h(T^{00}, P, z) - h(T^{00}, P^{00}, z)] - T^{00} \cdot [s(T^{00}, P, z) - s(T^{00}, P^{00}, z)] \quad (5.10)$$

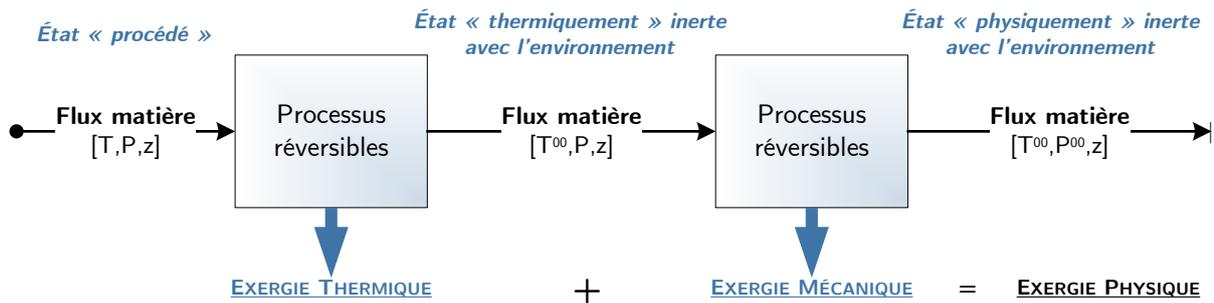


Figure 5.6 – Exergie physique d'un flux matière - adapté de (Ghannadzadeh, 2012)



Le choix de cette décomposition est plus ou moins arbitraire. Une autre solution consisterait à considérer une transformation isotherme à T suivie d'une autre isobare à P^{00} (Marmolejo-Correa & Gundersen, 2012a; Ghannadzadeh, 2012).

5.2.2.2 Exemple d'un gaz parfait : influence de T et P

Prenons à titre d'exemple un gaz parfait pour lequel l'exergie physique molaire se formule selon l'équation (5.11), et les exergies thermique et mécanique respectivement selon les équations (5.12) et (5.13) (Kotas, 1985). La chaleur spécifique C_p est supposée constante.

$$b_{\text{gaz parfait}}^{ph} = C_p \cdot (T - T^{00}) - T^{00} \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T^{00}}\right) + T^{00} \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P}{P^{00}}\right) \quad (5.11)$$

$$b_{\text{gaz parfait}}^{\Delta T} = C_p \cdot (T - T^{00}) - T^{00} \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T^{00}}\right) \quad (5.12)$$

$$b_{\text{gaz parfait}}^{\Delta P} = T^{00} \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P}{P^{00}}\right) \quad (5.13)$$

A partir de ces équations, il est possible de tracer l'évolution de l'exergie thermique en fonction de la température (Figure 5.7a), et l'exergie mécanique en fonction de la pression (Figure 5.7b). D'après la figure 5.7a, l'exergie thermique est toujours positive quelle que soit la température. En effet, l'environnement de référence peut jouer à la fois le rôle de source froide et de source chaude. Le minimum d'exergie thermique est atteint pour une température égale à la température de l'environnement de référence T^{00} (Marmolejo-Correa & Gundersen, 2012a). Plus l'écart de température avec l'environnement est important, plus l'exergie thermique est élevée.

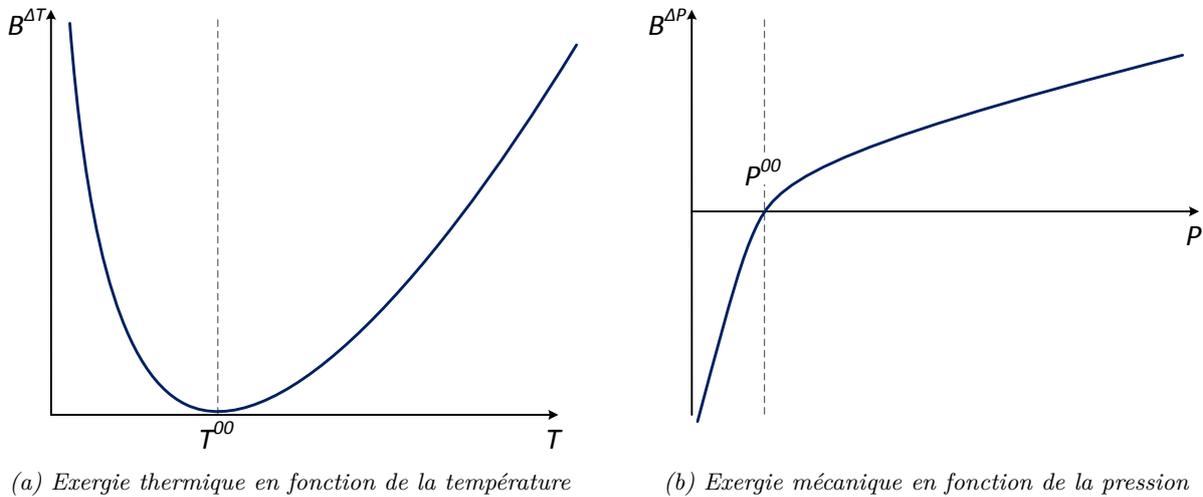


Figure 5.7 – Influence des conditions opératoires sur l'exergie d'un gaz parfait

Concernant l'exergie mécanique, la figure 5.7b montre clairement qu'elle prend des valeurs négatives pour des pressions opératoires inférieures à la pression de l'environnement de référence P^{00} (Kotas, 1985). Nous considérons des systèmes fermés ; par conséquent, avec un environnement de référence ayant un potentiel nul de travail, il est nécessaire d'apporter un minimum de travail de compression depuis l'extérieur pour rapporter le flux matière jusqu'à la pression P^{00} . La valeur de l'exergie mécanique en valeur absolue correspond alors ce travail.

En supposant une chaleur spécifique constante, la figure 5.8 représente l'évolution de l'exergie physique (thermique + mécanique) d'un gaz parfait en fonction de la température et de la pression. Nous constatons que l'exergie physique peut également prendre des valeurs négatives lorsque le système fonctionne à des pressions sous-ambiantes et, que le potentiel travail généré par la différence de température $B^{\Delta T}$ est inférieur à celui nécessaire, $B^{\Delta P}$, pour ramener le flux à la pression P^{00} .

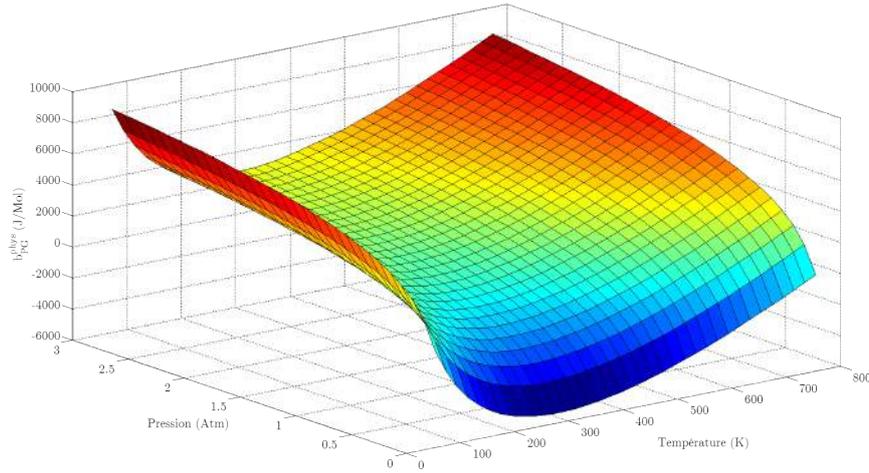


Figure 5.8 – Exergie physique d'un gaz parfait

Bien que le comportement "monotone par intervalle" de l'exergie physique perçue pour un gaz parfait ne puisse pas se généraliser à tous types de flux, quelques cas particuliers existent en effet, notamment dans les conditions super-critiques (Brodyansky et al., 1994), cette étude donne une bonne idée du comportement de l'exergie physique en fonction de la température et de la pression.

5.2.3 L'exergie chimique d'un flux matière

5.2.3.1 Définition et formulation

L'exergie chimique se définit comme le maximum de travail récupérable lorsqu'un flux à l'équilibre thermomécanique avec l'environnement de référence (voir Figure 5.2), c'est-à-dire à (T^{00}, P^{00}, z) , est amené, par des transformations réversibles, à l'équilibre chimique avec l'environnement de référence (T^{00}, P^{00}, z^{00}) (Szargut et al., 1988). Notons que le choix de la composition de l'environnement de référence z^{00} influence directement l'évaluation des exergies chimiques et donc des flux exergétiques (Szargut, 1989).

L'expression générale de l'exergie chimique d'un flux matière est donnée par l'équation (5.14) (Ghannadzadeh, 2012).

$$\begin{aligned}
 b^{ch}(T^{00}, P^{00}, z) &= \left[h(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z) \right] - \left[h(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z^{00}) \right] \\
 &= h(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z) \\
 &\quad - \sum_{i=1}^{N_c} z_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{N_{ref}} \nu_{i,j} \cdot (h_j(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, P^{00})) \right]
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

avec :

- z_i est la composition du constituant i dans le mélange étudié
- $\nu_{i,j}$ correspond au nombre de moles de l'espèce j de l'environnement de référence générées par une mole du constituant i du mélange étudié

- $h_j(T^{00}, P^{00})$ correspond à l'enthalpie molaire partielle de l'espèce j de l'environnement de référence
- $s_j(T^{00}, P^{00})$ correspond à l'entropie molaire partielle de l'espèce j de l'environnement de référence

D'après cette équation (5.14), le calcul de l'exergie chimique d'un flux matière nécessite l'évaluation préalable des enthalpies h_j et entropies s_j des espèces présentes dans l'environnement de référence. Le concept d'exergie chimique standard introduit par Szargut et al. (1988) permet de se soustraire à cette évaluation et donc de simplifier les calculs d'exergie chimique.

5.2.3.2 L'exergie chimique standard

L'exergie chimique standard d'un corps pur i à T^{00} et P^{00} , notée $b_i^{0,\phi}$, correspond au maximum de travail récupérable lorsque celui subit des réactions chimiques et des mélanges pour amener le corps pur à un état d'équilibre avec l'environnement de référence (Rivero & Garfias, 2006). Elle se calcule selon l'équation (5.15).

$$b_i^{0,\phi}(T^{00}, P^{00}) = h_i^{0,\phi}(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_i^{0,\phi}(T^{00}, P^{00}) - \left[\sum_{j=1}^{N_{ref}} \nu_{i,j} \cdot (h_j(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, P^{00})) \right] \quad (5.15)$$

Par ailleurs, les exergies chimiques standard des corps purs peuvent également être estimées à partir des exergies chimiques des éléments $b_{el}^{0,*}$ selon l'équation (5.16). Les valeurs des exergies chimiques des éléments (C, N, O, H, Cl , etc...) ont d'abord été tabulées par Szargut et al. (1988) puis mises à jour par Rivero & Garfias (2006). L'approche de calcul des exergies des éléments a largement été détaillée par Ghannadzadeh (2012).

$$b_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) = \Delta G_f^{0,*} + \sum_{el=1}^{N_{el}} n_{i,el} \cdot b_{el}^{0,*} \quad (5.16)$$

$n_{i,el}$ représente dans cette équation le nombre de moles de l'élément el présent dans le constituant i et $b_{el}^{0,*}$ l'exergie chimique standard de l'élément el à l'état gaz parfait.

Pour une substance i à l'état gaz parfait, on a aussi :

$$b_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) = h_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - \left[\sum_{j=1}^{N_{ref}} \nu_{i,j} \cdot (h_j(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, P^{00})) \right] \quad (5.17)$$

Lorsque la substance i est à l'état liquide, l'exergie chimique standard liquide $b_i^{0,l}$ peut se calculer à partir de l'exergie chimique standard gaz parfait $b_i^{0,*}$ selon l'équation (5.18), il est en de même

pour l'exergie chimique standard solide $b_i^{0,s}$ avec l'équation (5.19) (Hinderink et al., 1996).

$$b_i^{0,l} = b_i^{0,*} + \Delta g_{* \rightarrow l} = b_i^{0,*} + R \cdot T^{00} \cdot \ln\left(\frac{f_i^{0,l}(T^{00}, P^{00})}{P^{00}}\right) \quad (5.18)$$

$$b_i^{0,s} = b_i^{0,*} + \Delta g_{* \rightarrow s} \quad (5.19)$$



Les exergies chimiques standard sont données dans leur état standard, c'est-à-dire gaz parfait pour une phase vapeur et mélange liquide idéal pour une phase liquide. Il ne s'agit pas de l'état dans lequel le constituant se trouve dans l'environnement de référence, mais d'un état de référence.

5.2.3.3 Exergie chimique des mélanges idéaux

La formule de l'exergie chimique d'un mélange supposé gaz parfait est proposée à l'équation (5.20). Elle s'obtient en intégrant l'équation (5.17) dans l'équation (5.14).

$$\begin{aligned} b^{ch,*}(T^{00}, P^{00}, y) &= \sum_{i=1}^{N_c} y_i \cdot \left(h_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot (s_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - R \cdot \ln(y_i)) \right) \\ &\quad - \sum_{i=1}^{N_c} y_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{N_{ref}} \nu_{i,j} \cdot (h_j(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, P^{00})) \right] \\ &= \sum_{i=1}^{N_c} y_i \cdot \left[b_i^{0,*} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(y_i) \right] \end{aligned} \quad (5.20)$$

Par analogie avec la phase vapeur, l'exergie chimique d'un mélange liquide idéal peut s'écrire selon l'équation (5.21).

$$b^{ch,l}(T^{00}, P^{00}, x) = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot \left[b_i^{0,l} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(x_i) \right] \quad (5.21)$$

Ces deux dernières équations ne sont valables que pour des mélanges idéaux. De plus, l'exergie chimique est forcément calculée en prenant comme état de référence l'état gaz parfait lorsqu'il s'agit une phase vapeur, et l'état liquide pour une phase liquide. Ces équations ne prennent donc pas en compte le type d'approche thermodynamique choisie par l'utilisateur, à savoir homogène ou hétérogène. Nous proposons dans le paragraphe suivant une approche généralisée du calcul de l'exergie chimique quelle que soit l'approche thermodynamique choisie.

5.2.3.4 Calcul de l'exergie chimique de mélanges réels

Dans le cadre d'une implémentation dans un simulateur, il est nécessaire de considérer les approches homogène et hétérogène pour les calculs thermodynamiques. L'approche homogène, comme

son nom l'indique, fait intervenir un seul modèle, à savoir une équation d'état (Gaz parfait, SRK, LKP, etc) quel que soit l'état physique du système pour évaluer une grandeur thermodynamique. L'état de référence est alors le gaz parfait. L'approche hétérogène fait, quant à elle, intervenir une équation d'état pour la phase vapeur et un modèle à coefficients d'activité pour les phases liquides. Les états de référence et chemins thermodynamiques ne sont donc pas les mêmes selon les modèles choisis (Prosim, 2015). Aussi, pour le calcul de l'exergie chimique, nous proposons une formulation pour chacune de ces approches.

Nous nous intéresserons dans un premier temps à un mélange monophasique à T^{00} et P^{00} . Nous verrons ensuite comment traiter les mélanges multiphasiques.

5.2.3.4.1 Mélange monophasique à T^{00} et P^{00}

- *Approche homogène*

Comme énoncé précédemment, l'approche homogène utilise uniquement une équation d'état pour le calcul des grandeurs thermodynamiques quel que soit l'état physique, et mesure un écart, appelé résidu, par rapport à l'état gaz parfait. L'état de référence est donc le gaz parfait. Nous parlerons ici de phase ϕ et composition z du mélange. En reprenant donc la formulation générale de l'exergie chimique (Equation (5.14)), on aboutit à l'équation (5.22).

$$b^{ch,\phi}(T^{00}, P^{00}, z) = \sum_{i=1}^{Nc} z_i \cdot \left[b_i^{0,*} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(z_i) \right] + (g^\phi - g^*)_{(T^{00}, P^{00}, z)} \quad (5.22)$$

L'écart résiduel au gaz parfait $(g^\phi - g^*)_{(T^{00}, P^{00}, z)}$ est calculé à partir de l'équation d'état choisie par l'utilisateur.

- *Approche hétérogène*

Avec une approche hétérogène il convient de différencier le calcul fait pour la phase vapeur à celui de la phase liquide. La phase gaz utilise une équation d'état, l'équation (5.22) développée pour l'approche homogène est donc toujours adaptée. En ce qui concerne la phase liquide, l'état de référence n'est plus l'état gaz parfait, mais l'état liquide idéal. Après développement, l'exergie d'un mélange liquide à T^{00} et P^{00} peut s'évaluer à partir de l'équation (5.23).

$$b^{ch,l}(T^{00}, P^{00}, x) = \sum_{i=1}^{Nc} x_i \cdot \left[b_i^{0,l} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(x_i) \right] + g^E(T^{00}, P^{00}, x) \quad (5.23)$$

Avec un modèle à coefficients d'activités, l'équation (5.23) sera préférée pour le calcul de l'exergie chimique de la phase liquide.



La démonstration des équations (5.22) et (5.23) est disponible en annexe D.

5.2.3.4.2 Cas d'un courant multiphasique à T^{00} et P^{00}

L'exergie chimique des mélanges multiphasiques peut être calculée à partir de l'équation (5.24). Cette dernière équation s'obtient facilement en détaillant les calculs d'enthalpies et d'entropies, le détail est présenté en annexe D.

$$b^{ch,lv}(T^{00}, P^{00}, z) = \omega(T^{00}, P^{00}, z) \cdot b^{ch,v}(T^{00}, P^{00}, y) + (1 - \omega(T^{00}, P^{00}, z)) \cdot b^{ch,l}(T^{00}, P^{00}, x) \quad (5.24)$$

On peut généraliser l'équation (5.24) avec l'équation (5.25) où ϕ est une phase (liquide, vapeur ou solide), et N_ϕ représente le nombre de phases. $b^{ch,\phi}$ est l'exergie chimique de la phase ϕ . ω_k est le taux de partage de la phase k .

$$b^{ch}(T^{00}, P^{00}, z) = \sum_{k=1}^{N_\phi} \omega_k(T^{00}, P^{00}, z) \cdot b^{ch,\phi}(T^{00}, P^{00}, z_k) \quad (5.25)$$

5.2.3.5 Calcul des exergies chimiques partielles

Comme toute grandeur thermodynamique, l'exergie chimique partielle $b^{ch,j}$ peut se définir selon les équations (5.26) et (5.27). Cette décomposition est illustrée à la figure 5.1.

$$B^{ch} = \sum_{j=1}^{N_C} n_j \cdot b^{ch,j} \quad (5.26)$$

$$b^{ch,j} = \left(\frac{\partial B^{ch}}{\partial n_j} \right)_{T^{00}, P^{00}, n_{j \neq i}} \quad (5.27)$$



Le calcul des exergies chimiques partielles sera nécessaire pour l'évaluation des efficacités exergétiques présentées au chapitre 7.

5.2.4 Implémentation des calculs d'exergie dans Simulis Thermodynamics®

Dans le cadre du projet ANR-COOPERE présenté dans le chapitre d'introduction, le développement des formules de l'exergie d'un flux matière a abouti à l'implémentation de celles-ci dans le serveur de calcul thermodynamique Simulis Thermodynamics® (Gourmelon et al., 2015).

Les fonctions implémentées dans Simulis Thermodynamics® sont également utilisables depuis Excel (Prosim, 2015). La figure 5.9 illustre une telle utilisation pour un mélange Oxygène-Azote à 50 °C et 5 atm.

Analyse Exergétique : état de l'art

L'évaluation systématique des exergies des différents flux d'un procédé, rendue possible par l'implémentation du calcul dans le simulateur, doit pouvoir permettre de mener à bien une analyse exergétique du système. Différents degrés de complexité dans l'analyse exergétique sont identifiés. Le degré le plus simple consiste d'abord à exploiter le bilan exergétique pour quantifier les irréversibilités du procédé (en d'autres termes les imperfections thermodynamiques) et les pertes externes du procédé. Le degré suivant distingue les parts "évitables" et "inévitables" des irréversibilités de manière à évaluer plus précisément les potentiels d'amélioration du procédé. Enfin, le dernier niveau consiste en l'évaluation d'un critère dit d'"efficacité exergétique". Ce chapitre présente une analyse détaillée de ces concepts, permettant ainsi d'en dresser un état des lieux précis. Un exemple fil-rouge permettra de mettre à l'épreuve ces concepts et ainsi mettre en évidence les atouts et les limites de chacun d'entre eux afin d'ouvrir la voie à des propositions d'amélioration.

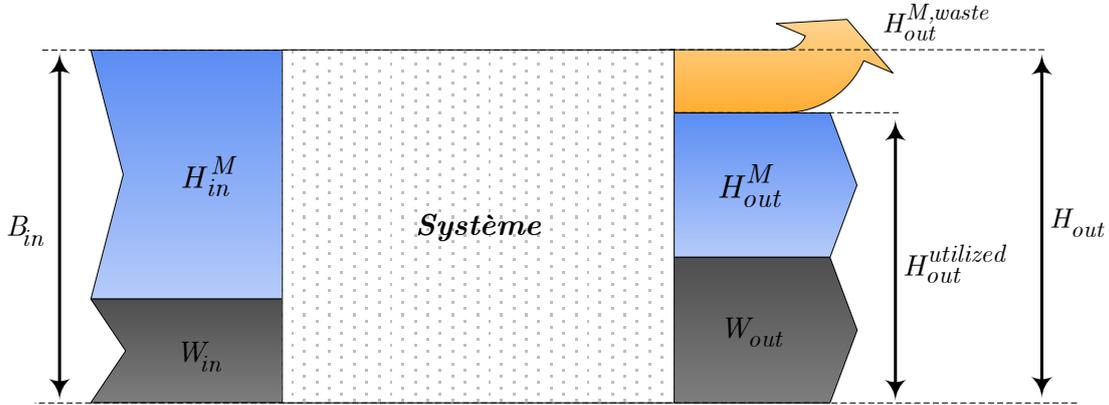
6.1 Les bilans exergétiques

Comme le précise le chapitre 5, l'exergie d'un courant traduit non seulement la quantité d'énergie qu'il porte mais aussi sa qualité. La [figure 6.1](#) illustre ce propos en prouvant la plus value du bilan exergétique par l'apport d'une information plus complète sur l'efficacité d'un procédé.

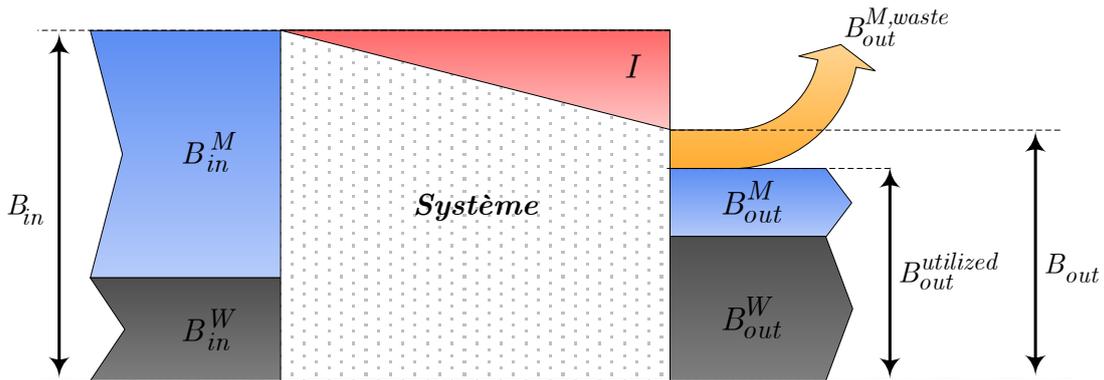
Illustré par le diagramme de Sankey ([Figure 6.1a](#)), le bilan énergétique suit la loi de conservation de l'énergie (premier principe de la thermodynamique). Il est fourni par l'équation (6.1) où H^M

représente les flux enthalpiques des courants matière, et W les flux de travail entrant et sortant d'une enceinte de bilan.

$$H_{in}^M + W_{in} = H_{out}^{M,utilized} + W_{out} + H_{out}^{M,waste} \quad (6.1)$$



(a) Flux énergétiques (Diagramme de Sankey)



(b) Flux exergetiques (Diagramme de Grassmann)

Figure 6.1 – Diagramme de flux d'un système

A l'inverse, le bilan exergetique, représenté par la figure 6.1b, s'appuie sur les premier et second principes de la thermodynamique et suit la loi de dégradation de l'énergie. Ce bilan s'écrit selon l'équation (6.2). B^M y représente l'exergie des flux matière, et B^W l'exergie des flux de travail.

$$B_{in}^M + B_{in}^W = B_{out}^W + B_{out}^{M,utilized} + B_{out}^{M,waste} + I \quad (6.2)$$

Notons la présence dans l'équation (6.2) du terme I désignant la portion de l'exergie entrante détruite lors de la transformation. Cette destruction d'exergie, parfois nommée "perte interne" ou "irréversibilité" (Tsatsaronis, 2007), est une donnée thermodynamique propre à un système quantifiant une imperfection thermodynamique. Elle s'évalue à partir du bilan exergetique, c'est-à-dire à partir de l'équation (6.2), ou encore à partir de la relation de Gouy-Stodola (Equation

(6.3) (Kotas, 1985). $\Delta S_{créée}$ représente dans cette équation la quantité d'entropie créée par le système.

$$I = T^{00} \cdot \Delta S_{créée} \quad (6.3)$$



Remarque

La section 6.2.2 sera dédiée aux irréversibilités, elle présentera les différentes formes et causes de destruction d'exergie.

Comme indiqué dans le Chapitre 5, l'analyse exergétique va plus loin que l'analyse énergétique en permettant notamment de quantifier l'impact des effluents d'un procédé sur l'environnement, le bilan exergétique de l'équation (6.2) nécessite la distinction parmi les flux matière sortants d'une enceinte de bilan entre les flux dits "utiles" (utilized), c'est-à-dire les flux effectivement valorisés en aval du système étudié, et ceux "non-valorisés" (waste), c'est-à-dire rejetés tels quels dans l'environnement.

L'objectif des bilans exergétiques est double : d'une part, évaluer les pertes externes et d'autre part, quantifier les destructions d'exergie. Ces deux types de pertes doivent ensuite faire l'objet d'une analyse visant à aider l'ingénieur à proposer des solutions.

6.2 Analyse des bilans exergétiques

6.2.1 Les pertes externes

Les pertes externes $B_{out}^{M,waste}$ représentent les flux matière non valorisés. D'après les équations (5.2) et (5.8) du Chapitre 5, l'exergie d'un courant matière est définie par la somme de trois contributions : thermique, mécanique et chimique. Les proportions respectives de ces trois contributions doivent nous permettre d'élaborer des pistes de valorisation (Ghannadzadeh, 2012).

Ghannadzadeh (2012) a répertorié différentes voies de valorisation. Une perte thermique importante, par exemple, laisse envisager une possible valorisation en tant que flux de chaleur. Les solutions alors proposées dans la littérature consistent à intégrer le courant concerné dans la liste des courants chauds et froids du procédé en vue de son intégration énergétique dans le réseau de récupération de chaleur. L'analyse pincement proposerait ainsi des solutions de valorisation (Figure 6.2). Néanmoins, aucun point méthodologique ne permet de déterminer la température de sortie de l'effluent et la manière de le valoriser, c'est-à-dire avec un simple échangeur de chaleur, une pompe à chaleur, etc.

Ainsi, nous pouvons nous questionner sur les perspectives envisageables :

- est-il possible de refroidir un effluent chaud jusqu'à la température ambiante T^{00} sans augmenter la consommation en froid du procédé ?
- ou au contraire doit-on s'arrêter à une température comprise entre la température de l'effluent et celle de l'ambient pour éviter de dégrader l'efficacité énergétique du procédé ?

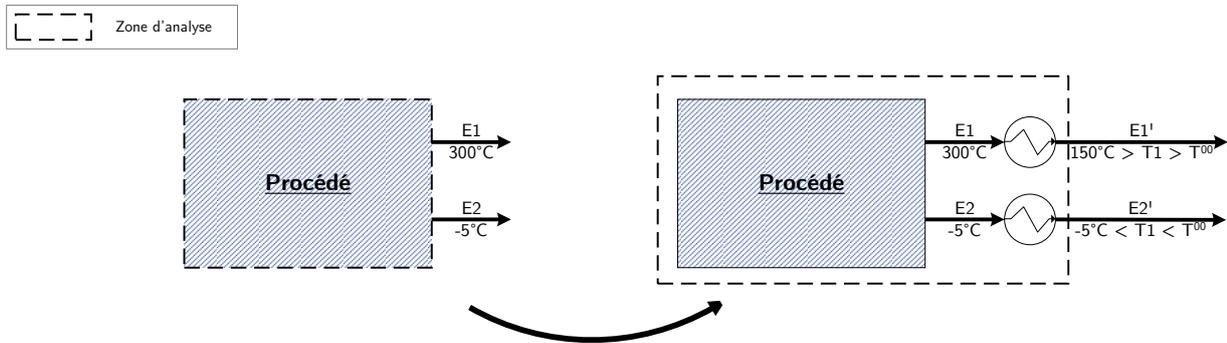


Figure 6.2 – Valorisation thermique des effluents

Une forte exergie mécanique dans un courant de pertes témoigne pour sa part d'un courant à fort potentiel de valorisation via une turbine (Szargut et al., 1988) générant ainsi du travail supplémentaire. Cependant, l'analyse exergétique ne dit pas s'il est possible de détendre jusqu'à la pression atmosphérique, ou s'il existe une pression intermédiaire limitante.

Quant aux pertes chimiques, la valeur de l'exergie ne fournit aucune indication sur une éventuelle voie de valorisation. La littérature préconise néanmoins l'utilisation de ces pertes afin de produire de l'énergie ("waste to energy") (Brunner & Rechberger, 2015). L'évaluation des pouvoirs calorifique et de méthanisation peut permettre de donner une idée sur les voies de récupérations c'est-à-dire une chambre de combustion générant des flux chauds, une cuve de méthanisation, etc. Néanmoins, des études plus approfondies doivent être menées pour analyser les faisabilités technico-économiques des solutions proposées.

La mise en place de nouvelles boucles de recyclage est une alternative également proposée dans la littérature pour limiter les pertes externes.



Que ce soit pour les pertes chimiques, mécaniques et même thermiques, il n'existe actuellement pas de méthodologie systématique pour établir les voies de valorisation.

6.2.2 Les irréversibilités

L'irréversibilité thermodynamique d'un système est la conséquence d'un écart à l'équilibre en un point de fonctionnement (Leites et al., 2003). En d'autres termes, un procédé est dit réversible s'il

est à l'équilibre thermodynamique (différence nulle de températures, de pressions et de potentiels chimiques) en tout point du système.

Il existe trois grandes sources d'irréversibilités (Le Goff, 1979) :

- **Les non-homogénéités** : cette source intervient lorsque deux ou plusieurs systèmes à des conditions de températures, pressions et/ou compositions différentes sont mis en contact direct, par exemple dans un mélangeur, une colonne à distiller, etc.
- **Les pertes par effets dissipatifs** : cela signifie qu'une partie du travail apporté - au sens général du terme - est dissipée dans une autre forme d'énergie de moindre qualité. Parmi les facteurs dissipatifs on retrouve notamment la viscosité d'un système, les frottements, la résistance électrique (Venkanna & Swati, 2010). On retrouve ces pertes dans les machines tournantes (compresseur, pompe, turbine) par exemple.



Remarque à propos des pertes thermiques

De manière analogue à une perte de charge, on pourra également affirmer qu'une **perte thermique** est une source d'irréversibilité par effet dissipatif. La chaleur est dissipée dans l'environnement. Il est donc nécessaire d'améliorer l'adiabaticité de la technologie employée pour y remédier.

- **Les réactions chimiques** représentent la dernière source d'irréversibilité d'un système. Lors d'une réaction chimique, l'équilibre thermochimique est déplacé par la modification de la pression, la température, la composition ou en ajoutant un agent tiers.

De nombreux travaux portent sur l'analyse des irréversibilités. Ghannadzadeh (2012) en a tabulé les sources et voies d'amélioration sur différentes opérations unitaires (réacteur chimique, colonne de distillation, échangeur de chaleur, vanne de détente, compresseur,...) (Tableau 6.1).



Prenons comme exemple un échangeur de chaleur. Un transfert de chaleur est dit réversible si en tout point, la température du courant froid est égale à la température du courant chaud. Plus l'écart de température est élevé plus l'échange de chaleur est irréversible. L'échangeur de chaleur idéal exergetiquement aurait alors une aire d'échange infinie, et donc un coût d'investissement également infini. Un écart de température trop grand provoquera une sur-consommation énergétique, alors qu'un écart trop faible nécessitera un investissement plus important.

Les "heuristiques" pour réduire les irréversibilités vont bien souvent à l'encontre d'autres principes de synthèse et de conception des procédés, de Le Chatelier, par exemple. La réduction des irréversibilités d'une opération unitaire impacte évidemment son coût d'investissement.

Tableau 6.1 – Liste des heuristiques pour la réduction des irréversibilités (Ghannadzadeh, 2012)

Type d'opération	Sources de l'irréversibilité	Préconisations
Réacteur	Réaction exothermique	Augmenter la température des réactifs Récupérer la chaleur de réaction
	Réaction endothermique	Réduire la température des réactifs
	Gradient de concentration	Étager au maximum la réaction Alimenter dans les conditions stœchiométriques
Colonne à distiller	Gradient de concentration	Ajouter des rebouilleurs et condenseurs intermédiaires
	Séquence de séparation inadaptée	Revoir la séquence de séparation
	Gradients de température	Alimenter la colonne au bon étage Diviser l'alimentation
Échangeur de chaleur	Différence de température	Réduire la différence de température
	Gradient de température non-uniforme	Modifier les courants Préférer les échangeurs contre-courant
	Pertes de charges	Revoir la structure de l'échangeur (chicanes)
Utilité froide	Réfrigération	Augmenter au maximum le niveau de température de l'utilité froide
Vanne de détente	Pertes de charges	Remplacer par une turbine vapeur (si possible)
Compresseur	Alimentation chaude	Réduire la température d'alimentation
	ΔP important	Étager la compression avec refroidissement intermédiaire
Pompe	Friction hydraulique	Revoir la technologie
Mélangeur	Différence importante de température	Mélanger des flux isothermes
	Différence importante de pression	Mélanger des flux isobares
	Différence entre les compositions	Mélanger des flux à la même composition

6.2.3 Les irréversibilités évitables et inévitables : état de l'art

Pour augmenter la pertinence des bilans exergétiques, et en particulier disposer d'une définition plus fine du terme d'irréversibilité, des auteurs se sont intéressés aux différentes "formes" d'irréversibilités. Afin d'évaluer le réel potentiel d'amélioration des bilans exergétiques et répondre aux enjeux technico-économiques, [Feng et al. \(1996\)](#) proposent une méthode basée sur le calcul des parts inévitables (INE) et évitables (EVI) de l'irréversibilité (Équation (6.4)).

$$I = I_{INE} + I_{EVI} \quad (6.4)$$

L'irréversibilité inévitable y est définie comme la quantité d'exergie détruite ne pouvant être évitée pour des raisons technico-économiques. Les auteurs proposent également une procédure de calcul de l'irréversibilité inévitable pour certaines opérations unitaires (chambre de combustion, échangeur de chaleur, machines tournantes). L'irréversibilité évitable représente alors le réel potentiel d'amélioration d'un procédé. Un cycle de co-génération permet d'illustrer cette méthodologie.

Dans la littérature, une terminologie différente peut être trouvée pour ces concepts. [Brodyansky et al. \(1994\)](#) introduisent ainsi les termes d'*irréversibilités techniques* et *structurelles*. Les irréversibilités techniques sont directement liées à la performance technique du système étudié et peuvent être réduites en améliorant la technologie (e.g. par une meilleure isolation thermique). Les irréversibilités structurelles peuvent quant à elle être réduites exclusivement par une modification de la structure globale du procédé. Une cause d'irréversibilité structurelle peut être, par exemple, la différence de chaleur spécifique de deux flux échangeant de la chaleur. La présence d'irréversibilité structurelle doit conduire à modifier la structure du procédé pour accroître l'efficacité exergétique. [Chang & Li \(2005\)](#) désignent ces deux types d'irréversibilité par les termes *intrinsèque* et *extrinsèque*. [Kotas \(1985\)](#) préfère, pour sa part, utiliser les termes d'irréversibilités *évitable* et *intrinsèque*.

[Tsatsaronis & Park \(2002\)](#) puis [Cziesla et al. \(2006\)](#) présentent également une procédure générale pour calculer les irréversibilités évitables et inévitables et l'appliquent à l'étude d'un système de cogénération (turbine à gaz avec régénération). L'approche diffère alors de celle de [Feng & Zhu \(1997\)](#) dans la mesure où elle rapporte l'irréversibilité inévitable à la quantité d'exergie produite réellement. Il ne s'agit donc plus de l'irréversibilité minimale obtenue pour une quantité d'exergie consommée fixe mais, de l'irréversibilité inévitable pour produire une quantité fixe de produit. En effet, pour [Feng & Zhu \(1997\)](#), l'irréversibilité inévitable est calculée à partir de l'équation (6.5) alors que [Tsatsaronis & Park \(2002\)](#) utilisent l'équation (6.6).

$$I_{INE} = I_{\text{conditions optimales théoriques}} \quad (6.5)$$

$$I_{INE} = (\text{Exergie produite})_{\text{réel}} \cdot \frac{I_{\text{conditions optimales théoriques}}}{(\text{Exergie produite})_{\text{conditions optimales théoriques}}} \quad (6.6)$$

Illustrons le calcul de l'irréversibilité inévitable à travers l'exemple du compresseur K-101 du

procédé ammoniac.



Compresseur K-101

Ce compresseur fonctionne actuellement avec une efficacité isentropique de 75 %. Dans la littérature, les efficacités isentropiques "maximales" varient entre 85% et 98%. Dans le cadre de cet exemple, nous choisirons 90 %.

Pour le cas nominal, l'exergie produite s'élève à 178,65 kW pour une consommation exergétique de 209,30 kW. L'irréversibilité est alors de 30,66 kW. Dans les conditions théoriques, c'est-à-dire avec une efficacité isentropique de 90 %, le même compresseur avec la même alimentation consomme 174,42 kW pour produire 163,77 kW. L'irréversibilité est de 10,64 kW.

L'irréversibilité inévitable avec la méthode de [Feng & Zhu \(1997\)](#) s'élève alors à 10,64 kW et l'évitable à 20,02 kW tandis que pour [Tsatsaronis](#), l'obtention de la même quantité d'exergie produite en sortie de compresseur nécessite la destruction inévitable de 11,61 kW. Ainsi, 19,05 kW d'irréversibilité sont a priori évitables.

$$I_{INE} = (\text{Exergie produite})_{\text{réel}} \cdot \frac{I_{\text{conditions optimales théoriques}}}{(\text{Exergie produite})_{\text{conditions optimales théoriques}}}$$

$$= 178,65 \cdot \frac{10,64}{163,77} = 11,61 \text{ kW}$$

Cette distinction a largement été appliquée pour l'analyse de systèmes essentiellement thermiques. Le [tableau 6.2](#) dresse un récapitulatif non exhaustif de ces études.

Les approches de [Feng & Zhu \(1997\)](#) et de [Tsatsaronis & Park \(2002\)](#) reposent sur la définition préalable, plus ou moins arbitraire, d'un point de fonctionnement "optimal" ([Tsatsaronis & Park, 2002](#); [Rocco et al., 2014](#)). Les auteurs font, par exemple, le choix d'une efficacité isentropique de 90% pour les machines tournantes, sans vraiment le justifier.

Sur le papier, chacune de ces approches semble accessible et facilement applicable. Cependant, des points flous comme le choix des paramètres à considérer pour l'évaluation de l'irréversibilité inévitable empêchent la généralisation et l'automatisation de la méthode dans un simulateur de procédés. En effet, mis à part dans ([Feng & Zhu, 1997](#)) et ([Cziesla et al., 2006](#)), peu de formules génériques permettent l'évaluation des irréversibilités inévitables. L'automatisation de ces approches en vue de leur implémentation dans un simulateur demeure donc une tâche délicate.



Le concept d'irréversibilité inévitable permet de cibler, de manière plus ou moins arbitraire, les opérations unitaires présentant le meilleur potentiel d'amélioration. Néanmoins, ce calcul nécessite une connaissance a priori des techniques d'amélioration des

équipements (préchauffe des alimentations de la chambre de combustion, diminution de la température minimale d'approche pour les échangeurs, etc.). De plus, une fois la valeur de l'irréversibilité inévitable calculée, et ainsi les opérations unitaires au meilleur potentiel d'amélioration ciblées, aucune indication n'est fournie sur la voie d'amélioration à adopter.

Tableau 6.2 – Récapitulatif des études exploitant la distinction évitable/inévitable

Auteur(s)	Sujet d'étude	Choix & Résultats
Cziesla et al. (2006)	Cogénération	Proposition de formules sur différentes opérations unitaires
Morosuk & Tsatsaronis (2008)	Cycle de refroidissement par absorption	
Tsatsaronis & Morosuk (2010)	Cogénération nouvelle génération (regazéification du LNG et production d'électricité)	Efficacité isentropiques et ΔT fixés
Bahiraei et al. (2011)	Echangeurs à serpentins	
Petrakopoulou et al. (2012)	Site de production d'utilités	
Boyano et al. (2012)	Reformage du méthane - production d'hydrogène	
Wei et al. (2012)	Procédé de distillation	Reflux imposé. ΔT imposés pour les Bouilleurs et Condenseurs
Gungor et al. (2013)	Pompe à chaleur à moteur à gaz	Présentation des résultats sous forme de camembert
Vučković et al. (2014)	Procédés thermiques	Endo/Exogène + Inévitable/Évitable
Vatani et al. (2014)	Procédé LNG	Efficacité Isentropique (90%) et $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ ou 0.5°C
Açikkalp et al. (2014b,a)	Production d'électricité à partir de gaz naturel	
Tan & Keçebaş (2014)	Réseau de chauffage urbain	
Keçebaş & Hepbasli (2014)		

L'annexe E propose une approche de calculs des irréversibilités inévitables pour certaines opérations simples (échangeurs de chaleur, mélangeurs, machines tournantes). Les réacteurs chimiques, dont les contraintes techniques sont plus difficiles à appréhender et donc à automatiser, ne sont pas traités.

6.3 Vers une analyse exergétique : efficacités exergétiques

Les bilans exergétiques permettent de quantifier et localiser les pertes exergétiques et les irréversibilités d'un procédé de manière automatique. Malgré tout, l'évaluation des performances énergétiques d'un système, et surtout l'identification des opérations unitaires ou des zones de procédés présentant les plus forts potentiels d'amélioration, passe nécessairement par l'évaluation d'un critère de performance adimensionnel et indépendant des flux matière et de travail traités. Il apparaît ainsi essentiel d'être capable d'exploiter les données d'irréversibilités et de pertes externes pour en exprimer un terme d'efficacité exergétique.

Depuis le début des années 50, nombreux sont les auteurs à avoir proposé tour à tour leur propre définition et/ou formulation de l'efficacité exergétique. Un état de l'art renforcé par une analyse critique de l'ensemble des formulations proposées dans la littérature sont rigoureusement détaillés dans un de nos articles récents disponible en annexe ([Gourmelon et al., 2015](#)). Aussi nous ne présenterons ici qu'un résumé et les conclusions associées. Le [tableau 6.3](#) dresse un récapitulatif de notre analyse.

Tableau 6.3 – Récapitulatif des efficacités exergétiques de la littérature

Type	Auteur(s)	Formulation
Entrée-sortie	Grassmann (1950)	$\frac{\text{Exergie sortante}}{\text{Exergie entrante}}$
	Szargut et al. (1988)	$\frac{\text{Exergie sortante utile}}{\text{Exergie entrante}}$
	Gong & Wall (1997)	$\frac{\text{Exergy increases}}{\text{Exergy decreases}}$
Produit-Consommé	Baehr (1968)	$\frac{\text{Desired output}}{\text{Necessary input}}$
	Kotas (1985)	$\frac{\text{Useful exergetic effect}}{\text{Driving exergy}}$
	Szargut et al. (1988)	$\frac{\text{Exergy out - Transit}}{\text{Exergy in - Transit}}$
	Sorin & Brodyansky (1992)	$\frac{\text{Product Exergy}}{\text{Fuel Exergy}}$
	Tsatsaronis (1993)	$\frac{\text{Exergy sink}}{\text{Exergy Source}}$
	Marmolejo-Correa & Gundersen (2015)	$\frac{\text{Product Exergy}}{\text{Fuel Exergy - Unavoid. Ex. Dest.}}$
	Feng et al. (1996)	$\frac{\text{Product Exergy}}{\text{Fuel Exergy - Unavoid. Ex. Dest.}}$
	Tsatsaronis & Park (2002)	

Comme suggéré par [Lior & Zhang \(2007\)](#), [Marmolejo-Correa & Gundersen \(2012a\)](#) et [Nguyen et al. \(2014\)](#), et illustré à travers le [tableau 6.3](#), il est possible de classer les différentes formulations selon deux catégories :

- L'efficacité "entrée-sortie", ou totale est définie comme le ratio des exergies sortantes sur les exergies délivrées au système.
- L'efficacité "produit-consommé" se calcule comme le ratio des exergies associées aux produits générés par le système sur les exergies consommées/dépensées.

En complément des études précédentes, une comparaison de ces efficacités a été menée dans le but de définir l'efficacité exergetique la plus adaptée à l'implémentation dans le simulateur ProSimPlus[®]. Cette dernière s'appuyant sur des exemples typiques issus du génie chimique est présentée dans (Gourmelon et al., 2015) disponible en annexe H.

Il ressort de cette comparaison que l'efficacité simple, définie comme le ratio de l'exergie sortante sur l'exergie entrante, est la formulation la plus aisément implémentable dans un simulateur. Cependant, cette efficacité qui repose sur l'évaluation des bilans tels que définis par l'équation (6.2), peut conduire à des valeurs non-pertinentes et par conséquent conduire à des conclusions erronées (Marmolejo-Correa & Gundersen, 2012a; Cornelissen, 1997). En effet, il a été démontré que la sensibilité de l'efficacité simple diminue avec l'augmentation de la quantité d'exergie "inerte" alimentant le système. Néanmoins, comme mentionné par Tsatsaronis (1993), cette approche peut être utilisée avec satisfaction pour évaluer l'efficacité exergetique d'un procédé lorsque celui-ci est composé d'un grand nombre d'opérations unitaires.



L'efficacité simple présente le même problème que la représentation graphique de Grassmann présentée plus tôt. Plus la quantité d'exergie entrante que l'on peut qualifier d'inerte pour la transformation est importante, moins l'efficacité simple, et le diagramme de Grassmann sont pertinents pour l'analyse.

Dans le but de définir une efficacité exergetique plus informative, des auteurs se sont appuyés sur la formulation des bilans exergetiques fournie par l'équation (6.7). Les exergies entrante et sortante sont respectivement remplacées par les exergies "consommé" et "produit". On note que la manière de calculer les exergies "produit" et "consommé" peut différer selon les auteurs (Gourmelon et al., 2015). On retrouve ainsi les efficacités "Fuel-Product" (Lazzaretto & Tsatsaronis, 2006; Tsatsaronis, 1993), l'efficacité rationnelle (Kotas, 1985), l'efficacité intrinsèque (Brodyansky et al., 1994), etc.

$$B^{\text{consommé}} = B^{\text{produit}} + I + B_{\text{out}}^{\text{waste}} \quad (6.7)$$

Ces efficacités se révèlent bien plus pertinentes que l'efficacité simple. L'efficacité "fuel-product" (Tsatsaronis, 1993) est définie comme le rapport de l'augmentation désirée d'exergie à la diminution d'exergie à laquelle on soustrait l'augmentation subie d'exergie. Bien que cette efficacité semble être la formulation la plus correcte (Lazzaretto & Tsatsaronis, 2006; Tsatsaronis, 1993), elle nécessite une définition préalable de l'objectif principal de l'opération unitaire de la part de

l'ingénieur (Lazzaretto & Tsatsaronis, 2006). Aussi, cette définition est difficilement automatisable et implémentable dans un simulateur de procédé.

A quelques nuances près, les **efficacités "Sink-Source"** (Marmolejo-Correa & Gundersen, 2015) et **rationnelle** (Kotas, 1985) sont relativement similaires. Les différences entre les formulations reposent essentiellement sur l'interprétation que l'on fait des résultats (Marmolejo Correa, 2013). Les résultats de l'étude réalisée par Marmolejo Correa (2013) sont disponibles en annexe F. Bien que pertinentes, ces formulations nécessitent l'intervention de l'utilisateur pour définir les exergies produites et consommées.

Parfois jugée trop calculatoire (Ghannadzadeh et al., 2012), l'efficacité intrinsèque de Brodyansky et al. (1994) semble pourtant être la bonne alternative à l'efficacité simple pour l'intégration dans un simulateur. A la différence des autres efficacités du même type ("fuel-product" (Tsatsaronis, 1993), rationnelle (Kotas, 1985), etc.), elle considère toute augmentation d'exergie comme utile (Gourmelon et al., 2015).

L'exergie produite $\Delta B^{produced}$ est alors égale à l'augmentation d'exergie. La réduction d'exergie correspond pour sa part à la consommation d'exergie. (Équation (6.8)). Reposant sur le concept d'exergie de transit B^{tr} (Kostenko, 1983), cette formulation permet de calculer de manière automatique les quantités d'exergie produite et consommée par un système. Les auteurs retirent ainsi toute la subjectivité de la décision de l'utilisateur quant à la fonction du système étudié.

$$\eta_{int} = \frac{\Delta B^{produced}}{\Delta B^{consumed}} = \frac{\text{augmentation d'exergie}}{\text{diminution d'exergie}} = \frac{B_{out}^{utilized} - B^{tr}}{B_{in} - B^{tr}} \quad (6.8)$$

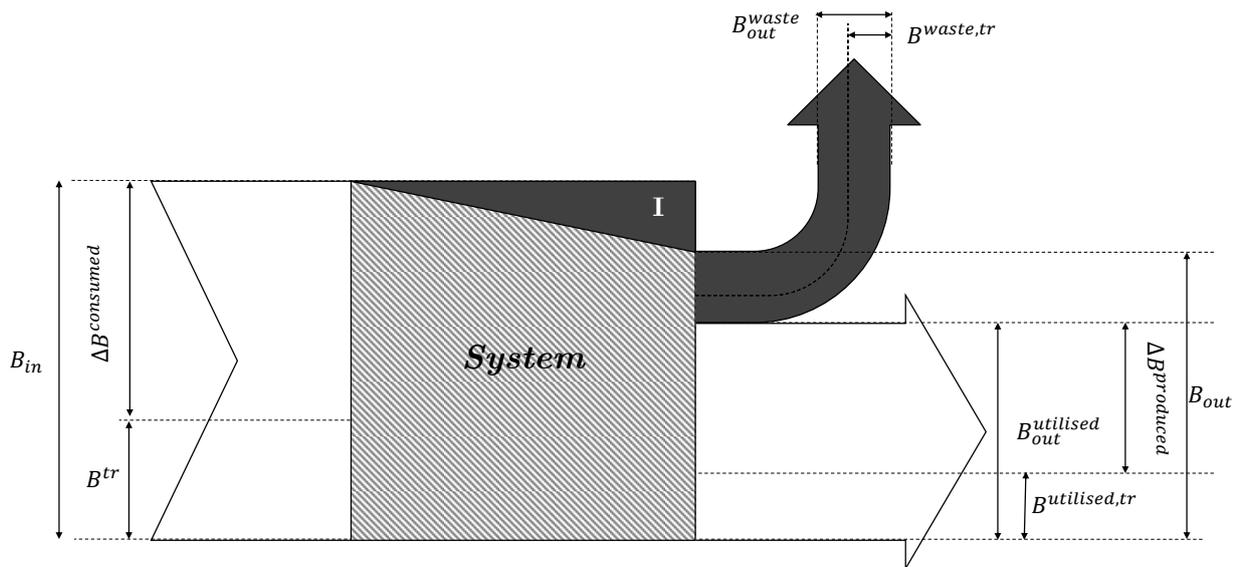


Figure 6.3 – Représentation de l'exergie de transit sur un diagramme de Grassmann



L'exergie de transit correspond à l'exergie alimentant un système et le traversant sans jamais participer aux transformations physico-chimiques s'y déroulant. Cela peut par exemple correspondre à l'exergie portée par un inerte dans une réaction chimique, ou alors la totalité de l'exergie chimique dans un échange de chaleur.

Bien que cette efficacité soit prometteuse, la formulation de l'exergie de transit introduite par Brodyansky et al. (1994) n'est pas implémentable en l'état dans un simulateur de procédé.

Dans leur méthodologie, Ghannadzadeh et al. (2012) ont préféré utiliser l'efficacité rationnelle de Kotas (1985), plus simple à calculer que l'efficacité intrinsèque. On rappelle que l'efficacité rationnelle se définit selon l'équation (6.9).

$$\text{Efficacité Rationnelle} = \frac{\text{Effet exergetique désiré}}{\text{Effet nécessaire}} \quad (6.9)$$

D'après sa formulation, l'efficacité rationnelle nécessite la définition préalable de l'**effet désiré** (correspondant à l'exergie "produit"). L'**effet nécessaire** (exergie "consommé") est ensuite calculé par bilan (Équation (6.10)).

$$\text{Effet nécessaire} = \text{Effet désiré} + I + B_{out}^{waste} \quad (6.10)$$

Pour illustrer le calcul de l'efficacité rationnelle sur des opérations unitaires, considérons le compresseur K-101 du procédé ammoniac.



Compresseur K-101

Concernant le compresseur, la définition de l'effet désiré n'est pas immédiate. Correspond-t-il simplement à l'augmentation de pression, ou doit-on également y inclure l'augmentation de la température? Deux formulations de l'efficacité rationnelle sont possibles suivant choix effectué.

- Choix 1 : L'effet désiré ne correspond ici qu'à l'augmentation de pression. Dans ce cas, l'effet désiré ne réside que dans l'augmentation de l'exergie mécanique du flux. On a donc :

$$(\text{effet désiré})_{K-101}^{\#1} = B_{S02}^{\Delta P} - B_{S01}^{\Delta P}$$

On en déduit ensuite par bilan :

$$(\text{effet nécessaire})_{K-101}^{\#1} = W_{K-101} + B_{S01}^{\Delta T} - B_{S02}^{\Delta T} + B_{S01}^{ch} - B_{S02}^{ch}$$

L'efficacité rationnelle s'écrit alors :

$$\eta_{K-101}^{\#1} = \frac{B_{S02}^{\Delta P} - B_{S01}^{\Delta P}}{W_{K-101} + B_{S01}^{\Delta T} - B_{S02}^{\Delta T} + B_{S01}^{ch} - B_{S02}^{ch}} = 80,2\%$$

• Choix 2 : L'effet désiré correspond à l'augmentation simultanée de la pression et de la température. L'effet désiré réside alors dans l'augmentation de l'exergie physique, et non plus de la mécanique seule. On a donc :

$$(\text{effet désiré})_{K-101}^{\#2} = B_{S02}^{\Delta P} - B_{S01}^{\Delta P} + B_{S02}^{\Delta T} - B_{S01}^{\Delta T}$$

L'effet nécessaire est ensuite calculé par bilan :

$$(\text{effet nécessaire})_{K-101}^{\#2} = W_{K-101} + B_{S01}^{ch} - B_{S02}^{ch}$$

Ce qui nous donne au final l'efficacité rationnelle suivante :

$$\eta_{K-101}^{\#2} = \frac{B_{S02}^{\Delta P} - B_{S01}^{\Delta P} + B_{S02}^{\Delta T} - B_{S01}^{\Delta T}}{W_{K-101} + B_{S01}^{ch} - B_{S02}^{ch}} = 85,3\%$$

Cette exemple simple permet de mettre en évidence la limitation de l'efficacité rationnelle. En effet, les deux choix conduisent à deux valeurs différentes pour l'efficacité.



Outre l'efficacité intrinsèque et l'efficacité simple, aucune méthodologie n'est présentée dans la littérature pour évaluer l'efficacité exergétique d'un ensemble d'opérations unitaire ou d'un procédé entier. Même l'approche de [Brodyansky et al. \(1994\)](#), reposant sur la méthodologie "exergy load distribution", reste relativement floue sur l'évaluation de certaines données nécessaires à l'évaluation des efficacités globales. Son implémentation dans un simulateur de procédés n'est donc pas faisable en l'état.

6.4 Exemple : procédé ammoniac

Pour illustrer l'état de l'art de l'analyse exergétique, l'exemple fil-rouge du procédé ammoniac est traité. Dans le cadre de cette étude, seuls les flux d'ammoniac ($S21$) et de vapeur produite (MPS) sont considérés comme utiles, les autres flux sortant ($S10$, $S20$, $CW2$ et $CW4$) sont des pertes externes potentiellement "valorisables".

Comme énoncé dans le chapitre 5, le simulateur ProSimPlus[®] permet de calculer automatiquement

les flux exergetiques. Ces derniers sont reportés dans le [tableau 6.4](#).

Tableau 6.4 – Flux exergetiques du procédé ammoniac

Courant	Exergie Physique (kW)	Exergie Thermique (kW)	Exergie Mécanique (kW)	Exergie Chimique (kW)
<i>S01</i>	261,96	0,03	261,92	5 251,01
<i>S02</i>	440,60	54,23	386,36	5 251,01
<i>S03</i>	1 167,27	19,10	1 148,16	21 003,70
<i>S04</i>	1 264,26	116,10	1 148,16	21 003,70
<i>S05</i>	1 377,34	442,45	934,89	20 808,50
<i>S06</i>	1 162,83	228,24	934,59	20 808,50
<i>S07</i>	1 026,87	92,58	934,29	20 808,50
<i>S08</i>	936,75	2,76	933,98	20 808,50
<i>S09</i>	848,13	2,56	845,57	17 943,40
<i>S10</i>	42,40	0,13	42,28	897,23
<i>S11</i>	805,72	2,44	803,29	17 046,30
<i>S12</i>	956,98	1,48	955,50	22 197,10
<i>S13</i>	955,64	0,12	955,52	22 197,50
<i>S14</i>	759,30	0,09	759,21	15 764,90
<i>S15</i>	760,35	0,06	760,29	15 764,90
<i>S16</i>	134,17	0,07	134,10	6 494,82
<i>S17</i>	26,83	0,01	26,82	1 298,96
<i>S18</i>	88,06	0,12	87,95	4 191,33
<i>S19</i>	73,31	0,10	73,21	4 191,33
<i>S20</i>	13,85	0,00	13,84	781,13
<i>S21</i>	55,70	0,04	55,66	3 412,84
<i>S22</i>	107,34	0,05	107,28	5 195,86
<i>S23</i>	61,35	0,24	61,12	2 892,37
<i>BFW1</i>	0,46	0,27	0,20	1,21
<i>BFW2</i>	127,40	127,22	0,19	1,21
<i>CW1</i>	2,17	2,17	0,00	84,90
<i>CW2</i>	1,50	1,50	0,00	84,90
<i>CW3</i>	0,25	0,25	0,00	9,70
<i>CW4</i>	4,75	4,75	0,00	4,85

$W_{K-101} = 209,30 \text{ kW}$; $W_{K-102} = 1,42 \text{ kW}$

Comme on peut le constater, l'exergie chimique des flux du procédé est largement (près de 20 fois) supérieure à l'exergie physique. Cette remarque n'est tout de même pas à généraliser sur l'ensemble des flux. La composition a une forte influence sur la valeur de l'exergie chimique. On note également que les exergies des flux de travail sont du même ordre de grandeur que les exergies physiques. Cela nous fournit une première indication sur la pertinence ou non de l'efficacité simple par exemple. En effet, plus l'exergie chimique est forte, moins l'efficacité simple est pertinente pour des opérations unitaires thermo-mécaniques (échangeur de chaleur, compresseur,...).

L'évaluation des différents flux exergetiques du procédé permet ensuite d'évaluer les bilans sur les opérations unitaires et sur le procédé lui-même.

6.4.1 Évaluation des bilans exergetiques et représentation graphique

Les bilans exergetiques pour le procédé "fil-rouge" ont été calculés. Le [tableau 6.5](#) dresse un récapitulatif des irréversibilités, des pertes externes totales et des différentes contributions, à savoir thermique, mécanique et chimique, pour les différentes opérations unitaires. La dernière ligne résume le bilan global.



L'implémentation des calculs d'exergie dans ProSimPlus[®] a permis d'automatiser la quantification des pertes internes (irréversibilités) et externes (waste) sur un procédé et sur chacune des opérations unitaires le constituant ([Gourmelon et al., 2015](#)).

Tableau 6.5 – Bilans exergetiques sur le procédé ammoniac

	Irréversibilités	Pertes totales	Pertes thermiques	Pertes mécaniques	Pertes chimiques
	<i>kW</i>	<i>kW</i>	<i>kW</i>	<i>kW</i>	<i>kW</i>
<i>R-101</i>	82,15	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>E-101</i>	87,59	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>E-102</i>	38,98	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>E-103</i>	90,70	86,40	1,50	0,00	84,90
<i>D101+S101</i>	0,00	939,64	0,03	42,37	897,23
<i>Stockage</i>	14,89	794,98	0,00	13,85	781,13
<i>Col. de condensation</i>	14,23	9,61	4,75	0,00	4,85
<i>K-101</i>	30,66	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>M-101</i>	45,88	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Total</i>	405,07	1830,63	6,29	56,22	1768,12

L'analyse de ces bilans commence généralement par l'étude d'une représentation graphique de ceux-ci. Une première représentation graphique des bilans exergetiques est présentée à la [figure 6.4](#), il s'agit du diagramme de Grassmann ([Kotas, 1985](#)) du procédé ammoniac. Les flux exergetiques sont représentés par une flèche de largeur proportionnelle à la quantité d'exergie portée. Ce type de représentation est adapté pour un système de type "boîte noire", le tracé est moins aisé pour une version détaillée.

De plus, comme en témoigne le diagramme de Grassmann de l'échangeur de chaleur E-102 du procédé ammoniac ([Figure 6.5](#)), cette représentation ne semble pas toujours très pertinente pour l'analyse. Elle ne permet pas toujours de représenter distinctement les irréversibilités. En effet, la quantité d'exergie détruite dans E-102, minime face aux exergies chimiques notamment, est à peine perceptible sur la [figure 6.5](#). L'intérêt de ce type de graphique est donc limité.

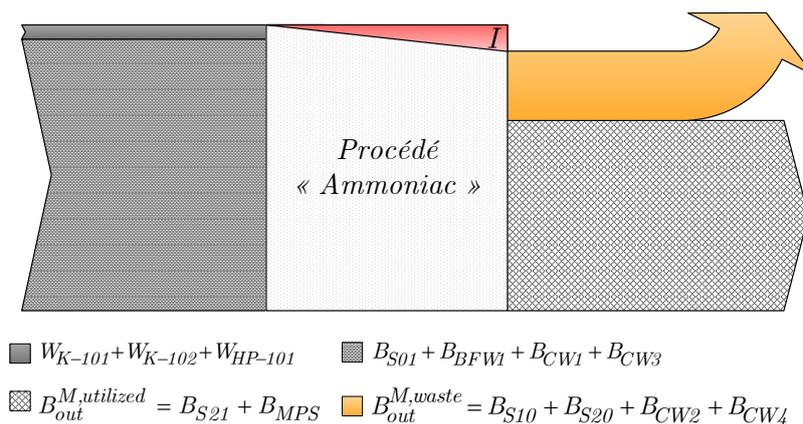


Figure 6.4 – Diagramme de Grassmann du procédé ammoniac

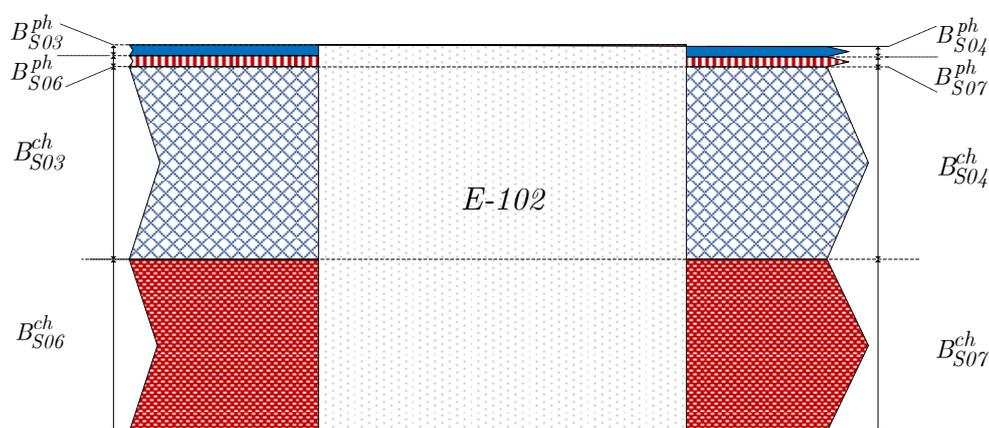


Figure 6.5 – Diagramme de Grassmann de l'échangeur de chaleur E102



La représentation graphique de Grassmann présente le même problème que l'efficacité simple présentée plus tôt. Plus la quantité d'exergie "inerte pour la transformation" est importante devant l'exergie consommée, moins l'efficacité simple et le diagramme de Grassmann seront pertinents pour l'analyse.

Pour représenter les résultats des bilans exergétiques, il est commun de trouver dans la littérature des graphiques à secteurs, histogrammes ou autres (Kotas, 1985). Ceux-ci s'intéressent uniquement aux valeurs absolues d'irrégularités et de pertes externes. Les résultats des bilans exergétiques du procédé ammoniac, disponibles à la figure 6.6, illustrent ce genre de représentation.

Ce type de graphiques est utilisé par les ingénieurs pour définir les opérations clés à améliorer en priorité. La figure 6.6a représente la répartition des irrégularités sur le procédé complet.

Un des objectifs d'une analyse exergétique étant de limiter les irrégularités, la logique voudrait que l'on étudie dans un premier temps les échangeurs E-103 et E-101, c'est-à-dire les opérations présentant les plus fortes irrégularités. Le réacteur R-101, le mélangeur M-101 et le compresseur K-101 pourraient ensuite faire l'objet d'une analyse.

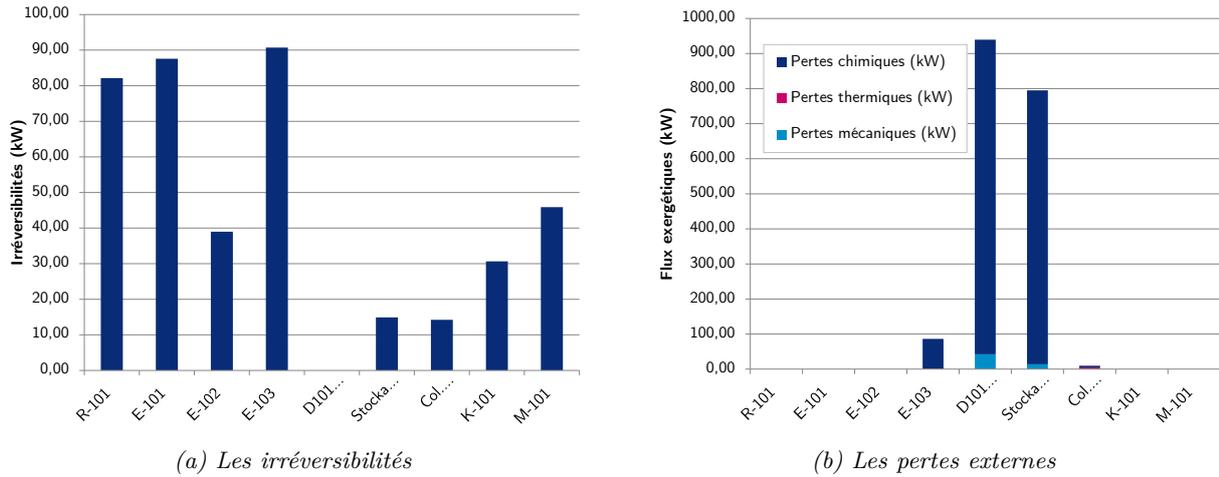


Figure 6.6 – Représentation en histogramme des bilans exergétiques

Or l'étude des valeurs des pertes externes à la [figure 6.6b](#), nous indique de nous intéresser en premier lieu à D-101+S-101 puis en second lieu aux pertes.

Par ailleurs, en comparant les valeurs des exergies thermiques et mécaniques des pertes externes aux valeurs d'irréversibilités ([Tableau 6.5](#)), on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur. De plus, la valorisation de l'exergie chimique est bien plus délicate et beaucoup plus coûteuse à mettre en place qu'une éventuelle récupération thermo-mécanique des pertes. Aussi, dans une première phase, il est possible d'imaginer un graphe comparant les valeurs d'irréversibilités et les pertes physiques externes ([Figure 6.7](#)).

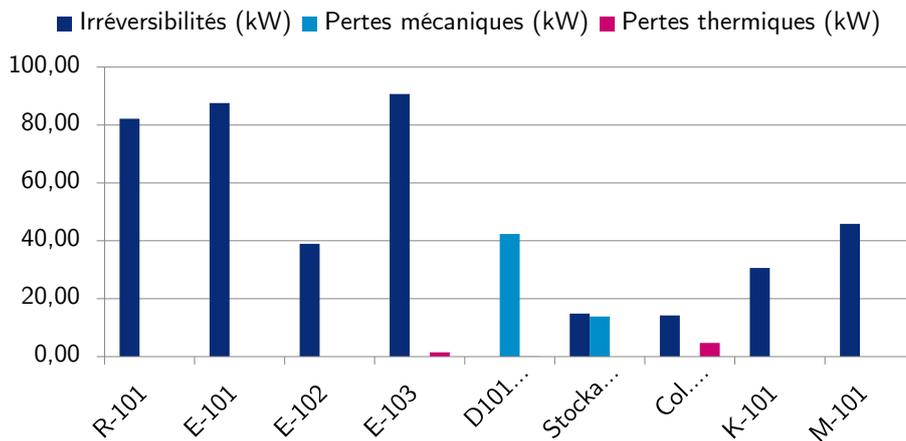


Figure 6.7 – Comparaison Irréversibilités-pertes physiques (en kW)

Là encore, une alternative aux deux plans d'action précédents peut être définie. A la vue de ce graphe, l'ingénieur est plutôt tenté d'analyser d'abord les échangeurs (E-103 et E-101), suivi du réacteur (R-101) et du mélangeur (M-101). L'analyse des pertes externes de l'ensemble D-101+S-101 arrive ensuite.

Pour la suite nous analyserons dans un premier temps les pertes externes puis, dans un second temps les irréversibilités.



Les données et informations obtenues par bilans exergétiques sont parfois difficiles à hiérarchiser. Les ingénieurs s'appuient sur le tracé de graphes potentiellement contradictoires pour la mise en place d'un plan d'action pertinent.

6.4.1.1 Analyse des pertes externes

Les distributions de l'exergie sur les quatre courants de pertes ont été représentées graphiquement à la [figure 6.8](#).

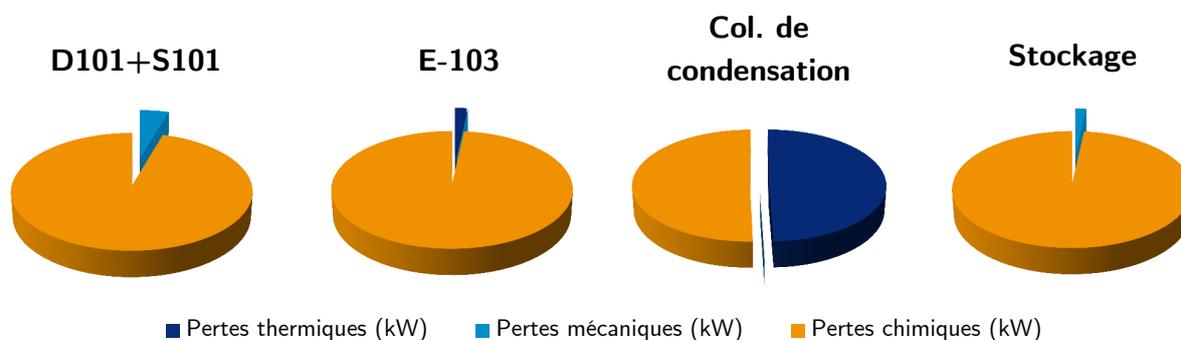


Figure 6.8 – Représentation des composantes de l'exergie des pertes externes - procédé ammoniac

Hormis la perte au niveau de la colonne de condensation, l'exergie chimique est souvent bien supérieure à l'exergie physique. La distribution de l'exergie dans un courant de pertes n'est pas suffisante pour conclure sur la voie de valorisation. En effet, l'analyse de tels graphes va souvent nous mener à la conclusion qu'il faut valoriser en premier lieu l'exergie chimique. Or, il s'agit de l'exergie dont la valorisation est la plus délicate et coûteuse d'un point de vue technologique.

Comme énoncé plus haut, l'analyse des pertes physiques par comparaison avec les valeurs d'irréversibilités permet d'avoir une idée relativement précise du potentiel de récupération thermo-mécanique de celles-ci.



Les valeurs des pertes exergétiques fournissent une première indication sur la meilleure voie potentielle de valorisation, elles ne permettent pas de conclure quant à la faisabilité technico-économique d'une mise en place de voies de valorisation.

6.4.1.2 Analyse des irréversibilités

L'examen de la [figure 6.6a](#) nous a permis d'établir un plan d'action pour l'analyse des irréversibilités. L'étude peut commencer par les échangeurs E-103 et E-101. Ici, la source de l'irréversibilité telle que tabulée par [Ghannadzadeh \(2012\)](#) est l'écart de températures entre les flux matière. Pour limiter la destruction d'exergie, il faut donc réduire cet écart.

Considérons à présent le réacteur R-101. Comme énoncé au chapitre 1, le réacteur correspond au cœur du procédé ([Figure 1.11](#)), le modifier intervient lorsqu'aucune solution n'a pu être développée au niveau des couches supérieures. Néanmoins, il s'agit d'une réaction exothermique dont la solution la plus courante est l'augmentation de la température d'entrée ([Ghannadzadeh, 2012](#)). La [figure 6.9](#) montre les résultats d'une analyse de sensibilité sur le réacteur R-101 pour lequel on a fait varier la température d'entrée.

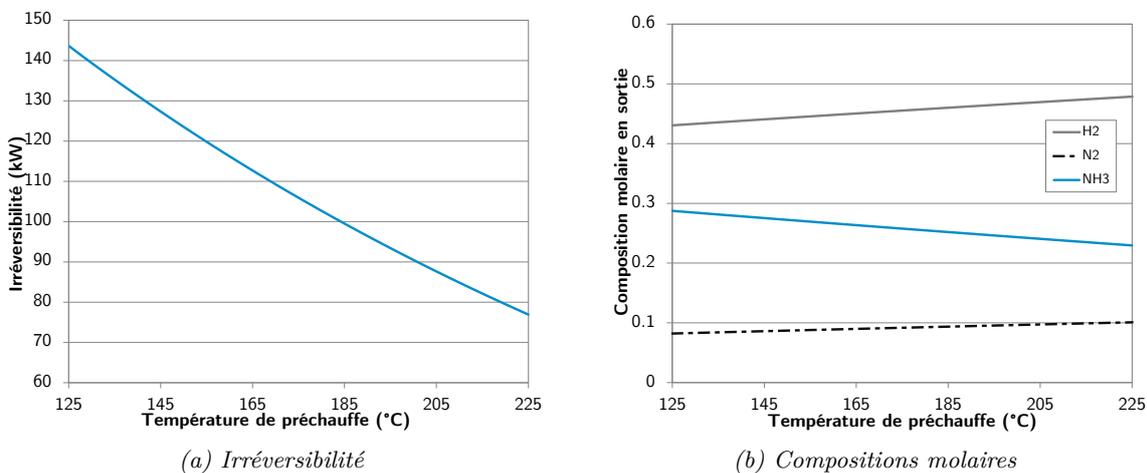


Figure 6.9 – Analyse de sensibilité sur le réacteur R-101 - variable = température de préchauffe

L'augmentation de température permet bien de réduire l'irréversibilité du réacteur ([Figure 6.9a](#)). Dans ce cas présent, cette réduction de l'irréversibilité s'explique notamment par le fait que moins d'exergie entrante est transformée dans le réacteur lorsque l'on augmente la température. La [figure 6.9b](#) montre en effet que plus la température augmente, plus le rendement de la réaction devient faible. En effet, la concentration de l'ammoniac NH_3 , celles de H_2 et de N_2 augmente en sortie lorsque la température augmente.



L'analyse exergétique ne prend pas en compte les aspects économiques, elle est même souvent contradictoire. Les solutions proposées par l'analyse doivent donc faire l'objet d'une étude économique.

Le mélangeur M-101 est une source importante d'irréversibilité. Comme expliqué au paragraphe [6.2.2](#), cette destruction d'exergie est causée par les non-homogénéités en termes de température,

de pression, et de composition. Pour réduire la destruction d'exergie, il faut au maximum diminuer ces écarts en amont du mélangeur. La mise en place d'échangeurs de chaleur, de compresseurs ou vannes de détente en amont du mélangeur peut permettre de rapporter les flux aux mêmes température et pression.

L'irréversibilité du compresseur K-101 est également significative. Néanmoins, la valeur brute de l'irréversibilité ne donne pas de réelle indication sur la performance du système étudié. Ceci-dit, un compresseur peut être amélioré¹ en réduisant la température d'entrée, et/ou en étageant la compression et ajoutant des refroidissements intermédiaires.

6.4.2 Évaluation des efficacités exergetiques

L'évaluation des efficacités exergetiques permet de palier en partie aux problèmes soulevés par l'analyse des irréversibilités. Nous reprenons ici l'efficacité rationnelle qui avait été choisie par Ghannadzadeh et al. (2012). Pour illustrer à nouveau son calcul, considérons l'échangeur de chaleur E-102 du procédé ammoniac.



Echangeur E-102

De la même façon que le compresseur K-101 traité précédemment, s'agissant d'un échangeur de chaleur, la définition de l'efficacité rationnelle conduit à une question délicate : le rôle de l'échangeur est-il de refroidir le courant chaud, de chauffer le courant froid, ou les deux à la fois ? La encore, trois choix différents conduisent à trois formulations différentes.

- Choix 1 : L'effet désiré est la chauffe du courant froid. Il réside donc dans l'augmentation de l'exergie thermique du courant froid. On a donc :

$$(\text{effet désiré})_{E-102}^{\#1} = B_{S04}^{\Delta T} - B_{S03}^{\Delta T}$$

L'effet nécessaire est ensuite obtenu par bilan :

$$(\text{effet nécessaire})_{E-102}^{\#1} = B_{S06}^{\Delta T} - B_{S07}^{\Delta T} + B_{S06}^{\Delta P} - B_{S07}^{\Delta P} + B_{S03}^{\Delta P} - B_{S04}^{\Delta P}$$

L'efficacité rationnelle s'écrit alors :

$$\eta_{E-102}^{\#1} = \frac{B_{S04}^{\Delta T} - B_{S03}^{\Delta T}}{B_{S06}^{\Delta T} - B_{S07}^{\Delta T} + B_{S06}^{\Delta P} - B_{S07}^{\Delta P} + B_{S03}^{\Delta P} - B_{S04}^{\Delta P}} = 71,3\%$$

- Choix 2 : L'effet désiré est la refroidissement du courant chaud. Aussi de manière

1. on cherche ici à réduire la consommation électrique/mécanique

analogue à l'hypothèse précédente, on obtient :

$$(\text{effet désiré})_{E-102}^{\#2} = B_{S07}^{\Delta T} - B_{S06}^{\Delta T}$$

puis, l'effet nécessaire est déduit du bilan :

$$(\text{effet nécessaire})_{E-102}^{\#2} = B_{S03}^{\Delta T} - B_{S04}^{\Delta T} + B_{S06}^{\Delta P} - B_{S07}^{\Delta P} + B_{S03}^{\Delta P} - B_{S04}^{\Delta P}$$

L'efficacité rationnelle s'écrit alors :

$$\eta_{E-102}^{\#1} = \frac{B_{S07}^{\Delta T} - B_{S06}^{\Delta T}}{B_{S03}^{\Delta T} - B_{S04}^{\Delta T} + B_{S06}^{\Delta P} - B_{S07}^{\Delta P} + B_{S03}^{\Delta P} - B_{S04}^{\Delta P}} = -348\%$$

• Choix 3 : L'effet désiré est le refroidissement du courant chaud et la chauffe du courant froid. On arrive alors à :

$$(\text{effet désiré})_{E-102}^{\#3} = B_{S07}^{\Delta T} - B_{S06}^{\Delta T} + B_{S04}^{\Delta T} - B_{S03}^{\Delta T}$$

et l'effet nécessaire :

$$(\text{effet nécessaire})_{E-102}^{\#3} = B_{S06}^{\Delta P} - B_{S07}^{\Delta P} + B_{S03}^{\Delta P} - B_{S04}^{\Delta P}$$

L'efficacité rationnelle s'écrit alors :

$$\eta_{E-102}^{\#1} = \frac{B_{S07}^{\Delta T} - B_{S06}^{\Delta T} + B_{S04}^{\Delta T} - B_{S03}^{\Delta T}}{B_{S06}^{\Delta P} - B_{S07}^{\Delta P} + B_{S03}^{\Delta P} - B_{S04}^{\Delta P}} = \infty$$

L'exemple de l'échangeur est encore plus significatif que l'exemple du compresseur. En effet, il montre qu'un mauvais choix lors de la définition de l'effet désiré peut conduire à des résultats aberrants.



La définition de l'effet désiré nécessite l'intervention de l'utilisateur. Cette formulation est donc difficilement automatisable dans un simulateur de procédés.

Les efficacités rationnelles de chaque opération unitaire du procédé ammoniac ont tout de même été évaluées. Elles sont regroupées à la [figure 6.10](#).

De manière analogue à la [figure 6.6](#), il est possible de hiérarchiser les opérations unitaires par efficacité décroissante définissant ainsi un plan d'action pour l'analyse des procédés. Aussi, en décidant d'analyser d'abord les opérations les moins efficaces, il conviendrait de commencer l'étude par les opérations de stockage, l'échangeur E-103 puis le mélangeur M-101. L'analyse des irréversibilités

et des pertes préconisait de commencer l'analyse par l'ensemble D101+S101.

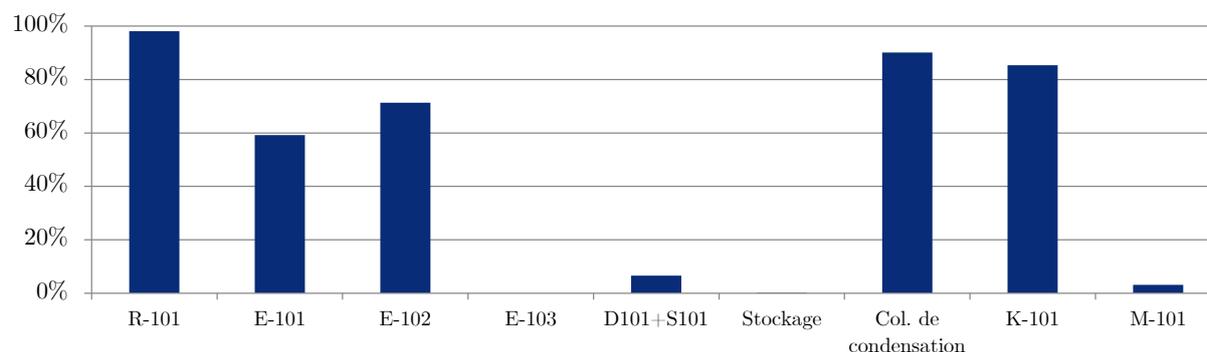


Figure 6.10 – Efficacités rationnelles des opérations unitaires - procédé ammoniac



Actuellement, aucun graphique ne propose d'illustration combinée des efficacités et des pertes exergétiques (internes et externes).

Aussi selon les données exergétiques considérées, le plan d'action pour l'analyse est différent. De plus le réacteur qui présentait une forte irréversibilité possède également une efficacité élevée. Cela montre qu'il est important dans le cadre d'une analyse exergétique de relativiser les valeurs absolues des pertes. Les efficacités et les pertes exergétiques sont des données complémentaires. Il est donc nécessaire de les considérer de manière simultanée lors d'une analyse exergétique.

6.5 Conclusion sur l'analyse exergétique

Cet état de l'art relatif à l'analyse exergétique montre clairement que les bilans exergétiques constituent un outil bien plus pertinent que les simples bilans enthalpiques pour évaluer l'efficacité énergétique d'un procédé et établir la cartographie des irréversibilités et des flux de matière qu'il conviendrait de valoriser.

Néanmoins, ce chapitre a aussi souligné les limites de l'analyse exergétique telle qu'elle est souvent présentée dans la littérature. En effet, l'application des outils existants sur l'exemple fil rouge ammoniac a clairement montré qu'ils permettaient certes d'établir un premier diagnostic sur le procédé mais qu'il était extrêmement difficile voire impossible pour un non initié d'établir un plan d'action pertinent pour l'amélioration des procédés.

Pour les procédés de la chimie, l'efficacité simple, notamment, n'apporte aucune information tangible; l'efficacité rationnelle pour sa part est plus prometteuse mais son évaluation n'est pas automatisable. En ce qui concerne les propositions d'amélioration, certes des heuristiques et des règles élémentaires existent mais leur nombre est restreint et une amélioration significative du

fonctionnement du procédé passe souvent plutôt par une action sur une zone de procédé plutôt que opération unitaire par opération unitaire.

Le chapitre suivant se propose donc de remédier à ces limites en introduisant de nouveaux outils calculatoires et graphiques et en proposant une méthodologie systématique mettant en œuvre ces nouveaux outils.

Étape 2.2 : Méthodologie d'analyse exergetique des procédés

L'étape 2.1 de la méthodologie PiXAR (Figure 1.12) se consacrait exclusivement aux deux couches extérieures du diagramme oignon, c'est-à-dire à la fourniture d'utilités et au réseau d'échangeurs de chaleur. Bien que cette première analyse soit suffisante pour certains procédés (fil rouge Biodiesel), elle peut se révéler inefficace pour détecter des pistes d'améliorations potentielles (fil rouge Ammoniac). Ce chapitre présente, dans le détail, l'étape 2.2 de la méthodologie PiXAR consistant à étudier le procédé complet au moyen d'une analyse exergetique.

7.1 Introduction : Aperçu général de la méthodologie

La méthodologie envisagée est représentée sur la [figure 7.1](#). Elle suit un "schéma" assez classique composé d'une étape de calcul des bilans suivie d'une étape d'analyse sauf qu'elle exploite des outils, aussi bien calculatoire que graphique, offrant des réponses originales aux lacunes soulignées dans l'état de l'art présenté au chapitre 6.

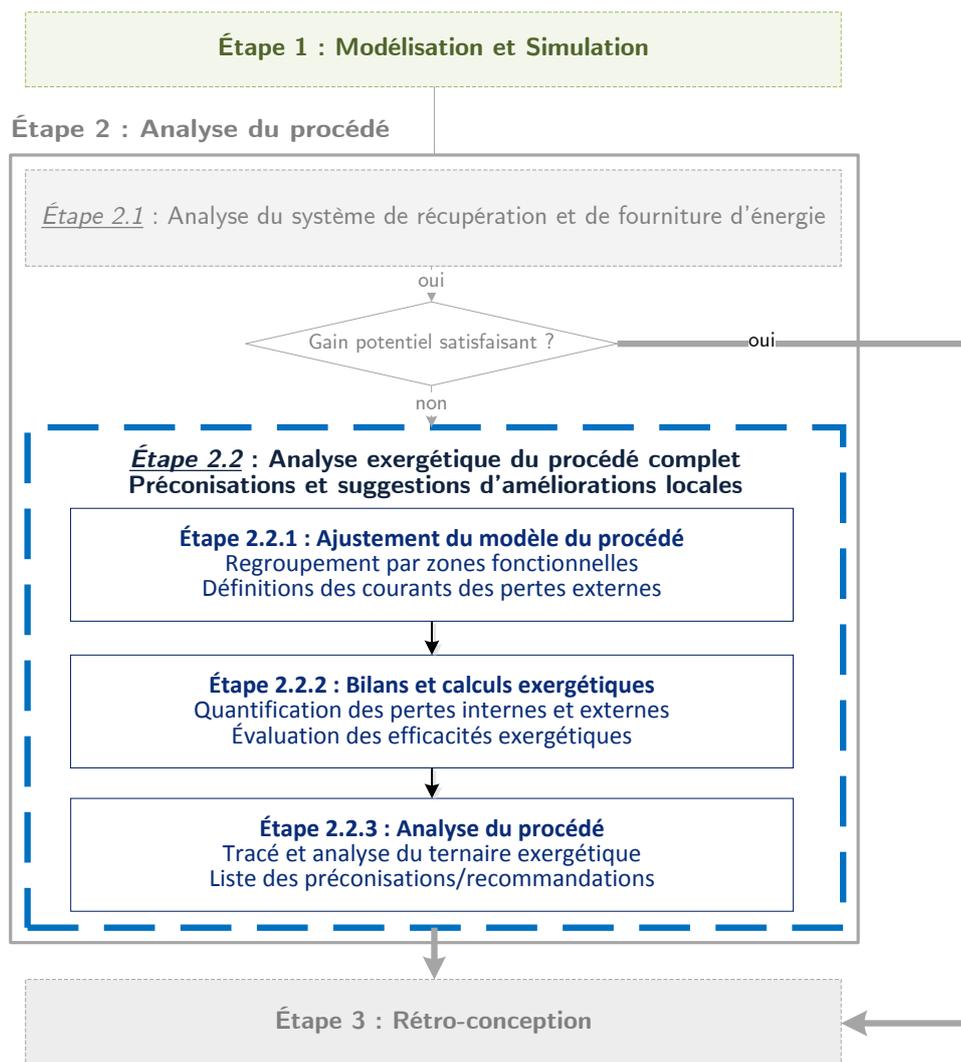


Figure 7.1 – Étape 2.2 : Méthodologie d'analyse exergétique

7.1.1 Étape 2.2.1 : Ajustement du modèle du procédé

7.1.1.1 Regroupement par zones fonctionnelles

La première étape de la méthodologie consiste à regrouper les opérations unitaires en unités fonctionnelles. Cette étape, facultative, permet, pour des procédés conséquents, d'éviter de traiter plusieurs centaines d'opérations en même temps ; le regroupement s'effectue après une première analyse fonctionnelle du procédé.

Considérons, pour illustrer nos propos, le fil rouge biodiesel pour lequel l'ingénieur procéderait à un premier regroupement par unité fonctionnelle (semi-raffinage, estérification, traitement des esters, récupération du méthanol). Ce regroupement correspond à un schéma classique des procédés comprenant une zone de préparation des réactifs (semi-raffinage), une étape réaction (estérification) puis de purification/séparation (traitement des esters) et enfin de recyclage (récupération du méthanol).

7.1.1.2 Définition des courants de pertes externes

Comme mentionné au chapitre 6, l'analyse exergetique permet de quantifier les pertes internes dues aux irréversibilités des transformations physico-chimiques et d'évaluer la quantité d'exergie perdue à travers les courants de pertes. Pour cela, l'ingénieur doit distinguer, parmi les courants sortants du procédé, les courants valorisés et les courants non-valorisés ("waste").

7.1.2 Étape 2.2.2 : Bilans et coefficients de performance exergetique

Une fois les opérations unitaires regroupées en zones, l'évaluation des bilans et des coefficients de performance exergetique peut être réalisée.

A ce niveau, un premier apport des travaux de Ghannadzadeh (2012) et des travaux développés dans ce manuscrit a consisté à contribuer au développement d'un outil performant et robuste pour la réalisation des bilans exergetiques (Figure 7.2). Ainsi, l'implémentation dans le simulateur ProSimPlus® des calculs des flux exergetiques exposés dans le chapitre 5 permet à présent un calcul des bilans exergetiques aussi aisé que des bilans matière ou enthalpiques (Gourmelon et al., 2015).

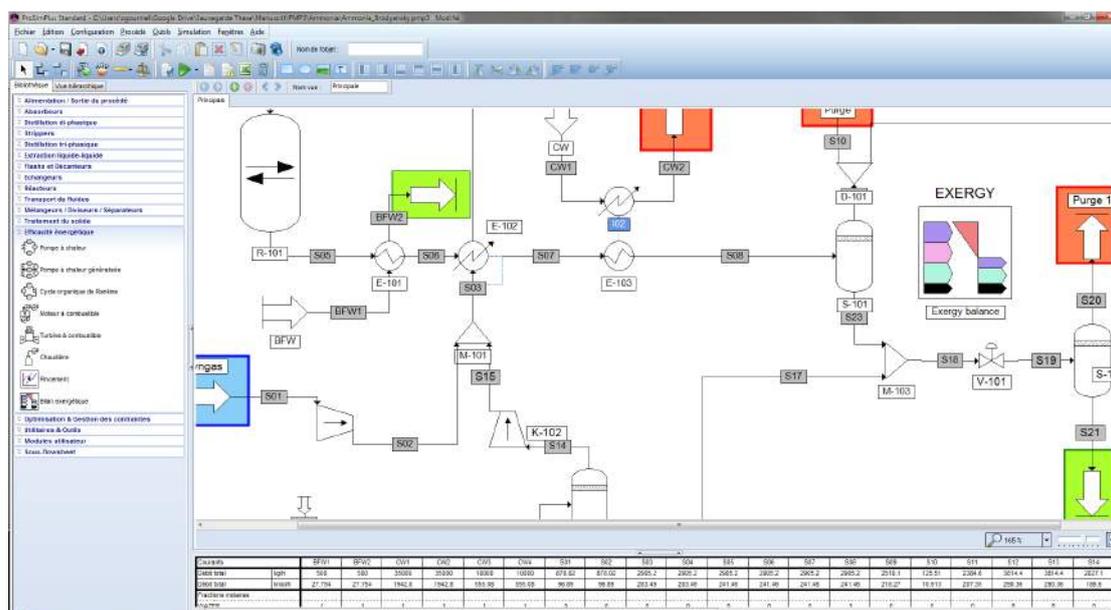


Figure 7.2 – Copie d'écran du logiciel ProSimPlus® : module Exergie

L'état de l'art a également souligné d'une part, l'importance d'évaluer une efficacité exergetique pour relativiser les pertes exergetiques et d'autre part, le manque de formulation pertinente et générique pour une implémentation automatique dans un simulateur de procédés. Pour pallier ce manque, une formulation générique de l'efficacité exergetique de type "Produit-Consommée" a été développée et mise en œuvre dans le simulateur. Elle s'appuie sur l'utilisation de l'exergie de transit également utilisée par Brodyansky et al. (1994) pour l'efficacité intrinsèque η_{int} .

Une fois les bilans et les efficacités exergetiques évalués, l'ingénieur doit les analyser.

7.1.3 Étape 2.2.3 : Analyse des résultats - représentation graphique

Offrant une vue synthétique des performances d'un procédé, les représentations graphiques restent très appréciées des ingénieurs. Dans la littérature abordant l'analyse exergétique, les représentations graphiques fréquemment rencontrées sont des graphiques à secteurs, ou des histogrammes, représentant les irréversibilités et les pertes à différents niveaux du procédé. Le diagramme de Grassmann, représentation typiquement liée à l'analyse exergétique, est également parfois employée (Kotas, 1985).

Les représentations existantes sont certes utiles pour localiser les opérations ou zones du procédé les plus exergivores mais elles ne permettent pas d'orienter l'ingénieur sur la démarche à adopter pour proposer des solutions d'amélioration. Nous introduisons dans ce chapitre le *ternaire exergétique*. Il s'agit d'un nouveau graphe permettant d'illustrer dans un seul et même graphique tous les indicateurs à prendre en compte dans une analyse exergétique, c'est-à-dire l'efficacité exergétique, les irréversibilités et les pertes externes issues du bilan exergétique. Ce nouveau graphique est présenté dans la prochaine section.

7.1.4 Conclusion

Cette deuxième étape d'analyse du procédé repose sur une analyse exergétique. Celle-ci s'appuie sur l'utilisation du simulateur de procédés ProSimPlus[®] dans lequel un module dédié à ce type d'analyse a été implémenté ainsi que sur le tracé et l'étude du diagramme ternaire. Ce dernier permet de proposer rapidement des préconisations en vue de la rétro-conception.

7.2 Le ternaire exergétique : un outil d'aide à l'analyse exergétique

Avant d'aborder dans le détail le calcul de l'efficacité exergétique nous introduisons dans cette section un nouveau type de diagramme. Présentons d'abord les coefficients qui nous serviront à le tracer.

7.2.1 Définition des coefficients de performance

A cette étape, en plus de l'efficacité exergétique, nous insérons deux autres coefficients pour caractériser la performance exergétique d'un système.

Comme expliqué au chapitre 6, le bilan exergétique peut s'écrire de la manière suivante :

$$B_{in} = B_{out}^{utilized} + B_{out}^{waste} + I \quad (7.1)$$

En considérant l'exergie de transit, ce bilan peut se réécrire selon l'équation (7.2). L'évaluation

de l'exergie de transit $B^{tr,utilized}$ est explicitée dans la seconde partie de ce chapitre.

$$\begin{aligned} B_{in} - B^{tr,utilized} &= B_{out}^{utilized} - B^{tr,utilized} + B_{out}^{waste} + I \\ \Delta B^{consumed} &= \Delta B^{produced} + B_{out}^{waste} + I \end{aligned} \quad (7.2)$$

En réarrangeant l'équation (7.2), nous pouvons faire apparaître trois indicateurs fournissant ainsi une estimation de l'usage de l'exergie consommée par un système.

$$1 = \frac{\Delta B^{produced}}{\Delta B^{consumed}} + \frac{I}{\Delta B^{consumed}} + \frac{B_{out}^{waste}}{\Delta B^{consumed}} \quad (7.3)$$

- Le premier terme (Équation (7.4)) désigne l'efficacité intrinsèque (IE).

$$IE = \frac{\Delta B^{produced}}{\Delta B^{consumed}} \quad (7.4)$$

- De manière analogue, l'irréversibilité intrinsèque (II) désigne l'irréversibilité ramenée à l'exergie consommée (Équation(7.5)).

$$II = \frac{I}{\Delta B^{consumed}} \quad (7.5)$$

- Enfin, l'équation (7.6) représente les pertes intrinsèques qui n'est autre que le rapport des pertes externes à l'exergie consommée.

$$IW = \frac{B_{out}^{waste}}{\Delta B^{consumed}} \quad (7.6)$$



Pour optimiser un procédé, il convient donc de maximiser l'efficacité intrinsèque (IE) tout en minimisant l'irréversibilité intrinsèque (II) et les pertes intrinsèques (IW)

7.2.2 Présentation du diagramme

La somme des trois termes (IE, II et IW) étant égale à 1 (Équation (7.3)), un système peut être représenté dans un diagramme ternaire selon ses coordonnées (IE,II,IW).

Considérons à titre d'exemple le système A de la [figure 7.3](#).

- L'efficacité intrinsèque (IE) de A est égale à 30% ; cela signifie que seulement 30% de l'exergie consommée a été utilisée pour produire de l'exergie "utile".
- Son irréversibilité intrinsèque (II) de 60% signifie que 60 % de l'exergie consommée est en fait détruite par le système.

- Enfin, les 10% liés aux pertes intrinsèques (IW) signifie que 10% de l'exergie consommée est perdue à travers les courants de pertes.

Un système peut ainsi être représenté par un point. La position de ce point dans le Ternaire Exergétique est un facteur déterminant pour définir les voies d'amélioration. Plus le point est proche du sommet IE, plus l'opération est efficace. Par conséquent, un ingénieur va préférer améliorer les opérations les plus éloignées du sommet IE. Ensuite, pour les opérations proches du sommet II, l'ingénieur va préférer modifier les paramètres opératoires, alors que pour un système proche du sommet IW, il essaiera plutôt de valoriser les pertes externes.

Par ailleurs, il est également nécessaire de considérer la valeur absolue de la perte ou de la destruction d'exergie. Aussi, chaque opération est représentée par un point de taille proportionnelle à la quantité d'exergie perdue et détruite. Par exemple, le point A de la figure 7.3 a une perte plus importante que l'opération représentée par le point B.

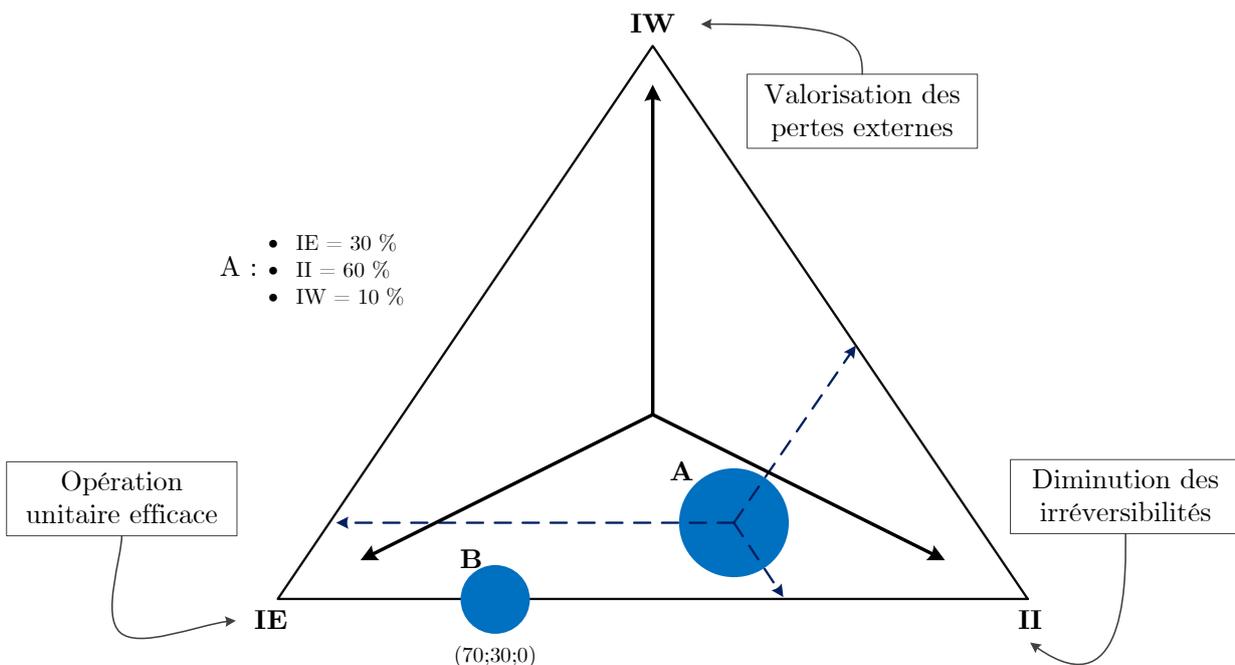


Figure 7.3 – Ternaire Exergétique (TEEx)



L'ingénieur traitera en priorité les opérations ayant une faible efficacité et une forte perte exergétique (interne ou externe). Les opérations avec une efficacité élevée seront dans un premier temps mise de côté, ainsi que celle présentant une trop faible quantité d'exergie perdue. En fournissant toutes les données dans un seul graphique, le ternaire exergétique permet d'établir un plan d'action pour l'analyse des opérations unitaires.

7.2.3 Exemple : la turbine à gaz

La turbine à gaz à régénération est représentée à la [figure 7.4](#) et est issue de ([Tsatsaronis, 1993](#)). L'air et le méthane sont comprimés, respectivement dans C101 et C102, puis mélangés dans M101 avant d'entrer dans la chambre du combustion ici modélisée par le réacteur R101. Les gaz en sortie de réacteur sont détendus dans la turbine T101 pour générer le travail souhaité. Le flux d'air entrant est préchauffé à l'aide des fumées.

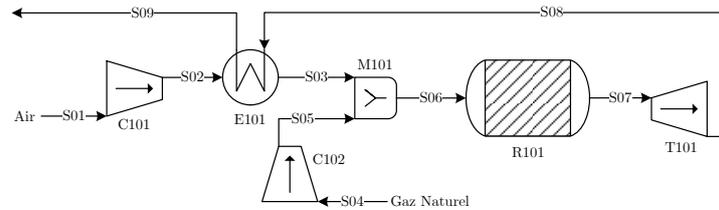


Figure 7.4 – Turbine à gaz à régénération

L'analyse exergetique est utilisée comme outil de diagnostic pour examiner ce cas d'étude. Les résultats des bilans exergetiques sont résumés dans le [tableau 7.1](#) et représentés graphiquement dans le ternaire exergetique ([Figure 7.5](#)).

Tableau 7.1 – Exergies des flux de la turbine à gaz (en molaire)

	S01	S02	S03	S04	S05	S06	S07	S08	S09
Débit (mol/s)	173,86	173,86	173,86	3,71	3,71	177,57	177,57	177,57	177,57
Fractions Molaires	CH_4	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0209	0,0000	0,0000
	O_2	0,2055	0,2055	0,2055	0,0000	0,0000	0,2012	0,1594	0,1594
	N_2	0,7661	0,7661	0,7661	0,0000	0,0000	0,7501	0,7501	0,7501
	H_2O	0,0189	0,0189	0,0189	0,0000	0,0000	0,0185	0,0603	0,0603
	CO_2	0,0003	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0003	0,0212	0,0212
	Ar	0,0092	0,0092	0,0092	0,0000	0,0000	0,0090	0,0090	0,0090
Température (K)	298,15	509,25	782,00	298,15	448,46	770,55	1262,76	900,35	645,10
Pression (atm)	1,00	5,51	5,25	1,00	5,25	5,09	4,99	1,05	1,02
Exergie physique (MW)	0,000	1,001	1,761	0,000	0,019	1,760	3,846	1,561	0,652
Exergie thermique (MW)	0,000	0,272	1,052	0,000	0,004	1,049	3,173	1,541	0,644
Exergie mécanique (MW)	0,000	0,729	0,709	0,000	0,015	0,711	0,672	0,021	0,008
Exergie chimique (MW)	0,000	0,000	0,000	3,086	3,086	3,041	0,033	0,033	0,033
Ex. Ch. Partielle	CH_4 (kJ/mol)	0,000	0,000	0,000	832,016	832,016	822,426	0,000	0,000
	O_2 (kJ/mol)	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	0,000	-0,056	-0,538	-0,538
	N_2 (kJ/mol)	0,009	0,009	0,009	0,000	0,000	-0,043	0,053	0,053
	H_2O (kJ/mol)	-0,366	-0,366	-0,366	0,000	0,000	-0,418	0,157	0,157
	CO_2 (kJ/mol)	-0,297	-0,297	-0,297	0,000	0,000	-0,349	10,352	10,352
	Ar (kJ/mol)	0,016	0,016	0,016	0,000	0,000	-0,036	0,059	0,059
Exergie totale (MW)	0,000	1,001	1,761	3,086	3,105	4,801	3,878	1,594	0,685

$$W_{C101} = 1,083 \text{ MW} ; W_{C102} = 0,022 \text{ MW} ; W_{T101} = 2,213 \text{ MW}$$

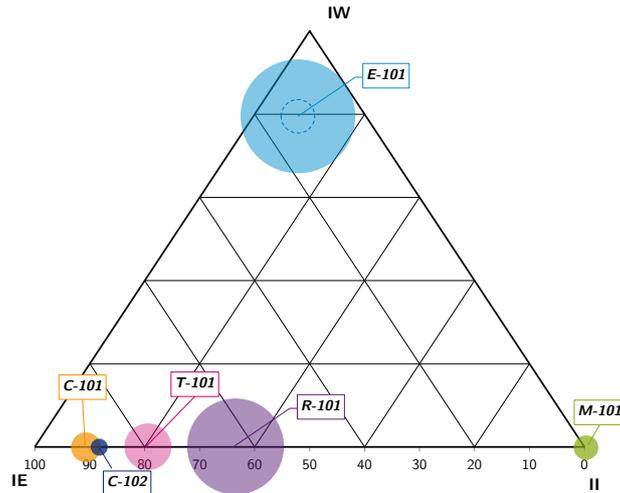


Figure 7.5 – Ternaire exergétique du procédé nominal ($T_{S03} = 600K$)

Alors que l'analyse des irréversibilités seules nous conseillerait d'étudier d'abord le réacteur puis la turbine, l'analyse des efficacités nous indique des fortes sources d'imperfection au niveau du mélangeur et de l'échangeur. Ce nouveau graphique permet de voir rapidement que le mélangeur malgré sa faible efficacité présente également une faible irréversibilité, l'impact de ce dernier vis à vis du procédé est donc faible. De manière analogue, la turbine, malgré sa forte irréversibilité relative, possède une efficacité relativement bonne.

La figure 7.5 fait quant à elle apparaître deux sources principales d'inefficacité : l'échangeur de chaleur, présentant une part importante de pertes externes, et le réacteur responsable de la majeure partie de la destruction d'exergie. Cette figure nous montre également que près de 90 % de l'exergie consommée au niveau de l'échangeur E101 est perdue, environ 5 % est détruite et les 5% derniers pourcentages servent à produire de l'exergie utile. Toutes les informations issues du bilan exergétique sont disponibles à la lecture de ce nouveau graphique.

La figure 7.6 qui illustre la répartition physique-chimique de l'exergie du courant de perte, montre bien que les pertes sont essentiellement dues à la forte exergie physique. Une manière de limiter ces pertes est de réduire au maximum la température du courant de perte pour se rapprocher de la température de l'environnement.

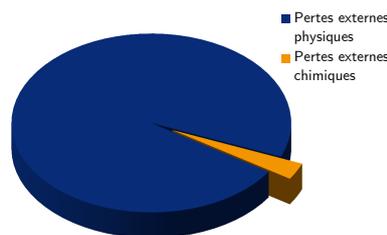


Figure 7.6 – Répartition Exergie Physique-Chimique du courant de perte externe

Par ailleurs, le réacteur R101 qui représente la principale source de destruction d'exergie du procédé peut être amélioré en augmentant la température de préchauffe du réacteur (Cziesla et al., 2006). Nous pouvons alors imaginer de réduire les pertes externes en utilisant la chaleur des fumées pour augmenter la température de préchauffe du réacteur. Cela induirait également une diminution de la destruction d'exergie dans le simulateur. Deux températures de préchauffage de l'air supérieures à la température initiale de 600 K ont été choisies, 700 K et 900 K. Le ternaire exergetique a été retracé pour ces deux températures (Figure 7.7).

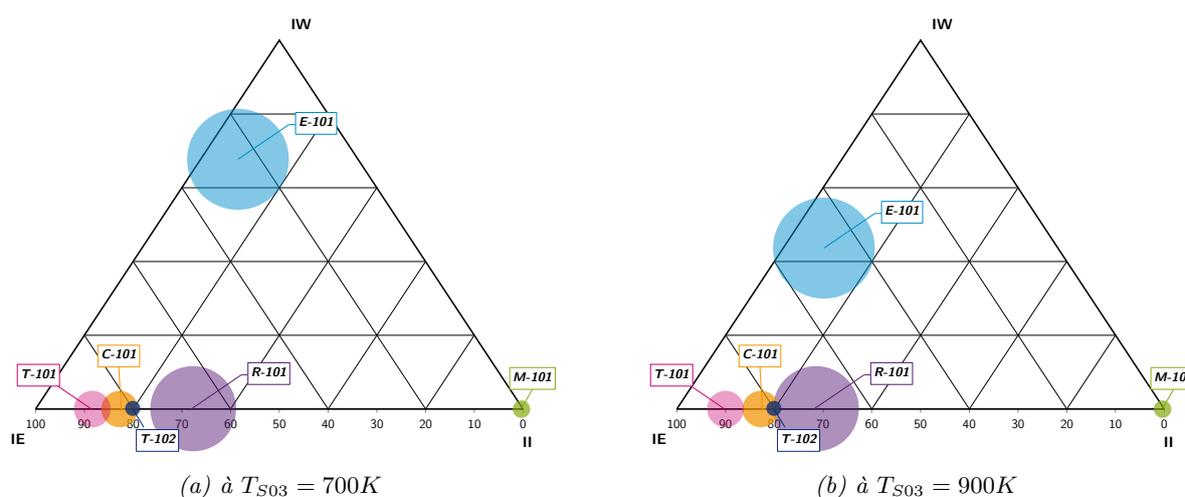


Figure 7.7 – Ternaire exergetique du procédé amélioré

Comme on peut le voir en analysant les figures 7.5 et 7.7, le fait d'augmenter la température de préchauffe permet de faire rapprocher les points représentant les opérations unitaires du sommet "IE" indiquant alors une amélioration de l'efficacité exergetique de la turbine à gaz.

7.2.4 Conclusion

Nous avons présenté un nouveau support graphique pour l'analyse exergetique. Celui-ci permet de visualiser dans un seul graphe, toutes les données du bilan exergetique, à savoir les efficacités comme les quantités d'exergie perdue et/ou détruite. Il permet ainsi à l'ingénieur d'établir plus rapidement un ordre de priorité pour une analyse approfondie et de comparer des procédés "équivalents" en fonction des conditions opératoires. Bien que cette représentation ne permette pas de proposer directement de solution, elle permet toutefois d'explicitier les préconisations pour améliorer l'efficacité énergétique des systèmes.

L'implémentation de cette nouvelle représentation a été permise par la systématisation de l'évaluation des efficacités dans le simulateur ProSimPlus[®].

7.3 Efficacité à l'échelle de l'opération unitaire

7.3.1 Évaluation de l'exergie de transit

L'exergie de transit se définit comme la quantité d'exergie qui traverse un système sans participer aux diverses transformations physico-chimiques s'y déroulant. Ce concept permet également de calculer de manière systématique les quantités d'exergies produites et consommées par un système et donc son efficacité exergétique. Comme nous allons le montrer, l'évaluation de l'exergie de transit dépend du nombre de courants entrant et sortant de l'opération unitaire. Contrairement à celle suggérée par Brodyansky et al. (1994), l'approche exposée ici se base sur la décomposition en exergies thermique, mécanique et chimique d'un flux matière (Chapitre 5).

Dans les équations qui vont suivre, les notations suivantes ont été adoptées : l'indice i représente un courant entrant, o un courant sortant et j un constituant chimique. NC , NIS et NOS désignent respectivement le nombre de constituants, le nombre de courants entrant et le nombre de courants sortant. n_k est le débit molaire du courant k et $n_{j,k}$ le débit molaire partiel du constituant j dans le courant k .

7.3.1.1 Système SISO

Considérons pour commencer un système SISO (Single Input Single Output) représenté par la figure 7.8.



Figure 7.8 – Représentation d'un système "SISO" (Single Input Single Output)

Pour un tel système, la formulation proposée pour calculer l'exergie de transit entre l'entrée i et la sortie o est fournie par l'équation (7.7). Cette dernière se divise en trois termes : l'exergie mécanique de transit $B_{i,o}^{tr,\Delta P}$, l'exergie chimique de transit $B_{i,o}^{tr,ch}$ et l'exergie thermique de transit $B_{i,o}^{tr,\Delta T}$.

$$B_{i,o}^{tr} = B_{i,o}^{tr,\Delta P} + B_{i,o}^{tr,ch} + B_{i,o}^{tr,\Delta T} \quad (7.7)$$

L'exergie de transit correspond au minimum d'exergie atteint lors de la transformation (Brodyansky et al., 1994). Aussi, après examen des figures 7.9a et 7.9b, les deux premiers termes de l'équation (7.7) peuvent respectivement se calculer à partir des équations (7.8) et (7.9).

$$B_{i,o}^{tr,\Delta P} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta P}; b_o^{\Delta P}) \quad (7.8)$$

$$B_{i,o}^{tr,ch} = \sum_{j=1}^{NC} \left[\min(n_{i,j}; n_{o,j}) \cdot \min(b_i^{ch,j}; b_o^{ch,j}) \right] \quad (7.9)$$

L'évaluation du dernier terme, l'exergie thermique de transit, requiert une analyse préalable des conditions de température en entrée et en sortie. En effet, comme le montre la [figure 7.9c](#), l'exergie thermique atteint un minimum à la température de référence T^{00} .

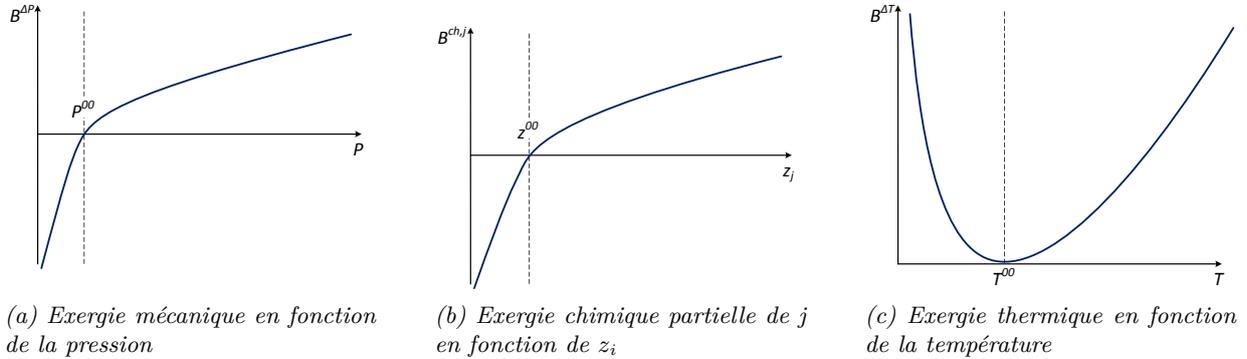


Figure 7.9 – Influence des conditions opératoires sur l'exergie d'un gaz parfait

Si les températures d'entrée et de sortie sont toutes deux situées en dessous de T^{00} (système "sous-ambient"), ou au dessus de T^{00} (système "sur-ambient"), alors l'expression de l'exergie thermique de transit est similaire à l'exergie mécanique de transit (Équation (7.10)).

Par contre, s'il s'agit d'une opération dite "cross-ambient", c'est-à-dire avec des températures d'entrée et de sortie situées de part et d'autre de T^{00} , alors l'exergie thermique de transit sera égale à l'exergie thermique minimale atteinte pendant l'opération, soit 0 (Équation (7.11)).

$$B_{i,o}^{tr,\Delta T} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta T}; b_o^{\Delta T}) \text{ si } T_i \text{ et } T_o > T^{00} \text{ ou } T_i \text{ et } T_o < T^{00} \quad (7.10)$$

$$B_{i,o}^{tr,\Delta T} = 0 \text{ si } T_i < T^{00} \text{ et } T_o > T^{00} \text{ ou } T_i > T^{00} \text{ et } T_o < T^{00} \quad (7.11)$$

7.3.1.2 Système MISO

Considérons à présent un système MISO (Multiple Inputs Single Output), par exemple un mélangeur de courants, représenté par la [figure 7.10](#).

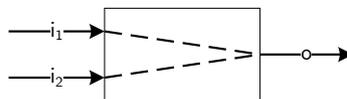


Figure 7.10 – Représentation d'un système "MISO" (Multiple Inputs Single Output)

Dans ce cas de figure, il n'est pas possible de déterminer une température, une pression ou une composition unique avant de simuler une étape de mélange, les équations présentées plus haut deviennent alors inadaptées.

Pour pallier ce problème, une nouvelle formule est établie pour déterminer l'exergie de transit entre plusieurs courants entrants et une sortie. Dans l'équation (7.12), "in" représente un ensemble de

courants entrant. Chaque terme de cette équation peut alors être évalué à l'aide des équations (7.13) à (7.15).

$$B_{in,o}^{tr} = B_{in,o}^{tr,\Delta T} + B_{in,o}^{tr,\Delta P} + B_{in,o}^{tr,ch} \quad (7.12)$$

$$B_{in,o}^{tr,\Delta T} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta T}; B_o^{\Delta T}\right) \quad (7.13)$$

$$B_{in,o}^{tr,\Delta P} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta P}; B_o^{\Delta P}\right) \quad (7.14)$$

$$B_{in,o}^{tr,ch} = \sum_{j=1}^{NC} B_{in,o}^{tr,ch,j} = \sum_{j=1}^{NC} \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{ch,j}; B_o^{ch,j}\right) \quad (7.15)$$



Notons qu'il n'y a pas de continuité entre les deux systèmes SISO et MISO, en effet choisir $NIS = 1$ ne revient pas à faire un système SISO. Cela vient notamment de la possibilité d'avoir des exergies négatives. Ce fait est illustré ci-dessous.



Considérons à titre d'exemple une réaction de combustion du méthane CH_4 par de l'air. La réaction présente une seule entrée et une seule sortie. Il s'agit donc d'un système SISO. La combustion est supposée totale et dans les proportions stœchiométriques. Le bilan exergétique est reporté au [tableau 7.2](#).

Nous nous intéressons ici à l'exergie de transit liée au dioxygène O_2 dans le réacteur. Dans ce cas, tout l'oxygène est consommé, donc a priori, aucune exergie de transit ne peut lui être associée.

Considérons dans un premier temps les équations d'un système MISO pour évaluer l'exergie de transit de l'oxygène.

- Système MISO :

$$\begin{aligned} B_{entrée,sortie}^{tr,ch,O_2} &= \min(B_{entrée}^{ch,O_2}, B_{sortie}^{ch,O_2}) \\ &= \min(102,78 \times 0, 16 \times -0,59; 102,78 \times 0, 0 \times 0,0) = \min(-9,70; 0) = -9,70 \\ &= B_{entrée}^{ch,O_2} \end{aligned} \quad (7.16)$$

Comme on peut le remarquer, l'exergie de transit n'est pas celle attendue. Cela est dû à l'exergie négative de l'oxygène en entrée du réacteur.

Évaluons à présent cette même exergie de transit avec les équations d'un système SISO.

- Système SISO :

$$B_{\text{entrée,sortie}}^{tr,ch,O_2} = \min(n_{\text{entrée}}^{ch,O_2}, n_{\text{sortie}}^{ch,O_2}) \cdot \min(b_{\text{entrée}}^{ch,O_2}, b_{\text{sortie}}^{ch,O_2})$$

$$= \min(102,78 \times 0,16; 102,78 \times 0,0) \cdot \min(-0,59; 0,0) = 0,0$$

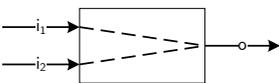
L'application des équations d'un système SISO permet bien d'obtenir la valeur attendue.

Tableau 7.2 – Bilan exergetique d'une réaction de combustion

	Débit	Fractions Molaires					Température	Pression	
		CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂			
	<i>mol/s</i>	-	-	-	-	-	<i>K</i>	<i>atm</i>	
Entrée	102,78	0,08	0,16	0,76	0,00	0,00	300,00	5,09	
Sortie	102,78	0,00	0,00	0,76	0,16	0,08	2083,37	4,99	
	Exergie chimique	Ex. Ch. Part. (kJ/mol)					Exergie physique	Exergie thermique	Exergie mécanique
		CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂			
	<i>MW</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>MW</i>	<i>MW</i>	<i>MW</i>
Entrée	6,87	825,79	-0,59	-0,02	0,00	0,00	0,41	0,00	0,41
Sortie	0,15	0,00	0,00	0,36	0,16	13,96	5,08	4,73	0,35

Le [tableau 7.3](#) résume les différentes formules proposées et les cas de figure dans lesquels elles peuvent s'appliquer. Pour généraliser davantage le calcul de l'efficacité exergetique, le concept de courants matériellement connectés a été introduit.

Tableau 7.3 – Récapitulatif des formules pour le calcul de l'exergie de transit

Forme d'exergie	Système SISO	Système MISO
		
Exergie thermique	<ul style="list-style-type: none"> • si T_i et $T_o > T^{00}$ ou T_i et $T_o < T^{00}$ $B_{(i,o)}^{tr,\Delta T} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta T}; b_o^{\Delta T})$ <ul style="list-style-type: none"> • si $T_i > T^{00}$ et $T_o < T^{00}$ ou $T_i < T^{00}$ et $T_o > T^{00}$ $B_{(i,o)}^{tr,\Delta T} = 0$	$B_{(in,o)}^{tr,\Delta T,p} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta T,p}; B_o^{tr,\Delta T}\right)$
Exergie mécanique	$B_{(i,o)}^{tr,\Delta P} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta P}; b_o^{\Delta P})$	$B_{(in,o)}^{tr,\Delta P} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta P}; B_o^{\Delta P}\right)$
Exergie chimique	$B_{(i,o)}^{tr,ch,j} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{ch,j}; b_o^{ch,j})$ $B_{(i,o)}^{tr,ch} = \sum_{j=1}^{NC} B_{(i,o)}^{tr,ch,j}$	$B_{(in,o)}^{tr,ch,j} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{ch,j}; B_o^{ch,j}\right)$ $B_{(in,o)}^{tr,ch} = \sum_{j=1}^{NC} B_{(in,o)}^{tr,ch,j}$
Exergie totale	$B_{i,o}^{tr} = B_{i,o}^{tr,\Delta T} + B_{i,o}^{tr,\Delta P} + B_{i,o}^{tr,ch}$	$B_{in,o}^{tr} = B_{in,o}^{tr,\Delta T} + B_{in,o}^{tr,\Delta P} + B_{in,o}^{tr,ch}$

7.3.1.3 Systèmes SIMO et MIMO - Concept de courants matériellement connectés

Considérons un système comportant une entrée et plusieurs sorties, par exemple un diviseur comme représenté par la [figure 7.11](#).

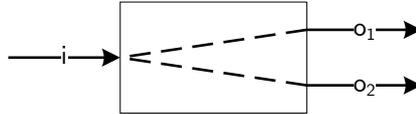


Figure 7.11 – Représentation d'un système "SIMO" (Single Input Multiple Outputs)

Notons que l'exergie peut ici transiter de i à o_1 et de i à o_2 . On dit alors que (i, o_1) et (i, o_2) sont deux paires de *courants matériellement connectés*. Un courant de sortie est dit *matériellement connecté* à un courant d'entrée si et seulement si elle est entièrement ou partiellement constituée de la matière du courant entrant.

Dans le cas du diviseur, chaque paire est composée d'une seule entrée. Il est donc possible d'utiliser les formules développées pour un système SISO. L'exergie de transit du diviseur est ainsi donnée par l'équation (7.17), on se ramène ainsi à un calcul d'exergie de transit sur un ensemble de système SISO.

$$B_{diviseur}^{tr} = B_{i,o_1}^{tr} + B_{i,o_2}^{tr} = B_{i,o_1}^{tr,\Delta T} + B_{i,o_2}^{tr,\Delta T} + B_{i,o_1}^{tr,\Delta P} + B_{i,o_2}^{tr,\Delta P} + B_{i,o_1}^{tr,ch} + B_{i,o_2}^{tr,ch} \quad (7.17)$$

Analysons maintenant un système MIMO (Multiple Inputs Multiple Outputs) ([Figure 7.12](#)) représentatif des opérations unitaires ayant plusieurs entrées et plusieurs sorties.

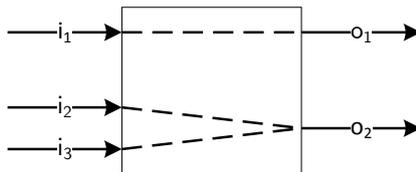


Figure 7.12 – Représentation d'un système "MIMO" (Multiple Inputs Multiple Outputs)

Il est ici possible de définir deux ensembles de courants matériellement connectés : (i_1, o_1) et $(i_2 + i_3, o_2)$. Pour la première paire (i_1, o_1) , il y a seulement une entrée, il s'agit donc d'un système SISO. La seconde, $(i_2 + i_3, o_2)$, est quant à elle composée de plusieurs entrées, il faut donc appliquer les formules développées pour les systèmes MISO.

7.3.1.4 Cas des flux de travail

Notons que les formulations proposées ici ont été développées pour des flux matière. Nous considérons en effet que l'exergie de transit ne peut pas être attribuée à l'exergie de travail. L'exergie de travail apportée à un système est supposée entièrement consommée, celle soustraite à un système est entièrement générée par le système.

7.3.1.5 Conclusion

Pour résumer, la première étape de l'évaluation de l'exergie de transit consiste à identifier les ensembles de courants matériellement connectés afin de se ramener à des calculs d'exergie de transit sur des systèmes SISO et MISO.

Une formule généralisée pour calculer l'exergie de transit d'une opération unitaire est donnée par l'équation (7.18) où N_{ECMC} est le nombre d'ensembles de courants matériellement connectés, l est un ensemble de courants matériellement connectés (m, o) où m peut être une entrée unique i ou plusieurs entrées in .

$$B^{tr} = \sum_{l=1}^{N_{ECMC}} B_l^{tr} = \sum_{l=1}^{N_{ECMC}} B_l^{tr,\Delta T} + B_l^{tr,\Delta P} + B_l^{tr,ch} \quad (7.18)$$

7.3.2 Exemple : Application sur la turbine à gaz

Pour illustrer l'application du calcul de l'efficacité exergetique, reprenons l'exemple de la turbine à gaz présentée à la section précédente (Figure 7.4), les données exergetiques nécessaires au calcul des efficacités sont fournies au tableau 7.1. Chaque opération unitaire composant ce procédé est traité individuellement.

• Compresseurs C101 et C102

Les compresseurs permettent d'illustrer les opérations unitaires SISO nécessitant un apport de travail. L'exergie de transit du compresseur C101 est donnée par :

$$B_{C101}^{tr} = B_{C101}^{tr,ch} + B_{C101}^{tr,ph}$$

Comme indiqué dans le tableau 7.1, l'exergie chimique est constante entre S01 et S02, et entre S04 et S05, elle ne participe donc pas à la transformation. L'exergie chimique de transit pour ces deux réacteurs est alors égale à l'exergie chimique entrante. On a donc :

$$B_{C101}^{tr} = B_{S01}^{ch} + B_{C101}^{tr,ph}$$

L'exergie physique de transit $B_{C101}^{tr,ph}$ est donnée par :

$$\begin{aligned} B_{C101}^{tr,ph} &= B_{C101}^{tr,\Delta T} + B_{C101}^{tr,\Delta P} \\ &= \min(n_{S01}; n_{S02}) \cdot \min\left(\frac{B_{S01}^{\Delta T}}{n_{S01}}; \frac{B_{S02}^{\Delta T}}{n_{S02}}\right) + \min(n_{S01}; n_{S02}) \cdot \min\left(\frac{B_{S01}^{\Delta P}}{n_{S01}}; \frac{B_{S02}^{\Delta P}}{n_{S02}}\right) \\ &= n_{S01} \cdot b_{S01}^{\Delta T} + n_{S01} \cdot b_{S01}^{\Delta P} \quad (\text{car } n_{S01} = n_{S02}) \\ &= B_{S01}^{\Delta T} + B_{S01}^{\Delta P} = B_{S01}^{ph} \end{aligned}$$

L'exergie de transit du compresseur est donc égale à l'exergie du flux S01. L'efficacité η_{C101} du compresseur C101 est alors donnée par :

$$\eta_{C101} = \frac{\Delta B_{C101}^{produced}}{\Delta B_{C101}^{consumed}} = \frac{B_{S02} - B_{C101}^{tr}}{B_{S01} + W_{C101} - B_{C101}^{tr}} = \frac{B_{S02} - B_{S01}}{W_{C101}} = \frac{1,001}{1,083} = 92,4\%$$

Le même raisonnement permet de calculer l'efficacité η_{C102} du compresseur C102.

$$\eta_{C102} = \frac{\Delta B_{C102}^{produced}}{\Delta B_{C102}^{consumed}} = \frac{B_{S05} - B_{C102}^{tr}}{B_{S04} + W_{C102} - B_{C102}^{tr}} = \frac{B_{S05} - B_{S04}}{W_{C102}} = \frac{0,0195}{0,0218} = 89,5\%$$

• Turbine T101

La turbine permet quant à elle d'illustrer les opérations unitaires SISO générant du travail. Tout comme le compresseur, l'exergie chimique ne participe pas à la transformation. Aussi l'exergie chimique de transit est égale à l'exergie chimique entrante, c'est-à-dire à l'exergie B_{S07} . L'exergie physique de transit est donnée par :

$$\begin{aligned} B_{T101}^{tr,ph} &= B_{T101}^{tr,\Delta T} + B_{T101}^{tr,\Delta P} \\ &= \min(n_{S07}; n_{S08}) \cdot \min\left(\frac{B_{S07}^{\Delta T}}{n_{S07}}; \frac{B_{S08}^{\Delta T}}{n_{S08}}\right) + \min(n_{S07}; n_{S08}) \cdot \min\left(\frac{B_{S07}^{\Delta P}}{n_{S07}}; \frac{B_{S08}^{\Delta P}}{n_{S08}}\right) \\ &= n_{S08} \cdot b_{S08}^{\Delta T} + n_{S08} \cdot b_{S08}^{\Delta P} \quad (\text{car } n_{S08} = n_{S07}) \\ &= B_{S08}^{\Delta T} + B_{S08}^{\Delta P} = B_{S08}^{ph} \end{aligned}$$

L'efficacité η_{T101} de la turbine T101 est alors égale à :

$$\eta_{T101} = \frac{\Delta B_{T101}^{produced}}{\Delta B_{T101}^{consumed}} = \frac{B_{S08} + W_{T101} - B_{T101}^{tr}}{B_{S07} - B_{T101}^{tr}} = \frac{W_{T101}}{B_{S07} - B_{S08}} = \frac{2,213}{2,285} = 96,8\%$$

• Échangeur E101

L'échangeur est un système de type MIMO présentant deux couples de courants matériellement connectés, à savoir (S02,S03) et (S08,S09). Par ailleurs, on rappelle que le flux S09 est un courant de pertes externes, toute son exergie est donc supposée consommée. Aussi pour le couple (S08,S09) l'exergie de transit est nulle.

Pour le couple (S02,S03), l'exergie de transit $B_{S02,S03}^{tr}$ est donnée par :

$$\begin{aligned} B_{S02,S03}^{tr} &= B_{S02,S03}^{tr,ch} + B_{S02,S03}^{tr,ph} \\ &= B_{S02}^{ch} + B_{S02,S03}^{tr,\Delta T} + B_{S02,S03}^{tr,\Delta P} \\ &= B_{S02}^{ch} + \min(n_{S02}; n_{S03}) \cdot \min\left(\frac{B_{S02}^{\Delta T}}{n_{S02}}; \frac{B_{S03}^{\Delta T}}{n_{S03}}\right) + \min(n_{S02}; n_{S03}) \cdot \min\left(\frac{B_{S02}^{\Delta P}}{n_{S02}}; \frac{B_{S03}^{\Delta P}}{n_{S03}}\right) \\ &= B_{S02}^{ch} + B_{S02}^{\Delta T} + B_{S02}^{\Delta P} = B_{S02}^{ch} + B_{S02}^{ph} = B_{S02} \quad (\text{car } n_{S02} = n_{S03}) \end{aligned}$$

L'efficacité η_{E101} de l'échangeur est donc égale à :

$$\eta_{E101} = \frac{\Delta B_{E101}^{produced}}{\Delta B_{E101}^{consumed}} = \frac{B_{S03} + B_{S09} - B_{E101}^{tr} - B_{E101}^{waste}}{B_{S02} + B_{S08} - B_{E101}^{tr}} = \frac{B_{S03} - B_{S02}}{B_{S08}} = \frac{0,760}{1,594} = 47,7\%$$

• Mélangeur M101

Le mélangeur est l'exemple permettant d'illustrer l'utilisation des formules "MISO". L'exergie de transit B_{M101}^{tr} se calcule selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned} B_{M101}^{tr} &= B_{M101}^{tr,ch} + B_{M101}^{tr,ph} \\ &= \min(n_{S03}^{CH_4} \cdot b_{S03}^{ch,CH_4} + n_{S05}^{CH_4} \cdot b_{S05}^{ch,CH_4}; n_{S06}^{CH_4} \cdot b_{S06}^{ch,CH_4}) \\ &\quad + \min(n_{S03}^{O_2} \cdot b_{S03}^{ch,O_2} + n_{S05}^{O_2} \cdot b_{S05}^{ch,O_2}; n_{S06}^{O_2} \cdot b_{S06}^{ch,O_2}) \\ &\quad + \min(n_{S03}^{N_2} \cdot b_{S03}^{ch,N_2} + n_{S05}^{N_2} \cdot b_{S05}^{ch,N_2}; n_{S06}^{N_2} \cdot b_{S06}^{ch,N_2}) \\ &\quad + \min(n_{S03}^{H_2O} \cdot b_{S03}^{ch,H_2O} + n_{S05}^{H_2O} \cdot b_{S05}^{ch,H_2O}; n_{S06}^{H_2O} \cdot b_{S06}^{ch,H_2O}) \\ &\quad + \min(n_{S03}^{CO_2} \cdot b_{S03}^{ch,CO_2} + n_{S05}^{CO_2} \cdot b_{S05}^{ch,CO_2}; n_{S06}^{CO_2} \cdot b_{S06}^{ch,CO_2}) \\ &\quad + \min(n_{S03}^{Ar} \cdot b_{S03}^{ch,Ar} + n_{S05}^{Ar} \cdot b_{S05}^{ch,Ar}; n_{S06}^{Ar} \cdot b_{S06}^{ch,Ar}) \\ &\quad + \min(B_{S03}^{\Delta T} + B_{S05}^{\Delta T}; B_{S06}^{\Delta T}) \\ &\quad + \min(B_{S03}^{\Delta P} + B_{S05}^{\Delta P}; B_{S06}^{\Delta P}) \\ &= B_{S06}^{\Delta T} + B_{S06}^{\Delta P} + n_{S06}^{CH_4} \cdot b_{S06}^{ch,CH_4} + n_{S06}^{O_2} \cdot b_{S06}^{ch,O_2} + n_{S06}^{H_2O} \cdot b_{S06}^{ch,H_2O} + n_{S06}^{CO_2} \cdot b_{S06}^{ch,CO_2} + n_{S06}^{Ar} \cdot b_{S06}^{ch,Ar} \end{aligned}$$

Après résolution, on arrive finalement à $B_{M101}^{tr} = B_{S06}$, et donc :

$$\eta_{M101} = \frac{\Delta B_{M101}^{produced}}{\Delta B_{M101}^{consumed}} = \frac{B_{S06} - B_{M101}^{tr}}{B_{S03} + B_{S05} - B_{M101}^{tr}} = \frac{0}{0,065} = 0,0\%$$

Cette valeur nulle indique que ce mélangeur est une opération pour laquelle l'exergie entrante est simplement dégradée; aucune forme d'exergie n'y est produite.

• Réacteur R101

Enfin, le réacteur permet d'illustrer les opérations avec réactions chimiques. L'exergie de transit B_{R101}^{tr} est donnée par :

$$\begin{aligned} B_{R101}^{tr} &= B_{R101}^{tr,ch} + B_{R101}^{tr,ph} \\ &= \min(n_{S06}^{CH_4}; n_{S07}^{CH_4}) \cdot \min(b_{S06}^{ch,CH_4}; b_{S07}^{ch,CH_4}) + \min(n_{S06}^{O_2}; n_{S07}^{O_2}) \cdot \min(b_{S06}^{ch,O_2}; b_{S07}^{ch,O_2}) \\ &\quad + \min(n_{S06}^{N_2}; n_{S07}^{N_2}) \cdot \min(b_{S06}^{ch,N_2}; b_{S07}^{ch,N_2}) + \min(n_{S06}^{H_2O}; n_{S07}^{H_2O}) \cdot \min(b_{S06}^{ch,H_2O}; b_{S07}^{ch,H_2O}) \\ &\quad + \min(n_{S06}^{CO_2}; n_{S07}^{CO_2}) \cdot \min(b_{S06}^{ch,CO_2}; b_{S07}^{ch,CO_2}) + \min(n_{S06}^{Ar}; n_{S07}^{Ar}) \cdot \min(b_{S06}^{ch,Ar}; b_{S07}^{ch,Ar}) \\ &\quad + \min(n_{S06}; n_{S07}) \cdot \min(b_{S06}^{\Delta T}; b_{S07}^{\Delta T}) + \min(n_{S06}; n_{S07}) \cdot \min(b_{S06}^{\Delta P}; b_{S07}^{\Delta P}) \end{aligned}$$

Après calculs, on arrive à :

$$B_{R101}^{tr} = B_{S07}^{ch,CH_4} + B_{S07}^{ch,O_2} + B_{S06}^{ch,N_2} + B_{S06}^{ch,H_2O} + B_{S06}^{ch,CO_2} + B_{S06}^{ch,Ar} + B_{S06}^{\Delta T} + B_{S07}^{\Delta P}$$

Soit une efficacité η_{R101} :

$$\begin{aligned} \eta_{R101} &= \frac{\Delta B_{R101}^{produced}}{\Delta B_{R101}^{consumed}} = \frac{B_{S07} - B_{R101}^{tr}}{B_{S06} - B_{R101}^{tr}} \\ &= \frac{B_{S07}^{ch,N_2} - B_{S06}^{ch,N_2} + B_{S07}^{ch,H_2O} - B_{S06}^{ch,H_2O} + B_{S07}^{ch,CO_2} - B_{S06}^{ch,CO_2} + B_{S07}^{ch,Ar} - B_{S06}^{ch,Ar} + B_{S07}^{\Delta T} - B_{S06}^{\Delta T}}{B_{S06}^{ch,CH_4} - B_{S07}^{ch,CH_4} + B_{S06}^{ch,O_2} - B_{S07}^{ch,O_2} + B_{S06}^{\Delta P} - B_{S07}^{\Delta P}} \\ &= \frac{2,179}{3,102} = 70,3\% \end{aligned}$$

Les valeurs des efficacités simples ont également été calculées pour chacune des opérations unitaires. La [figure 7.13](#) compare ces valeurs d'efficacité.

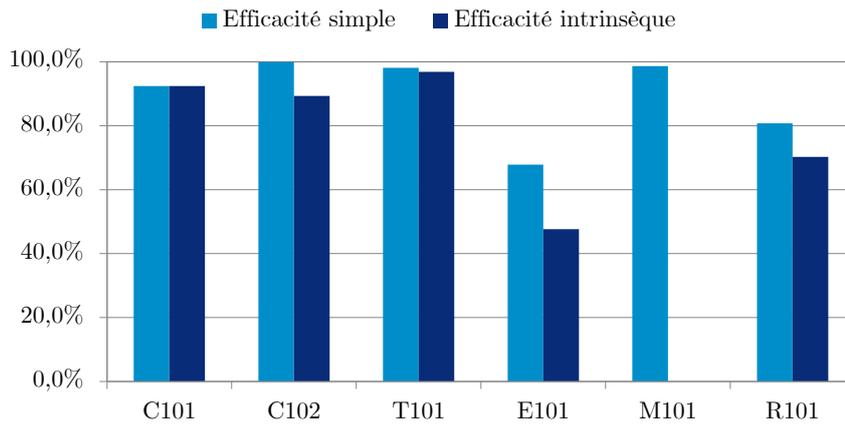


Figure 7.13 – Turbine à gaz à régénération

Notons que lorsque l'exergie de transit est faible (compresseur C101 par exemple) les efficacités simple et intrinsèque sont quasi équivalentes. Toutefois, l'efficacité intrinsèque fournit une information plus pertinente quant à la performance exergetique du procédé car pour certaines opérations telles que le mélangeur M101, l'efficacité simple est proche de 100 % tandis que l'efficacité intrinsèque vaut 0,0 %. Cette dernière valeur indique que dans un mélangeur, l'exergie entrante est simplement dégradée, mais ne produit rien.

Les concepts d'exergie de transit et de courants matériellement connectés ont été approfondis et reformulés rigoureusement dans tous les cas de figure pour rendre l'efficacité intrinsèque complètement implémentable dans un simulateur. Cette efficacité ne reste, malgré tout, adaptée qu'à l'évaluation de l'efficacité exergetique d'opérations unitaires. La section suivante est consacrée au calcul de l'efficacité d'un procédé multi-opération.

7.4 Efficacité à l'échelle du procédé multi-opération

7.4.1 Motivation et limite de l'efficacité intrinsèque

Lors de la modélisation d'un procédé, il est parfois nécessaire de représenter une opération unitaire par plusieurs modules. Prenons à titre d'exemple la machine frigorifique du procédé "Ammoniac" présenté au chapitre 2. L'ingénieur voudra tantôt analyser individuellement chaque composante de la machine frigorifique tantôt analyser l'efficacité du transfert thermique de la machine complète. Pour ce deuxième cas de figure, il lui faut être capable d'évaluer une efficacité globale de la machine frigorifique.

D'autre part, comme énoncé plus tôt, l'efficacité exergetique peut également servir de critère d'optimisation pour la conception ou le remodelage d'un atelier. Dans ce cas aussi, il apparaît indispensable d'être capable d'évaluer l'efficacité d'un procédé complet.

Bien que l'efficacité intrinsèque proposée plus haut permette d'évaluer de manière systématique l'efficacité d'une opération unitaire, elle ne semble pas autoriser le calcul de l'efficacité d'un système comportant plusieurs opérations unitaires. Illustrons ce point avec l'exemple d'un échangeur bi-étagé (Figure 7.14).

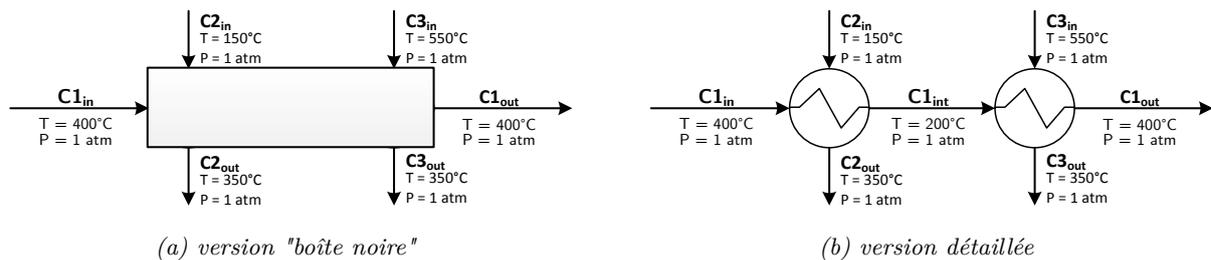


Figure 7.14 – Échangeur bi-étagé

Ce procédé consiste en l'association de deux échangeurs de chaleur en série sur un courant de procédé (C1) d'abord refroidi par une utilité froide (C2) puis ensuite réchauffé à nouveau par une utilité chaude (C3). Cet exemple qui ne présente aucun intérêt du point de vue procédé a surtout une valeur pédagogique. Dans ce procédé, $C1_{in}$ et $C1_{out}$ sont matériellement connectés ; de même pour les courants $C2_{in}$ et $C2_{out}$ ainsi que pour $C3_{in}$ et $C3_{out}$.

Si l'on applique les principes énoncés dans la section précédente et en considérant l'association des deux échangeurs comme une boîte noire (Figure 7.14a), on peut supposer que le courant C1 traverse le système sans être modifié ($T_{C1}^{in} = T_{C1}^{in}$ et $P_{C1}^{in} = P_{C1}^{in}$). Sous cette hypothèse, l'exergie de transit associée au courant C1 serait donc donnée par $B_{C1_{in}, C1_{out}}^{tr} = B_{C1_{in}}^{tr}$.

Néanmoins, en analysant la version détaillée de la figure 7.14b, on remarque qu'une partie de l'exergie entrante est consommée pour réduire la température du courant C1 de 400 °C à 200 °C.

Cet exemple simple illustre bien le fait que le calcul de l'exergie de transit sur une boîte noire ne

permet pas d'évaluer de manière pertinente l'efficacité d'un système multi-opération. Cela montre également que l'ingénieur ne peut pas évaluer l'efficacité globale d'un système sans considérer les efficacités locales des opérations unitaires le constituant. Pour pallier ce problème, Brodyansky et al. (1994) ont introduit le concept d'"*exergy load*", concept permettant d'évaluer l'efficacité globale à partir des efficacités locales d'un système.

7.4.2 La théorie "exergy load methodology" - présentation et illustration

Le concept d'*exergy load* a été décrit par Brodyansky et al. (1994), Sorin & Le Goff (1992) et Sorin & Brodyansky (1992). Cette approche permet de relier l'efficacité d'un système multi-opération aux efficacités des opérations unitaires le composant, indépendamment de la structure du procédé. Les références traitant de cette approche sont assez rares dans la littérature; ce concept a donc été très peu exploité, et son petit nombre d'applications a nécessité un travail significatif de formalisation en vue de son implémentation dans le simulateur ProSimPlus[®].

La théorie proposée par Brodyansky et al. (1994) est présentée et illustrée à travers l'exemple d'une turbine à gaz bi-étagée, exemple également traité par Brodyansky (Brodyansky et al., 1994). La formulation a ensuite été adaptée pour permettre une intégration générique et automatique dans le logiciel ProSimPlus[®].

7.4.2.1 Présentation de l'exemple : turbine bi-étagée

Une turbine bi-étagée avec une chauffe intermédiaire est représentée à la figure 7.15; il s'agit d'un exemple simple et illustratif pour expliquer les différents concepts inclus dans la définition de l'efficacité globale. Conformément aux principes de modélisation énoncés au chapitre 2, cet exemple issu de Brodyansky et al. (1994) a été modifié pour prendre en compte le flux d'utilité.

Les gaz issus d'une chambre de combustion entrent dans la première turbine T101 à une pression de 25 atm. Ils y sont détendus jusqu'à la pression de 13 atm avant d'être réchauffés par de la vapeur haute pression (15 atm). Ils sont ensuite détendus à nouveau jusqu'à la pression atmosphérique. Les courants S04 et U02 sont supposés valorisés en aval du système. Aucun courant de pertes n'est donc considéré dans cet exemple.

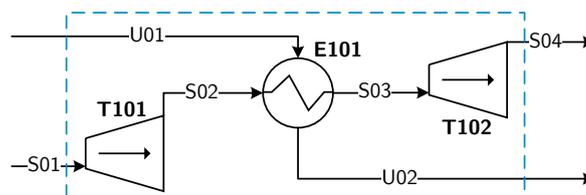


Figure 7.15 – Turbine bi-étagée avec une chauffe intermédiaire

Les bilans massiques et exergétiques ont été calculés avec ProSimPlus[®] et sont résumés dans le tableau 7.4. Ceux-ci nous permettent d'évaluer les irréversibilités ainsi que les efficacités intrin-

sèques de chaque opération unitaire. Le calcul de l'efficacité intrinsèque d'une opération unitaire ayant été expliqué précédemment, les formules fournies dans la suite de ce document ne seront pas détaillées.

Tableau 7.4 – Bilans matière et exergétique de la turbine bi-étagée

Courant		S01	S02	S03	S04	U01	U02
Débit molaire	kmol/h	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Fractions molaires	O_2	0,135	0,135	0,135	0,135	0,000	0,000
	N_2	0,760	0,760	0,760	0,760	0,000	0,000
	H_2O	0,070	0,070	0,070	0,070	1	1
	CO_2	0,035	0,035	0,035	0,035	0,000	0,000
Etat physique		Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur
Température	K	773,15	695,68	770,00	525,62	873,15	812,63
Pression	atm	25,00	13,00	13,00	1,00	15,00	15,00
Exergie physique	kW	39,053	30,342	34,324	5,067	68,248	63,909
Exergie thermique	kW	18,27	13,744	17,726	5,067	68,154	63,814
Exergie mécanique	kW	20,783	16,598	16,598	0	0,094	0,094
Exergie chimique	kW	1,144	1,144	1,144	1,144	2,637	2,637
Exergie totale	kW	40,197	31,487	35,468	6,211	70,885	66,545

7.4.2.2 Évaluation de l'efficacité globale

Pour définir l'efficacité exergétique, Brodyansky et al. (1994) supposent que l'efficacité de n'importe quel système (opération unitaire ou procédé complet) est donnée par l'équation (7.19). Par ailleurs, le bilan exergétique permet d'exprimer les imperfections thermodynamiques (irréversibilités + pertes externes) comme la différence de l'exergie consommée et de l'exergie produite (Équation (7.20)).

$$\eta = \frac{\Delta B^{produced}}{\Delta B^{consumed}} = \frac{\Delta B^{consumed} - I - B_{out}^{waste}}{\Delta B^{consumed}} = 1 - \frac{I + B_{out}^{waste}}{\Delta B^{consumed}} \quad (7.19)$$

$$\Delta B^{consumed} - \Delta B^{produced} = I + B_{out}^{waste} \quad (7.20)$$

Pour un système composé de plusieurs systèmes unitaires, les pertes exergétiques sont données par l'équation (7.21).

$$I + B_{out}^{waste} = \sum_{k=1}^{N_{SU}} [I_k + B_{out,k}^{waste}] \quad (7.21)$$

N_{SU} désigne le nombre de systèmes unitaires du procédé et, $I_k + B_{out,k}^{waste} = \Delta B_k^{consumed} - \Delta B_k^{produced}$. Pour rappel, les termes de l'équation (7.21) peuvent être facilement calculés par le simulateur

ProSimPlus[®]. En intégrant ensuite l'équation (7.21) dans l'équation (7.19), il est possible de définir l'efficacité d'un système multi-opérationnel selon l'équation (7.22).

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{\sum_{k=1}^{NSU} [\Delta B_k^{consumed} - \Delta B_k^{produced}]}{\Delta B^{consumed}} \\ \eta &= 1 - \sum_{k=1}^{NSU} \left[\frac{\Delta B_k^{consumed} - \Delta B_k^{produced}}{\Delta B^{consumed}} \right] \\ \eta &= 1 - \sum_{k=1}^{NSU} \left[\frac{\Delta B_k^{consumed}}{\Delta B^{consumed}} - \frac{\Delta B_k^{produced}}{\Delta B_k^{consumed}} \cdot \frac{\Delta B_k^{consumed}}{\Delta B^{consumed}} \right] \\ \eta &= 1 - \sum_{k=1}^{NSU} [\lambda_k - \lambda_k \cdot \eta_k]\end{aligned}\tag{7.22}$$

On introduit ainsi un coefficient $\lambda_k = \frac{\Delta B_k^{consumed}}{\Delta B^{consumed}}$ définissant le rapport de l'exergie consommée localement par le k-ième système unitaire à l'exergie consommée globalement. Qui plus est, on fait également apparaître η_k qui représente l'efficacité exergetique du système unitaire k considéré.

Comme il a été montré dans la section précédente, le calcul des efficacités intrinsèques sur l'exemple de la turbine bi-étagée peut être fait de manière systématique (Gourmelon et al., 2015). Elles sont rappelées par les équations (7.23) à (7.25)

$$\eta_{T101} = \frac{W_{T101}}{B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph}}\tag{7.23}$$

$$\eta_{E101} = \frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}\tag{7.24}$$

$$\eta_{T102} = \frac{W_{T102}}{B_{S03}^{ph} - B_{S04}^{ph}}\tag{7.25}$$

L'évaluation de l'efficacité globale du système requiert ensuite le calcul des termes λ_k . La difficulté réside ici dans le calcul de l'exergie consommée globalement $\Delta B^{consumed}$. En effet, contrairement à l'irréversibilité ou les pertes externes, l'exergie consommée globalement n'est pas égale à la somme des exergies consommées localement.

Reprenons l'exemple de la turbine pour illustrer ce point. Calculons dans un premier temps la somme des exergies consommées localement. On obtient l'équation (7.26).

$$\sum_{k=1}^{NSU} \Delta B_k^{consumed} = [B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph}] + [B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}] + [B_{S03}^{ph} - B_{S04}^{ph}]\tag{7.26}$$

La figure 7.16 qui représente l'évolution du flux exergetique à travers la turbine bi-étagée permet d'ailleurs de noter que la consommation globale est simplement donnée par l'équation (7.27).

$$\Delta B^{consumed} = [B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph}] + [B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}]\tag{7.27}$$

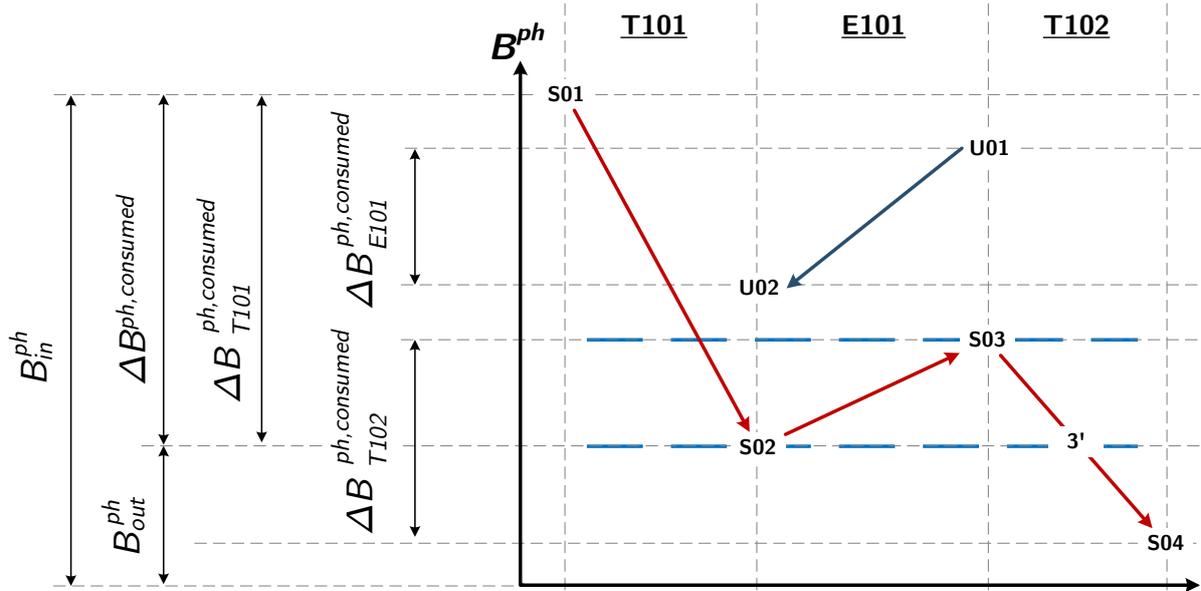


Figure 7.16 – Evolution du flux exergetique à la travers la turbine bi-étagée

La différence entre les équations (7.26) et (7.27) vient de la présence dans (7.26) du terme $[B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}]$ qui correspond à de l'exergie générée puis consommée par le système. Cette exergie ne provient pas de l'extérieur du système, et ne doit donc pas être prise en compte dans l'évaluation de l'exergie consommée globalement.

En utilisant le concept d'exergie de transit, l'exergie consommée globalement peut s'écrire selon l'équation (7.28) où $B_{overall}^{tr}$ représente l'exergie de transit du système global.

$$\Delta B^{consumed} = B_{overall}^{in} - B_{overall}^{tr} \quad (7.28)$$

Pour un système composé de quelques opérations unitaires, l'évaluation de cette exergie de transit est relativement simple. Cependant, pour un système plus complexe, son évaluation est très délicate. C'est pourquoi Brodyansky et al. (1994) ont introduit le concept d'exergie primaire, indiquée "p", qui désigne l'exergie entrant dans un système, ou plus généralement dans une zone de bilans. Par opposition, l'exergie secondaire, indiquée "1-p", désigne l'exergie qui aurait été produite au sein même de la zone de bilan (à titre d'exemple $[B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}]$).

Prenons un système composé de plusieurs sous-systèmes. Le système global consomme uniquement de l'exergie primaire (Équation (7.29)), alors qu'un sous-système peut consommer à la fois de l'exergie primaire et de l'exergie secondaire (Équation (7.30)).

$$\Delta B^{consumed} = \sum_{k=1}^{NSU} \Delta B_k^{p,consumed} \quad (7.29)$$

$$\Delta B_k^{consumed} = \Delta B_k^{p,consumed} + \Delta B_k^{1-p,consumed} \quad (7.30)$$

L'introduction de ce concept d'exergie primaire dans l'expression du λ_k présentée plus haut permet

d'obtenir l'équation (7.31).

$$\lambda_k = \frac{\Delta B_k^{consumed}}{\Delta B^{consumed}} = \frac{\Delta B_k^{p,consumed}}{\Delta B^{consumed}} + \frac{\Delta B_k^{1-p,consumed}}{\Delta B^{consumed}} = \lambda_k^p + \lambda_k^{1-p} \quad (7.31)$$

Ainsi, en combinant les équations (7.31), (7.29) et (7.22), l'efficacité exergetique d'un système multi-opération peut enfin se calculer à partir de l'équation (7.32).

$$\eta = \sum_{k=1}^{NSU} \left[\lambda_k^p \cdot \eta_k - \lambda_k^{1-p} \cdot (1 - \eta_k) \right] \quad (7.32)$$

Pour évaluer l'efficacité globale d'un système, il est donc nécessaire de calculer pour chaque sous-système la quantité d'exergie primaire consommée ; les termes λ_k^p et λ_k^{1-p} peuvent alors être calculés à partir des équations (7.33) et (7.34).

$$\lambda_k^p = \frac{\Delta B_k^{p,consumed}}{\sum_{k=1}^{NSU} \Delta B_k^{p,consumed}} \quad (7.33)$$

$$\lambda_k^{1-p} = \frac{\Delta B_k^{consumed} - \Delta B_k^{p,consumed}}{\sum_{k=1}^{NSU} \Delta B_k^{p,consumed}} = \frac{\Delta B_k^{1-p,consumed}}{\sum_{k=1}^{NSU} \Delta B_k^{p,consumed}} \quad (7.34)$$

L'exergie entrant dans un système, qu'elle soit portée par un flux matière ou un flux de travail, est entièrement composée d'exergie primaire, alors que l'exergie des flux matière sortant est soit composée d'exergie primaire, soit d'exergie secondaire. L'exergie des flux de travail sortant du système n'est composé que d'exergie secondaire. En effet, comme énoncé plus haut, l'exergie d'un flux de travail ne peut pas transiter dans un système ; elle est soit entièrement consommée soit entièrement produite par le système.



Un système peut produire de l'exergie secondaire mais ne peut pas générer d'exergie primaire.

Reprenons la turbine bi-étagée pour illustrer le calcul des termes λ_k^p et λ_k^{1-p} .

- La turbine **T101** consomme une partie de l'exergie physique du flux S01, qui est entièrement composé d'exergie primaire en tant qu'alimentation de la zone de bilan. Le flux de travail sortant W_{T101} ne contient pas d'exergie primaire puisqu'il est intégralement généré par turbine. S02 n'est également composé que d'exergie primaire, puisque c'est la portion d'exergie ayant transité dans la turbine. On peut ainsi établir les équations (7.35) et (7.36).

$$\Delta B_{T101}^{p,consumed} = B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph} \quad (7.35)$$

$$\Delta B_{T101}^{1-p,consumed} = 0 \quad (7.36)$$

- L'échangeur **E101** ne consomme lui aussi que de l'exergie primaire contenue dans le flux

U01. Par conséquent, de manière analogue à la turbine T101, l'exergie consommée dans E101 est exclusivement primaire :

$$\Delta B_{E101}^{p,consumed} = B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph} \quad (7.37)$$

$$\Delta B_{E101}^{1-p,consumed} = 0 \quad (7.38)$$

- Enfin, pour la turbine **T102**, l'exergie consommée est donnée par la différence entre l'exergie physique de S03 et celle de S04. Contrairement à T101 qui n'était alimentée que par de l'exergie primaire, une partie de l'exergie consommée ici est produite à l'échangeur E101. Ainsi, la part d'exergie primaire est égale à la différence entre l'exergie du point 3' de la [figure 7.16](#) et l'exergie du courant S04. L'autre part de l'exergie consommée est secondaire.

$$\Delta B_{T102}^{p,consumed} = B_{3'}^{ph} - B_{S04}^{ph} = B_{S02}^{ph} - B_{S04}^{ph} \quad (7.39)$$

$$\Delta B_{T102}^{1-p,consumed} = B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph} \quad (7.40)$$

Finalement, l'exergie consommée globalement par la turbine est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta B^{p,consumed} &= \Delta B_{T101}^{p,consumed} + \Delta B_{E101}^{p,consumed} + \Delta B_{T102}^{p,consumed} \\ &= [B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph}] + [B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}] \end{aligned} \quad (7.41)$$

Le [tableau 7.5](#) reporte les différentes formules obtenues pour λ_k^p et λ_k^{1-p} sur l'ensemble des opérations unitaires. L'application de l'équation (7.32) conduit alors à la formulation suivante pour l'efficacité globale de la turbine bi-étagée.

$$\eta = \frac{W_{T101} + W_{T102}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} \quad (7.42)$$

Tableau 7.5 – Tableau récapitulatif des formules obtenues pour la turbine bi-étagée

	T101	E101	T102
λ_k^p	$\frac{B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$	$\frac{B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$	$\frac{B_{S02}^{ph} - B_{S04}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$
λ_k^{1-p}	0	0	$\frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$
η_k	$\frac{W_{T101}}{B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph}}$	$\frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$	$\frac{W_{T102}}{B_{S03}^{ph} - B_{S04}^{ph}}$

Plus de détails concernant l'obtention de l'équation (7.42) sont fournis en annexe G. L'exemple simple de la turbine bi-étagée a permis d'illustrer le concept d'"exergy load" introduite par Bro-

dyansky et al. (1994) pour le calcul de l'efficacité globale quelle que soit la structure du procédé. Néanmoins, en l'état, l'évaluation des exergies primaires consommées pour chaque opération unitaire demeure une tâche délicate et l'automatisation du calcul indispensable à son implémentation dans un simulateur n'est pas proposée par Brodyansky et al. (1994). C'est ce que nous proposons dans la suite du chapitre.

7.4.3 Généralisation de la procédure de calcul

L'approche proposée par Brodyansky et al. (1994) ne fournit pas de méthodologie générique qui permettrait d'évaluer les quantités d'exergies primaires consommées par chaque opération unitaire. Signalons d'ailleurs que caractériser un flux exergétique primaire ou secondaire n'a pas de sens thermodynamique. Il s'agit simplement d'un artifice de calcul visant à faciliter l'évaluation de l'efficacité globale.

7.4.3.1 Exergie primaire de transit : Principe de calcul

Introduisons le concept d'exergie primaire de transit.

Cette exergie correspond à la quantité d'exergie primaire traversant un système sans participer aux diverses transformations physico-chimiques. La quantité d'exergie primaire consommée par un système k , $\Delta B_k^{p,consumed}$, est alors donnée par l'équation (7.43) avec $B_k^{tr,p}$ l'exergie primaire de transit et $B_{in,k}^p$ l'exergie primaire alimentant le système.

$$\Delta B_k^{p,consumed} = B_{in,k}^p - B_k^{tr,p} \quad (7.43)$$

Considérons l'exemple d'une turbine issue d'un procédé plus conséquent et représentée à la figure 7.17. Nous supposons que cette turbine fait partie d'un procédé; le courant d'entrée "In" n'est donc pas une alimentation de la zone de bilan.

Étant donné la nature de l'opération, l'exergie chimique n'est pas considérée. Les bilans exergétiques sont rappelés dans le tableau 7.6.

Pour illustrer notre propos, nous considérerons pour cet exemple deux jeux de données pour l'exergie primaire du courant entrant "in" (Tableau 7.7).

Nous rappelons également que les exergies thermique et mécanique de transit de cette turbine sont respectivement données par les exergies thermique et mécanique du courant de sortie.

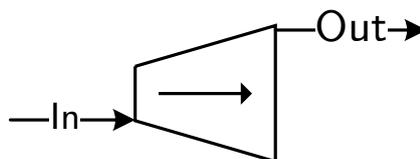


Figure 7.17 – Turbine

Tableau 7.6 – Bilan exergetique de la turbine

Courant		Entrée	Sortie
Débit molaire	mol/s	2,78	2,78
Fractions molaires	O_2	0,135	0,135
	N_2	0,76	0,76
	H_2O	0,07	0,07
	CO_2	0,035	0,035
Etat physique		Vapeur	Vapeur
Température	K	773,15	695,68
Pression	atm	25	13
Exergie physique	kJ/mol	14,05	10,91
Exergie thermique	kJ/mol	6,57	4,94
Exergie mécanique	kJ/mol	7,48	5,97

Tableau 7.7 – Exergies primaires du courant d'alimentation de la turbine

		Jeu #1	Jeu #2
Exergie physique	kJ/mol	11,5	10,04
Exergie thermique	kJ/mol	5,41	4,28
Exergie mécanique	kJ/mol	6,08	5,76

- **Jeu #1** : Après analyse de la figure 7.18, on remarque que l'exergie primaire en entrée B_{in}^p est supérieure à la quantité d'exergie de transit B^{tr} . Cela signifie qu'en plus de l'exergie secondaire, une partie de l'exergie primaire entrante a forcément été consommée par la turbine.

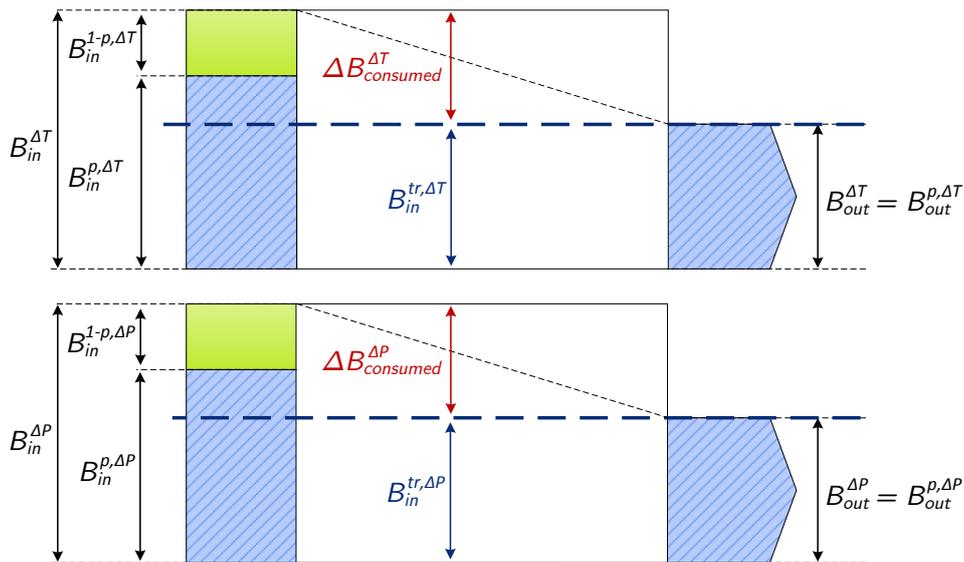


Figure 7.18 – Evolution de l'exergie primaire - ensemble de valeurs #1



Nous faisons l'hypothèse que le système consomme d'abord l'exergie secondaire, puis l'exergie primaire.

Dans ces conditions, l'exergie secondaire du courant d'entrée est consommée intégralement et l'exergie primaire partiellement. La quantité d'exergie primaire de transit est alors égale à l'exergie de transit, et le courant sortant est uniquement composé d'exergie primaire.

- **Jeu #2** : Le second jeu de données est représenté à la figure 7.19. Comme on peut le voir, la quantité d'exergie primaire en entrée est inférieure à l'exergie de transit. Aussi, à partir de l'hypothèse émise précédemment, on peut affirmer que l'exergie consommée est uniquement secondaire.

L'exergie primaire en sortie est égale à l'exergie primaire entrante.

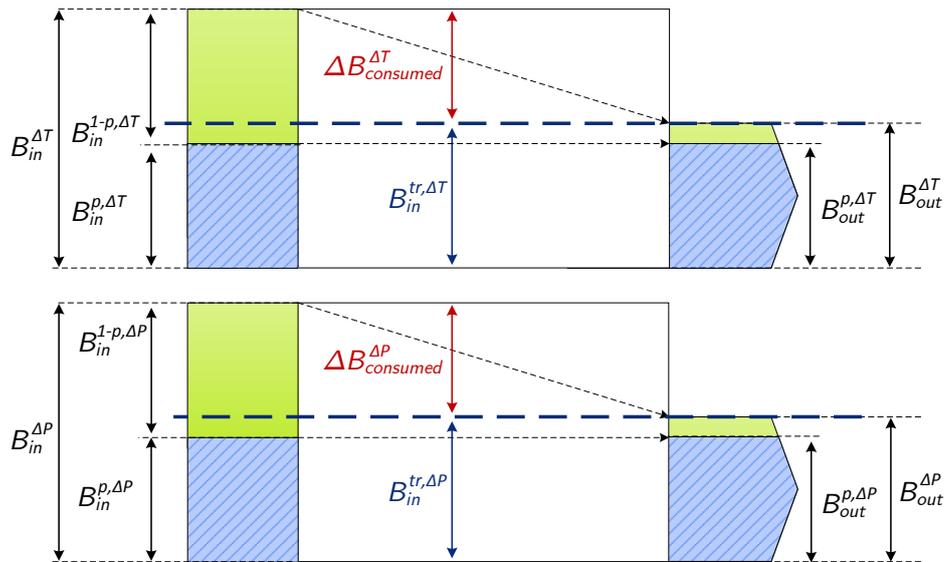


Figure 7.19 – Evolution de l'exergie primaire - ensemble de valeurs #2

A partir de ces deux exemples, nous pouvons établir la relation suivante :

$$B_{sortie}^p = B_{entrée,sortie}^{tr,p} = \min(B_{entrée,sortie}^{tr}, B_{entrée}^p) \quad (7.44)$$



L'exergie primaire en sortie d'un système est égale à l'exergie primaire de transit (Équation (7.44)).

7.4.3.2 Généralisation du calcul de l'exergie primaire de transit

Nous avons illustré le concept d'exergie primaire de transit sur un cas très particulier de système SISO. Dans ce paragraphe, nous allons généraliser ce concept à tous types de système.

- Cas d'un système "MISO"

Étudions dans un premier temps les systèmes MISO (Figure 7.20).

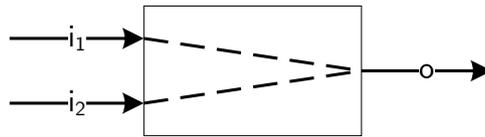


Figure 7.20 – Représentation d'un système "MISO" (Multiple Inputs Single Output)

De manière analogue à l'exergie de transit, l'équation (7.44) peut être ajustée pour considérer toutes les entrées. L'exergie primaire de transit pour des systèmes MISO peut ainsi être calculée à partir de l'équation (7.45) quelle que soit la forme de l'exergie. X représente ici la forme de l'exergie, à savoir thermique (ΔT), mécanique (ΔP) ou chimique partielle (ch, j).

$$B_o^{X,p} = B_{(in,o)}^{tr,X,p} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{X,p}; B_{(in,o)}^{tr,X}\right) \quad (7.45)$$

- Cas d'un système "SIMO"

Considérons maintenant un système "SIMO" (Figure 7.21). Nous avons montré au paragraphe dédié au calcul de l'exergie de transit qu'un système SIMO comprend deux systèmes SISO. Aussi, les formules que nous établissons dans ce paragraphe sont également valables pour un système SISO.

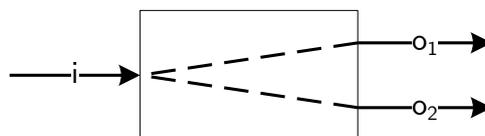


Figure 7.21 – Représentation d'un système "SIMO" (Single Input Multiple Output)

Prenons comme exemple le diviseur de courant dont les données exergétiques sont regroupées dans le tableau 7.8.

Il s'agit d'une opération dans laquelle aucune composante de l'exergie n'est modifiée entre l'entrée et la sortie. Autrement dit, en reprenant les notations de la figure 7.21, nous pouvons écrire :

$$B_i = B_{o_1} + B_{o_2} \quad (7.46)$$

Tableau 7.8 – Bilan exergétique d'un diviseur de courant

		Entrée i	Sortie 1	Sortie 2
Débit (mol/s)		102,78	34,26	68,52
%mol	CH_4	0,08	0,08	0,08
	O_2	0,16	0,16	0,16
	N_2	0,76	0,76	0,76
	H_2O	0,00	0,00	0,00
	CO_2	0,00	0,08	0,08
Température (K)		300,00	2083,37	2083,37
Pression (atm)		5,09	4,99	4,99
Exergie physique (MW)		0,41	0,14	0,28
Exergie thermique (MW)		0,00	0,00	0,00
Exergie mécanique (MW)		0,41	0,14	0,28
Exergie chimique (MW)		6,87	2,29	4,58
Ex. Ch. Part.	CH_4	825,79	825,79	825,79
	O_2 (kJ/mol)	-0,59	-0,59	-0,59
	N_2 (kJ/mol)	-0,02	-0,02	-0,02
	H_2O (kJ/mol)	0,00	0,00	0,00
	CO_2 (kJ/mol)	0,00	0,00	0,00
Exergie totale (MW)		7,28	2,43	4,86

En l'absence de transformation, l'exergie de transit du diviseur est égale à l'exergie entrante (ou sortante), il en est de même pour l'exergie primaire de transit. Soit :

$$B^{tr,X,p} = B_i^{X,p} = B_{i,o_1}^{tr,X,p} + B_{i,o_2}^{tr,X,p}$$

Or comme d'après l'équation (7.44), l'exergie primaire en sortie est égale à l'exergie primaire de transit, nous pouvons donc écrire :

$$B^{tr,X,p} = B_i^{X,p} = B_{o_1}^{X,p} + B_{o_2}^{X,p}$$

Analysons maintenant l'exergie primaire de transit de l'oxygène dans le diviseur. Puisque toute l'exergie entrante est primaire, l'exergie primaire de l'oxygène en entrée vaut $-60,6 \text{ kW}$. En utilisant les formulations d'exergie de transit définies dans la section précédente, nous obtenons une exergie de transit entre l'entrée et la sortie 1 de $-20,2 \text{ kW}$, entre l'entrée et la sortie 2, l'exergie de transit est égale à $-40,4 \text{ kW}$. L'égalité suivante est bien vérifiée :

$$B_i^{O_2} = B_{o_1}^{O_2} + B_{o_2}^{O_2} = B_{i,o_1}^{tr,O_2} + B_{i,o_2}^{tr,O_2}$$

Cependant en appliquant l'équation (7.44), nous obtenons :

$$B^{tr,O_2,p} = \min(B_i^{O_2,p}, B_{i,o_1}^{tr,O_2}) + \min(B_i^{O_2,p}, B_{i,o_2}^{tr,O_2}) = 2 \cdot B_i^{O_2,p} \neq B_i^{O_2,p}$$

Dans ce cas, il est nécessaire de considérer une formulation similaire à l'exergie de transit des

systèmes SISO (Équation (7.47) avec $b_{(i,o)}^{tr,X} = \frac{B_{(i,o)}^{tr,X}}{\min(n_i;n_o)}$).

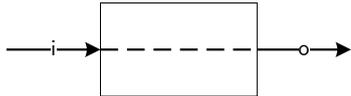
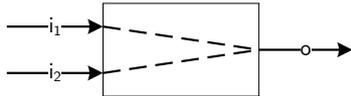
$$B_o^{X,p} = B_{(i,o)}^{tr,X,p} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{X,p}; b_{(i,o)}^{tr,X}) \quad (7.47)$$

Nous définissons ainsi une exerergie primaire molaire $b_k^{X,p}$. Celle-ci est simplement donnée par l'équation (7.48) avec $B_k^{X,p}$ l'exerergie primaire contenue dans le flux k, et n_k son débit molaire.

$$b_k^{X,p} = \frac{B_k^{X,p}}{n_k} \quad (7.48)$$

Les formulations de l'exerergie primaire de transit pour des systèmes SISO et MISO sont résumées dans le tableau [tableau 7.9](#).

Tableau 7.9 – Récapitulatif des formules pour le calcul de l'exerergie primaire de transit

Forme d'exerergie	Système SISO	Système MISO
		
Exerergie thermique	$B_{(i,o)}^{tr,\Delta T,p} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta T,p}; b_{(i,o)}^{tr,\Delta T})$	$B_{(in,o)}^{tr,\Delta T,p} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta T,p}; B_{(in,o)}^{tr,\Delta T}\right)$
Exerergie mécanique	$B_{(i,o)}^{tr,\Delta P,p} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta P,p}; b_{(i,o)}^{tr,\Delta P})$	$B_{(in,o)}^{tr,\Delta P,p} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta P,p}; B_{(in,o)}^{tr,\Delta P}\right)$
Exerergie chimique	$B_{(i,o)}^{tr,ch,j,p} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{ch,j,p}; b_{(i,o)}^{tr,ch,j})$	$B_{(in,o)}^{tr,ch,j,p} = \min\left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{ch,j,p}; B_{(in,o)}^{tr,ch,j}\right)$
	$B_{(i,o)}^{tr,ch,p} = \sum_{j=1}^{NC} B_{(i,o)}^{tr,ch,j,p}$	$B_{(in,o)}^{tr,ch,p} = \sum_{j=1}^{NC} B_{(in,o)}^{tr,ch,j,p}$
Exerergie totale	$B_o^p = B_{i,o}^{tr,p} = B_{i,o}^{tr,\Delta T,p} + B_{i,o}^{tr,\Delta P,p} + B_{i,o}^{tr,ch,p}$	$B_o^p = B_{in,o}^{tr,p} = B_{in,o}^{tr,\Delta T,p} + B_{in,o}^{tr,\Delta P,p} + B_{in,o}^{tr,ch,p}$

• Généralisation de la méthode : système "MIMO"

Considérons maintenant une opération unitaire comportant plusieurs entrées et sorties, autrement dit un système MIMO ([Figure 7.22](#)). Cela peut être par exemple un réacteur tubulaire.

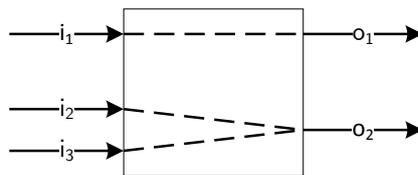


Figure 7.22 – Représentation d'un système "MIMO" (Multiple Inputs Multiple Outputs)

En analysant ce système, il est possible de définir deux ensembles de courants matériellement connectés. Le premier est composé par la paire (i_1, o_1) . Cet ensemble s'assimile à un système SISO. Le second ensemble est défini par $(i_2 + i_3, o_2)$. Il y a plusieurs entrées et une sortie, c'est donc un système MISO.

Une formule généralisée pour l'évaluation de l'exergie primaire de transit peut alors être définie par l'équation (7.49) avec N_{ECMC} le nombre d'ensemble de courants matériellement connectés, l un ensemble de courants matériellement connectés (m, o) où m peut soit une entrée unique i , ou un ensemble d'entrées in .

$$B^{tr,p} = \sum_{l=1}^{N_{ECMC}} B_l^{tr,p} = \sum_{l=1}^{N_{ECMC}} B_l^{tr,\Delta T,p} + B_l^{tr,\Delta P,p} + B_l^{tr,ch,p} \quad (7.49)$$

En proposant une approche systématique pour calculer l'exergie primaire de transit, le calcul de l'efficacité exergetique d'un système multi-opérationnel a pu être rendue générique et ainsi adaptée à l'implémentation dans un simulateur.

7.4.3.3 Application de la méthodologie sur la turbine bi-étagée

Reprenons l'exemple de la turbine bi-étagée (Figure 7.15) pour illustrer l'utilisation de la méthodologie. L'exergie chimique n'intervenant pas dans les transformations n'est pas considérée pour cet exemple. Les bilans d'exergies et d'exergies primaires sont rapportés dans le tableau 7.10. Les exergies primaires sont renseignées dans les cellules grisées.

Tableau 7.10 – Bilans d'exergies et d'exergies primaires de la turbine bi-étagée

Courants		S01	S02	S03	S04	U01	U02						
Débit molaire	kmol/h	10	10	10	10	10	10						
Fractions molaires	O_2	0,135	0,135	0,135	0,135	0	0						
	N_2	0,76	0,76	0,76	0,76	0	0						
	H_2O	0,07	0,07	0,07	0,07	1	1						
	CO_2	0,035	0,035	0,035	0,035	0	0						
État physique	-	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur						
Température	K	773,15	695,68	770	525,62	873,15	812,63						
Pression	atm	25	13	13	1	15	15						
Exergie thermique	kW	18,27	18,27	13,74	13,74	17,73	13,74	5,07	5,07	68,15	68,15	63,81	63,81
Exergie mécanique	kW	20,78	20,78	16,6	16,6	16,6	16,6	0	0	0,09	0,09	0,09	0,09
Exergie physique	kW	39,05	39,05	30,34	30,34	34,32	30,34	5,07	5,07	68,24	68,25	63,90	63,90

Comme nous pouvons le remarquer, l'exergie primaire des deux premiers courants (S01 et S02) est égale à l'exergie totale ; l'exergie primaire du courant S03 est quant à elle inférieure à l'exergie totale. En effet, nous avons expliqué plus tôt qu'une part de l'exergie du courant S03 provient de l'augmentation de température dans l'échangeur E101, elle est donc générée dans l'enceinte de bilan, il s'agit donc d'exergie secondaire.

Ces exergies primaires peuvent ensuite être utilisées pour évaluer les coefficients λ^p et λ^{1-p} pour chacune des opérations unitaires. Enfin l'efficacité du procédé global peut être calculée.

Pour l'exemple, nous avons étudié l'influence de la pression de décharge de T101 de la turbine bi-étagée sur l'efficacité exergétique globale. La [figure 7.23](#) reporte les résultats de cette analyse. Nous y avons également tracé l'efficacité simple.

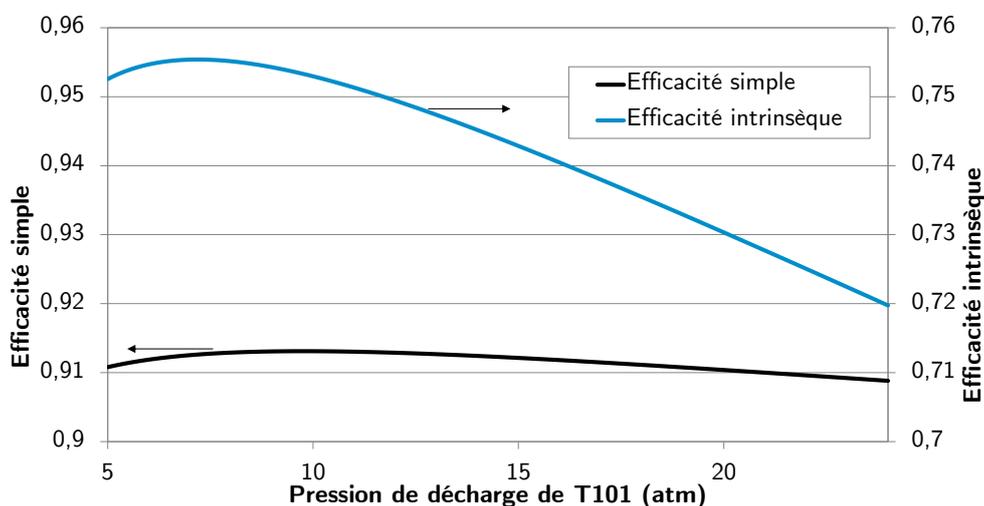


Figure 7.23 – Evolution des efficacités simple et intrinsèque en fonction de la pression de décharge de T101

Comme le montre cette figure, l'efficacité intrinsèque globale est une donnée bien plus significative et sensible vis à vis des conditions opératoires que l'efficacité simple.

7.5 Conclusion

Jusqu'alors l'analyse exergétique était perçue dans le monde de l'ingénierie comme une approche certes prometteuse mais difficile d'accès, de par l'inexistence d'outils logiciels la mettant en œuvre. Ce chapitre a proposé de répondre à cette limite en approfondissant des concepts issus de la littérature tels que l'efficacité exergétique intrinsèque, en introduisant des nouveaux outils tels que le diagramme ternaire exergétique censés aider l'ingénieur dans l'identification des zones du procédés à étudier en priorité ; mais aussi en implémentant ces outils dans le logiciel commercial ProSimPlus®.

Le chapitre suivant vise à appliquer ces nouveaux outils au procédé fil rouge « Ammoniac ».

Analyse exergétique du procédé ammoniac

Pour illustrer l'étape 2.2 de la méthodologie, l'exemple fil rouge relatif à la production d'ammoniac est utilisé. En effet, sur cet exemple, la première phase de l'analyse consistant à évaluer le potentiel d'amélioration thermique du procédé a démontré que celui-ci fonctionne déjà au Minimum d'Énergie Requise ; ceci signifie qu'il consomme déjà un minimum d'utilités chaudes et froides et qu'il n'y a rien à gagner en remodelant le réseau d'échangeurs. Dans ce cas, la méthode PiXAR préconise de se concentrer sur l'analyse exergétique du procédé dans le but d'en détecter les zones critiques. Cette analyse a pour objectif de déterminer les opérations unitaires ou zones du procédé pouvant faire l'objet d'un aménagement qui conduirait à une amélioration de l'efficacité exergétique du système global.

8.1 Phase 2.1 : Bilans et calculs exergétiques

8.1.1 Définitions des zones du procédé

Avant de commencer l'analyse du procédé, nous avons procédé à un regroupement de certaines opérations unitaires en unités fonctionnelles.

Ce regroupement est présenté à la [figure 8.1](#).

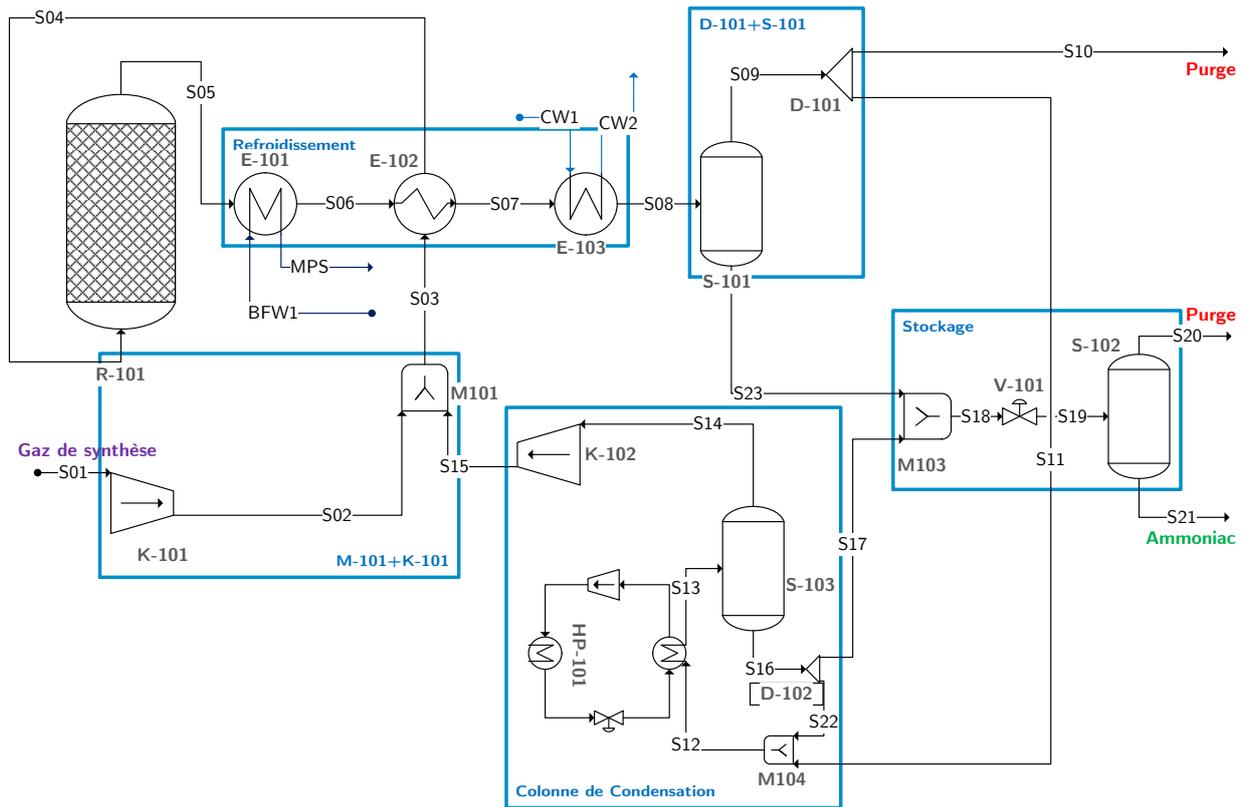


Figure 8.1 – Procédé ammoniac : définition des zones

8.1.2 Bilans exergétiques

Selon la méthodologie établie au chapitre 7, la première phase de l'analyse exergétique consiste à établir les bilans exergétiques et à évaluer les coefficients de performance exergétique. Grâce à l'implémentation réalisée dans ProSimPlus®, les résultats sont générés automatiquement dès que le module "Exergie" est positionné sur le flowsheet. Le tableau 8.1 dresse un récapitulatif de ces résultats.

Tableau 8.1 – Irréversibilité, pertes externes et efficacités du procédé ammoniac

	$\Delta B^{consomé}$	$\Delta B^{produit}$	I	$B^{waste,ph}$	$B^{waste,ch}$	IE	II	IW
	kW	kW	kW	kW	kW	%	%	%
R-101	4365,55	4279,73	85,83	0	0	98,0%	2,0%	0,0%
Refroidissement	524,74	223,98	215,71	0,41	84,90	42,7%	41,1%	16,2%
D101+S101	0,00	0,00	0,00	41,97	899,41	5,5%	0,0%	94,5%
Stockage	683,15	2,02	14,43	11,39	641,28	0,3%	2,1%	97,6%
Col. de condensation	357,49	297,09	36,98	1,00	24,26	83,1%	10,3%	6,9%
K-101+M-101	641,28	0,00	80,42	0,00	0,00	69,1%	30,9%	0,0%
Procédé entier	-	-	433,37	54,77	1649,85	62,6%	7,5%	29,9%

8.2 Analyse exergétique

8.2.1 Représentation graphique des bilans

Nous avons représenté le ternaire exergétique du procédé nominal à la [figure 8.2](#). Pour ce graphe, la position de chaque zone correspond aux trois coefficients (IE,II et IW) et la taille du point est proportionnelle à la somme des irréversibilités, des pertes physiques et chimiques.

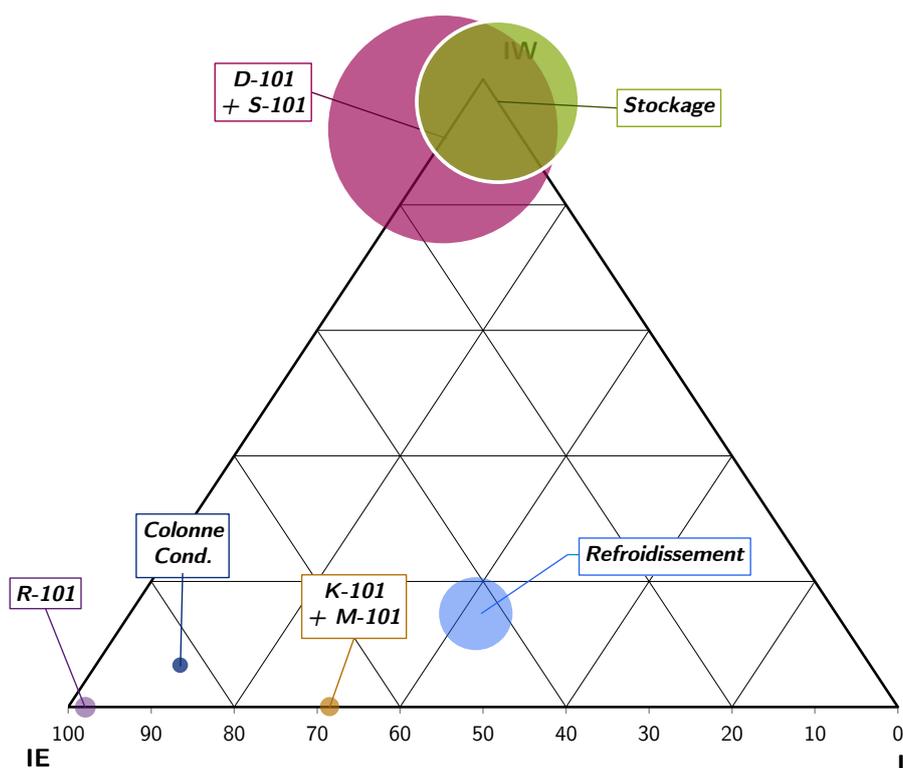


Figure 8.2 – Ternaire Exergétique du procédé nominal (Irréversibilité + Pertes Physiques + Chimiques)

Comme nous pouvons le constater, les pertes chimiques des zones "D-101+S-101" et "Stockage" sont très importantes par rapport aux valeurs d'irréversibilités notamment ([Figure 8.2](#)). Ceci est dû à la forte prédominance de l'exergie chimique sur l'exergie physique et l'irréversibilité. C'est pourquoi, nous avons tracé le ternaire en prenant cette fois-ci une taille proportionnelle à la somme des irréversibilités et des pertes physiques. Ce ternaire est présenté à la [figure 8.3](#).

La [figure 8.2](#) permet tout de même de conclure que les courants de pertes externes présentent une forte exergie chimique potentiellement valorisable.



Ce ternaire est également disponible dans ProSimPlus[®], et une option permet de passer directement d'un graphe à l'autre.

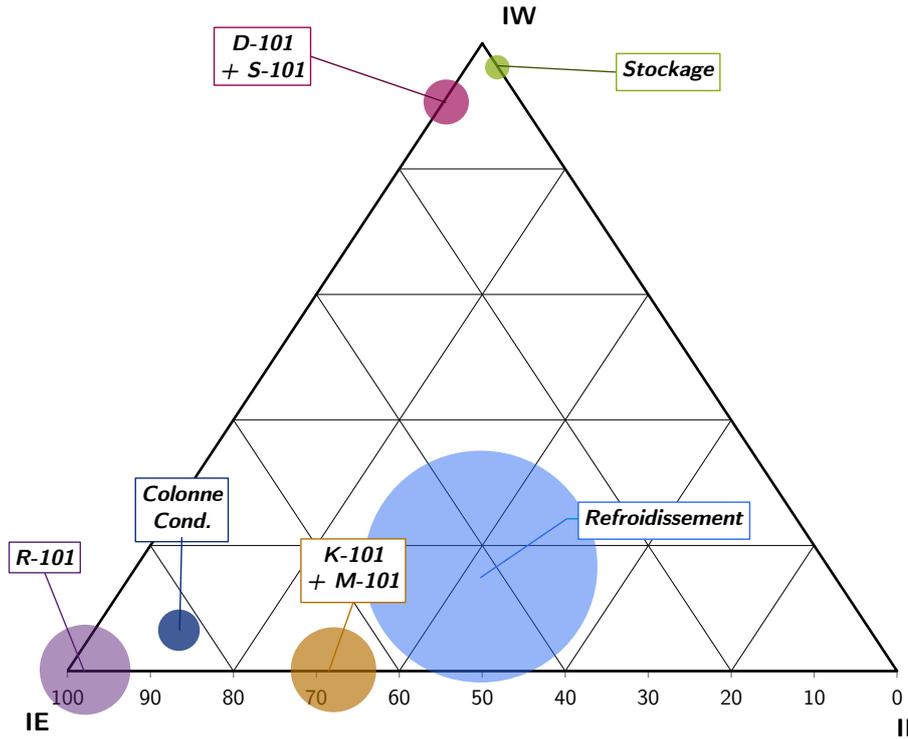


Figure 8.3 – Ternaire Exergétique du procédé nominal (Irréversibilité + Pertes Physiques)

8.2.2 Analyse du ternaire

Comme préconisé au chapitre 7, il convient de commencer l'analyse par le côté droit de ce ternaire qui met en évidence les opérations les moins efficaces exergétiquement. Nous analyserons donc les zones dans l'ordre suivant :

1. Stockage
2. D-101+S-101
3. Refroidissement
4. K-101+M-101
5. La colonne de condensation
6. R-101

La quantité d'exergie physique perdue au niveau du stockage étant faible, cette opération est pour l'instant laissée de côté. De plus, le réacteur, correspondant au cœur du procédé et au vu de son efficacité exergétique, est également exclu de l'étude.

8.2.2.1 D-101+S-101

Cette opération qui comprend la purge est située sur le ternaire au niveau du sommet "IW". Cela indique qu'elle est responsable d'une perte externe importante à travers le courant de purge S10.

Il y a deux façons de réduire les pertes. La première consiste à limiter la quantité d'exergie perdue en augmentant la part du courant recirculant, en diminuant le taux de purge.

La seconde est la valorisation du courant de perte. Comme énoncé au chapitre 6, il y a trois formes de valorisation : chimique, thermique et mécanique. La valorisation chimique étant plus complexe et plus coûteuse que les valorisations thermiques et mécaniques, nous ne l'étudierons pas dans le cadre de cet exemple.

Pour déterminer la meilleure voie de valorisation potentielle nous pouvons regarder la distribution de l'exergie physique (Figure 8.4).

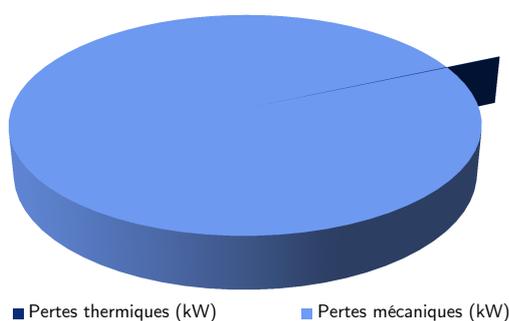


Figure 8.4 – Distribution de l'exergie physique du courant de purge S10 (Irréversibilité + Pertes Physiques)

Comme nous pouvons le constater, l'exergie mécanique est largement dominante. Le courant de perte pourrait donc être valorisé au moyen d'une récupération mécanique. Le tableau 8.2 dresse un récapitulatif des préconisations définies pour améliorer cette zone du procédé.

Tableau 8.2 – D-101+S-101 : Pistes d'améliorations

Zones	Constat	Explication(s)	Préconisations
D-101+S-101	Exergie perdue élevée	Courant de purge	Réduire la purge Valoriser (mécaniquement) S10

8.2.2.2 Zone de refroidissement

Cette zone est composée de trois échangeurs de chaleur (E-101, E-102 et E-103). Le ternaire pour cette seule zone est présenté à la figure 8.5. La source de l'irréversibilité est la même pour ces trois échangeurs, à savoir l'écart de températures entre les flux chaud et froid. Pour diminuer l'irréversibilité il faut chercher à réduire cet écart de températures.

Néanmoins, les échangeurs E-102 et E-103 sont des échangeurs "vapeur-vapeur", aussi pour ne pas avoir une aire d'échange trop importante, il faut savoir garder une température minimale d'approche relativement importante.

Notons également la présence de l'échangeur E-103 sur l'axe II-IW aux alentours de 50% ; cela

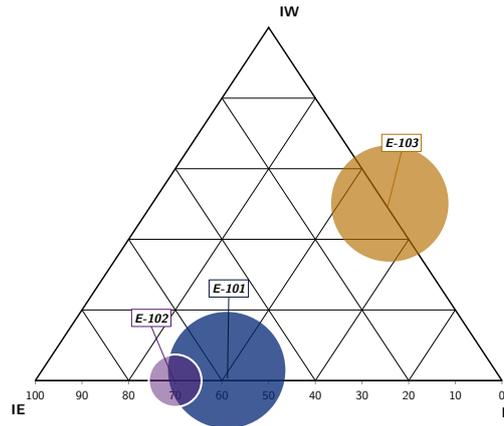


Figure 8.5 – Procédé ammoniac : Ternaire de la zone de refroidissement

signifie qu'il perd autant d'exergie qu'il en détruit. Le responsable de la perte est le courant CW2, c'est-à-dire un courant d'eau réchauffée sortant à 26 °C. Sa valorisation est donc limitée.

Le [tableau 8.3](#) dresse un récapitulatif des préconisations définies pour améliorer cette zone du procédé.

Tableau 8.3 – Refroidissement : Pistes d'améliorations

Zones	Constat	Explication(s)	Préconisations
Refroidissement	Fortes irréversibilités	ΔT important	Réduire l'écart

8.2.3 Le couple K-101+M-101

Deux opérations unitaires composent cette zone : le mélangeur M-101 et le compresseur K-101.

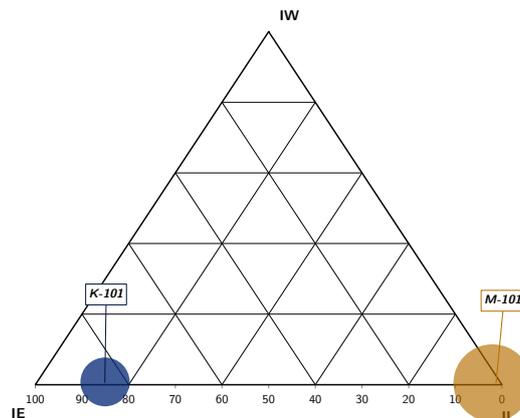


Figure 8.6 – Procédé ammoniac : Ternaire du couple K-101+M-101

Ce premier est responsable d'une part importante d'irréversibilité. Comme énoncé au chapitre 6, cette destruction d'exergie est le résultat d'une non-homogénéité entre les alimentations, c'est-à-

dire d'une différence de température, de pression et/ou de composition.

Pour déterminer le principal facteur, nous proposons d'effectuer une étude du mélangeur en le considérant isobare et isotherme à la température et pression de sortie. Ainsi, cela nous donne la part de l'irréversibilité due à la différence de température et de pression, et celle causée par les non-homogénéités en termes de compositions. Les résultats sont resumés à travers la [figure 8.7](#).

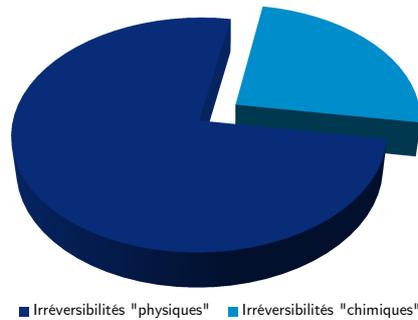


Figure 8.7 – Répartition des irréversibilités (physique-chimique) de M-101 ($I = 45,85 \text{ kW}$)

Comme le montre la [figure 8.7](#), près de trois-quart de l'irréversibilité du mélangeur est due à la différence de température entre les deux courants S_{02} (à 268°C) et S_{15} (à 21°C). Aussi pour réduire cette irréversibilité, il faudrait apporter les flux à la température de mélange préalablement au mélange.

Bien que le compresseur K-101 semble efficace d'après son positionnement sur le graphe, son analyse détaillée peut être intéressante compte tenu de sa situation par rapport au mélangeur M-101 qui lui requiert une amélioration. De plus le compresseur K-101 est la principale opération consommatrice de travail.

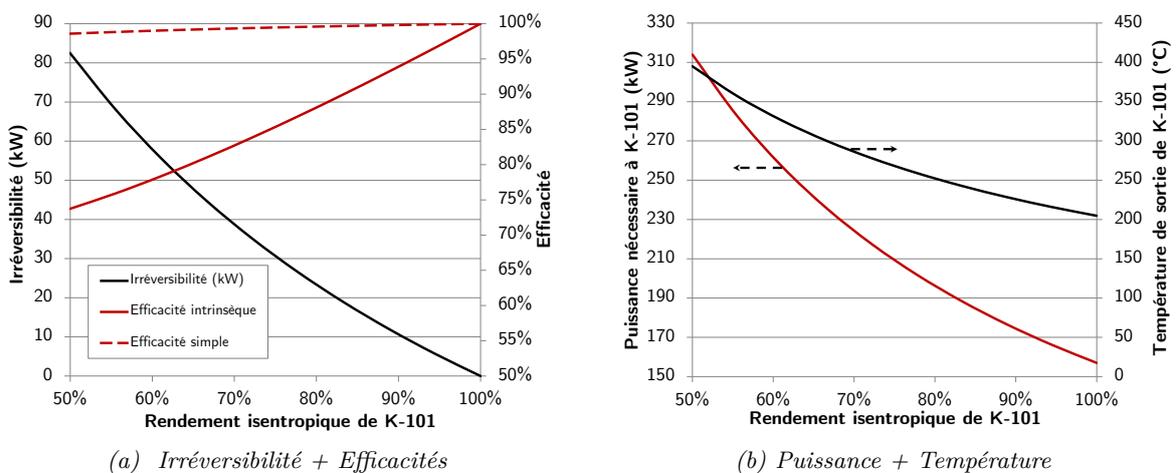


Figure 8.8 – Analyse de sensibilité sur le compresseur K-101 - variable = rendement isentropique

Comme le montre la [figure 8.8](#), l'efficacité exergetique d'un compresseur est directement liée au

rendement isentropique imposé par l'utilisateur. Nous pouvons également remarquer que la température de sortie et la puissance nécessaire diminuent avec l'augmentation de l'efficacité isentropique. Une des manières d'améliorer une compression est de modifier le rendement isentropique. Néanmoins cette action nécessite la reconsidération de la technologie employée. Une autre solution consiste à abaisser au maximum la température d'alimentation et à étager la compression en incluant des refroidissements intermédiaires afin de réduire la consommation.

Le [tableau 8.4](#) dresse un récapitulatif des préconisations définies pour améliorer cette zone du procédé.

Tableau 8.4 – K-101+M-101 : Pistes d'améliorations

Zones	Constat	Explication(s)	Préconisations
K-101+M-101	Fortes irréversibilités	Non-homogénéités (température) irréversibilités	Réduire le ΔT Abaisser T_{in} de K-101 Étager la compression

8.2.4 Colonne de condensation

Comme expliqué au chapitre 2, la colonne de condensation a été modélisée comme un ensemble d'opérations unitaires ([Figure 8.9a](#)), le diagramme ternaire de cette seule opération est fournie à la [figure 8.9b](#).

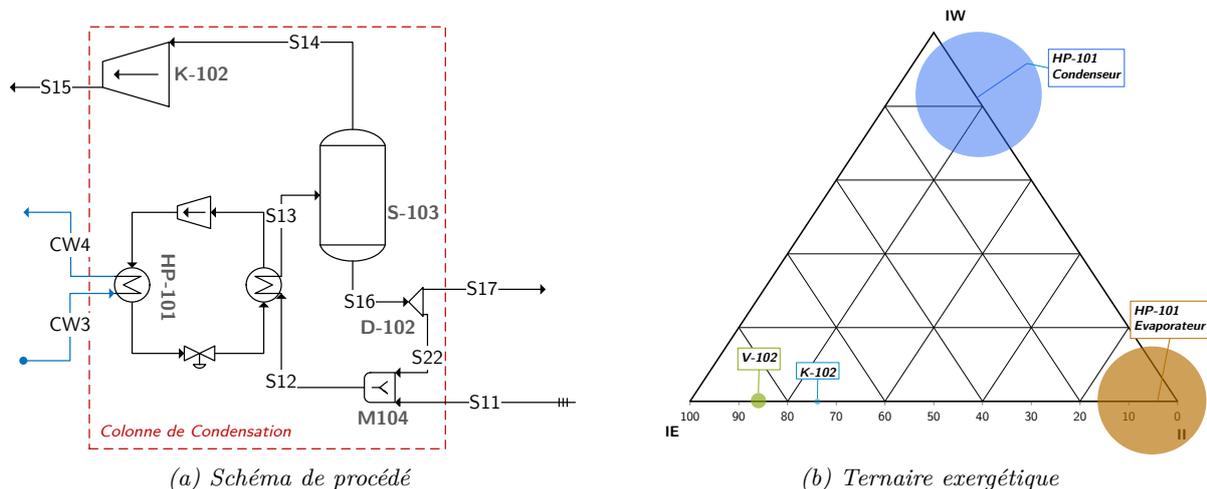


Figure 8.9 – Colonne de condensation du procédé ammoniac

Comme on peut le voir sur la [figure 8.9b](#), les deux principales sources d'imperfections thermodynamiques de la colonne de condensation sont l'évaporateur et le condenseur de machine frigorifique HP-101.

Ce sont deux échangeurs de chaleur. L'irréversibilité peut donc être en partie évitée en réduisant

l'écart de température.

Le [tableau 8.5](#) dresse un récapitulatif des préconisations définies pour améliorer cette zone du procédé.

Tableau 8.5 – Colonne de condensation : Pistes d'améliorations

Zones	Constat	Explication(s)	Préconisations
Colonne de cond.	Fortes irréversibilités	ΔT important	Réduire l'écart

8.3 Conclusion

L'analyse du procédé a permis de localiser des zones du procédé responsables de la destruction d'exergie et de définir des préconisations ainsi que des objectifs à atteindre pour améliorer l'efficacité énergétique du procédé ([Tableau 8.6](#)).

Tableau 8.6 – Procédé ammoniac : Pistes d'améliorations

Zones	Constat	Explication(s)	Préconisations
Refroidissement	Fortes irréversibilités	ΔT important	Réduire l'écart
		Courant de perte (CW)	Limiter les pertes
D-101+S-101	Exergie perdue élevée	Courant de purge	Réduire la purge
			Valoriser (mécaniquement) S10
K-101+M-101	Fortes irréversibilités	Non-homogénéités (température) irréversibilités	Réduire le ΔT
			Abaisser Tin de K-101
			Étager la compression
Colonne de cond.	Fortes irréversibilités	ΔT important	Réduire l'écart

Par ordre de priorité, il conviendra donc, à l'étape de rétro-conception, de se pencher sur :

1. la zone de refroidissement (E-101, E-102 et E-103)
2. la zone de séparation (D-101 + S-101)
3. le recyclage (K-101+M-101)
4. la colonne de condensation

PARTIE III

*Rétro-Conception pour l'amélioration
énergétique des procédés*

Étape 3 : Vers une rétro-conception des procédés industriels

L'analyse exergétique permet de cibler les opérations unitaires, ou les zones du procédé à améliorer en priorité. Les calculs d'irréversibilités, de pertes externes et d'efficacités intrinsèques sont des indicateurs pertinents pour évaluer la performance thermodynamique des opérations unitaires. Néanmoins, une fois l'opération pénalisant le procédé ciblée, il peut être difficile voire impossible pour un ingénieur non expert de proposer une ou plusieurs alternatives pour améliorer globalement le procédé. Une certaine expertise sur le procédé et dans le domaine de l'efficacité énergétique est nécessaire. Dans ce contexte, le chapitre a pour objectif de poser les bases d'une méthodologie reposant sur l'utilisation d'un système de raisonnement à partir de cas pour aider l'ingénieur dans cette tâche.

9.1 Contexte

La deuxième étape de la méthodologie PiXAR a permis de localiser et de hiérarchiser les zones du procédé correspondant à une source potentielle d'amélioration. S'appuyant sur les préconisations issues de l'analyse exergétique, l'ingénieur doit établir des propositions de réarrangement du procédé visant à en réduire la (les) consommation(s) énergétique(s).

9.1.1 Les outils d'aide à la décision

Si l'on exclut l'analyse pincement, il n'existe pas ou peu d'outils d'aide à la décision dans le domaine de l'amélioration énergétique des procédés. Les ingénieurs s'appuient généralement sur des systèmes à base de règles, la programmation par contraintes (PPC), ou encore des heuristiques (Negny & Le Lann, 2008). Citons par exemple, Leites et al. (2003) qui ont introduit des règles pour diminuer les irréversibilités sur des opérations ; malheureusement celles-ci ne s'intéressent qu'à des opérations unitaires simples et non à des procédés entiers. Anantharaman et al. (2006) proposent quant à eux un jeu de dix règles pour optimiser le placement des organes de compressions et de détentes dans les procédés "basse-température". Ces règles sont souvent développées pour définir des préconisations d'améliorations locales du procédé. De plus, ces systèmes, s'appuyant sur des règles du type "Si...Alors...", ne sont souvent adaptés qu'à un seul type de problème et leur mise à jour est délicate (Vargas & Raj, 1993).

Si l'analyse pincement peut être considérée comme un outil d'aide à la conception de procédés intégrés thermiquement ; l'analyse exergetique, telle qu'elle est présentée le plus souvent dans la littérature n'est qu'un outil de diagnostic de procédés permettant d'en cartographier les imperfections thermodynamiques. La pertinence de cette analyse repose donc, à l'heure actuelle, essentiellement sur la capacité de l'ingénieur à tirer profit de son expertise pour proposer des alternatives de procédé. Pour assister l'ingénieur dans sa tâche, De Jong et al. (1996) émet l'idée d'utiliser les techniques de l'intelligence artificielle et plus particulièrement le raisonnement à partir de cas. En effet, l'expérience montre qu'il est toujours plus facile d'initier la réflexion avec un début de solution (Avramenko & Kraslawski, 2006).

9.1.2 Le raisonnement à partir de cas

Le Raisonnement à Partir de Cas (RàPC ou CBR pour Case-Based Reasoning) est un modèle de résolution de problèmes qui cherche à résoudre un problème **cible** en s'appuyant sur les cas stockés dans une base de données, appelés cas **source** (Roldan Reyes, 2012). Le RàPC est particulièrement adapté aux situations pour lesquelles il est difficile de tirer des règles générales ; il ne se base donc pas sur des règles mais sur des expériences (Roldan Reyes, 2012).

9.1.2.1 Principes

Le fonctionnement du RàPC, parfois nommée *méthodologie R⁵* (Roldan Reyes, 2012), repose sur une approche en cinq étapes (Figure 9.1) :

1. **Représenter le problème cible** : il s'agit ici de mettre en forme le problème cible en complétant une description bien définie en vue de la remémoration. Il existe plusieurs formes de représentation (approche objet, vecteurs d'attributs valeurs,...).
2. **Remémorer les problèmes résolus similaires** : à cette étape, tous les problèmes stockés dans la base de données sont parcourus et leur description analysée. L'objectif est de récupérer le

- ou les problème(s) jugés les plus similaires. Cette étape repose sur une mesure de similarité.
3. **Réutiliser** la solution choisie : la solution associée au problème source, choisi à l'étape de remémoration, est réutilisée sur le problème cible.
 4. **Réviser et adapter** la solution : à l'issue de la réutilisation, une phase de révision est nécessaire pour s'adapter notamment aux exigences du problème cible. Notons que les étapes de réutilisation et de révision sont parfois regroupées en une seule.
 5. **Retenir** : l'ultime étape consiste à retenir et stocker la solution cible dans la base de données, le problème cible et sa solution deviennent alors un cas source qui pourra être réutilisé pour de nouveaux problèmes.

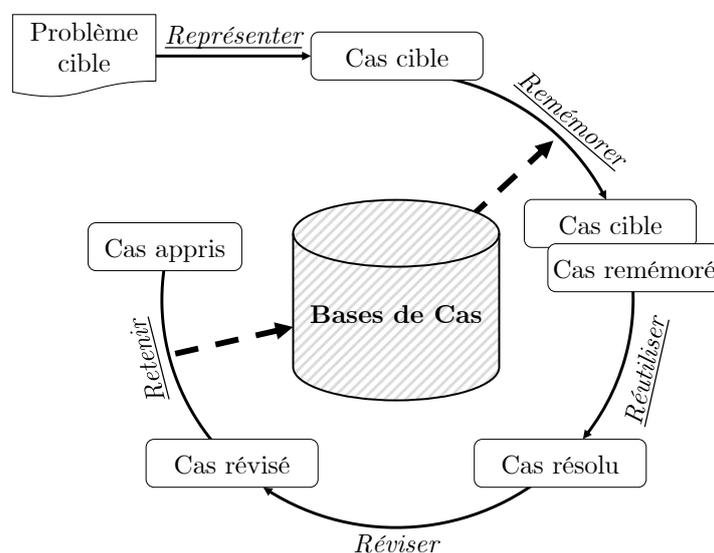


Figure 9.1 – Principe de fonctionnement du RàPC (extrait de (Roldan Reyes, 2012))



La dernière étape qui consiste à retenir la nouvelle solution fait du raisonnement à partir de cas une méthode capable d'effectuer à la fois du raisonnement et de l'apprentissage.

Pour la suite, nous ne considérerons pas les étapes de réutilisation et de révision. Aussi, nous mettrons ici l'accent essentiellement sur la *représentation*, la *remémoration* et enfin sur la *conservation des solutions*.

9.1.2.2 Représentation et conservation d'un cas

Un cas dans un système RàPC représente un problème et sa solution. La représentation d'un problème correspond à la première étape du raisonnement à partir de cas.



Tous les cas d'une même base ont la même structure de représentation, facilitant ainsi l'étape de remémoration.

La représentation traduit les caractéristiques du problème selon un certain formalisme. A chaque caractéristique correspond une variable, pouvant prendre plusieurs formes (objet, floue, numérique, chaîne de caractères, booléen,...). Nous retrouvons plusieurs formes de représentation dans la littérature, les plus courants sont un simple vecteur de paramètres et la représentation objet.

9.1.2.3 Remémoration

Comme énoncé plus haut, la remémoration repose sur un calcul de similarité entre le **problème cible** et les **problèmes sources**. La similarité permet d'établir les ressemblances ou les relations qui existent entre les informations manipulées (Roldan Reyes, 2012). Plus deux problèmes sont similaires, meilleures sont les chances de pouvoir adapter facilement les mêmes solutions.

Ce calcul de similarité dépend a fortiori de la représentation du problème que l'on a proposée à l'étape précédente, et la pertinence des résultats sur la quantité de cas sources disponibles ; plus cette quantité est importante, plus la solution proposée sera pertinente.

Le concept de similarité a largement été développé dans la littérature (Avramenko & Kraslawski, 2006). La similarité globale, qui se calcule selon l'équation (9.1) où X et Y représentent deux problèmes distincts, permet de classer les cas sources du plus au moins similaire (Negny et al., 2010).

$$Similarité(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^N [\omega_i \cdot Similarité(x_i, y_i)]}{\sum_{i=1}^N \omega_i} \quad (9.1)$$

x_i et y_i désignent tous deux la caractéristique i d'un problème et N le nombre de caractéristiques que présente un problème. ω_i , qui n'est autre que le poids donné à la caractéristique i , permet de lui donner plus ou moins d'importance.



Notons qu'il est possible de faire varier la pondération selon le problème traité. Cela permet d'adapter le système RàPC aux différents problèmes rencontrés.

La similarité entre x_i et y_i peut être calculée à partir de l'équation (9.2) :

$$Similarité(x_i, y_i) = 1 - Distance(x_i, y_i) \quad (9.2)$$

Comme énoncé dans la section précédente, une caractéristique d'un problème peut prendre différentes formes. Concernant des données numériques, la $Distance(x_i, y_i)$ peut se calculer selon l'équation (9.3) (Negny & Le Lann, 2008). max_i et min_i représentent respectivement les valeurs

maximale et minimale atteintes par l'attribut i dans la base de cas.

$$Distance(x_i, y_i) = \frac{|x_i - y_i|}{max_i - min_i} \quad (9.3)$$

Pour ce qui est des attributs textuels, la similarité est souvent calculée de façon binaire (Équation (9.4)) (Roldan Reyes, 2012) :

$$Distance(x_i, y_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } x_i = y_i \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (9.4)$$

Concernant les caractéristiques issues d'une classification hiérarchique (taxonomique), la distance peut être donnée par le plus petit rang taxonomique commun (Pajula et al., 2001). L'exemple le plus courant est la classification des composés chimiques illustrée à travers la figure 9.2 (Avramenko et al., 2004). Sur cet exemple, le méthanol et l'éthanol ont une similarité de 0,9, alors que pour le propane et le méthanol, elle n'est que de 0,3.

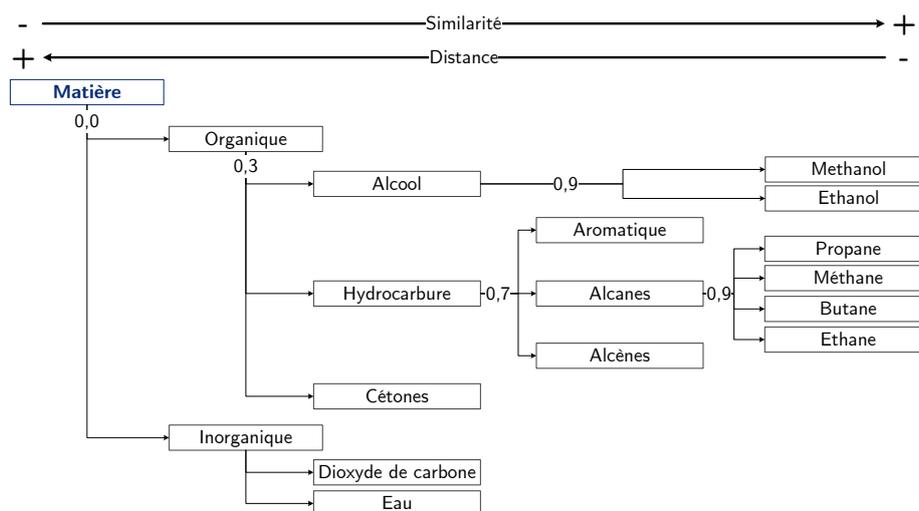


Figure 9.2 – Exemple de taxonomie

9.1.3 Application au génie chimique et à la synthèse de procédés

Le raisonnement à partir de cas dans le domaine du génie chimique a surtout été utilisé pour la pré-conception de procédés.

Surma & Braunschweig (1996) ont ainsi développé la méthode REPRO (Réutilisation d'Etudes de PROCédés) pour la conception préliminaire de procédés par application du RàPC. Ils utilisent une approche orientée objet pour la représentation des problèmes, en l'occurrence un procédé. Pajula et al. (2001) se sont quant à eux penchés sur la conception de procédés de séparation, le problème analysé est alors un mélange à séparer avec une pureté fixée. Avramenko et al. (2004)

ont développé une méthodologie de pré-design de procédés de distillation réactive et [Matelli et al. \(2011\)](#) se sont intéressés à la conception de sites de cogénération. [López-Arévalo et al. \(2007\)](#) se sont intéressés à la génération d'alternatives de procédés pour la rétro-conception. Ils se sont pour cela appuyés sur la représentation orientée objet de procédés développée par [Rodriguez-Martinez et al. \(2004\)](#). Ce modèle propose une représentation des procédés à plusieurs niveaux (structurel, comportemental, fonctionnel et téléologique) fournissant ainsi toutes les données nécessaires à l'ingénieur pour comprendre leur fonctionnement.

9.1.4 Conclusion

Le raisonnement à partir de cas semble être une solution prometteuse et particulièrement adaptée à notre problématique. Ce type de système permet en effet de conserver les atouts des systèmes à base de règles tout en éliminant les lacunes, à savoir la limitation du domaine d'application et la mise à jour difficile. La méthodologie de rétro-conception que nous proposons dans ce chapitre suggère une utilisation combinée du raisonnement à partir de cas et l'analyse pincement pour établir des structures alternatives.

9.2 Aperçu général de la méthodologie

Résumée à la [figure 9.3](#), la méthodologie que nous proposons dans ce chapitre s'appuie sur les préconisations issues de l'étape 2.2, à savoir l'analyse exergetique. Ces préconisations nous fournissent l'objectif à atteindre pour améliorer l'efficacité énergétique d'un procédé ; cependant elles n'indiquent pas le chemin.

Pour y parvenir, la procédure que nous proposons dans ce chapitre est composée de trois niveaux ([Figure 9.3](#)).

- **L'étape 3.1** est dédiée à la proposition de modifications locales sur les zones à potentiel d'amélioration significatif détectées lors de l'étape 2.2. Cette étude requiert de la part de l'ingénieur une grande expertise pour définir les modifications envisageables et juger de leur pertinence pour le cas étudié. Aussi pour l'aider, nous posons, dans ce chapitre, les bases d'un système de raisonnement à partir de cas. Son fonctionnement est explicité dans une prochaine section.
- **L'étape 3.2** s'intéresse à la proposition de différentes alternatives au procédé complet mettant en œuvre certaines des modifications locales issues de l'étape 3.1. Cette étape aboutit alors à plusieurs projets que nous proposons de comparer ensuite.
- **L'étape 3.3** consiste à valider la faisabilité technique des différents projets et à les comparer sur un critère économique.

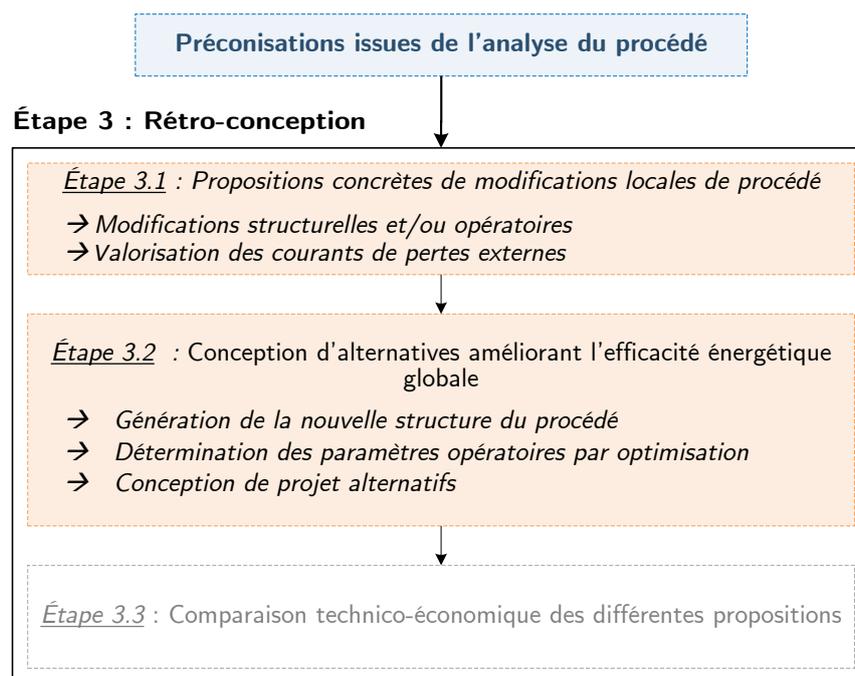


Figure 9.3 – Étape 3 : méthodologie de rétro-conception

9.3 Étape 3.1 : Propositions de modifications locales

L'objectif d'une modification locale de procédé est double : d'une part réduire la quantité d'exergie détruite par les opérations unitaires et d'autre part, limiter les pertes externes.

L'étape 2.2 de la méthodologie PiXAR consistant en l'analyse exergétique du procédé aboutit à une liste de préconisations pour améliorer l'efficacité énergétique d'un procédé. Comme énoncé en introduction de ce chapitre, les ingénieurs utilisent généralement les recommandations notamment énoncées par Leites et al. (2003) pour diminuer les irréversibilités ; Ghannadzadeh (2012) a tabulé certaines parmi les plus courantes (Tableau 6.1).



Afin d'illustrer les limites de telles règles, considérons à titre d'exemple un échangeur de chaleur. La différence de températures entre les courants chaud et froid représente la principale source d'irréversibilité. Les règles préconisent alors de réduire cet écart de température. Cependant, aucune indication n'est donnée pour y parvenir.

Aussi, à partir des principes de base d'amélioration exergétique, nous pouvons certes définir des préconisations, c'est d'ailleurs l'objet de l'étape 2.2 de la méthodologie, mais nous ne pouvons pas toujours développer aisément des solutions alternatives concrètes. Le système de raisonnement à partir de cas, décrit plus loin, permet justement de pallier cette difficulté.

9.3.1 Application du RàPC à l'amélioration énergétique des procédés

L'idée proposée dans ce chapitre est d'utiliser un système de raisonnement à partir de cas, en complément de l'analyse exergetique, pour aider l'ingénieur à définir des alternatives visant à réduire les consommations énergétiques. Comme énoncé plus haut, nous nous intéresserons uniquement aux étapes de représentation du problème, de remémoration et de stockage (représentation de la solution).

Un cas d'un système RàPC représente un problème et sa solution. La première étape d'un raisonnement à partir de cas consiste à représenter un problème; cette représentation traduit ses principales caractéristiques selon un certain formalisme. Les techniques d'évaluation des similarités ont déjà été expliquées à la section précédente, et sont plus ou moins communes à tous les systèmes RàPC. Nous nous intéresserons ici à la représentation des problèmes.

9.3.1.1 Définition et représentation d'un problème et de la solution

Le principal objectif de la représentation d'un problème est de le traduire de manière pertinente tout en l'adaptant à tout type de problèmes du domaine, dans notre contexte, le génie chimique. Dans l'approche présentée ici, nous définirons un problème comme un ensemble de courants matériellement connectés subissant une ou plusieurs transformations physico-chimiques, dans une ou plusieurs opérations unitaires, afin d'obtenir la ou les sorties désirées.

Chaque problème est représenté par une fonction principale (réaction chimique, séparation, échange de chaleur, modification de pression, variation de débit) (López-Arévalo et al., 2007) et d'une ou plusieurs fonctions "techniques" classées par ordre d'apparition sur le procédé. Une fonction technique décrit l'objectif d'un équipement précis, à savoir chauffer ou refroidir, mélanger ou diviser, séparer, réagir, comprimer, etc. Le [tableau 9.1](#) résume les attributs descriptifs d'un système unitaire.

Comme on peut le voir, un système unitaire est composé de flux matière entrants et sortants. Nous avons ainsi opté pour une représentation objet. Notons également la présence de la température de pincement du procédé. Comme nous avons pu le montrer dans les sections précédentes, cette donnée peut être importante notamment lorsqu'il s'agit de problèmes de valorisation de pertes externes. López-Arévalo et al. (2007) suggère également de prendre un indicateur de présence de recyclage sur le système étudié. De plus la connaissance des fonctions principales des systèmes en amont et en aval du système étudié permet de le replacer dans son contexte.

Les flux matière adoptent la représentation classique, à savoir la température, la pression, le débit et l'état physique ([Tableau 9.2](#)). Dans le cadre d'une analyse exergetique, la connaissance des exergies peut permettre d'établir des liens pour la définition de la valorisation des effluents. Nous pouvons également ajouter des indicateurs concernant la valorisation potentielle (pouvoir calorifique inférieur (ou supérieur), pouvoir méthanogène). Rappelons que la représentation d'un

cas doit être la plus exhaustive possible de manière à pouvoir procéder à toutes les comparaisons souhaitables. Le type de problème traité n'est a priori pas connu.

Tableau 9.1 – Liste des attributs d'un système unitaire

Attributs	Type
<i>Fonction Principale</i>	Fonction principale
<i>Fonction(s) technique(s)</i>	Liste triée de fonctions techniques
<i>Entrée(s)</i>	Ensemble de flux matière
<i>Sortie(s)</i>	Ensemble de flux matière
<i>Présence d'un recyclage</i>	Booléen
<i>Constituants chimiques</i>	Liste de Constituants
<i>Fonction(s) Principale(s) en amont</i>	Fonction principale
<i>Fonction(s) Principale(s) en aval</i>	Fonction principale
<i>Température de pincement</i>	Numérique

Tableau 9.2 – Liste des attributs d'un flux matière

Attributs	Type
<i>Température</i>	Numérique
<i>Pression</i>	Numérique
<i>Compositions</i>	Vecteur
<i>Débit</i>	Numérique
<i>État physique</i>	Entier ou chaîne de caractère (L,V,LV,LLV,LL,...)
<i>Exergie thermique</i>	Numérique
<i>Exergie mécanique</i>	Numérique
<i>Exergie chimique</i>	Numérique
<i>PCI (PCS)</i>	Numérique
<i>BMP</i>	Numérique

Le [tableau 9.3](#) donne un aperçu non exhaustif d'une représentation possible des composants chimiques. Notons que d'autres caractéristiques peuvent également être prises en compte, comme la masse volumique, la température normale d'ébullition ou encore les enthalpies de formation. La représentation objet autorise justement l'ajout aisé de certaines données lorsque cela est nécessaire.



L'utilisateur d'un système RàPC pourra accorder plus ou moins d'importance à chaque attribut selon l'étude réalisée. Pour une valorisation chimique, il pourra mettre des pondérations ω_i plus importantes pour la composition, le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur)

ou encore le BMP (Mesure du Potentiel Méthane ou Biochemical Methane Potential en anglais) que pour une valorisation thermique; les niveaux de température et pression sont moins importants. Au contraire, dans le cas où l'ingénieur s'intéresse à une valorisation thermique, les attributs comme la température, le débit et la température de pincement du procédé prendront une plus grande importance.

Nous adopterons la même représentation pour une solution, nous ajoutons simplement une indication textuelle sur la voie de modification.

Tableau 9.3 – Liste des attributs d'un composant chimique

Attributs	Type
<i>Nom</i>	Chaîne de caractère
<i>Formule</i>	Chaîne de caractère
<i>Numéro CAS</i>	Chaîne de caractère
<i>Type</i>	Hierarchique
<i>Masse molaire</i>	Numérique

9.3.1.2 Exemples de représentation de problèmes

- Exemple d'un échangeur de chaleur

Prenons l'exemple d'un échangeur de chaleur pour illustrer la définition d'un problème. Dans un échangeur de chaleur, il est possible de définir une fonction principale, échange de chaleur, mais deux fonctions techniques opposées, chauffer et refroidir. Il est donc possible de définir deux problèmes distincts : le premier avec le courant froid et "chauffer" pour fonction technique, le second avec le courant chaud et "refroidir" comme fonction technique.

- Regroupement d'opération unitaire

Un ingénieur en charge de l'analyse du procédé peut être amené à regrouper plusieurs opérations unitaires pour former ce que l'on nommera par la suite une méta-opération.

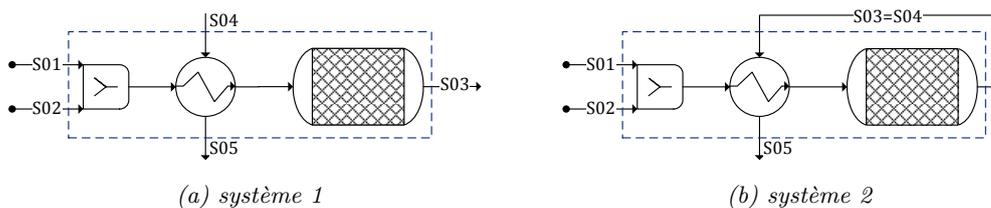


Figure 9.4 – Définition d'un problème RàPC - exemples

Prenons à titre d'exemple, le procédé représenté par la [figure 9.4](#). Ce procédé consiste en un mélange de deux courants suivi d'un préchauffage avant l'entrée dans un réacteur chimique. Le système à considérer est défini par l'encadré en pointillé. En considérant le système 1 ([Figure 9.4a](#)), nous pouvons définir deux problèmes différents ; en effet ni les courants S03 et S04, ni les courants S01+S02 et S05 ne sont matériellement connectés. Ceux-ci sont décrits dans le [tableau 9.4](#). En considérant maintenant le système 2 ([Figure 9.4b](#)), nous pouvons constater que tous les flux sont matériellement connectés les uns aux autres. Il y a donc qu'un seul problème ([Tableau 9.5](#)).

Tableau 9.4 – Description des problèmes du système 1

Attributs	Problème #1	Problème #2
Fonction Principale	Réaction	Changement de Température
Fonctions techniques	Mélange ; Chauffe ; Réaction	Refroidissement
Entrée(s)	S01+S02	S04
Sortie(s)	S03	S05
Recyclage	non	non
Fonction en amont	-	-
Fonction en aval	-	-

Tableau 9.5 – Description des problèmes du système 2

Attributs	Problème #1
Fonction Principale	Réaction
Fonctions techniques	Mélange ; Chauffe ; Réaction ; Refroidissement
Entrée(s)	S01+S02
Sortie(s)	S05
Recyclage	oui
Fonction en amont	-
Fonction en aval	-

9.3.1.3 Remplissage de la base de cas

Il est clair que la pertinence des solutions qui seront proposées par le système de raisonnement à partir de cas dépend très fortement de la richesse de la base utilisée. Plus cette dernière sera complète, plus les chances d'aboutir à une solution adaptée seront grandes. Dans le cadre de nos travaux, nous avons essentiellement travaillé à la construction de la méthodologie qui rend possible l'utilisation du RàPC, et notamment à la définition des attributs permettant la représentation d'un problème et de sa solution en vue de l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés. Pour

alimenter la base de cas, des études bien étayées ont été extraites de la littérature et capitalisées dans la base ; par ailleurs, des procédés « fictifs » ont été construits de manière à rendre compte, dans la base de cas, des règles heuristiques classiques traitant autant de la valorisation des courants de pertes que de la diminution des irréversibilités.

Bien évidemment, cette base devra être enrichie au moyen notamment d'une analyse bibliographique conséquente.

9.3.2 Conclusion

Nous avons introduit ici l'idée d'utiliser un système de raisonnement à partir de cas pour aider l'ingénieur à développer des idées de modifications locales. Néanmoins, il faut savoir qu'une amélioration locale d'un procédé peut occasionner une dégradation de la performance globale (Sorin & Paris, 1999). Ces modifications doivent donc être mise en œuvre sur le procédé complet afin de juger de leur pertinence pour répondre à la problématique.

9.4 Étape 3.2 : Propositions globales d'amélioration énergétique

Nous rappelons que l'objectif est d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé global, cela signifie donc que l'ingénieur cherche à minimiser les consommations en utilités chaudes et froides, et également en travail. L'étape 3.1 avait comme objectif la définition des modifications locales pouvant améliorer l'efficacité énergétique du procédé. Au deuxième niveau, ces propositions sont capitalisées pour générer des alternatives de procédés.

Dans ce but, nous pouvons suivre la méthodologie présentée à la figure 9.5.

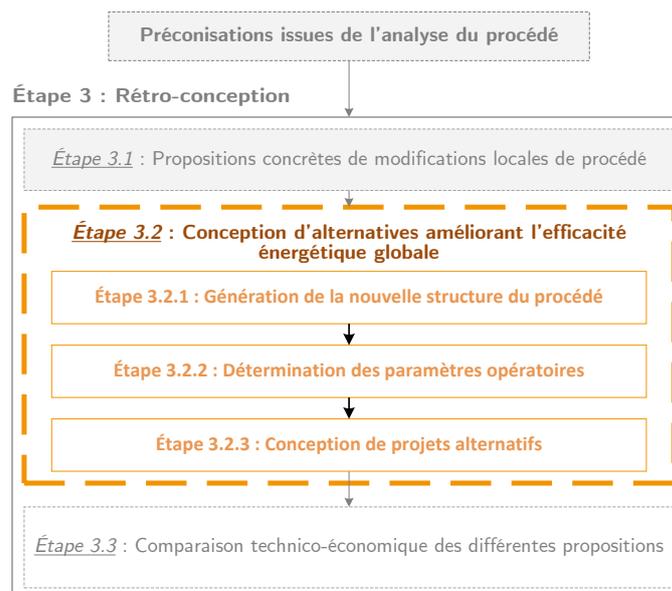


Figure 9.5 – Etape 3.2 : Propositions globales d'amélioration énergétique

- Génération de la nouvelle structure du procédé

Les propositions de modifications du procédé (ajouts et/ou suppressions d'opérations unitaires) sont mises en œuvre pour établir une structure générale du procédé : les ajouts d'opérations unitaires tels que suggérés par l'étape 3.1 sont réalisés, et les paramètres opératoires pouvant impacter l'efficacité énergétique du procédé sont considérés variables.



Sauf échangeurs d'intégration conservés, nous ne présumons d'aucune intégration thermique à travers cette structure.

Cette structure aboutit donc à une nouvelle liste de courants chauds et froids dont les températures d'entrée et de sortie ne sont pas connues. Ces températures peuvent être soit des paramètres opératoires variables (température de préchauffe par exemple, température de rejet des effluents,...) soit des paramètres influencés par d'autres paramètres opératoires variables (pression de compression, de détente, taux d'excès des réactifs,...).

- Détermination des nouveaux paramètres opératoires

La finalité de cette structure est alors de déterminer les meilleurs paramètres opératoires en fonction des objectifs définis par l'étude. Nous proposons alors d'effectuer une première optimisation multi-critère visant à trouver le meilleur compromis minimisant la consommation en utilités chaudes, la consommation en utilités froides, et la consommation en travail.

Pour cela, nous proposons d'utiliser l'analyse pincement. Celle-ci permet de déterminer les consommations minimales en utilités chaudes et froides. Ces deux données constituent les deux premiers critères à minimiser. La puissance nette récupérée (apportée) correspond au troisième critère à maximiser (à minimiser). Les variables de la structure correspondent aux paramètres opératoires considérés variables au moment de la construction de la nouvelle structure du procédé.

- Conception de projet alternatifs

La recherche des meilleurs compromis permet ensuite de fixer les paramètres opératoires laissés variables à la construction de la structure. Les nouvelles températures sont donc "figées", nous pouvons construire le nouveau réseau d'échangeurs de chaleur.

En considérant plusieurs compromis différents, l'ingénieur peut élaborer différents scénarii qu'il pourra comparer à l'étape 3.3.

9.5 Étape 3.3 : Comparaison technico-économique

La dernière étape consiste à comparer les différents projets d'un point de vue technico-économique. Les projets sont éventuellement revus pour maximiser la réutilisation des équipements déjà rentabilisés. Cette étape ne sera cependant pas étudiée dans le cadre de ce manuscrit.

9.6 Conclusion

Le manque d'outil d'aide à la proposition de solutions techniques visant à améliorer les zones de procédé identifiées lors du diagnostic (étape 2.1) constitue un des freins majeurs à la généralisation de l'utilisation de l'analyse exergétique pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés. Dans ce chapitre, un début de réponse à ce frein est apporté avec la mise en place des fondements d'une méthodologie systématique de rétro-conception des procédés basée sur un système de raisonnement à partir de cas. Associé à la méthode de diagnostic décrit au chapitre 7 et illustrée au chapitre 8, ce type d'approche constitue en effet un outil très performant qui pourrait contribuer à la proposition de solutions innovantes pour l'amélioration des procédés. Dans le chapitre suivant, cette approche est appliquée au procédé fil rouge "ammoniac".

Rétro-conception du procédé ammoniac

Une première analyse du réseau d'échangeurs, menée au chapitre 4, n'avait pas permis de détecter de sources d'amélioration. Une analyse exergetique du procédé complet réalisée au chapitre 8 a néanmoins mis en évidence les zones du procédé présentant une source potentielle d'amélioration. Dans ce chapitre, ces zones sont étudiées pour définir les voies de modifications locales qui pourraient concourir à une amélioration de l'efficacité énergétique du procédé. Le système de raisonnement à partir de cas décrit au chapitre précédent associé à une série de simulations effectuée sous ProSimPlus® a ainsi permis de proposer des alternatives. Ces alternatives pourraient par la suite faire l'objet d'une comparaison intégrant des critères économiques et les contraintes de procédé qu'il est souvent difficile de formuler a priori.

10.1 Contexte

La première phase de l'analyse (analyse du réseau d'échangeurs) n'ayant abouti à aucune proposition de modifications, nous nous sommes penchés sur l'analyse exergetique du procédé complet, c'est-à-dire la deuxième phase de l'analyse. Trois zones ont ainsi été mises en évidence comme présentant un certain potentiel d'amélioration :

- **Les échangeurs de chaleur E-101, E-102 et E-103** : cette section de refroidissement et de liquéfaction de l'ammoniac correspond à la principale source d'irréversibilité du procédé. La première phase de l'analyse a toutefois démontré que l'intégration thermique n'était pas

suffisante. Aussi, il est nécessaire de considérer ici les autres formes d'énergie (mécanique et chimique).

- Le **mélangeur M-101** : une action sur ce mélangeur nécessite des modifications structurelles en amont, nous avons donc inclus le **compresseur K-101** et la colonne de condensation au système étudié. Cette dernière correspond néanmoins à une zone de séparation, présentant alors un degré de liberté assez faible.
- Le courant de **purge S10**, qui représente également une perte importante d'exergie, est aussi étudié. Nous verrons comment récupérer l'énergie disponible de la manière la plus efficace possible.

Dans ce chapitre, la méthodologie de rétro-conception proposée au chapitre 9 va être appliquée au procédé ammoniac. Dans une première partie, les modifications possibles sur les trois zones citées précédemment seront définies puis, dans une seconde partie, ces modifications seront assemblées pour proposer des procédés alternatifs. Nous nous appuierons sur l'utilisation du système de raisonnement à partir de cas pour définir les voies de modifications.

10.2 Études des modifications locales

Cette section a pour objectif d'exposer les modifications envisageables pour améliorer l'efficacité énergétique du procédé. Nous nous pencherons d'abord sur les échangeurs, puis sur le mélangeur et enfin sur la purge.

Nous rappelons que l'objectif de cette étude est de réduire à la fois la consommation en utilité froide et en travail. La température de pincement du procédé est de 140 °C.

10.2.1 Échangeurs E-101, E-102 et E-103

Cette zone, dont l'objectif est refroidir la sortie de réacteur (S05) de 458 °C à 40 °C tout en générant de la vapeur (échangeur E-101) et préchauffant l'alimentation du réacteur (S04; T = 215 °C) dans l'échangeur E-102, est représentée par la [figure 10.1](#).

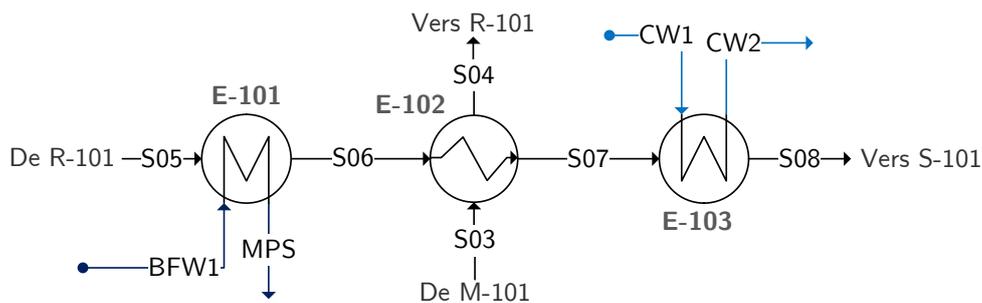


Figure 10.1 – Procédé ammoniac : section de refroidissement

L'inventaire des courants matériellement connectés donne lieu à la définition de trois problèmes :

- Problème 1 : refroidissement du flux de procédé (S05 \rightarrow S08),
- Problème 2 : production de vapeur (BFW1 \rightarrow MPS),
- Problème 3 : préchauffe du courant d'alimentation du réacteur (S03 \rightarrow S04).

• **Problème 1 : refroidissement du flux de procédé**

La température de pincement du procédé est égale à 140 °C, le refroidissement requis sur le flux procédé traverse donc la température de pincement (problème dit « cross pinch »). D'après les principes de l'analyse pincement, il faut donc chercher à réduire le besoin en froid sous la température de pincement afin de réduire la consommation globale en utilité froide tout en préservant le besoin situé au dessus pour éviter une surconsommation en utilité chaude. Le [tableau 10.1](#) décrit une partie des attributs du problème en présence.

Tableau 10.1 – Description du problème : Refroidissement du flux de procédé

Définition du problème	
<i>Fonction principale</i>	Changement de température
<i>Fonction technique</i>	Refroidissement
Entrée(s)	S05
<i>Température (°C)</i>	458
<i>Pression (bar)</i>	278
<i>État physique</i>	Vapeur
<i>Débit (t/h)</i>	2,9
Sortie(s)	S08
<i>Température (°C)</i>	40
<i>Pression (bar)</i>	278
<i>État physique</i>	Liquide-Vapeur
<i>Débit (t/h)</i>	2,9
<i>Recyclage</i>	Non
<i>Fonction en amont</i>	Réaction
<i>Fonction en aval</i>	Séparation

Cette description a fait émerger du système RàPC deux améliorations possibles. La première est issue d'un procédé de production de méthanol ([Greeff et al., 2002](#)) et consiste à générer du travail en utilisant la chaleur de réaction disponible dans le courant S05. La seconde propose d'utiliser la chaleur des fumées issues d'une chambre de combustion pour produire de la vapeur. Ces solutions sont résumées par le [tableau 10.2](#).

Tableau 10.2 – Refroidissement : solutions issues du RàPC

	Poids	Production de méthanol	Chaudière
<i>Fonction principale</i>	1	Changement de température	Changement de température
<i>Fonction technique</i>	1	Refroidissement	Refroidissement
<i>Entrée</i>	-	CA-04	23
<i>Température (°C)</i>	1	280	1482
<i>Pression (bar)</i>	1	90	1
<i>État physique</i>	0,5	Vapeur	Vapeur
<i>Débit (t/h)</i>	0,1	66	35,2
Outputs	-	CA-19	24
<i>Température (°C)</i>	1	30	561
<i>Pression (bar)</i>	1	90	1
<i>État physique</i>	0,5	Liquide-Vapeur	Vapeur
<i>Débit (t/h)</i>	0,1	66	35,2
Recyclage	0,5	Non	Non
Fonction en amont	0,1	Réaction	Réaction
Fonction en aval	0,1	Séparation	Changement de température
Solution	-	Intégration d'une turbine à gaz	Production de vapeur
Similarité	-	0,78	0,54



Étant donné la fonction technique du problème cible, nous avons accordé plus d'importance aux niveaux de température et de pression qu'au débit des flux. La composition des flux n'a pas été prise en compte, seul l'état physique a été considéré.

La deuxième solution étant déjà mise en œuvre dans le procédé, nous nous intéressons uniquement à la première. Elle consiste en l'intégration d'une turbine et d'un compresseur sur le flux à refroidir. Il est à noter que la quantité de travail récupérable dans une turbine à vapeur est d'autant plus importante que la température d'entrée est élevée. Il est donc préférable de la placer directement en sortie de réacteur. Concernant le compresseur, la quantité de travail nécessaire est plus faible lorsque la température d'alimentation l'est également. Aussi, le flux sera refroidi au maximum avant recompression. Pour éviter toute trace de liquide en entrée du compresseur, nous nous limiterons à un refroidissement jusqu'à 5°C au dessus du point de rosée. L'alternative de refroidissement est proposée à la [figure 10.2](#).

Notons qu'un autre schéma est également envisageable et consiste à étager les turbines et les compresseurs en ajoutant respectivement des réchauffements et refroidissements intermédiaires. Une étude complète incluant le calcul du coût opératoire est nécessaire pour en évaluer la pertinence.

Dans le cadre de cette étude nous nous limiterons à l'étude du procédé de la [figure 10.2](#).

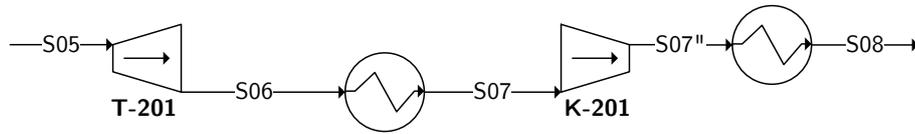


Figure 10.2 – Zone de refroidissement et première condensation de l'ammoniac

Sur ce procédé, l'influence de la pression de décharge de la turbine T-201 est étudiée. Pour cela, nous faisons varier ce paramètre entre 230 et 70 bar. La pression de sortie du compresseur est imposée par la pression opératoire à ce niveau du procédé, c'est-à-dire à 278 bar. Cette pression est nécessaire pour l'étape de séparation. Nous fixons aussi les efficacités isentropiques de ces deux machines tournantes à 80 %. Les résultats de l'analyse de sensibilité sont fournis à la [figure 10.3](#).

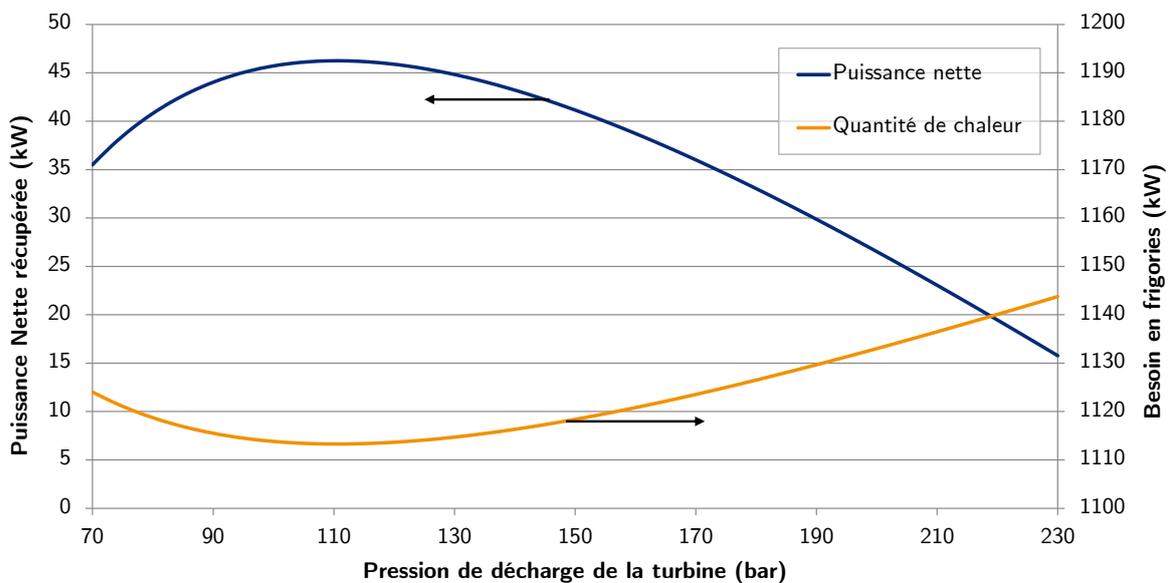


Figure 10.3 – Zone de refroidissement : Puissances et quantités de chaleur

Sur cette figure nous définissons la puissance nette récupérée comme la différence de la puissance générée par la turbine et de la puissance nécessaire au compresseur $P_{nette} = P_{T-201} - P_{K-201}$. Il existe une pression de décharge de la turbine pour laquelle la puissance nette est maximale. Cette pression se situe au alentour de 110 bar. La mise en place de l'ensemble "turbine+compresseur" permet ainsi de récupérer la chaleur produite par la réaction sous forme de travail.

Avec la mise en place de la turbine et du compresseur, nous avons potentiellement deux flux de chaleur, S06 et S07, à intégrer dans une analyse pincement globale du procédé. Néanmoins, les températures d'entrée et de sortie de ces deux courants demeurent inconnues et dépendent de la pression de décharge de la turbine. Il sera donc nécessaire d'étudier l'influence de la pression sur

le procédé global lors de la définition des nouvelles structures du procédé.

Pour ne pas impacter la réaction (R-101) et l'étape de séparation (D-101), les niveaux de température et de pression d'entrée de ces zones seront considérés contraints. Les modifier pourrait avoir des conséquences sur le rendement du procédé, notamment.

- **Problème 2 : Production de vapeur**

Il s'agit ici d'un courant d'eau froide sous pression auquel on apporte de la chaleur pour produire de la vapeur. Pour réduire la consommation en frigorie du procédé global, il peut être intéressant d'augmenter le besoin en calorie requis par ce courant.

Pour cela, il existe plusieurs alternatives :

- Augmentation du débit de vapeur
- Augmentation de la température de sortie par une augmentation de la pression de la vapeur

Ces modifications sont intéressantes s'il existe une demande compatible en vapeur sur le site ou sur un site voisin.



Nous avons alors deux paramètres variables à étudier après mise en œuvre dans le procédé : le débit et la pression du courant de vapeur.

- **Problème 3 : Préchauffe du réacteur**

Ce problème, similaire au précédent, a des contraintes qui sont plus importantes. En effet le débit et la température de sortie sont imposés par le réacteur. Ainsi, la seule manière d'augmenter le besoin en calorie est de réduire la température d'entrée de l'échangeur E-102 (courant S03). Cela peut être réalisé en modifiant les courants d'entrée du mélangeur M-101. Nous proposons donc d'analyser ce mélangeur.

10.2.2 Modification de la zone de compression et mélange (K-101+M-101)

L'analyse du mélangeur a permis de constater que la différence de température entre les courants est la principale source d'irréversibilité du mélangeur. Aussi, la réduction d'une telle irréversibilité passe par la mise en place d'opérations en amont du mélangeur favorisant l'isothermicité du mélange. Pour cela, nous pouvons évidemment réchauffer le courant S15 et refroidir le courant S02 (figure 10.4), les températures mises en jeu sont résumées dans le tableau 10.3.

Cette solution aurait l'avantage de générer un nouveau besoin en chaud sous le pincement (courant S15). Néanmoins, refroidir le courant S02 nécessiterait un besoin supplémentaire en froid, il faudra donc s'assurer que la température de refroidissement reste supérieure à la température de pincement du procédé pour éviter de générer un nouveau besoin global en frigorie. Pour qu'une

augmentation globale du besoin en frigorie soit profitable au procédé, il faut qu'elle puisse engendrer une économie ailleurs. Si ce n'est pas en froid, ni en chaud, c'est forcément en travail.

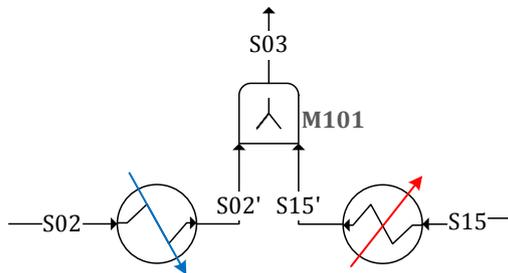


Figure 10.4 – Mélangeur : chauffe et refroidissement préalables

Courant	Débit (t/h)	Temp. (°C)
S02	0,88	268
S02'	0,88	88
S15	2,04	7
S15'	2,04	88
T_{pinch}	140	

Tableau 10.3 – Procédé ammoniac : Problème du mélangeur - Récapitulatif des températures mises en jeu

Nous pouvons alors définir un nouveau problème; celui-ci inclut le compresseur K-101 et le mélangeur M-101 (Figure 10.5). La description de ce problème est fournie au tableau 10.4. Afin de définir des alternatives à cette ensemble K-101+M-101, nous nous sommes servis du raisonnement à partir de cas. Les solutions proposées sont résumées dans le tableau 10.4.

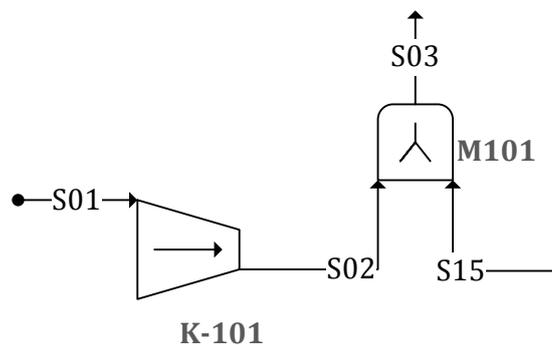


Figure 10.5 – Mélangeur + compresseur

Le problème le plus similaire est un procédé fictif que nous avons développé à partir des règles de base disponibles dans la littérature (Leites et al., 2003).

Ce "procédé fictif # 12 " présente un schéma de procédé similaire à la figure 10.5 et consiste en un mélange de deux flux d'air. Un des flux disponible à 15 bar est comprimé à 150 bar en amont du mélangeur. La température en sortie de mélangeur est alors de 89 °C (Tableau 10.4). Comme le montre la figure correspondant à la solution de problème source (Tableau 10.4), celle-ci consiste en un étagement du compresseur avec un refroidissement intermédiaire. Nous avons testé cette solution pour notre procédé. Une analyse de sensibilité a été réalisée en faisant varier d'une part la pression de sortie du premier compresseur, et d'autre part l'écart minimal interne de température au niveau de l'échangeur. Les résultats de cette analyse sont présentés à la figure 10.6.

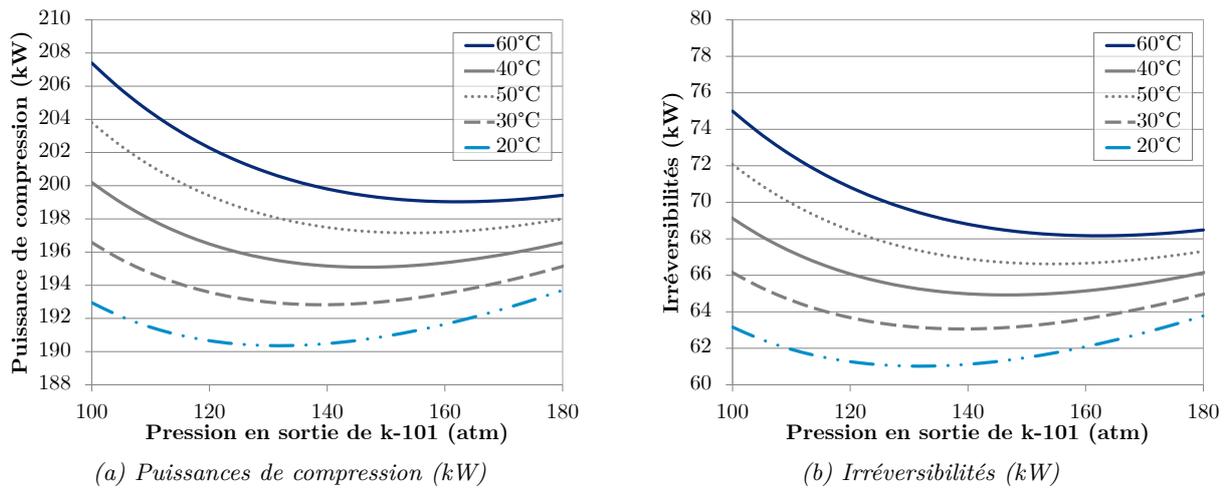


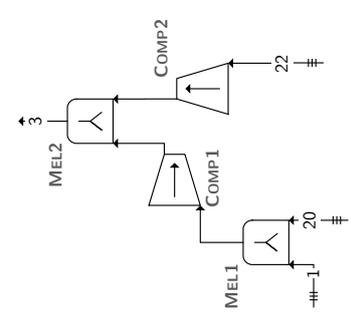
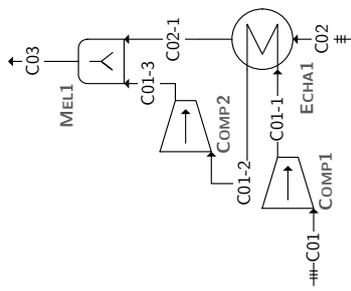
Figure 10.6 – Analyse de sensibilité sur la zone de refroidissement du procédé ammoniac

Remarquons qu'il existe une pression optimale différente pour chaque écart de température. Par ailleurs, plus l'écart est faible, plus la puissance nécessaire pour comprimer le flux est faible. En d'autres termes, plus on réduit l'irréversibilité au niveau du mélangeur, plus il sera possible de réduire la puissance nécessaire.



Cette solution permet non pas de réduire la consommation en utilité froide, mais de diminuer le besoin en travail pour comprimer le flux S01. Pour la suite nous considérons cette solution, néanmoins nous ne préjurerons pas du couplage des deux flux de chaleur en présence.

Tableau 10.4 – Proposition de modifications du mélangeur + compresseur

	Poids	Définition du problème	Production d'ammoniac	Procédé fictif #12
Fonction principale	0,1	Modification de la pression	Modification de la pression	Modification de la pression
Fonction technique	0,1	Compression + Mélange	Compression + Mélange	Compression + Mélange
Entrée(s)	0	S01	20	C01
Température (°C)	1	20	26,8	25
Pression (bar)	1	50	37,8	15
Etat physique	0,2	Vapeur	Vapeur	Vapeur
Débit (t/h)	0,5	0,87	0,3	0,4
Sortie(s)	0	S03	3	C03
Température (°C)	1	87,9	203,9	89
Pression (bar)	1	280	148	148
Etat physique	0,2	Vapeur	Vapeur	Vapeur
Débit (t/h)	0,5	2,9	1,9	6
Recyclage	0,1	non	Non	Non
Fonction en amont	0,1	Alimentation	Séparation	Modification du débit
Fonction en aval	0,1	Changement de température	Changement de température	-
Solution			Étager le mélange et la compression	Étager le compresseur
				
Similarité			0,74	0,76

10.2.3 Étude de la colonne de condensation

Une irréversibilité majeure avait été mise en évidence au niveau de l'évaporateur de la frigopompe HP-101 (Figure 10.7).

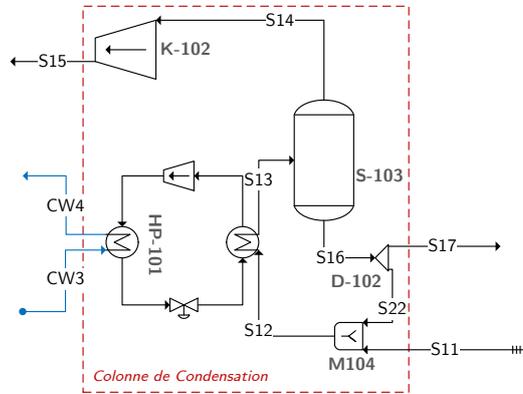


Figure 10.7 – Colonne de condensation du procédé ammoniac

Cette irréversibilité est due à l'écart de températures entre le fluide frigorigène et le courant de procédé. Ce dernier ne pouvant pas être modifié, nous nous sommes intéressés au fluide frigorigène, en l'occurrence de l'ammoniac. Il s'agit d'un problème similaire au problème de production de vapeur énoncé plus haut. Pour réduire l'écart de températures, il est envisageable de modifier la pression du fluide frigorigène.

La pression nominale est de 2,3 bar, la température de bulle est alors de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. La colonne de condensation, comprenant la frigopompe, à la pression nominale est représentée par le point jaune sur le ternaire exergétique (Figure 10.8). La colonne a ensuite été resimulée avec une pression de 4,6 bar, ramenant ainsi la température de bulle à $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un écart de température d'environ $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ au niveau du condenseur. Le point mauve sur la figure 10.8 représente cette nouvelle configuration.

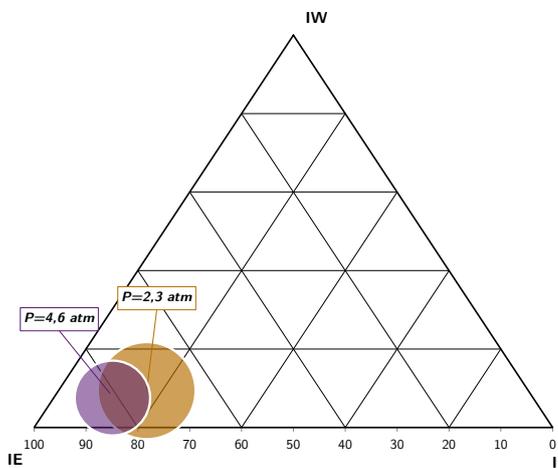


Figure 10.8 – Zone de compression et recirculation de l'ammoniac

Comme le montre la [figure 10.8](#), le fait d'augmenter la pression permet d'améliorer l'efficacité exergétique du procédé et de diminuer les pertes exergétiques. De plus avec cette nouvelle pression, nous réduisons également la puissance nécessaire à apporter au niveau du compresseur. Cette modification n'affectant en rien le reste du procédé, nous retiendrons cette nouvelle configuration pour la suite.

10.2.4 Purge S10

La purge constitue la dernière zone du procédé présentant un potentiel de récupération énergétique du procédé. Il s'agit d'un courant vapeur à 40 °C et environ 278 bar. L'objectif étant de réduire la quantité de pertes exergétiques, nous pouvons alors décrire un nouveau problème pour le raisonnement à partir de cas ; certains de ces attributs sont présentés dans le [tableau 10.6](#).

Comme illustré dans le [tableau 10.6](#), le système de raisonnement à partir de cas fait ressortir une solution issue d'un problème fictif consistant en une récupération thermomécanique de l'exergie d'un courant. Nous considérerons la mise en place d'une chauffe suivie d'une détente pour valoriser les pertes physiques du courant S10. Notons qu'une valorisation chimique des pertes consistant en la mise en place d'une membrane pour récupérer l'hydrogène de l'effluent fait également partie des propositions.

Dans notre cas, nous considérons uniquement la valorisation thermo-mécanique de l'effluent. Elle repose sur la mise en place successive d'une préchauffe et d'une détente. Néanmoins à ce niveau la température de préchauffe ainsi que la pression de détente sont encore inconnues.

10.2.5 Conclusion

A l'issue de cette étape, un ensemble de suggestions de modifications portant sur divers points du procédé sont formulées. Pour le procédé ammoniac, celles-ci sont résumées dans le [tableau 10.5](#).

Tableau 10.5 – Listes des propositions de modifications pour le procédé ammoniac

Zones	Problème	Modifications envisagées	Paramètres clés	Cas sources
• Refroidissement	Courant chaud	Mise en place d'une turbine à gaz	Pression de la turbine	Procédé Méthanol
	Prod. Vapeur	Augmentation du débit	Débit BFW	-
		Augmentation de la température de sortie	Pression de vapeur	-
• Mélangeur	M-101+K-101	Compresseur multi-étagé	Pression du compresseur Température minimale d'approche	Procédé fictifs #12
• Col. Cond.	Evap.	Réduction de ΔT	Pression du fluide frigorigène	-
• Purge S10	Purge	Chauffe puis détente	Température et pression	Règle heuristique #3

Tableau 10.6 – Description du problème : Traitement de la purge S10

	Poids	Définition du problème	<i>Production d'ammoniac</i>	<i>Procédé fictif #3</i>	<i>Procédé fictif #4</i>
<i>Fonction principale</i>	10	Réduction des pertes	Réduction des pertes	Réduction des pertes	Réduction des pertes
<i>Fonction technique</i>		-	-	-	
<i>Entrée</i>		S10	S19	1	1
<i>Température (°C)</i>	100	40	32,2	25	150
<i>Pression (bar)</i>	100	278	128,3	100	100
<i>Etat physique</i>	50	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur
<i>Composition</i>	30	H ₂ (53 %) ; N ₂ (11 %) ; Ar (6 %) ; CH ₄ (15 %) ; NH ₃ (15 %)	H ₂ (82 %) ; N ₂ (10 %) ; Ar (1 %) ; CH ₄ (4 %) ; NH ₃ (3 %)	N ₂ (79 %) ; O ₂ (21 %)	N ₂ (79 %) ; O ₂ (21 %)
<i>Débit (t/h)</i>	10	0,12	0,9	1	0,4
<i>Sortie</i>	80	Environnement	Environnement	Environnement	Environnement
<i>T_{pinch} (°C)</i>	100	140	72	90	90
<i>Solution</i>		-	Mise en place d'une membrane de récupération du H ₂	Chauffe puis détente	Détente puis chauffe
<i>Similarité</i>		-	0,61	0,67	0,52

10.3 Propositions globales d'amélioration

Plusieurs propositions de modifications locales ont pu être définies à l'étape précédente et peuvent maintenant être introduites dans le procédé complet.

Ainsi, nous proposons d'intégrer une turbine à vapeur et un compresseur sur le courant de sortie du réacteur R-101 (Figure 10.9).

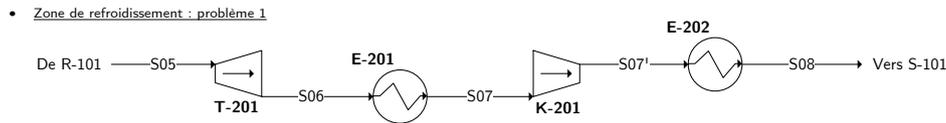


Figure 10.9 – Procédé ammoniac : Modification du problème 1 (zone de refroidissement)

L'influence du débit et de la pression de la vapeur générée par la chaleur de réaction est également étudiée (Figure 10.10).

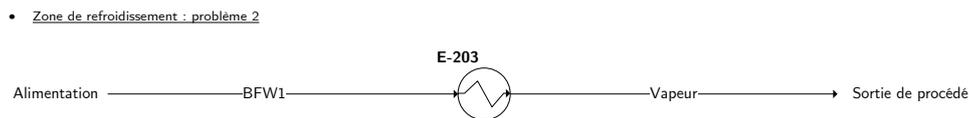


Figure 10.10 – Procédé ammoniac : Modification du problème 2 (production de vapeur)

Concernant la partie comprenant le mélangeur et le compresseur, nous suggérons d'introduire un étage supplémentaire à la compression en incluant un refroidissement intermédiaire. La chauffe du courant S15 en amont du mélangeur est également envisagé (Figure 10.11).

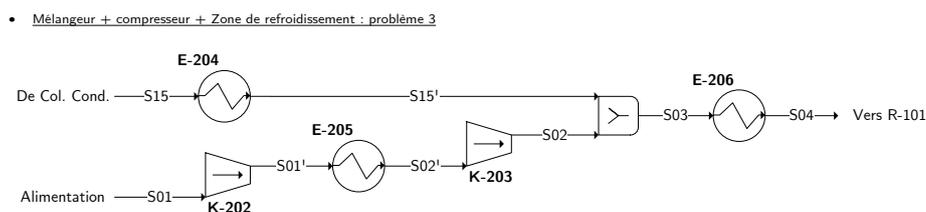


Figure 10.11 – Procédé ammoniac : Modification de l'ensemble (M-101+K-101)

Enfin, le courant de purge pourra être préchauffé avant de subir une détente (Figure 10.12).

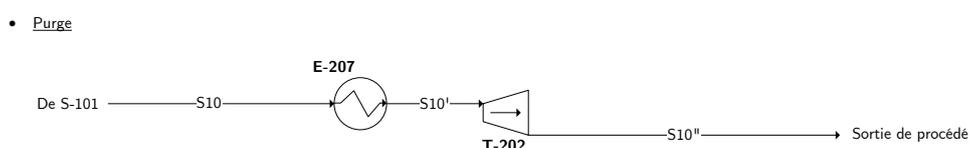


Figure 10.12 – Procédé ammoniac : Valorisation de la purge

La modification de la pression proposée pour la frigopompe de la colonne de condensation est également prise en compte. Sur ces schémas, plusieurs paramètres demeurent néanmoins inconnus. Le [tableau 10.7](#) dresse un récapitulatif de tous les paramètres opératoires, imposés et variables (en gras) de ce nouveau schéma.

Tableau 10.7 – Procédé ammoniac : Récapitulatif des paramètres opératoires variables ou fixes

Courant	Température (°C)	Pression (bar)	Débit (t/h)
S05	458	280	2,9
S06	T_{S06}	$\mathbf{P_{S06}} \in [70; 277]$	2,9
S07	$T_{rosée}(P_{S06}) + 5$	P_{S06}	2,9
S07'	$T_{S07'}$	280	2,9
S08	40	280	2,9
BFW1	40	$\mathbf{P_{BFW1}} \in [13; 20]$	$\mathbf{D_{BFW1}} \in [0, 5; 1, 2]$
S01	20	50	0,9
S01'	$T_{S01'}$	$\mathbf{P_{S01'}} \in [80; 277]$	0,9
S02'	$\mathbf{T_{S02'}} \in [40; 270]$	$P_{S01'}$	0,9
S02	T_{S02}	280	0,9
S15	8	280	2,0
S15'	$\mathbf{T_{S15'}} \in [8; 100]$	280	2,0
S04	215	280	2,9
S10	40	280	0,1
S10'	$\mathbf{T_{S10'}} \in [40; 400]$	280	0,1
S10"	$T_{S10''}$	$\mathbf{P_{S10''}} \in [1; 277]$	0,1

La première phase de l'étape de rétro-conception consiste alors à déterminer les ensembles de paramètres opératoires autorisant les meilleurs compromis en termes de consommations énergétiques. D'après le [tableau 10.7](#), nous devons déterminer 8 variables ($\mathbf{P_{S06}}$, $\mathbf{P_{BFW1}}$, $\mathbf{D_{BFW1}}$, $\mathbf{P_{S01'}}$, $\mathbf{T_{S02'}}$, $\mathbf{T_{S15'}}$, $\mathbf{T_{S10'}}$ et $\mathbf{P_{S10''}}$). Pour cela, et comme suggéré par l'étape 3 de la méthodologie PiXAR (chapitre 9), nous proposons d'effectuer une première optimisation tri-critère ($U_{c,min}$, $U_{f,min}$ et W). $U_{c,min}$ et $U_{f,min}$ représentent respectivement les consommations minimales en utilités chaudes et froides du procédé. Elles sont évaluées avec l'algorithme PTA (problem table algorithm) de la méthode du pincement à partir de la liste de courants chauds et froids fournie dans le [tableau 10.8](#). W représente pour sa part la puissance nette du procédé définie comme la puissance générée par les turbines à laquelle est ôtée la puissance fournie aux compresseurs.

Tableau 10.8 – Procédé ammoniac : Récapitulatif des flux de chaleur de la nouvelle structure

Courant	Température d'entrée (°C)	Température de sortie
S06	T_{S06}	$T_{rosée}(P_{S06}) + 5$
S07'	$T_{S07'}$	40
BFW1	40	$T_{rosée}(P_{BFW1}) + 15$
S01'	$T_{S01'}$	$T_{S02'}$
S15	8	$T_{S15'}$
S03	T_{S03}	215
S10	40	$T_{S10'}$

10.3.1 Optimisation tri-critère

Afin de déterminer les ensembles de paramètres opératoires, nous nous sommes servis du simulateur ProSimPlus[®] et en particulier du module d'optimisation stochastique, utilisant un algorithme génétique, que nous avons couplé au module "Pincement". Les algorithmes génétiques sont des algorithmes d'optimisation s'appuyant sur des techniques dérivées de la génétique et des mécanismes d'évolution de la nature (Bonnin et al., 2015). Les résultats de cette optimisation sont disponibles sous la forme d'une surface de Pareto à la figure 10.13.

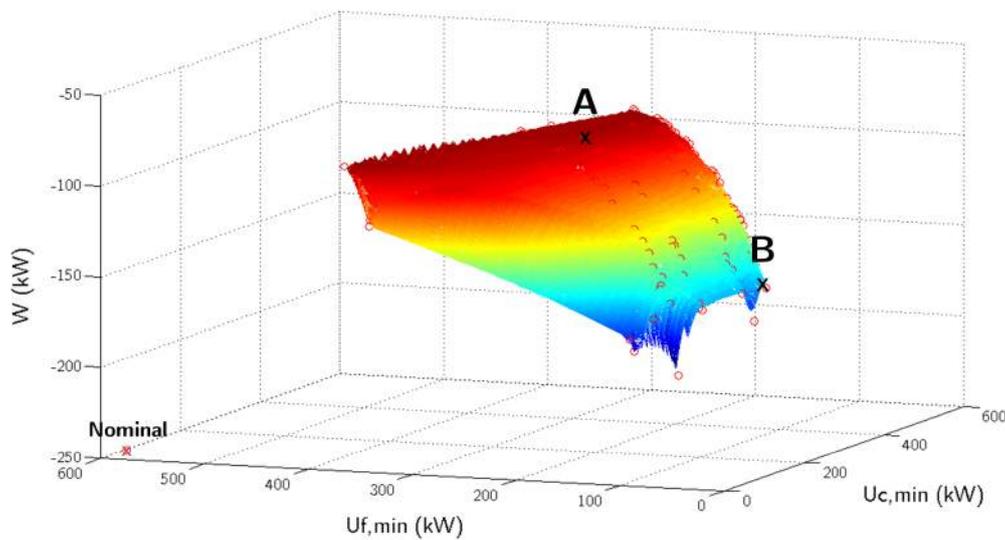


Figure 10.13 – Procédé ammoniac : Front de Pareto de l'optimisation tri-critère ($U_{c,min}$, $U_{f,min}$ et W)

Cette surface de Pareto donne l'ensemble des solutions du problème d'optimisation tri-critères. Pour les points de cette surface, il est impossible d'améliorer un critère sans en détériorer au moins un autre. Nous proposons d'étudier deux configurations différentes notées A et B. Les paramètres variables pour ces configurations sont fournis dans le tableau 10.9.

Tableau 10.9 – Procédé ammoniac : Paramètres opératoires des configurations A, B et C

Paramètres	A	B
P_{S06} (bar)	169	277 (= pas de turbine)
P_{BFW1} (bar)	13	13
D_{BFW1} (t/h)	0,5	0,9
$P_{S01'}$ (bar)	192	207
$T_{S02'}$ (°C)	40	40
$T_{S15'}$ (°C)	8 (= pas d'échangeur)	8 (= pas d'échangeur)
$T_{S10'}$ (°C)	382	65
$P_{S10''}$ (bar)	1	1
$U_{f,min}$ (kW)	340	107
$U_{c,min}$ (kW)	0	0
W (kW)	-113	-195

Dans le scénario A, nous allons favoriser la minimisation de la puissance (travail) requise par le procédé ; au contraire pour le scénario B, nous chercherons à réduire au maximum la consommation en utilité froide. Pour les deux scénarii, nous avons décidé de conserver un besoin nul en utilité chaude. Ces deux scénarii correspondent à deux conditions financières différentes : le scénario A à une électricité chère, et le scénario B à des utilités froides chère et l'électricité peu chère.

Nous ne détaillerons la démarche que pour le scénario A.

10.3.1.1 Développement des alternatives

• Configuration A

Une fois les paramètres opératoires fixés (Tableau 10.9), nous pouvons éditer la nouvelle liste de flux de chaleur (Tableau 10.10) et construire le nouveau réseau d'échangeurs de chaleur (Tableau 10.11). Le nouveau schéma de procédé est fourni à la figure 10.14.

Tableau 10.10 – Procédé ammoniac : Liste des flux de chaleur - configuration A

Courant	T In (C)	T Out (C)	Q (kW)
<i>BFW1</i>	40,00	191,98	104,52
<i>BFW1</i>	191,98	191,99	286,53
<i>BFW1</i>	191,99	206,98	4,34
<i>S15</i>	8,87	56,00	86,15
<i>S03</i>	84,26	215,00	339,52
<i>S01'</i>	164,91	60,00	85,78
<i>S06</i>	397,40	55,47	853,04
<i>S07'</i>	109,85	57,00	141,99
<i>S07'</i>	57,00	40,00	119,03

Tableau 10.11 – Procédé ammoniac : Liste des nouveaux échangeurs - configuration A

Nom Echangeur	Courant froid			Courant chaud			Q kW
	Nom	Tin (°C)	Tout (°C)	Nom	Tin (°C)	Tout (°C)	
NE1	<i>S10</i>	40,0	382,0	<i>S06</i>	396,7	381,5	37,9
NE2	<i>S03</i>	35,0	215,0	<i>S06</i>	250,0	61,9	469,0
NE3	<i>BFW1</i>	138,2	207,0	<i>S06</i>	381,5	250,0	327,9
NE4	<i>BFW1</i>	40,0	138,2	<i>S01'</i>	202,3	120,2	67,5

Pour cette alternative, nous avons décidé d'introduire dans le procédé une turbine à vapeur (T-201) couplée à un compresseur (K-201) ; la pression de décharge de la turbine a été fixée à 170 bar. Cette modification permet de récupérer environ 40 kW en travail mécanique de la chaleur de réaction, soit environ 16 % de la consommation nominale en travail mécanique. Par ailleurs, le courant de purge S10 est valorisé pour générer de la puissance mécanique à hauteur de 38 kW.

Pour ce faire, nous avons du préchauffer le courant de pertes à 380 °C. Enfin, le compresseur K-101 du procédé nominal a été étagé avec un refroidissement intermédiaire. Ce refroidissement permet de préchauffer la vapeur avant vaporisation avec le courant S06. Là encore, nous effectuons un gain sur la puissance mécanique. En effet, la puissance nécessaire à la compression s'élevait à 209 kW pour le procédé nominal ; la mise en place du refroidissement a permis de l'abaisser à 191 kW, soit une économie de 8 %.

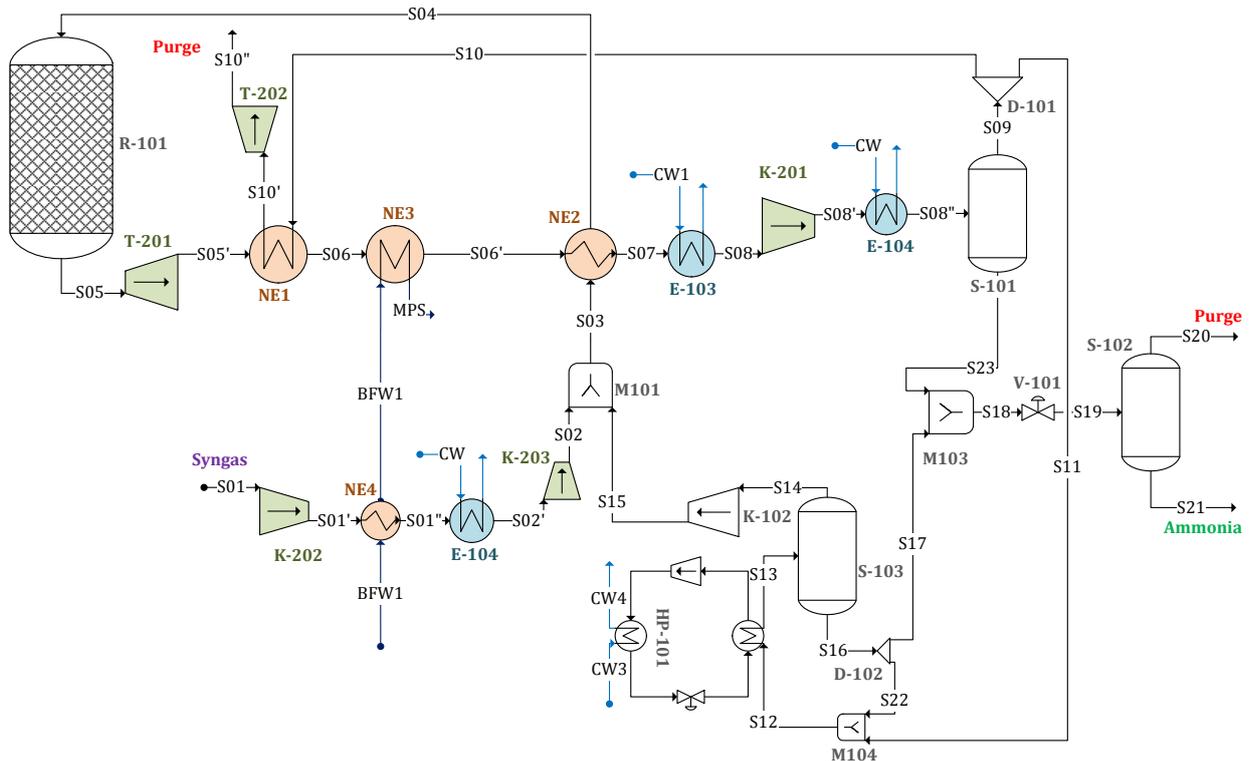


Figure 10.14 – Procédé ammoniac : Schéma de procédé alternatif - configuration A

Notons que cette nouvelle configuration, en plus de proposer des économies significatives en puissance mécanique, permet également d'abaisser les besoins en utilités froides à 490 kW au lieu de 575 kW pour le procédé nominal.

• Configuration B

Cette deuxième proposition n'inclut pas la turbine, mais propose une augmentation de la production de vapeur. La liste des nouveaux échangeurs est donnée dans le [tableau 10.12](#) et le nouveau schéma à la [figure 10.15](#).

Deux principales modifications sont apportées au procédé nominal permettant la réduction du besoin global en utilités froides. L'augmentation du débit de vapeur d'une part, et la mise en place du compresseur bi-étagé d'autre part permettent de réduire significativement le besoin en frigorie du procédé global. En effet, nous passons d'une consommation en utilité froide de 575 kW à 105 kW.

Tableau 10.12 – Procédé ammoniac : Liste des nouveaux échangeurs - configuration B

Nom	Nom			Nom			Q
	Echangeur	BFW1	Tin (°C)	Tout (°C)	S01'	Tin (°C)	
NE1	BFW1	40,0	146,1	S01'	216,5	57,2	131,3
NE3	BFW1	146,1	207,0	S06	457,9	233,5	580,4
NE3	S03	31,3	215,0	S06	233,5	48,4	478,7

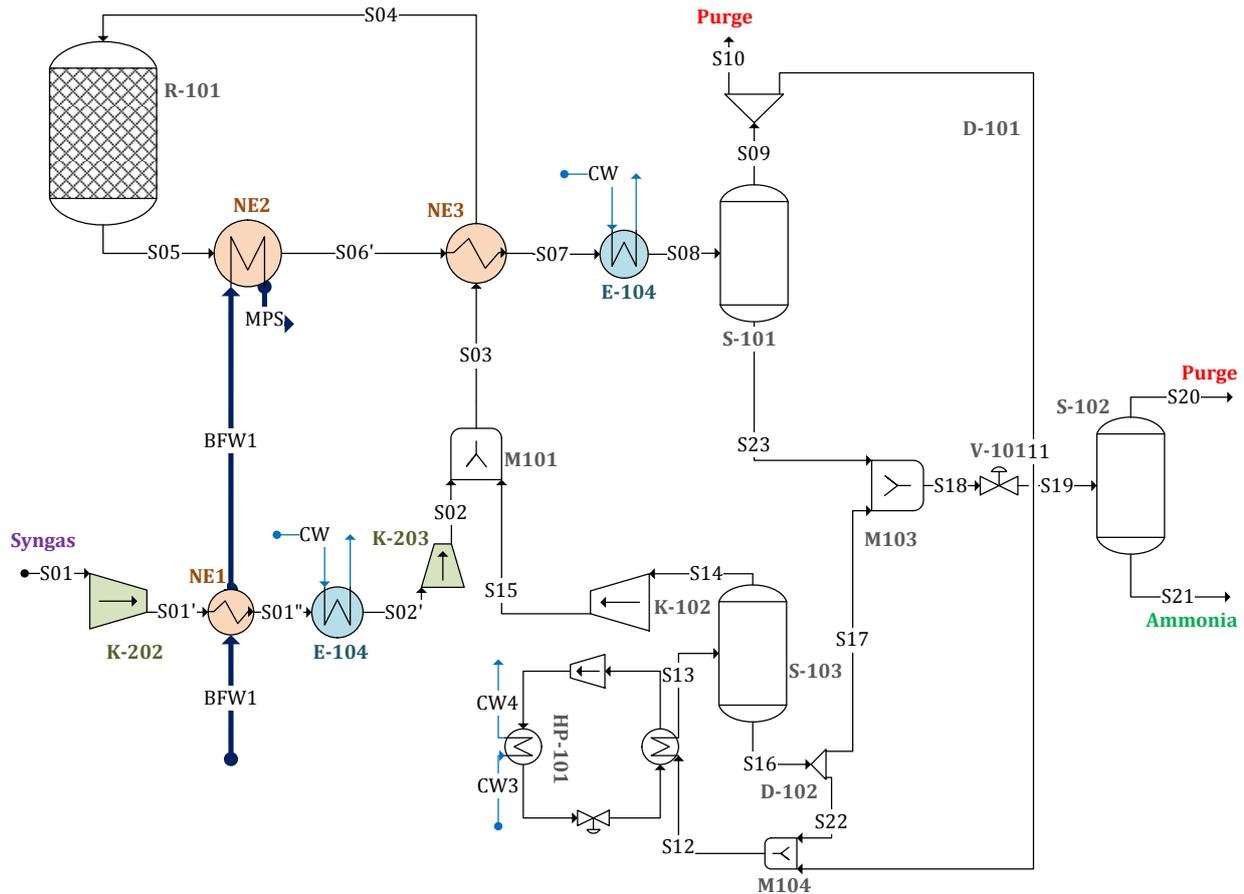


Figure 10.15 – Procédé ammoniac : Schéma de procédé alternatif - configuration B

Contrairement à la proposition A pour laquelle les modifications avaient pour objectif la réduction du besoin local en frigorie (mise en place de la turbine sur le courant S05), nous avons privilégié pour ce scénario la hausse des besoins locaux en calorie quitte à augmenter un besoin local en frigorie, au niveau du compresseur bi-étagé notamment.

Le [tableau 10.13](#) dresse un récapitulatif des deux solutions envisagées.

Tableau 10.13 – Différents scénarios d'amélioration du procédé ammoniac

Configuration	Modifications apportées	Consommations (kW)			Gain estimé		Efficacité Exergétique
		Utilité chaude	Utilité froide	Travail	Utilité chaude	Utilité froide	
Nominale	-	0	575	245	-	-	63%
Config. A	- Intégration d'une turbine (T-201) en sortie de R-101 (170 bar) + compresseur (K-201) - Etagement du compresseur (K-101) (192 bar) + Refroidissement intermédiaire (40 °C) - Modification de la pression du fluide frigorigène à 4,6 bar - Valorisation de la purge (préchauffe puis détente)	0	490	144	-	15%	65%
Config. B	- Augmentation du débit de vapeur à 0,9 t/h - Etagement du compresseur (K-101) (207 bar) + Refroidissement intermédiaire (40 °C) - Modification de la pression du fluide frigorigène à 4,6 bar	0	255	222	-	56%	64%

La configuration A met l'accent sur la diminution du besoin mécanique du procédé. Ce type de configuration peut voir un intérêt lorsque le coût de l'électricité est bien supérieur au coût des utilités froides. Néanmoins avec la mise en place de nouvelles turbines et de compresseurs, cette alternative semble nécessiter à première vue un investissement plus conséquent que la configuration B. Cette dernière vise plutôt à diminuer les consommations en utilités froides et repose pour cela sur une augmentation de la production de vapeur. Là encore, ce nouveau schéma présente un intérêt si l'industriel peut réutiliser la vapeur ailleurs sur le procédé ou la revendre à un site voisin.

Notons que les deux projets d'améliorations développés à titre d'exemple peuvent être utilisés comme source de discussion avec l'industriel pour définir de nouvelles contraintes de production non posées a priori.

10.4 Conclusion

Une fois le diagnostic posé sur le procédé fil rouge « ammoniac », différents schémas de procédé intégrant une ou plusieurs améliorations suggérées par le système RàPC ont été établis. La modification de la structure du procédé ainsi obtenue s'accompagne bien évidemment de l'apparition de nouveaux paramètres opératoires du procédé qu'il convient d'ajuster de manière à minimiser la consommation énergétique du procédé. Pour ce faire, nous avons eu recours une fois de plus à l'analyse pincement.

A ce niveau, à partir des structures générées, une analyse multicritère visant à proposer à l'ingénieur une population de bonnes solutions nous est apparue comme l'approche la plus pertinente. En effet, disposer à l'issue d'une telle étude de plusieurs alternatives de procédé pourrait permettre à l'ingénieur responsable de site de sélectionner la ou les meilleures alternatives au vu des contraintes propres au procédé étudié ainsi qu'à son environnement.

Précisons toutefois que pour offrir à l'ingénieur tous les éléments nécessaires à sa réflexion, il sera nécessaire de compléter l'étude par une évaluation économique de l'ensemble des alternatives proposées. Ceci pourra très prochainement être réalisé de manière quasi automatique dans ProSimPlus[®] grâce à la future mise à disposition d'un module d'évaluation économique.

Pour établir les solutions d'améliorations énergétiques, nous nous sommes appuyés sur l'utilisation de l'analyse exergétique pour définir les zones du procédé à étudier. Le système de raisonnement à partir de cas nous a ensuite guidé dans le développement de solutions.

Conclusion & Perspectives

Conclusions & Perspectives

L'innovation en matière d'amélioration des performances énergétiques des installations industrielles est aujourd'hui un enjeu majeur. Les industries cherchent d'une part à maximiser leur compétitivité et d'autre part à respecter le cadre législatif. A ces fins, il convient de fournir aux ingénieurs les outils nécessaires à la satisfaction de ces exigences. Ces outils doivent être performants et simples d'utilisation pour leur permettre de proposer des procédés alternatifs plus économes en énergie.

Dans ce contexte, financé par l'Agence Nationale de la Recherche et soutenu par quatre partenaires industriels et académiques (Veolia Environnement Recherche et Innovation, ProSim, Laboratoire de Génie Chimique et AgroParisTech), le projet COOPERE a contribué à doter le secteur industriel d'outils de diagnostic et d'aide à la décision visant à améliorer l'efficacité énergétique des procédés. Ce manuscrit résume la contribution du Laboratoire de Génie Chimique. L'objectif était de construire une méthodologie d'aide à l'analyse et à la rétro-conception des procédés, reposant sur une utilisation combinée de la méthode du pincement et de l'analyse exergétique, pour son implémentation dans le logiciel ProSimPlus®.

Nous présentons ici le bilan de cette contribution, ses limites et ses perspectives.

Les contributions de la thèse

Les contributions de ces travaux se situent à la fois sur un plan théorique/méthodologique et sur un plan pratique. Nous commencerons par une présentation des apports théoriques et méthodologiques, puis nous exposerons les contributions pratiques.

Les apports théoriques et méthodologiques

La **formalisation complète du calcul de l'exergie constitue la principale contribution de ces travaux de thèse**. Les formulations de l'exergie d'un flux matière, développées par Ali Ghanadzadeh, ont été affinées de manière à les rendre entièrement génériques et suffisamment souples

pour s'adapter à tous les chemins thermodynamiques envisageables. Pour ce faire, la formulation de l'exergie d'un flux matière a été révisée afin de considérer deux approches thermodynamiques possibles : homogène (modèle par équation d'état $\Phi - \Phi$) et hétérogène (modèle à coefficients d'activité $\gamma - \Phi$). Cette considération n'avait, jusqu'alors, jamais été proposée dans la littérature.

L'équivalence entre l'approche par phases, adoptée pour tous les calculs thermodynamiques (enthalpie, entropie), **et l'approche dite « globale »**, correspondant à l'approche la plus couramment rencontrée dans la littérature traitant de l'analyse exergetique, a également été démontrée. Cependant, cette équivalence, vérifiée pour l'exergie totale d'un flux matière, ne l'est pas pour chaque contribution de l'exergie (thermique, mécanique et chimique).

Nous avons formalisé une **efficacité exergetique générique, pertinente et implémentable dans un simulateur de procédés**. La formulation que nous proposons s'appuie sur la méthodologie « exergy load distribution » issue de la littérature. Certains concepts existants tels que ceux d'exergie de transit ou d'exergie primaire ont été explicités ; d'autres, nouveaux, comme l'approche par courants matériellement connectés ou encore l'exergie primaire de transit ont été introduits et développés dans cette thèse. Cette efficacité exergetique s'adapte ainsi à tous types de procédés, qu'ils soient composés d'une ou plusieurs opérations unitaires. Ce concept clé permet une analyse automatique globale ou par regroupement d'unités d'un procédé et offre à l'ingénieur une flexibilité dans l'analyse énergétique, sans égale avec les outils et méthodologies développés dans la littérature.

Une autre contribution, méthodologique concerne **le développement de la méthode PiXAR pour l'analyse et la rétro-conception des procédés industriels en vue d'une amélioration de leur efficacité énergétique**. Cette nouvelle approche, qui se veut pragmatique et proche des préoccupations de l'ingénieur « de terrain », repose sur une utilisation à bon escient des outils existants, à savoir la méthode du pincement et l'analyse exergetique, pour lesquelles des approches originales ont été présentées :

- Le **ternaire exergetique**, introduit dans ce manuscrit, permet à l'ingénieur d'avoir une vision regroupée de tous les aspects de l'analyse exergetique, à savoir l'irréversibilité, les pertes externes et les efficacités exergetiques des unités composant un procédé. Ce nouvel outil graphique constitue ainsi une aide précieuse à l'ingénieur pour l'étude des procédés et permet de définir aisément des pistes d'amélioration.
- La mise en place d'une **approche d'analyse par scénario du réseau d'échangeurs de chaleur existant** a permis deux avancées : d'une part l'automatisation de la démarche d'analyse et d'autre part la détection aisée des échangeurs d'intégration limitant l'amélioration de l'efficacité énergétique. Ces échangeurs seront à reconsidérer en priorité lors d'une étape de rétro-conception du réseau d'échangeurs. Pour ce faire, les concepts originaux de

Minima d'Énergie Requisite atteignables lors d'une Conservation Totale de l'Intégration Nominale (MER_{CTIN}) ou lors d'une Conservation Partielle (MER_{CoPIN}) sont proposés.

- Enfin, un **système de raisonnement à partir de cas (RàPC)** a été détaillé et mis en œuvre pour assister l'ingénieur dans l'élaboration d'alternatives concrètes plus **économiques en énergie**. Ce système, qui se calque sur le raisonnement humain, permet d'initier la réflexion en proposant à l'ingénieur un panel de solutions concrètes. Les principaux avantages d'un tel outil, par rapport à des tableaux de préconisations ou une base de règles, concernent l'originalité des solutions proposées et la souplesse de l'approche. En effet, la base de cas n'est pas spécifique à un type de procédés et reste modulable et modifiable à loisir. De plus, l'intégrité, l'ordonnancement et la non-contradiction de la base de cas ne sont pas nécessaires à son utilisation, contrairement à une base de règles.

Ces développements théoriques sont également complétés, dans ce manuscrit, par un certain nombre d'apports pratiques.

Les apports pratiques

D'un point de vue pratique, les travaux de cette thèse ont apporté une **contribution importante à la spécification de l'implémentation de l'analyse exergétique dans le simulateur de procédés ProSimPlus[®]**. Ce logiciel commercial, dans sa version actuelle, permet d'effectuer les bilans exergétiques aussi aisément que les bilans matière ou enthalpiques. La formulation de l'efficacité exergétique est également intégrée, ainsi que les résultats présentés sous la forme du ternaire exergétique.

La méthodologie de **recherche des échangeurs d'intégration limitants**, pouvant s'avérer fastidieuse, a – quant à elle – fait l'objet d'une automatisation dans un programme écrit en C++ générant et évaluant automatiquement tous les scénarii. Bien que la combinatoire de cette recherche exhaustive puisse être importante, les temps de calcul observés sur les cas traités sont seulement de quelques secondes, pour une centaine de scénarii évalués.

Enfin, un troisième outil **logiciel** a été développé **pour le raisonnement à partir de cas**. Bien que nécessitant encore des améliorations, il nous a permis de tester l'applicabilité de ce type de raisonnement pour l'analyse exergétique et la rétro-conception de procédés.

L'ensemble de ces briques logicielles a été utilisé, en validation sur le procédé PRICO de liquéfaction de gaz naturel (annexe F de ce document) issu de la littérature, sur l'exemple du procédé Biodiesel – cas d'étude du projet COOPERE – qui illustre l'approche d'analyse par scénario du réseau d'échangeurs de chaleur existant, enfin sur l'exemple fil rouge Ammoniac, issu de la littérature, qui illustre, notamment, les procédures de rétro-conception par l'utilisation du raisonnement à partir de cas.

Perspectives

L'application de l'ensemble de la démarche développée dans cette thèse, au travers de la procédure PiXAR, à deux exemples fils rouge a certes permis d'illustrer son efficacité, mais nous a également permis de souligner certaines limitations qui devraient donner lieu à des développements supplémentaires. Nous proposons des pistes d'amélioration et des perspectives sur chacune des étapes de la méthode.

La première étape de la méthodologie consiste en la collecte des données, la modélisation et la simulation du procédé étudié. Cette étape, que nous avons abordée au travers du cas d'étude Biodiesel COOPERE, est souvent négligée des rapports de remodelage énergétique des procédés. Cependant, force est de constater que cette étape est essentielle et délicate. En effet, de la cohérence des données et leur véracité au site industriel réel dépend l'ensemble des analyses et des propositions. Aujourd'hui aucune procédure automatisée ou semi-automatisée ne donne l'assurance de jeux de données valides et réconciliées. Une vraie thématique de recherche est à initier concernant les procédures de collecte et de réconciliation de données, que ce soit par l'ingénieur ou à partir d'historiques de capteurs en ligne, sur une unité industrielle. Un certain nombre d'études, initiée par des partenaires (projet CBE/ProSim, par exemple) ou dans notre laboratoire peuvent permettre de nous inscrire dans des travaux abordant ce verrou scientifique.

La méthodologie PiXAR se poursuit par l'analyse du procédé ; l'analyse exergetique est utilisée à l'étape 2.2 pour poser un diagnostic sur le procédé. Nous disposons à présent d'un logiciel capable d'effectuer des bilans exergetiques et des calculs d'efficacité exergetique de manière automatique. Néanmoins, l'efficacité exergetique peut être biaisée par la non pertinence des irréversibilités et pertes externes. Ce fait a été mis en évidence lors de la rétro-conception du procédé Ammoniac ; en effet, l'évolution de l'efficacité exergetique ne laissait pas transparaître les économies significatives proposées par les deux scénarios. Ceci est dû à la prédominance de l'exergie chimique des courants de pertes externes sur les autres formes d'exergie et sur la quantité d'irréversibilité. Pour rendre les bilans exergetiques plus pertinents, certains auteurs proposent la distinction évitable-inévitable pour caractériser les irréversibilités ; seule la partie évitable se devrait d'être étudiée par les ingénieurs, l'irréversibilité inévitable étant celle générée de facto par le procédé. Une première approche de cette notion est proposée à l'annexe E de ce manuscrit pour certaines opérations unitaires. Elle ne nous semble cependant pas suffisante et des travaux ultérieurs devraient permettre d'affiner cette notion et de proposer un calcul automatique de l'inévitabilité des irréversibilités quelle que soit l'unité ou le regroupement d'unités choisis. Cette distinction évitable/inévitable pourrait également être adaptée pour caractériser l'exergie des courants de pertes, et ainsi améliorer, d'une part la pertinence des bilans exergetiques et d'autre part augmenter la sensibilité de l'efficacité exergetique vis-à-vis des paramètres opératoires du procédé.

Des travaux pourraient également être engagés sur la valorisation des courants de pertes : liens entre pertes exergetiques et pouvoir méthanogène, liens entre pertes exergetiques et combustion

des produits, aide à la décision concernant les voies de valorisation, etc.

Concernant la phase de rétro-conception, plus précisément de proposition d'alternatives, la méthodologie exposée dans ce manuscrit repose sur l'utilisation d'un système de raisonnement à partir de cas. Aujourd'hui, un des écueils de ce système est le choix de la pondération pour le calcul de la similarité. Ce choix est plus ou moins lié à la fonction principale du problème cible ; en effet lorsque le problème est d'ordre thermomécanique (changement de température, changement de pression), les attributs température et pression ont un poids important ; au contraire, lorsqu'il s'agit de définir une voie de valorisation chimique la composition du courant de perte prend plus d'importance. Une définition automatique des poids de chaque attribut, ou une étude de sensibilité au changement de ceux-ci, pourrait être envisagée.

Le second écueil de cette approche concerne la nécessité d'avoir une base de cas bien fournie. Pour notre étude, nous nous sommes limités à quelques procédés issus de la littérature, ou à des procédés fictifs développés par application de règles heuristiques. L'étape suivante dans le développement de l'outil consisterait donc à étoffer cette base. Néanmoins, plus la base est importante, plus la recherche de solution est ralentie. Une meilleure organisation de la base de cas permettrait probablement d'éviter ce ralentissement. Cela peut passer par une meilleure hiérarchisation des cas, par fonction principale par exemple.

La méthodologie que nous avons exposée accorde une place importante à la proposition d'alternatives plus économes en énergie. La phase de validation de la solution comprenant une analyse économique et une étude de faisabilité technique n'est pas réalisée sur les cas d'étude dans ce document. Un complément nécessaire à la « finalisation » des propositions concernent donc leur évaluation économique : investissement, temps de retour sur investissement, Qui plus est, les nouveaux schémas de procédé, établis pour les exemples fils rouges par exemple, ne tiennent pas compte des contraintes de site : localisation des unités, changement ou saisonnalité de production, nécessaire « flexibilité » de la production... C'est tout l'enjeu du projet de recherche RReflex (outil Robuste pour la synthèse de Réseaux d'Échangeurs Flexibles). Ce projet, financé sur un programme Total-Ademe-PS2E, pourra s'appuyer sur les contributions de cette thèse pour approfondir les notions de flexibilité, notamment des réseaux d'échangeurs de chaleur existants ou proposés.

Pour conclure, les travaux réalisés pendant cette thèse ont permis l'industrialisation de l'analyse exergétique à travers son implémentation dans un logiciel commercial. La méthodologie PiXAR n'a été testée que sur deux exemples. Des tests doivent maintenant être multipliés pour valider la procédure, la remettre en cause si besoin et permettre sa prise en main par des ingénieurs non-experts « es exergie ».

En effet, l'ambition de cette thèse est d'offrir à la fois une méthodologie conséquente d'analyse et de rétro-conception des procédés et des outils, de facture aisée dans leurs interfaces logicielles,

permettant une prise de décision rapide et étayée dans le cadre de procédés plus économes en énergie.

Annexes

Modélisation du procédé ammoniac

Cette annexe présente les paramètres opératoires et de modélisation adoptés pour la modélisation du procédé Ammoniac

A.1 Les conditions opératoires

Dans l'objectif de pouvoir simuler le procédé, toutes les conditions opératoires sont fournies dans les tableaux suivants.

Tableau A.1 – Spécification des alimentations du procédé

	Alimentation en gaz de synthèse	BFW	CW1	CW3
Eau (kmol /hr)	0,00	27,75	1942,8	555,8
Hydrogène (kmol /hr)	69,90	0,00	0	0
Azote (kmol /hr)	22,45	0,00	0	0
Argon (kmol /hr)	1,48	0,00	0	0
Méthane (kmol /hr)	3,06	0,00	0	0
Ammoniac (kmol /hr)	0,00	0,00	0	0
Température (°C)	20	40	18	18
Pression (bar)	50	13	1	1

Tableau A.2 – Spécification des compresseurs du procédé

	K-101	K-102
Paramètres de fonctionnement	Pression fournie	Pression fournie
Rendement isentropique	0,75	0,75
Pression de refoulement (bar)	280	280

Tableau A.3 – Spécification du réacteur du procédé (R-101)

Paramètres de fonctionnement	Valeur
Type de réacteur	Équilibré
Méthode de calcul	Minimisation de l'énergie de Gibbs
Choix des inertes	Eau Argon Méthane
Perte de charge (atm)	0,5
Fonctionnement thermique	adiabatique

Tableau A.4 – Spécification des séparateurs du procédé

	S-101 ; S-102 ; S-103
Type de séparateur	Diphasique liquide-vapeur
Type de flash	Flash QP
Mode de fonctionnement	Adiabatique
Pression de fonctionnement	La plus faible des alimentations
Pertes de charge (atm)	0

Tableau A.5 – Spécification des vannes de détente du procédé

	V-101	V-102 (HP-101)
Paramètres de fonctionnement	Pression fournie	Pression fournie
Pression de sortie (bar)	15	P_{bulle} (-15°C)

Tableau A.6 – Spécification des échangeurs du procédé

Nom	Type	Température de sortie (°C)	Perte de charge (atm)
E-101	Échangeur Généralisé	$T_{rosée} + 15$ °C	0,5 (deux côtés)
E-102	Consignateur de température	215	0
E-102-b	Échangeur simple	-	0
E-103	Consignateur de température	40	0,5 (deux côtés)
E-103-b	Échangeur simple	-	0.1
Evap (HP-101)	Consignateur de température	$T_{rosée} + 0,5$ °C	0
Evap (Process)	Échangeur simple	-	0
Cond (HP-101)	Consignateur de température	$T_{bulle}-3$ °C	0
Cond (Process)	Échangeur simple	-	0

Tableau A.7 – Spécification des diviseurs

	D-101	D-102
Spécification fournie	Taux de partage	Taux de partage
Courant calculé automatiquement	S10	S17
Taux de partage	0,95	0,8

Annexe **B**

Les 128 scénarii du procédé Biodiesel

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPITher (%)
1	X	X	X	X	X	X	X	860,5	819,3	23,7
2	X	X	X	X	X	X	✓	860,5	819,3	23,7
3	X	X	X	X	X	✓	X	860,5	819,3	23,7
4	X	X	X	X	X	✓	✓	860,5	819,3	23,7
5	X	X	X	X	✓	X	X	855,1	813,9	24,2
6	X	X	X	X	✓	X	✓	855,1	813,9	24,2
7	X	X	X	X	✓	✓	X	855,1	813,9	24,2
8	X	X	X	X	✓	✓	✓	855,1	813,9	24,2
9	X	X	X	✓	X	X	X	860,5	819,3	23,7
10	X	X	X	✓	X	X	✓	860,5	819,3	23,7
11	X	X	X	✓	X	✓	X	860,5	819,3	23,7
12	X	X	X	✓	X	✓	✓	860,5	819,3	23,7
13	X	X	X	✓	✓	X	X	855,1	813,9	24,2
14	X	X	X	✓	✓	X	✓	855,1	813,9	24,2
15	X	X	X	✓	✓	✓	X	855,1	813,9	24,2
16	X	X	X	✓	✓	✓	✓	855,1	813,9	24,2
17	X	X	✓	X	X	X	X	869,6	828,4	22,9

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPITHER (%)
18	X	X	✓	X	X	X	✓	869,6	828,4	22,9
19	X	X	✓	X	X	✓	X	869,6	828,4	22,9
20	X	X	✓	X	X	✓	✓	869,6	828,4	22,9
21	X	X	✓	X	✓	X	X	864,2	823,0	23,4
22	X	X	✓	X	✓	X	✓	864,2	823,0	23,4
23	X	X	✓	X	✓	✓	X	864,2	823,0	23,4
24	X	X	✓	X	✓	✓	✓	864,2	823,0	23,4
25	X	X	✓	✓	X	X	X	869,6	828,4	22,9
26	X	X	✓	✓	X	X	✓	869,6	828,4	22,9
27	X	X	✓	✓	X	✓	X	869,6	828,4	22,9
28	X	X	✓	✓	X	✓	✓	869,6	828,4	22,9
29	X	X	✓	✓	✓	X	X	864,2	823,0	23,4
30	X	X	✓	✓	✓	X	✓	864,2	823,0	23,4
31	X	X	✓	✓	✓	✓	X	864,2	823,0	23,4
32	X	X	✓	✓	✓	✓	✓	864,2	823,0	23,4
33	X	✓	X	X	X	X	X	936,6	895,4	16,8
34	X	✓	X	X	X	X	✓	936,6	895,4	16,8

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPI _{Ther} (%)
35	X	✓	X	X	X	✓	X	936,6	895,4	16,8
36	X	✓	X	X	X	✓	✓	936,6	895,4	16,8
37	X	✓	X	X	✓	X	X	931,2	890,0	17,3
38	X	✓	X	X	✓	X	✓	931,2	890,0	17,3
39	X	✓	X	X	✓	✓	X	931,2	890,0	17,3
40	X	✓	X	X	✓	✓	✓	931,2	890,0	17,3
41	X	✓	X	✓	X	X	X	936,6	895,4	16,8
42	X	✓	X	✓	X	X	✓	936,6	895,4	16,8
43	X	✓	X	✓	X	✓	X	936,6	895,4	16,8
44	X	✓	X	✓	X	✓	✓	936,6	895,4	16,8
45	X	✓	X	✓	✓	X	X	931,2	890,0	17,3
46	X	✓	X	✓	✓	X	✓	931,2	890,0	17,3
47	X	✓	X	✓	✓	✓	X	931,2	890,0	17,3
48	X	✓	X	✓	✓	✓	✓	931,2	890,0	17,3
49	X	✓	✓	X	X	X	X	945,7	904,5	15,9
50	X	✓	✓	X	X	X	✓	945,7	904,5	15,9
51	X	✓	✓	X	X	✓	X	945,7	904,5	15,9

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPITHER (%)
52	X	✓	✓	X	X	✓	✓	945,7	904,5	15,9
53	X	✓	✓	X	✓	X	X	940,3	899,1	16,4
54	X	✓	✓	X	✓	X	✓	940,3	899,1	16,4
55	X	✓	✓	X	✓	✓	X	940,3	899,1	16,4
56	X	✓	✓	X	✓	✓	✓	940,3	899,1	16,4
57	X	✓	✓	✓	X	X	X	945,7	904,5	15,9
58	X	✓	✓	✓	X	X	✓	945,7	904,5	15,9
59	X	✓	✓	✓	X	✓	X	945,7	904,5	15,9
60	X	✓	✓	✓	X	✓	✓	945,7	904,5	15,9
61	X	✓	✓	✓	✓	X	X	940,3	899,1	16,4
62	X	✓	✓	✓	✓	X	✓	940,3	899,1	16,4
63	X	✓	✓	✓	✓	✓	X	940,3	899,1	16,4
64	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓	940,3	899,1	16,4
65	✓	X	X	X	X	X	X	918,5	877,4	18,4
66	✓	X	X	X	X	X	✓	918,5	877,4	18,4
67	✓	X	X	X	X	✓	X	918,5	877,4	18,4

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPITher (%)
68	✓	✗	✗	✗	✗	✓	✓	918,5	877,4	18,4
69	✓	✗	✗	✗	✓	✗	✗	913,1	871,9	18,9
70	✓	✗	✗	✗	✓	✗	✓	913,1	871,9	18,9
71	✓	✗	✗	✗	✓	✓	✗	913,1	871,9	18,9
72	✓	✗	✗	✗	✓	✓	✓	913,1	871,9	18,9
73	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✗	918,5	877,4	18,4
74	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	918,5	877,4	18,4
75	✓	✗	✗	✓	✗	✓	✗	918,5	877,4	18,4
76	✓	✗	✗	✓	✗	✓	✓	918,5	877,4	18,4
77	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✗	913,1	871,9	18,9
78	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓	913,1	871,9	18,9
79	✓	✗	✗	✓	✓	✓	✗	913,1	871,9	18,9
80	✓	✗	✗	✓	✓	✓	✓	913,1	871,9	18,9
81	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✗	927,6	886,5	17,6
82	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✓	927,6	886,5	17,6
83	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗	927,6	886,5	17,6

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPITHER (%)
84	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	927,6	886,5	17,6
85	✓	✗	✓	✗	✓	✗	✗	922,2	881,0	18,1
86	✓	✗	✓	✗	✓	✗	✓	922,2	881,0	18,1
87	✓	✗	✓	✗	✓	✓	✗	922,2	881,0	18,1
88	✓	✗	✓	✗	✓	✓	✓	922,2	881,0	18,1
89	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	927,6	886,5	17,6
90	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✓	927,6	886,5	17,6
91	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✗	927,6	886,5	17,6
92	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	927,6	886,5	17,6
93	✓	✗	✓	✓	✓	✗	✗	922,2	881,0	18,1
94	✓	✗	✓	✓	✓	✗	✓	922,2	881,0	18,1
95	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✗	922,2	881,0	18,1
96	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	922,2	881,0	18,1
97	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	939,9	898,7	16,5
98	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓	939,9	898,7	16,5
99	✓	✓	✗	✗	✗	✓	✗	939,9	898,7	16,5
100	✓	✓	✗	✗	✗	✓	✓	939,9	898,7	16,5

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPITher (%)
101	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✗	934,4	893,3	17,0
102	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✓	934,4	893,3	17,0
103	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✗	934,4	893,3	17,0
104	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✓	934,4	893,3	17,0
105	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✗	939,9	898,7	16,5
106	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	939,9	898,7	16,5
107	✓	✓	✗	✓	✗	✓	✗	939,9	898,7	16,5
108	✓	✓	✗	✓	✗	✓	✓	939,9	898,7	16,5
109	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	934,4	893,3	17,0
110	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	934,4	893,3	17,0
111	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✗	934,4	893,3	17,0
112	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓	934,4	893,3	17,0
113	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✗	948,9	907,8	15,7
114	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✓	948,9	907,8	15,7
115	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✗	948,9	907,8	15,7
116	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✓	948,9	907,8	15,7
117	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✗	943,5	902,4	16,1

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER_{Chaud} (kW)	MER_{Froid} (kW)	GPITHER (%)
118	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✓	943,5	902,4	16,1
119	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗	943,5	902,4	16,1
120	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✓	943,5	902,4	16,1
121	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✗	948,9	907,8	15,7
122	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✓	948,9	907,8	15,7
123	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✗	948,9	907,8	15,7
124	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	948,9	907,8	15,7
125	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	943,5	902,4	16,1
126	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	943,5	902,4	16,1
127	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	943,5	902,4	16,1
128	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	943,5	902,4	16,1
✓	échangeur conservé			✓	échangeur non-conservé					

Annexe **C**

Les 128 scénarii du procédé Biodiesel (10 °C)

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER_{Chaud} (kW)	MER_{Froid} (kW)	GPITher (%)
1	X	X	X	X	X	X	X	1528,6	1435,6	34,3
5	X	X	X	X	✓	X	X	1528,6	1435,6	34,3
17	X	X	✓	X	X	X	X	1528,6	1435,6	34,3
21	X	X	✓	X	✓	X	X	1528,6	1435,6	34,3
2	X	X	X	X	X	X	✓	1529,6	1436,5	34,3
6	X	X	X	X	✓	X	✓	1529,6	1436,5	34,3
18	X	X	✓	X	X	X	✓	1529,6	1436,5	34,3
22	X	X	✓	X	✓	X	✓	1529,6	1436,5	34,3
33	X	✓	X	X	X	X	X	1531,1	1438,1	34,2
37	X	✓	X	X	✓	X	X	1531,1	1438,1	34,2
49	X	✓	✓	X	X	X	X	1531,1	1438,1	34,2
53	X	✓	✓	X	✓	X	X	1531,1	1438,1	34,2
65	✓	X	X	X	X	X	X	1531,1	1438,1	34,2
69	✓	X	X	X	✓	X	X	1531,1	1438,1	34,2
81	✓	X	✓	X	X	X	X	1531,1	1438,1	34,2
85	✓	X	✓	X	✓	X	X	1531,1	1438,1	34,2
97	✓	✓	X	X	X	X	X	1531,1	1438,1	34,2

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER_{Chaud} (kW)	MER_{Froid} (kW)	GPITher (%)
101	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✗	1531,1	1438,1	34,2
113	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✗	1531,1	1438,1	34,2
117	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✗	1531,1	1438,1	34,2
34	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
38	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
50	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
54	✗	✓	✓	✗	✓	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
66	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
70	✓	✗	✗	✗	✓	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
82	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
86	✓	✗	✓	✗	✓	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
98	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
102	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
114	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
118	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✓	1532,0	1439,0	34,1
9	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✗	1543,7	1450,7	33,6
13	✗	✗	✗	✓	✓	✗	✗	1543,7	1450,7	33,6

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPI _{Ther} (%)
25	✗	✗	✓	✓	✗	✗	✗	1543,7	1450,7	33,6
29	✗	✗	✓	✓	✓	✗	✗	1543,7	1450,7	33,6
10	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✓	1544,7	1451,7	33,6
14	✗	✗	✗	✓	✓	✗	✓	1544,7	1451,7	33,6
26	✗	✗	✓	✓	✗	✗	✓	1544,7	1451,7	33,6
30	✗	✗	✓	✓	✓	✗	✓	1544,7	1451,7	33,6
41	✗	✓	✗	✓	✗	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
45	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
57	✗	✓	✓	✓	✗	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
61	✗	✓	✓	✓	✓	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
73	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
77	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
89	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
93	✓	✗	✓	✓	✓	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
105	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
109	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
121	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER_{Chaud} (kW)	MER_{Froid} (kW)	GPITHER (%)
125	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	1546,2	1453,2	33,5
42	✗	✓	✗	✓	✗	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
46	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
58	✗	✓	✓	✓	✗	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
62	✗	✓	✓	✓	✓	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
74	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
78	✓	✗	✗	✓	✓	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
90	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
94	✓	✗	✓	✓	✓	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
106	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
110	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
122	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
126	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	1547,2	1454,1	33,5
3	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗	1548,8	1455,8	33,4
7	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✗	1548,8	1455,8	33,4
19	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	1548,8	1455,8	33,4

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPI _{Ther} (%)
23	X	X	✓	X	✓	✓	X	1548,8	1455,8	33,4
4	X	X	X	X	X	✓	✓	1549,8	1456,7	33,4
8	X	X	X	X	✓	✓	✓	1549,8	1456,7	33,4
20	X	X	✓	X	X	✓	✓	1549,8	1456,7	33,4
24	X	X	✓	X	✓	✓	✓	1549,8	1456,7	33,4
35	X	✓	X	X	X	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
39	X	✓	X	X	✓	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
51	X	✓	✓	X	X	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
55	X	✓	✓	X	✓	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
67	✓	X	X	X	X	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
71	✓	X	X	X	✓	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
83	✓	X	✓	X	X	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
87	✓	X	✓	X	✓	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
99	✓	✓	X	X	X	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
103	✓	✓	X	X	✓	✓	X	1551,3	1458,3	33,3
115	✓	✓	✓	X	X	✓	X	1551,3	1458,3	33,3

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPITHER (%)
119	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗	1551,3	1458,3	33,3
36	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
40	✗	✓	✗	✗	✓	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
52	✗	✓	✓	✗	✗	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
56	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
68	✓	✗	✗	✗	✗	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
72	✓	✗	✗	✗	✓	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
84	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
88	✓	✗	✓	✗	✓	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
100	✓	✓	✗	✗	✗	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
104	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
116	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
120	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✓	1552,2	1459,2	33,2
11	✗	✗	✗	✓	✗	✓	✗	1563,9	1470,9	32,7
15	✗	✗	✗	✓	✓	✓	✗	1563,9	1470,9	32,7
27	✗	✗	✓	✓	✗	✓	✗	1563,9	1470,9	32,7
31	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✗	1563,9	1470,9	32,7

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER _{Chaud} (kW)	MER _{Froid} (kW)	GPITher (%)
12	X	X	X	✓	X	✓	✓	1564,9	1471,9	32,7
16	X	X	X	✓	✓	✓	✓	1564,9	1471,9	32,7
28	X	X	✓	✓	X	✓	✓	1564,9	1471,9	32,7
32	X	X	✓	✓	✓	✓	✓	1564,9	1471,9	32,7
43	X	✓	X	✓	X	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
47	X	✓	X	✓	✓	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
59	X	✓	✓	✓	X	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
63	X	✓	✓	✓	✓	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
75	✓	X	X	✓	X	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
79	✓	X	X	✓	✓	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
91	✓	X	✓	✓	X	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
95	✓	X	✓	✓	✓	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
107	✓	✓	X	✓	X	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
111	✓	✓	X	✓	✓	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
123	✓	✓	✓	✓	X	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
127	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	1566,4	1473,4	32,6
44	X	✓	X	✓	X	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6

Suite page suivante →

Suite ...

N#	E-101	E-201	E-401	E-402	E-406	E-411	E-501	MER_{Chaud} (kW)	MER_{Froid} (kW)	GPITher (%)
48	X	✓	X	✓	✓	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
60	X	✓	✓	✓	X	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
64	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
76	✓	X	X	✓	X	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
80	✓	X	X	✓	✓	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
92	✓	X	✓	✓	X	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
96	✓	X	✓	✓	✓	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
108	✓	✓	X	✓	X	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
112	✓	✓	X	✓	✓	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
124	✓	✓	✓	✓	X	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
128	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	1567,3	1474,3	32,6
	✓	échangeur conservé				✓	échangeur non-conservé			

Calcul de l'exergie chimique

Cette annexe a pour objet d'exposer le détail des équations obtenues pour évaluer les exergies chimiques de mélanges, quelle que soit l'approche thermodynamique sélectionnée par l'utilisateur.

On rappelle également qu'une approche homogène consiste à évaluer une grandeur thermodynamique en utilisant toujours une équation d'état et comme état de référence le gaz parfait, et ce quel que soit l'état physique du mélange. Une approche hétérogène utilisera une équation d'état pour les mélanges gazeux, et un modèle de coefficients d'activité pour les phases liquides.

D.1 Avec une approche homogène

L'exergie chimique d'un mélange monophasique est donnée par l'équation (D.1).

$$b^{ch,\phi}(T^{00}, P^{00}, z) = \left(h^\phi(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s^\phi(T^{00}, P^{00}, z) \right) - \sum_{i=1}^{N_c} z_i \left[\sum_j^{Nref} \left(\nu_{i,j} (h_j(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, P^{00}, z^{00})) \right) \right] \quad (D.1)$$

Aussi, en posant $\alpha_i = \sum_j^{Nref} \nu_{i,j} \cdot \left((h_j(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, P^{00}, z^{00})) \right)$ et en reprenant la définition des exergies chimiques standard, $b_i^{0,*} = \left[h_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - \alpha_i \right]$, on

arrive à l'équation (D.2).

$$\begin{aligned}
b^{ch,\phi}(T^{00}, P^{00}, z) &= \sum_{i=1}^{Nc} z_i \cdot \left(h_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot (s_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - R \cdot \ln(z_i)) \right) \\
&+ (h^\phi - h^*) - T^{00} \cdot (s^\phi - s^*) - \sum_{i=1}^{Nc} z_i \cdot \alpha_i \\
&= \sum_{i=1}^{Nc} z_i \cdot \left[b_i^{0,*} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(z_i) \right] + (h^\phi - h^*)_{(T^{00}, P^{00}, z)} - T^{00} \cdot (s^\phi - s^*)_{(T^{00}, P^{00}, z)} \\
&= \sum_{i=1}^{Nc} z_i \cdot \left[b_i^{0,*} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(z_i) \right] + (g^\phi - g^*)_{(T^{00}, P^{00}, z)} \tag{D.2}
\end{aligned}$$

Le terme $(g^\phi - g^*)_{(T^{00}, P^{00}, z)}$ peut être calculé à partir de l'équation d'état choisie par l'utilisateur.

On peut remarquer qu'il n'y a pas de distinction entre l'exergie chimique d'une phase vapeur et celle d'une phase liquide.

Cas du gaz parfait : Si le mélange vapeur suit les règles de mélanges gaz parfait, on obtient l'équation (D.3) :

$$\begin{aligned}
b^{ch,v}(T^{00}, P^{00}, y) &= b^{ch,*}(T^{00}, P^{00}, y) \\
&= \sum_{i=1}^{Nc} y_i \cdot \left[b_i^{0,*} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(y_i) \right] \tag{D.3}
\end{aligned}$$

D.2 Avec une approche hétérogène

D.2.1 Exergie chimique vapeur

On reprend l'expression de l'approche homogène, toujours avec $\alpha_i = \sum_j^{Nref} \nu_{i,j} \cdot \left((h_j(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, P^{00}, z^{00})) \right)$ et $b_i^{0,*} = \left[h_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_i^{0,*}(T^{00}, P^{00}) - \alpha_i \right]$, on a :

$$b^{ch,v}(T^{00}, P^{00}, y) = \sum_{i=1}^{Nc} y_i \cdot \left[b_i^{0,*} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(y_i) \right] + (g^v - g^*)_{(T^{00}, P^{00}, y)}$$

Notons que l'équation ci-contre est la même que pour une approche homogène.

D.2.2 Exergie Chimique liquide

Concernant la phase liquide avec une approche hétérogène, l'état standard de référence n'est plus le gaz parfait mais l'état liquide à 25 °C et 1 atm. Aussi en gardant les mêmes notations que

précédemment, on arrive à l'équation (D.4).

$$\begin{aligned}
b^{ch,l}(T^{00}, P^{00}, x) &= \left(h^l(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s^l(T^{00}, P^{00}, x) \right) - \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot \alpha_i \\
b^{ch,l}(T^{00}, P^{00}, x) &= \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot \left(h_i^{0,l}(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot (s_i^{0,l}(T^{00}, P^{00}) - R \cdot \ln(x_i)) \right) \\
&\quad + h^E - T^{00} \cdot s^E - \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot \alpha_i \\
&= \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot \left[b_i^{0,l} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(x_i) \right] + h^E(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s^E(T^{00}, P^{00}, x) \\
&= \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot \left[b_i^{0,l} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \right] \tag{D.4}
\end{aligned}$$

avec

$$b_i^{0,l} = \left[h_i^{0,l}(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_i^{0,l}(T^{00}, P^{00}) - \alpha_i \right]$$

et

$$b_i^{0,l} = b_i^{0,*} - \Delta g_{vap,i}^0$$

D.3 Exergie chimique d'un mélange diphasique à T^{00} et P^{00}

$$\begin{aligned}
B^{ch}(T^{00}, P^{00}, z) &= B^{ch,v}(T^{00}, P^{00}, y) + B^{ch,l}(T^{00}, P^{00}, x) \\
&= n^v \cdot \left(h^v(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s^v(T^{00}, P^{00}, y) \right) \\
&\quad - \sum_{i=1}^{N_c} n_i^v \left[\sum_j^{Nref} \left(\nu_{i,j} (h(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z^{00})) \right) \right] \\
&\quad + n^l \cdot \left(h^l(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s^l(T^{00}, P^{00}, x) \right) \\
&\quad - \sum_{i=1}^{N_c} n_i^l \left[\sum_j^{Nref} \left(\nu_{i,j} (h(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z^{00})) \right) \right] \\
&= (n_i^v + n_i^l) \cdot \left[\omega(T^{00}, P^{00}, z) \cdot (h^v(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s^v(T^{00}, P^{00}, y)) \right. \\
&\quad \left. + (1 - \omega(T^{00}, P^{00}, z)) \cdot (h^v(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s^v(T^{00}, P^{00}, y)) \right] \\
&\quad - \sum_{i=1}^{N_c} (n_i^v + n_i^l) \left[\sum_j^{Nref} \left(\nu_{i,j} (h(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z^{00})) \right) \right] \\
&= (n) \cdot \left[\omega(T^{00}, P^{00}, z) \cdot (h^v(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s^v(T^{00}, P^{00}, y)) \right. \\
&\quad \left. + (1 - \omega(T^{00}, P^{00}, z)) \cdot (h^v(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s^v(T^{00}, P^{00}, y)) \right] \\
&\quad - \sum_{i=1}^{N_c} (n) \left[\sum_j^{Nref} \left(\nu_{i,j} (h(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z^{00})) \right) \right]
\end{aligned}$$

donc :

$$\begin{aligned}
B^{ch}(T^{00}, P^{00}, z) &= n \cdot \left(h(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z) \right) \\
&\quad - \sum_{i=1}^{N_c} n_i \left[\sum_j^{Nref} \left(\nu_{i,j} (h(T^{00}, P^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z^{00})) \right) \right]
\end{aligned}$$

D.4 Approche globale et par phases

D.4.1 Exergie totale (physique + chimique)

Nous démontrons dans cette partie l'équivalence entre les deux approches. Exprimons l'exergie totale d'un mélange avec une approche par phases.

$$B^{phases}(T, P, z) = \omega(T, P, z) [b^{ph,v} + b^{ch,v}] + (1 - \omega(T, P, z)) [b^{ph,l} + b^{ch,l}] \quad (D.5)$$

En développant cette équation, nous arrivons à :

$$\begin{aligned} B^{phases}(T, P, z) = & \omega(T, P, z) \left[(h^v(T, P, y) - T^{00} \cdot s^v(T, P, y)) - (h(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, y)) \right. \\ & \left. + (h(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, y)) - \sum_i y_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \\ & + (1 - \omega(T, P, z)) \left[(h^l(T, P, x) - T^{00} \cdot s^l(T, P, x)) - (h(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, x)) \right. \\ & \left. + (h(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, x)) - \sum_i x_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \quad (D.6) \end{aligned}$$

où $\alpha_{i,j} = \nu_{i,j} \cdot (h_j(T^{00}, P^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, P^{00}))$.

Pour rappel, dans ces équations $\nu_{i,j}$ correspond au nombre de moles de l'espèce j de l'environnement de référence générées par une mole du constituant i du mélange étudié.

Par simplification, nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} B^{phases}(T, P, z) = & \omega(T, P, z) \left[(h^v(T, P, y) - T^{00} \cdot s^v(T, P, y)) - \sum_i y_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] + \\ & (1 - \omega(T, P, z)) \left[(h^l(T, P, x) - T^{00} \cdot s^l(T, P, x)) - \sum_i x_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \quad (D.7) \end{aligned}$$

Soit :

$$\begin{aligned} B^{phases}(T, P, z) = & \omega(T, P, z) \left[(h^v(T, P, y) - T^{00} \cdot s^v(T, P, y)) \right] \\ & + (1 - \omega(T, P, z)) \left[(h^l(T, P, x) - T^{00} \cdot s^l(T, P, x)) \right] \\ & - \omega(T, P, z) \left[\sum_i y_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] - (1 - \omega(T, P, z)) \left[\sum_i x_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \quad (D.8) \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} B^{phases}(T, P, z) = & \left[(h(T, P, z) - T^{00} \cdot s(T, P, z)) \right] - \left[\sum_i z_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \\ = & B^{globale}(T, P, z) \quad (D.9) \end{aligned}$$

Il y a donc bien égalité entre les deux approches sur l'exergie totale.

D.4.2 Exergie physique

Regardons à présent l'exergie physique. Nous proposons de l'évaluer avec une approche par phases. Nous avons alors :

$$\begin{aligned} B^{ph,phases} &= B^{ph,v} + B^{ph,l} \\ &= \omega(T, P, z) \left[(h(T, P, y) - T^{00} \cdot s(T, P, y)) - (h(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, y)) \right] \\ &\quad + (1 - \omega(T, P, z)) \left[(h(T, P, x) - T^{00} \cdot s(T, P, x)) - (h(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, x)) \right] \end{aligned}$$

Avec une approche globale, nous obtenons :

$$\begin{aligned} B^{ph,globale} &= B^{ph} \\ &= \left[(h(T, P, z) - T^{00} \cdot s(T, P, z)) - (h(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z)) \right] \end{aligned}$$

L'écart entre les deux approches est donc :

$$\begin{aligned} B^{ph,globale} - B^{ph,phases} &= - \left[h(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z) \right] \\ &\quad + \omega(T, P, z) \left[h(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, y) \right] \\ &\quad + (1 - \omega(T, P, z)) \left[h(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, x) \right] \end{aligned}$$

D.4.3 Exergie chimique

Analysons maintenant l'exergie chimique.

L'approche par phases nous donne :

$$\begin{aligned} B^{ch,phases} &= B^{ch,v} + B^{ch,l} \\ &= \omega(T, P, z) \left[(h(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, y)) - \sum_i y_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \\ &\quad + (1 - \omega(T, P, z)) \left[(h(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, x)) - \sum_i x_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \end{aligned}$$

Avec une approche globale, nous obtenons :

$$\begin{aligned} B^{ch,globale} &= B^{ch} \\ &= \left[(h(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z)) - \sum_i z_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \end{aligned}$$

L'écart entre les deux approches est donc :

$$\begin{aligned}
 B^{ch, globale} - B^{ch, phases} = & \left[(h(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z)) - \sum_i z_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] - \\
 & \omega(T, P, z) \left[(h(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, y)) - \sum_i y_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right] \\
 & - (1 - \omega(T, P, z)) \left[(h(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, x)) - \sum_i x_i \sum_j^{N_{ref}} \alpha_{i,j} \right]
 \end{aligned}$$

Ce qui peut se simplifier en :

$$\begin{aligned}
 B^{ch, globale} - B^{ch, phases} = & \left[(h(T^{00}, P^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, z)) \right] \\
 & - \omega(T, P, z) \left[(h(T^{00}, P^{00}, y) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, y)) \right] \\
 & - (1 - \omega(T, P, z)) \left[(h(T^{00}, P^{00}, x) - T^{00} \cdot s(T^{00}, P^{00}, x)) \right]
 \end{aligned}$$

Nous avons alors :

$$B^{ch, globale} - B^{ch, phases} = -(B^{ph, globale} - B^{ph, phases})$$

Soit :

$$B^{ch, globale} + B^{ph, globale} = B^{ch, phases} + B^{ph, phases}$$

Ceci valide bien l'équivalence entre approches sur l'exergie totale.

Irréversibilité évitable/inévitable : Application aux opérations unitaires simples

Nous proposons dans cette annexe des formulations génériques, pour la plupart issue de (Cziesla et al., 2006) et (Feng et al., 1996), pour évaluer l'irréversibilité inévitable de certaines opérations unitaires.

E.1 Échangeurs de chaleur

L'irréversibilité inévitable I_{INE}^{HE} pour un échangeur de chaleur est donnée par l'équation (E.1).

$$I_{INE}^{HE} = Q \cdot T^{00} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\tilde{T}_c \cdot (\tilde{T}_c + \Delta T)} \right) \quad (\text{E.1})$$

\tilde{T}_c représente ici la température entropique du courant froid mis en jeu dans le transfert de chaleur. Elle se calcule selon l'équation (E.2). ΔT représente l'écart de température entre le courant chaud et le courant froid imposé par l'ingénieur.

$$\tilde{T}_c = \frac{S_{in}^c - S_{out}^c}{H_{in}^c - H_{out}^c} \quad (\text{E.2})$$

Un échangeur de chaleur typique comme représenté à la [figure E.1](#) est composé de deux flux échangeant de la chaleur. Un écart de température ΔT entre les flux froid et chaud, constant ou

non, est alors observé tout au long de l'échange. L'échange est idéal lorsque $\Delta T \rightarrow 0$. Cet idéal n'est malheureusement pas accessible pour des raisons technico-économiques. L'objectif d'une optimisation énergétique d'un échangeur de chaleur est alors de se rapprocher d'une valeur minimale ΔT_{min} imposée par la technologie et/ou les flux mis en jeu lorsque ceux-ci sont utilisés à leur point de performance optimal.

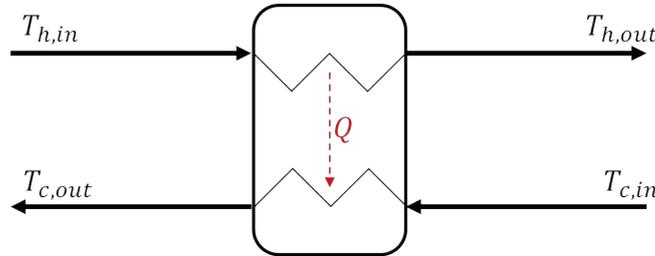


Figure E.1 – Échangeur de chaleur typique

Calcul de l'irréversibilité sur un échangeur

L'irréversibilité d'un échangeur de chaleur peut se calculer des 4 manières différentes suivantes :

$$I = (B_{h,in}^M - B_{h,out}^M) + (B_{h,in}^M - B_{c,out}^M) \quad (\text{E.3})$$

$$= Q \cdot \left(1 - \frac{T^{00}}{T_h}\right) + (-Q) \cdot \left(1 - \frac{T^{00}}{T_c}\right) = Q \cdot T^{00} \left(\frac{T_h - T_c}{T_h \cdot T_c}\right) \quad (\text{E.4})$$

$$= (B_{h,in}^M - B_{h,out}^M) + (-Q) \cdot \left(1 - \frac{T^{00}}{T_c}\right) \quad (\text{E.5})$$

$$= Q \cdot \left(1 - \frac{T^{00}}{T_h}\right) + (B_{c,in}^M - B_{c,out}^M) \quad (\text{E.6})$$

avec $T_h = \frac{H_{h,in} - H_{h,out}}{S_{h,in} - S_{h,out}}$ et $T_c = \frac{H_{c,in} - H_{c,out}}{S_{c,in} - S_{c,out}}$.

Dans le cas d'un transfert de chaleur réversible, on a $T_h = T_c$. Pour le calcul de l'irréversibilité inévitable, l'hypothèse d'un ΔT constant tout le long de l'échange est faite. Pour un échange entre un flux de procédé et un flux "utilitaire", le choix du flux de référence est aisé, on prendra bien sur le flux de procédé. Lorsqu'il s'agit d'un échangeur d'intégration, le choix du flux de référence est plus délicat. On choisit alors de prendre comme flux de référence celui qui induit la plus forte irréversibilité inévitable pour un même ΔT .

Choix du flux de référence pour un échangeur "intégré"

La question est donc de savoir si $I_h > I_c$ ou si au contraire $I_h < I_c$ avec :

$$I_h = Q \cdot T^{00} \cdot \left(\frac{\Delta T}{T_h \cdot (T_h - \Delta T)}\right)$$

$$I_c = Q \cdot T^{00} \cdot \left(\frac{\Delta T}{T_c \cdot (T_c + \Delta T)}\right)$$

En étudiant la fonction $F(x) = a \cdot (a - x) - b \cdot (b + x)$ avec $a > b > 0$, $x \in [0; (a - b)]$ ($a = T_h$, $b = T_c$ et $x = \Delta T$), on peut facilement conclure que l'on a toujours $T_h \cdot (T_h - \Delta T) > T_c \cdot (T_c + \Delta T)$, soit $I_h < I_c$. On choisira donc le courant froid comme flux de référence pour un échangeur d'intégration.

Calcul de l'irréversibilité inévitable

On a vu que l'irréversibilité d'un échangeur pouvait se calculer d'après l'équation (E.7). Ainsi en supposant un échangeur techniquement idéal, l'irréversibilité inévitable se calcule selon l'équation (E.8), cette dernière équation est vraie lorsque le courant de référence est le flux froid (Cziesla et al., 2006).

$$I_{totale}^{HE} = Q \cdot \left(1 - \frac{T^{00}}{T_h}\right) + (B_{c,in}^M - B_{c,out}^M) \quad (E.7)$$

$$I_{INE}^{HE} = Q \cdot \left(1 - \frac{T^{00}}{T_c + \Delta T}\right) + (B_{c,in}^M - B_{c,out}^M) \quad (E.8)$$

Si le courant de référence est le flux chaud, il faudra alors appliquer l'équation (E.9).

$$I_{INE}^{HE} = -Q \cdot \left(1 - \frac{T^{00}}{T_h - \Delta T}\right) + (B_{h,in}^M - B_{h,out}^M) \quad (E.9)$$



Considérons à titre d'exemple l'échangeur de chaleur E-103 du procédé ammoniac pour illustrer le calcul de l'irréversibilité inévitable. Les données nécessaires sont regroupées dans le [tableau E.1](#).

- Calcul de l'irréversibilité (totale) :

$$I^{E103} = B_{S07}^{ph} - B_{S08}^{ph} + B_{CW1}^{ph} - B_{CW2}^{ph} = 90,70 kW$$

- Calcul de l'irréversibilité inévitable ($\Delta T = 10^\circ C$) :

$$I_{INE,froid}^{E103} = Q \cdot T^{00} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}_c \cdot (\bar{T}_c + \Delta T)}\right) = 15,34 kW$$

E.2 Mélangeurs

Dans le cadre d'une amélioration énergétique des procédés, on suppose dans un premier temps que l'irréversibilité due au mélange de fluides à des compositions différentes est inévitable, seule la partie thermomécanique peut être évitée. L'idée ici est donc de calculer l'irréversibilité pour un mélange isotherme à la température de mélange et isobare à la pression du mélange, cette irréversibilité correspond à l'irréversibilité inévitable (Cziesla et al., 2006). Nous obtenons alors

Tableau E.1 – Récapitulatif des données de l'échangeur E-103

		Chaud		Froid	
		In	Out	In	Out
Courant		S07	S08	CW1	CW2
Débit	t/h	3,03	3,03	35,00	35,00
Pression	atm	274,84	274,34	1,00	1,00
Température	°C	178,92	40,00	20,00	29,19
Flux enthalpique	kW	300,87	-171,05	-2 5856,00	-2 5384,08
Flux entropique	kW/K	-1,65	-2,94	-69,92	-68,33
Température entropique T_Q	°C	95,29		24,57	
Quantité de chaleur échangée Q	kW	471,93			
Exergie physique	kW	1 026,56	936,53	2,17	1,50

les équations suivantes :

$$I^{\text{mélangeur}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{flux entrant}}} B_i^M(T_i, P_i, z_i) - B_{\text{flux sortant}}^M(T_{\text{out}}, P_{\text{out}}, z_{\text{out}}) \quad (\text{E.10})$$

$$I_{INE}^{\text{mélangeur}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{flux entrant}}} B_i^M(T_{\text{out}}, P_{\text{out}}, z_i) - B_{\text{flux sortant}}^M(T_{\text{out}}, P_{\text{out}}, z_{\text{out}}) \quad (\text{E.11})$$



Considérons le mélangeur M-101 du procédé "Ammoniac". Les données sont regroupées dans le [tableau E.2](#).

- Calcul de l'irréversibilité (totale) : L'irréversibilité totale de ce mélangeur vaut 45,85 kW.

$$\begin{aligned} I^{M101} &= B_{S02,\text{réel}}^{ph} + B_{S02,\text{réel}}^{ch} + B_{S15,\text{réel}}^{ph} + B_{S15,\text{réel}}^{ch} - B_{S03,\text{réel}}^{ph} - B_{S03,\text{réel}}^{ch} \\ &= 45,85 \text{ kW} \end{aligned}$$

- Calcul de l'irréversibilité inévitable (mélange isotherme & isobare) : Pour calculer l'irréversibilité inévitable, le mélangeur a été resimulé en isotherme et isobare aux conditions de sorties. L'enthalpie de mélange est négligée. Toutes les valeurs nécessaires au calcul sont disponibles dans le [tableau E.2](#). On obtient alors une valeur de 10,72 kW.

$$\begin{aligned} I_{INE}^{M101} &= B_{S02,\text{idéal}}^{ph} + B_{S02,\text{idéal}}^{ch} + B_{S15,\text{idéal}}^{ph} + B_{S15,\text{idéal}}^{ch} - B_{S03,\text{réel}}^{ph} - B_{S03,\text{réel}}^{ch} \\ &= 10,72 \text{ kW} \end{aligned}$$

Tableau E.2 – Récapitulatif des données du mélangeur M-101

Courant		Entrées				Sortie
		S02		S15		S03
		réel	idéal	réel	idéal	réel
Débit	t/h	0,88		2,15		3,03
Pression	atm	276,34	276,34	276,34	276,34	276,34
Température	°C	268,08	94,22	20,54	94,22	94,22
Exergie physique	kW	440,60	392,27	760,10	773,32	1 166,96
Exergie chimique	kW	5251,01	5 251,01	15 759,90	15 759,90	20 998,80

E.3 Cas des machines tournantes

L'approche adoptée dans la plupart des publications consiste à calculer l'irréversibilité inévitable de la machine tournante en simulant l'opération en fixant une efficacité isentropique (ou polytropique) maximale théorique. Elle est d'ailleurs souvent fixée entre 80 et 95 %. La pression d'entrée, le ratio de pression et la température d'entrée sont alors imposés aux conditions réelles.

Néanmoins, certains équipements ne peuvent avoir une efficacité isentropique trop importante, compte tenu de contraintes techniques. C'est notamment le cas des turbines à vapeur."

E.4 Turbine à vapeur

Il faut dans le cas d'une turbine à vapeur éviter la condensation du gaz. Aussi, cela impose à fortiori le rendement maximal de la turbine. Il sera toujours difficile d'atteindre un rendement isentropique de 1 dans une machine tournante. Aussi le maximal atteignable dans tous les cas peut être fixé à 95%. Un autre rendement isentropique peut être défini par comme le maximum de travail récupérable jusqu'à atteindre le point de rosée à la pression de sortie souhaitée.

Aussi, si la température isentropique T_{isent} est inférieure ou égale à la température de rosée on peut définir le rendement isentropique maximal selon l'équation suivante :

$$\eta_{isent}^{max,réel} = \frac{W_{max,réel}}{W_{max}} = \frac{H_{in} - H_{vap}(P_{out}, T_{vap}(P_{out}))}{H_{in} - H_{out}(T_{isent})} \quad (E.12)$$

On peut alors définir un rendement maximum selon la formule suivante :

$$\eta_{isent}^{max} = \min \left\{ 0,95; \eta_{isent}^{max,réel} \right\} \quad (E.13)$$

Procédé PRICO - Liquéfaction du gaz naturel

Cet exemple, issu de la littérature, permet de valider les bilans et efficacités exergetiques. Il permet en outre un comparaison des efficacités simple et intrinsèque d'un point de vue interprétation de l'ingénieur et sensibilité vis-à-vis de modifications de paramètres opératoires.

F.1 Présentation du procédé

Cet exemple est issu de la thèse de [Marmolejo Correa \(2013\)](#). Le procédé PRICO est un des systèmes les plus simples pour la liquéfaction du gaz naturel (LNG), il est représenté à la [figure F.1](#). Il utilise un seul cycle de réfrigération pour liquéfier un seul mélange de gaz naturel. Les données concernant les différents fluides sont celles fournies par [Marmolejo Correa \(2013\)](#) et [Marmolejo-Correa & Gundersen \(2012a\)](#).

[Marmolejo Correa \(2013\)](#) a déjà effectué une comparaison des différentes approches de calcul de l'efficacité exergetique sur chaque opération unitaire, ainsi que sur le procédé global. Aussi, pour confirmer l'implémentation de l'exergie et des calculs d'efficacités exergetiques dans ProSimPlus[®], ce procédé PRICO a été modélisé et simulé, non plus avec Aspen Hysys comme l'avait fait [Marmolejo Correa \(2013\)](#) pour obtenir les bilans massiques, mais avec ProSimPlus[®].

Dans sa thèse, [Marmolejo Correa \(2013\)](#) ne s'intéresse qu'à l'exergie physique, aussi le ballon de séparation $V - 201$ n'est pas pris en compte. L'environnement de référence est fixé à une tempé-

1. la valeur de 11.6 proposée par ([Marmolejo-Correa & Gundersen, 2012a](#)) a été modifié à 11.7 pour obtenir une somme des compositions égale à 100 %

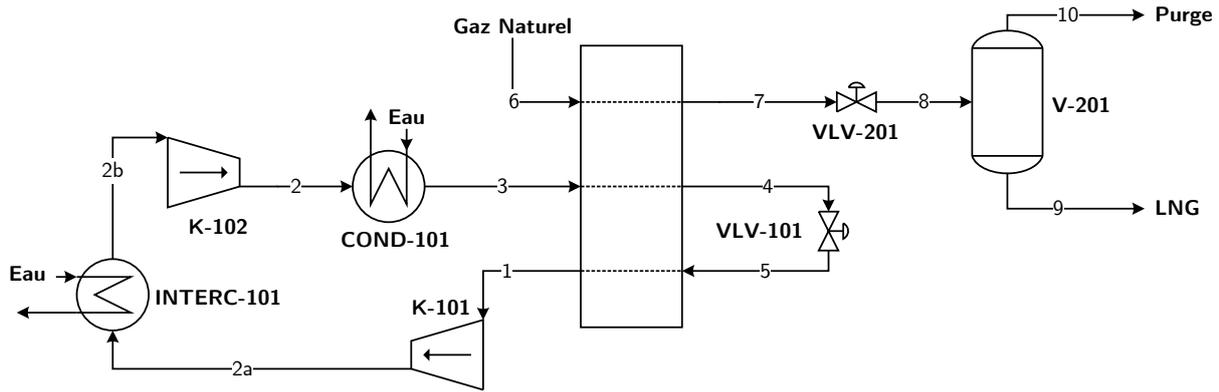


Figure F.1 – Schéma du procédé PRICO

Tableau F.1 – Composition molaire des courants (%mol) - tiré de (Marmolejo-Correa & Gundersen, 2012a)

Constituants	Gaz Naturel (6)	Fluide réfrigérant (1)	LNG (9)	Purge (10)
Azote	4,00	11,70 ¹	1,57	37,90
Méthane	87,50	28,40	89,32	62,10
Éthane	5,50	30,70	5,89	0,00
Propane	2,10	14,00	2,25	0,00
n-Butane	0,50	5,70	0,54	0,00
iso-Butane	0,30	0,00	0,32	0,00
iso-Pentane	0,10	9,50	0,11	0,00

rature de 15°C et une pression de 1 bar.

F.2 Comparaison des bilans massiques et exergétiques

Le [tableau F.2](#) compare les données issues de la thèse et celle obtenues par simulation dans ProSimPlus[®]. Comme on peut le constater, il y a très peu d'écart entre les eux simulateurs. On remarque néanmoins une légère différence (inférieure à 5%) sur les températures des courants d'eau froide CW2 et CW4. On rappelle également que le modèle choisi pour la simulation est l'équation d'état SRK. Les coefficients d'interaction binaire sont ceux fournis par le logiciel. On note que ces coefficients n'étaient pas fournies dans la thèse. Dans le [tableau F.3](#) les valeurs des flux exergétiques renseignés dans la thèse sont comparées à celles calculées par le logiciel ProSimPlus[®]. Les écarts relatifs peuvent être plus importants. Néanmoins ils peuvent être soit induits par les erreurs relevées précédemment sur la température, soit sur une différence des paramètres d'interaction binaire. Notons néanmoins que l'erreur n'est jamais supérieure à 10,8 %. Le [tableau F.4](#) compare les puissances des compresseurs fournies dans la thèse et celles calculées par ProSimPlus[®], on remarque un très léger écart inférieur au pourcent.

Pour conclure sur la comparaison des bilans massiques et exergétiques, on peut dire qu'il y a une certaine cohérence entre les données de la thèse et celle de la simulation ProSimPlus[®]. On a

Tableau F.2 – Comparaison Données de la thèse/Données issues de la simulation ProSimPlus[®] (PSP) : Bilans massiques et enthalpiques

	Température (°C)			Pression (bar)			Débit massique (kg/s)		
	Thèse	PSP	ϵ (%)	Thèse	PSP	ϵ (%)	Thèse	PSP	ϵ (%)
1	33,90	33,90	0,00%	4,00	4,00	0,00%	9,00	9,00	0,00%
2a	86,20	86,19	0,01%	10,00	10,00	0,00%	9,00	9,00	0,00%
2b	36,90	36,90	0,00%	9,50	9,50	0,00%	9,00	9,00	0,00%
2	93,60	93,60	0,00%	24,40	24,40	0,00%	9,00	9,00	0,00%
3	36,90	36,90	0,00%	23,10	23,10	0,00%	9,00	9,00	0,00%
4	-162,00	-162,00	0,00%	22,00	22,00	0,00%	9,00	9,00	0,00%
5	-164,80	-164,42	0,23%	4,20	4,20	0,00%	9,00	9,00	0,00%
6	40,00	40,00	0,00%	70,00	70,00	0,00%	1,10	1,10	0,00%
7	-156,40	-156,40	0,00%	66,50	66,50	0,00%	1,10	1,10	0,00%
8	-163,10	-162,84	0,16%	1,20	1,20	0,00%	1,10	1,10	0,00%
CW1	15,00	15,00	0,00%	1,50	1,50	0,00%	19,20	19,20	0,00%
CW2	25,00	24,10	3,58%	1,40	1,40	0,00%	19,20	19,20	0,00%
CW3	15,00	15,00	0,00%	1,50	1,50	0,00%	37,60	37,60	0,00%
CW4	25,00	24,05	3,79%	1,40	1,40	0,00%	37,60	37,60	0,00%

globalement remarqué la proche similarité des valeurs obtenues avec quelques écarts plus ou moins importants sur certains flux. Pour conclure de manière plus précise sur la nature et la cause de ces écarts, il aurait fallu comparer les valeurs d'enthalpie et des paramètres d'interaction binaire, malheureusement non fournis par [Marmolejo Correa \(2013\)](#).

F.3 Comparaison des efficacités

[Marmolejo Correa \(2013\)](#) utilise ce procédé PRICO pour comparer les différentes efficacités exergetiques trouvées dans la littérature. Aussi compte tenu des valeurs des flux obtenus par simulations, les efficacités ont été recalculées et comparées à celles obtenues par simulation. Sont reportées dans le [tableau F.5](#) les valeurs des efficacités données dans la thèse, celle recalculées à partir des formules de la thèse et des valeurs exergetiques de ProSimPlus[®] et enfin celles automatiquement calculées par ProSimPlus[®], d'après nos travaux.

Comme on peut le remarquer, les différences ne sont pas flagrantes entre les divers calculs. L'écart maximal constaté dans cette exemple ne dépasse pas les 10%.

F.4 Apport de l'efficacité intrinsèque globale par rapport à l'efficacité simple globale

Dans le but de bien cibler l'apport de l'efficacité intrinsèque globale par rapport à l'efficacité simple, l'étude sur le procédé PRICO de [Marmolejo Correa \(2013\)](#) a légèrement été modifié. Les

Tableau F.3 – Comparaison données de la thèse/données issues de la simulation ProSimPlus[®] (PSP) : Flux exergétiques (physiques)

	Exergie thermique (kW)			Exergie mécanique (kW)		
	Thèse	PSP	ε (%)	Thèse	PSP	ε (%)
1	9,4	9,4	0,00	881,7	878,9	0,0
2a	153,4	150,2	0,02	1420,6	1418,1	0,0
2b	31,5	29,7	0,06	1390,1	1390,5	0,0
2	259,9	255,9	0,02	1848,2	1844,7	0,0
3	33,3	33,7	0,01	1824,3	1821,7	0,0
4	2265,5	2415,7	0,07	1799,9	1800,8	0,0
5	3070,2	3225,6	0,05	915,2	909,3	0,0
6	3,0	3,0	0,01	595,1	589,7	0,0
7	406,6	408,0	0,00	588,1	583,4	0,0
8	924,3	921,4	0,00	26,5	26,2	0,0
CW1	0,0	0,0	0,00	1,2	1,3	0,1
CW2	14,4	13,0	0,09	1,1	1,0	0,1
CW3	0,0	0,0	0,00	2,5	2,5	0,0
CW4	28,3	25,3	0,11	2,1	2,0	0,1

Tableau F.4 – Comparaison données de la thèse/données issues de la simulation ProSimPlus[®] (PSP) : Puissances aux compresseurs

	Puissance (kW)		
	Thèse	PSP	ε (%)
K-101	815,30	807,31	0,99%
K-102	816,20	808,78	0,92%

température et pression de l'environnement de référence ont été remises à 25°C et 1 atm. Et l'exergie chimique est maintenant prise en compte. Le ballon de séparation $V - 201$ est également ajouté à l'étude.

L'influence de la pression de décharge du compresseur $K - 101$ sur l'efficacité globale du procédé est étudiée. L'outil d'analyse de sensibilité couplé au module Exergie de ProSimPlus[®] a été utilisé et a permis de tracer la [figure F.2](#). Les deux efficacités simple et intrinsèque ont été calculées et reportées dans la [figure F.2](#), notons que les échelles choisies sont identiques pour les deux efficacités. Le premier point que l'on peut remarquer est l'écart de valeurs entre les deux types d'efficacités. L'efficacité simple est biaisée par l'exergie chimique ne participant pas aux diverses transformations, néanmoins en raison de la présence du ballon de séparation $V - 201$, il est nécessaire de considérer l'exergie chimique pour avoir des bilans exergétiques corrects. De plus, la différence de sensibilité entre les deux types d'efficacité est largement notable. Alors que l'on distingue légèrement une pression optimale exergétiquement avec l'efficacité simple, cette pression apparaît plus clairement avec l'efficacité intrinsèque.

Tableau F.5 – Comparatif des efficacités exergetiques sur le procédé PRICO

• Données issues de la thèse

	Entrée-Sortie	PSP	Tsatsaronis	Brodyansky	Kotas	Marmolejo-Correa
<i>K-101</i>	92,2%	-	83,8%	83,8%	83,8%	83,8%
<i>INTERC-101</i>	91,2%	-	9,3%	9,5%	9,3%	9,3%
<i>K-102</i>	94,2%	-	84,1%	84,1%	84,1%	84,1%
<i>COND-101</i>	89,5%	-	11,2%	11,3%	11,2%	11,2%
<i>HX-101</i>	92,4%	-	84,2%	84,6%	84,2%	84,4%
<i>VLV-101</i>	98,0%	-	0,0%	90,9%	90,9%	90,9%
<i>VLV-201</i>	95,6%	-	0,0%	92,2%	92,2%	92,2%
<i>Global</i>	42,6%	-	21,6%	42,0%	21,6%	42,0%

• Efficacités recalculées avec les formules de la thèse et les données exergetiques de ProSimPlus[®]

	Entrée-Sortie	PSP	Tsatsaronis	Brodyansky	Kotas	Marmolejo-Correa
<i>K-101</i>	-	-	84,2%	84,2%	-	-
<i>INTERC-101</i>	-	-	8,6%	8,8%	-	-
<i>K-102</i>	-	-	84,1%	84,1%	-	-
<i>COND-101</i>	-	-	10,1%	10,3%	-	-
<i>HX-101</i>	-	-	85,0%	85,3%	-	-
<i>VLV-101</i>	-	-	0,0%	90,8%	-	-
<i>VLV-201</i>	-	-	0,0%	92,1%	-	-
<i>Global</i>	-	-	22,0%	42,2%	-	-

• Efficacités automatiquement calculées par ProSimPlus[®]

	Entrée-Sortie	PSP	Tsatsaronis	Brodyansky	Kotas	Marmolejo-Correa
<i>K-101</i>	92,5%	84,2%	-	-	-	-
<i>INTERC-101</i>	91,4%	8,8%	-	-	-	-
<i>K-102</i>	94,2%	84,1%	-	-	-	-
<i>COND-101</i>	89,5%	10,3%	-	-	-	-
<i>HX-101</i>	92,6%	85,3%	-	-	-	-
<i>VLV-101</i>	98,1%	90,8%	-	-	-	-
<i>VLV-201</i>	95,6%	92,1%	-	-	-	-
<i>Global</i>	44,7%	44,0%	-	-	-	-

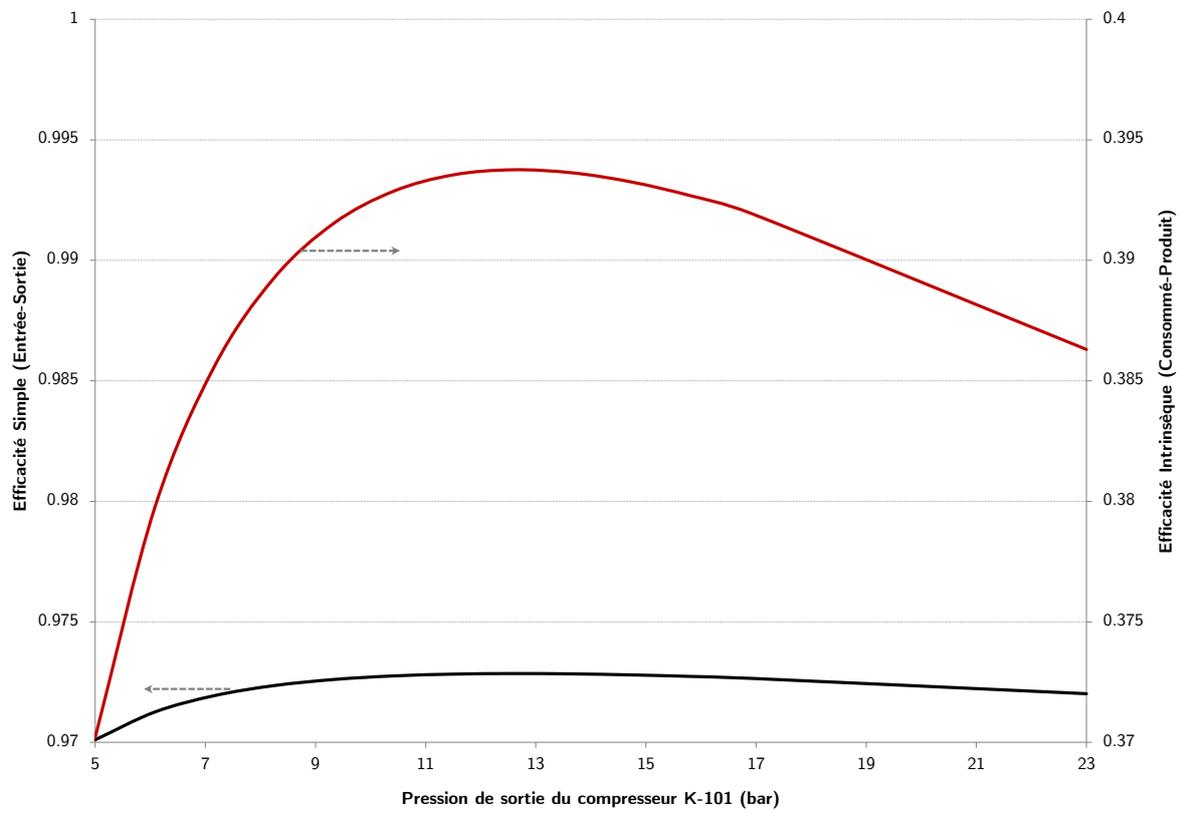


Figure F.2 – Influence de la pression de décharge de K-101 sur les efficacités globales

Calcul de l'efficacité globale de la turbine bi-étagée

G.1 Rappel théorique

L'efficacité globale est donnée par l'équation (G.1)

$$\eta = \sum_{k=1}^{N_{OU}} \left[\lambda_k^p \cdot \eta_k - \lambda_k^{1-p} \cdot (1 - \eta_k) \right] \quad (\text{G.1})$$

G.2 Turbine bi-étagée

Le [tableau G.1](#) récapitule les formulations des efficacités, λ^p et λ^{1-p} pour chacune des opérations unitaires.

Tableau G.1 – Tableau récapitulatif des formules obtenues pour la turbine bi-étagée

	T101	E101	T102
λ_k^p	$\frac{B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$	$\frac{B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$	$\frac{B_{S02}^{ph} - B_{S04}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$
λ_k^{1-p}	0	0	$\frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$
η_k	$\frac{W_{T101}}{B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph}}$	$\frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$	$\frac{W_{T102}}{B_{S03}^{ph} - B_{S04}^{ph}}$

En appliquant la formule générale de l'efficacité globale (Équation (G.1)), nous pouvons écrire la relation suivante.

$$\begin{aligned}
 \eta = & \frac{B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} \cdot \frac{W_{T101}}{B_{S01}^{ph} - B_{S02}^{ph}} \\
 & + \frac{B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} \cdot \frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} \\
 & + \left[\frac{B_{S02}^{ph} - B_{S04}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} + \frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} \right] \cdot \frac{W_{T102}}{B_{S03}^{ph} - B_{S04}^{ph}} \\
 & - \frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}
 \end{aligned}$$

Les termes en rouge représentent les termes pouvant se simplifier. Après une première simplification nous arrivons alors à cette équation :

$$\begin{aligned}
 \eta = & \frac{W_{T101}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} \\
 & + \frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} \\
 & + \frac{B_{S03}^{ph} - B_{S04}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} \cdot \frac{W_{T102}}{B_{S03}^{ph} - B_{S04}^{ph}} \\
 & - \frac{B_{S03}^{ph} - B_{S02}^{ph}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}
 \end{aligned}$$

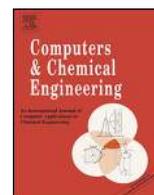
qui peut encore se simplifier :

$$\eta = \frac{W_{T101}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}} + \frac{W_{T102}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$$

Au final, nous retrouvons bien l'expression suivante :

$$\eta = \frac{W_{T101} + W_{T102}}{B_{S01}^{ph} - B_{S04}^{ph} + B_{U01}^{ph} - B_{U02}^{ph}}$$

Exergy analysis in ProSimPlus[®] simulation
software : A focus on exergy efficiency
evaluation



Exergy analysis in ProSimPlus[®] simulation software: A focus on exergy efficiency evaluation

Stéphane Gourmelon^{a,b,*}, Raphaële Thery-Hetreux^{a,b}, Pascal Floquet^{a,b}, Olivier Baudouin^c, Philippe Baudet^c, Louis Campagnolo^c

^a Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France

^b CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, F-31030 Toulouse, France

^c ProSim SA, Stratège Bâtiment A, BP 27210, F-31672 Labège Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 May 2014

Received in revised form 6 December 2014

Accepted 18 February 2015

Available online 4 March 2015

Keywords:

Exergy analysis

Exergy efficiency

Process integration

Process simulator

ABSTRACT

On industrial sites, the promotion of best practices to enable an efficient utilization of energy has emerged as one of the major point of focus. Among the different approaches existing to improve industrial processes, the exergy analysis, although limited to the academic world, has been shown to be a powerful tool for improving energy efficiency of thermal and chemical systems. The purpose of this paper is then to present the use of the ProSimPlus[®] modelling and simulation environment as an exergy analysis computer-aided tool. Expressions implemented in the simulator for computing exergies in its various forms are presented. The adopted approach for calculating exergy efficiency in a systematic way is also exposed; it combines the fuel-product concepts to the transit exergy concept. ProsimPlus[®] exergy module's capabilities are illustrated through the example of an ammonia production plant.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The industrial sector accounts for one third of the worldwide energy consumption. High volatility of energy prices and the more and more stringent environmental regulations have stimulated the search for further improvements to cut the energy consumption down and reduce GHG emissions. A short term solution consists in improving energy efficiency of industrial processes. As attested by the numerous publications (Luis, 2013), exergy analysis has been shown to be a powerful tool for assessing and improving energy efficiency of thermal and chemical processes. Such a kind of analysis is based on the so-called exergy concept. The latter results from the combination of the first and second principles of the thermodynamics. Several authors (Kotas, 1985; Sciubba and Wall, 2007; Szargut et al., 1988) defined exergy as the maximum theoretical useful work obtained if a system is brought from its actual state (T, P, z) to a thermodynamic equilibrium with an exergy reference environment (T^0, p^0, z^0) by means of reversible processes.

Since the 2000s, case studies have encouraged the development of dedicated exergy calculation tools (Abdollahi-Demneh et al.,

2011; Modarresi et al., 2012; Montelongo-Luna et al., 2007). Yet although such tools enable to obtain satisfactory results for the considered case study, they have not provided a generic tool which can be applied in other case studies. ExerCom is a plug-in software routine to calculate exergy of material stream in Aspen and Pro/II (CCS Energie Advies, 2014) using formulations described by Hinderink et al. (1996). However this tool does not allow for the calculation of exergy destruction and exergy efficiency (CCS Energie Advies, 2014).

The difficulty to handle exergy concept and the lack of exergy analysis methodology in process simulators make this kind of analysis more or less limited to the academic world. One solution to promote such an analysis and to provide engineers with a computer aided and dedicated tool would be to implement it in a process simulation software which would automatically compute exergy balance so as easily as for mass and enthalpy balances.

This work is part of the ANR-COOPERE project (French National Research Agency – Combiner Optimisation des Procédés, Récupération énergétique et analyse Exergétique – Combining Process optimisation, Energy Recovery and Exergy analysis) involving several partners (Veolia Environnement Recherche et Innovation, AgroParisTech, ProSim S.A and Laboratoire de Génie Chimique) and aimed at implementing a complete methodology of exergy analysis for process retrofitting in the process simulation software ProSimPlus[®].

* Corresponding author at: Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France.

Tel.: +33 05 34 32 36 65; fax: +33 05 34 32 37 00.

E-mail address: stephane.gourmelon@ensiacet.fr (S. Gourmelon).

Nomenclature

General symbols

B	exergy flow (kW)
b	molar exergy (kJ/mol)
H	enthalpy flow (kW)
h	molar enthalpy (kJ/mol)
s	molar entropy (kJ/(mol K))
z	global molar composition of material stream (–)
x	liquid molar fraction (–)
y	vapor molar fraction (–)
f	fugacity
T	absolute temperature (K)
P	absolute pressure (atm)
N_c	number of components (–)
R	universal gas constant (kJ/(mol K))
W	power (kW)
I	irreversibility or internal losses (kW)
C_p	specific heat capacity (kJ/(mol K))
Q	amount of exchanged energy (kW)
a	molar activity (–)
n	molar flow rate (kmol/h)
\bar{T}	thermodynamic average temperature (K)

Greek symbols

η	exergy efficiency
ϕ	fugacity coefficient
ω	vaporization rate

Subscripts

in	input stream
out	output stream
rat	rational efficiency
int	intrinsic efficiency

Superscripts

ch	chemical
ph	physical
l	liquid phase
v	vapor phase
E	relative to the free excess enthalpy or entropy
φ	physical phase
*	relative to perfect gas
ΔP	mechanical component of physical exergy
ΔT	thermal component of physical exergy
0	standard state (pure-component, ideal gas, $T^0 = 298.15$ K, $P^0 = 1$ atm)
00	environmental state
W	related to work stream
Q	related to heat stream
<i>consumed</i>	related to consumed exergy
<i>produced</i>	related to produced exergy
<i>utilized</i>	utilized stream
<i>waste</i>	waste stream

ProSimPlus® is a process engineering software that performs rigorous steady-state mass and energy balances for a wide range of industrial processing plants (ProSim S.A., 2014). Simulis Thermodynamics®, ProSim's acclaimed thermodynamic server, is embedded in ProSimPlus®. This allows seamless access to all kinds of physical properties calculations and in-depth analysis on the pure components or mixtures involved (ProSim S.A., 2014).

This paper comes as a follow-up to previous work carried out by Ghannadzadeh (2012), Ghannadzadeh et al. (2011, 2012).

In the previous work, Ghannadzadeh (2012) and Ghannadzadeh et al. (2011, 2012) introduced the use of ProSimPlus® simulator for exergy analysis of processes and especially the use of rational exergy efficiency as an optimization criterion. Yet, although it appeared to be a very promising performance criterion, the definition of this parameter usually requires the intervention of the user which is quite incompatible with the implementation in a process simulator. This paper presents another exergy efficiency criteria, the intrinsic exergy efficiency introduced by Brodyansky et al. (1994), which has finally been retained as the exergy performance criteria in ProSimPlus®. Although the literature (Brodyansky et al., 1994) highlights the benefits of this criterion, its generic formulation in view of its implementation in a process simulator has not been developed. Moreover, an original graphical tool is also introduced to help the engineer in the exergy analysis and guide him towards the proposal of improvement solutions.

In a first part of the paper, an exhaustive presentation of all the formulations implemented in Simulis Thermodynamics® and ProSimPlus® for the calculation of exergy of material streams regardless of how the thermodynamic model is described. Then, the emphasis is put on the good practices for the modelling of processes dedicated to the exergy analysis and the automatic computation of the intrinsic exergy efficiency in the simulator is largely detailed. Finally, a representative case study is developed in order to highlight the significant contribution of simulation for the exergy analysis and the improvement of the exergy efficiency of industrial processes.

2. Exergy calculations

For the purpose of exergy balance, all types of exergy associated with material, heat and work streams involved in a process have to be calculated. In this section, generic formulations for computing exergy in the process simulation software are discussed. In order to outline the developments performed in the simulator, an exhaustive presentation of the formulation dedicated to the computing of exergy is given in the following section.

2.1. Exergy of material stream

2.1.1. General formulations

Analogously to energy, and neglecting kinetic and potential terms, the total exergy of a material stream is expressed as the sum of chemical exergy and physical exergy (Szargut et al., 1988).

Physical exergy, given by Eq. (1), can be further decomposed into thermal and mechanical exergies (Tsatsaronis, 2007). Thermal exergy is related to temperature and is given by Eq. (2) while mechanical exergy is associated to pressure and can be calculated from Eq. (3). As explained above, the exergy concept results from the combination of the first and second laws of thermodynamics.

$$b^{ph} = (h(T, P, z) - h(T^{00}, P^{00}, z)) - T^{00} \cdot (s(T, P, z) - s(T^{00}, P^{00}, z)) \quad (1)$$

$$b^{\Delta T} = (h(T, P, z) - h(T^{00}, P, z)) - T^{00} \cdot (s(T, P, z) - s(T^{00}, P, z)) \quad (2)$$

$$b^{\Delta P} = (h(T^{00}, P, z) - h(T^{00}, P^{00}, z)) - T^{00} \cdot (s(T^{00}, P, z) - s(T^{00}, P^{00}, z)) \quad (3)$$

Chemical exergy which is related to the chemical composition of a material stream is given by Eq. (4) (Ghannadzadeh et al., 2012).

$$b^{ch} = (h(T^{00}, p^{00}, z) - T^{00} \cdot s(T^{00}, p^{00}, z)) - \sum_{i=1}^{N_c} z_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{N_{ref}} v_{i,j} \cdot [h_j(T^{00}, p^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, p^{00}, z^{00})] \right] \quad (4)$$

where $v_{i,j}$ is the number of moles of the reference substance j generated by one mole of substance i . N_{ref} is the number of reference substances in the reference environment. Moreover, according to Eq. (4), the calculation of chemical exergy requires to be able to compute the enthalpy h_j and entropy s_j of the reference substances in the reference environment. These calculations have already been made by Rivero and Garfias (2006) and introduced in the concept of standard chemical exergy proposed by Szargut et al. (1988). Furthermore, in analogy to partial molar quantities of thermodynamic functions, the partial molar chemical exergy of the j component, $b^{ch,j}$, can be defined as shown in Eq. (5) (Szargut et al., 1988).

$$b^{ch,j} = \left(\frac{\partial B^{ch}}{\partial n_j} \right)_{T^{00}, p^{00}} \quad (5)$$

Involving thermodynamic calculations, formulations to compute exergies of material stream have been implemented in the ProSimPlus' thermodynamic server Simulis Thermodynamics®.

2.1.2. Implementation in Simulis Thermodynamics®

It should be mentioned that while physical, thermal and mechanical exergy (Eqs. (1)–(3)) can be immediately implemented and computed by using available functions from Simulis Thermodynamics®, the formulation used for computing chemical exergy in the ProSim's thermodynamic server depends on the thermodynamic approach, i.e. homogeneous or heterogeneous thermodynamic approach. Note that both approaches presuppose the presence of several physical phases.

In this section a homogeneous approach consists in a computation of thermodynamic values by means of an equation of state (Soave–Redlich–Kwong, Peng–Robinson, Lee–Kesler, etc.) whatever the physical state is. On the contrary, a heterogeneous approach applies to each physical phase different models. For liquid mixtures, fugacities are calculated from a reference state, which is characterized by the pure component in the same conditions of physical state, temperature and pressure, the laws of the ideal solutions being corrected by using a model of free excess enthalpy, so-called activity coefficient model (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, etc.). Gaseous mixtures fugacities are calculated using an equation of state (ProSim S.A., 2014).

Given this distinction, we provide expressions for computing chemical exergy for each physical phase with either a homogeneous approach or a heterogeneous approach.

2.1.2.1. Chemical exergy calculations for each physical phase at T^{00} and p^{00} .

2.1.2.1.1. Chemical exergy calculations using a homogeneous approach.

The expressions for computing enthalpy and entropy for a liquid or a vapor mixture are unique and are given by Eqs. (6) and (7), respectively.

$$h^\varphi(T, P, z) = \sum_{i=1}^{N_c} z_i \cdot h_i^{0,*}(T, P) + (h^\varphi - h^*)_{T,P} \quad (6)$$

$$s^\varphi(T, P, z) = \sum_{i=1}^{N_c} z_i \cdot [s_i^{0,*}(T, P) - R \cdot \ln(z_i)] + (s^\varphi - s^*)_{T,P} \quad (7)$$

where $h_i^{0,*}$ and $s_i^{0,*}$ are the enthalpy and the entropy of the i component in the ideal gas state and the second terms in Eqs. (6) and

(7) are the mixture enthalpy departure $(h^\varphi - h^*)_{T,P}$ and the mixture entropy departure $(s^\varphi - s^*)_{T,P}$, respectively. These terms can be calculated from the chosen equation of state.

Moreover, in order to simplify the chemical exergy calculations, Szargut et al. (1988) introduced the gaseous standard chemical exergy $b_i^{0,*}$ that can be expressed by Eq. (8)

$$b_i^{0,*} = (h_i^{0,*}(T^{00}, p^{00}) - T^{00} \cdot s_i^{0,*}(T^{00}, p^{00})) - \left[\sum_{j=1}^{N_{ref}} v_{i,j} \cdot [h_j(T^{00}, p^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, p^{00}, z^{00})] \right] \quad (8)$$

By substituting Eqs. (6)–(8) into Eq. (4), one may obtain the following equation:

$$b^{ch,\varphi} = \sum_{i=1}^{N_c} z_i^\varphi \cdot [b_i^{0,*} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(z_i^\varphi)] + (g^\varphi - g^*)_{T^{00}, p^{00}, z} = \sum_{i=1}^{N_c} z_i^\varphi \cdot [b_i^{0,*} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(z_i^\varphi \cdot \phi_i^\varphi)] \quad (9)$$

where ϕ_i^φ is the fugacity coefficient of the i component in the φ phase calculated from the equation of state. As explained before, Eq. (9) can be used for both liquid and vapor phases. The computation of $b_i^{0,*}$ from chemical exergy of elements has already been explained in (Rivero and Garfias, 2006).

2.1.2.1.2. Chemical exergy calculations using a heterogeneous approach.

A heterogeneous approach applies different models to each different physical phase. Concerning the gaseous phase, chemical exergy of the mixture can be calculated thanks to the Eq. (9). Expression for computing chemical exergy of a liquid mixture is however somewhat different.

General expressions for computing enthalpy and entropy of a liquid mixture with a heterogeneous approach are given in Eqs. (10) and (11)

$$h^L(T, P, x) = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot h_i^{0,L}(T, P) + h^E(T, P, x) \quad (10)$$

$$s^L(T, P, x) = \sum_{i=1}^{N_c} z_i \cdot [s_i^{0,L}(T, P) - R \cdot \ln(x_i)] + s^E(T, P, x) \quad (11)$$

In addition, like the gaseous standard chemical exergy, Szargut et al. (1988) defined the liquid standard chemical exergy $b_i^{0,L}$ by the Eq. (12).

$$b_i^{0,L} = (h_i^{0,L}(T^{00}, p^{00}) - T^{00} \cdot s_i^{0,L}(T^{00}, p^{00})) - \left[\sum_{j=1}^{N_{ref}} v_{i,j} \cdot [h_j(T^{00}, p^{00}, z^{00}) - T^{00} \cdot s_j(T^{00}, p^{00}, z^{00})] \right] \quad (12)$$

The liquid standard chemical exergy $b_i^{0,L}$ can also be computed according to Eq. (13) where $f_i^{0,L}(T^{00}, p^{00})$ is the standard liquid fugacity of the i component at T^{00} and p^{00} .

$$b_i^{0,L} = b_i^{0,*} + R \cdot T^{00} \ln \left(\frac{f_i^{0,L}(T^{00}, p^{00})}{p^{00}} \right) \quad (13)$$

It results from Eqs. (4), (10), (11) and (12) that the chemical exergy of a liquid mixture using a heterogeneous approach can be

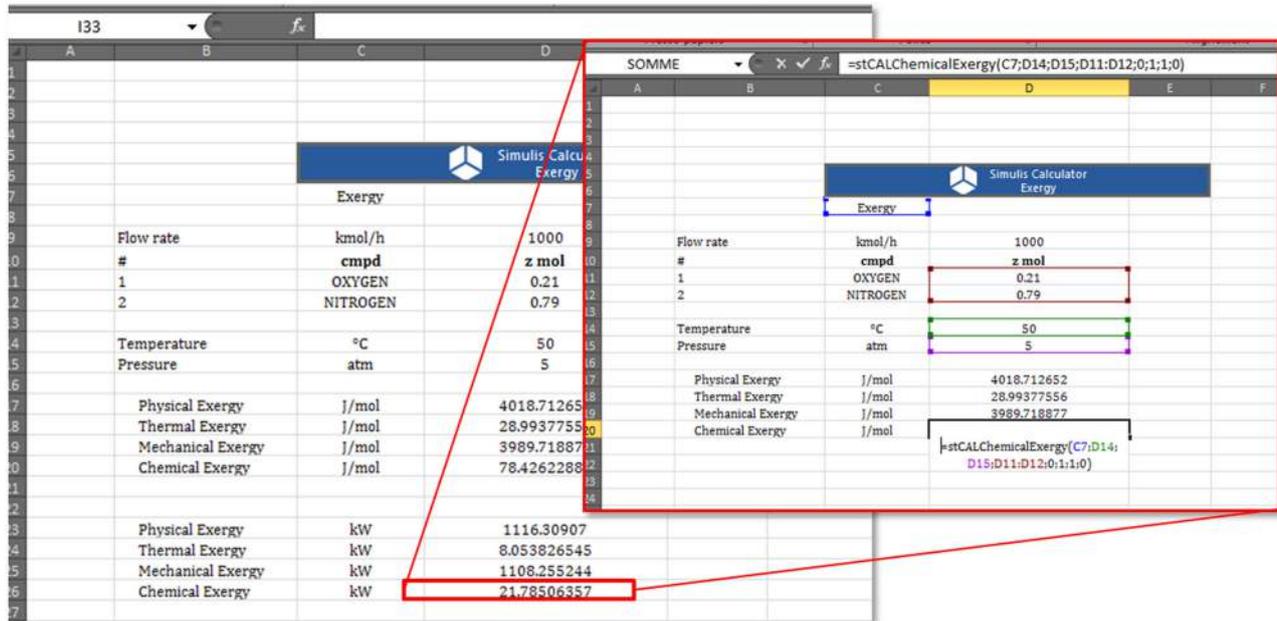


Fig. 1. Screenshot – use of exergy functions available from Simulis Thermodynamics® in Excel®.

calculated from Eq. (14).

$$b^{ch,L} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot [b_i^{0,L} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(x_i)] + g^E(T^{00}, P^{00}, z)$$

$$= \sum_{i=1}^{N_c} x_i \cdot [b_i^{0,L} + T^{00} \cdot R \cdot \ln(x_i \cdot \gamma_i)] \quad (14)$$

2.1.2.2. Chemical exergy of a multiphase stream at T⁰⁰ and P⁰⁰.

Concerning a multiphase stream, the exergy of the mixture can be computed according to Eq. (15)

$$b^{ch} = \sum_{k=1}^{N_\phi} \omega_k(T^{00}, P^{00}, z) \cdot b^{ch,k}(T^{00}, P^{00}, z^k) \quad (15)$$

where $\omega_k(T^{00}, P^{00}, z)$ is the ratio of the k phase in the mixture, z^k is the chemical composition of the k phase, $b^{ch,k}(T^{00}, P^{00}, z^k)$ is the chemical exergy the k phase and can be calculated from equations presented above.

2.1.2.3. Conclusion on the implementation in Simulis Thermodynamics®.

Equation for computing chemical exergy provided in Szargut et al. (1988) has been revised for a complete integration in ProSimPlus' thermodynamic server Simulis Thermodynamics®.

Fig. 1 illustrates the use of exergy functions available from Simulis Thermodynamics® for the computation of exergies of an oxygen-nitrogen mixture at 50 °C and 5 atm.

2.2. Calculation and implementation of exergy of work and heat stream

Exergy associated with work streams can be calculated thanks to Eq. (16) (Dincer and Rosen, 2007) while exergy of heat streams is usually given by Eq. (17) where Q represents the amount of exchanged heat and \bar{T} the temperature of the heat source.

$$B^W = W \quad (16)$$

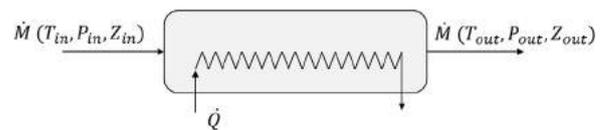


Fig. 2. Evaluation of the thermodynamic average temperature.

$$B^Q = Q \cdot \left(1 - \frac{T^{00}}{\bar{T}} \right) \quad (17)$$

Note that there is a direct equivalence between a heat stream and a material stream when the temperature \bar{T} of the heat stream is equal to the thermodynamic average temperature \bar{T} of the material stream. This temperature as expressed in Eq. (18) corresponds to the temperature of the utility, assuming a reversible heat exchange with the process stream and can be obtained by combining the first and second laws of thermodynamics (see Fig. 2) (Tsatsaronis, 1993).

$$\bar{T} = \frac{H_{out} - H_{in}}{S_{out} - S_{in}} \quad (18)$$

Contrary to material streams, formulations for computing exergy of heat and work streams have been directly implemented in ProSimPlus® as it does not necessitate thermodynamic calculations.

2.3. Conclusion

Exergy formulations have been implemented directly in ProSimPlus® when it does not necessitate thermodynamic calculations and in Simulis Thermodynamics® for material streams. It should be recalled that Simulis Thermodynamics® is embedded in ProSimPlus®.

Given the formulations for computing exergy in its several forms implemented in ProSimPlus® modelling and simulation environment, it is now possible to carry out exergy balances and exergy efficiency calculations.

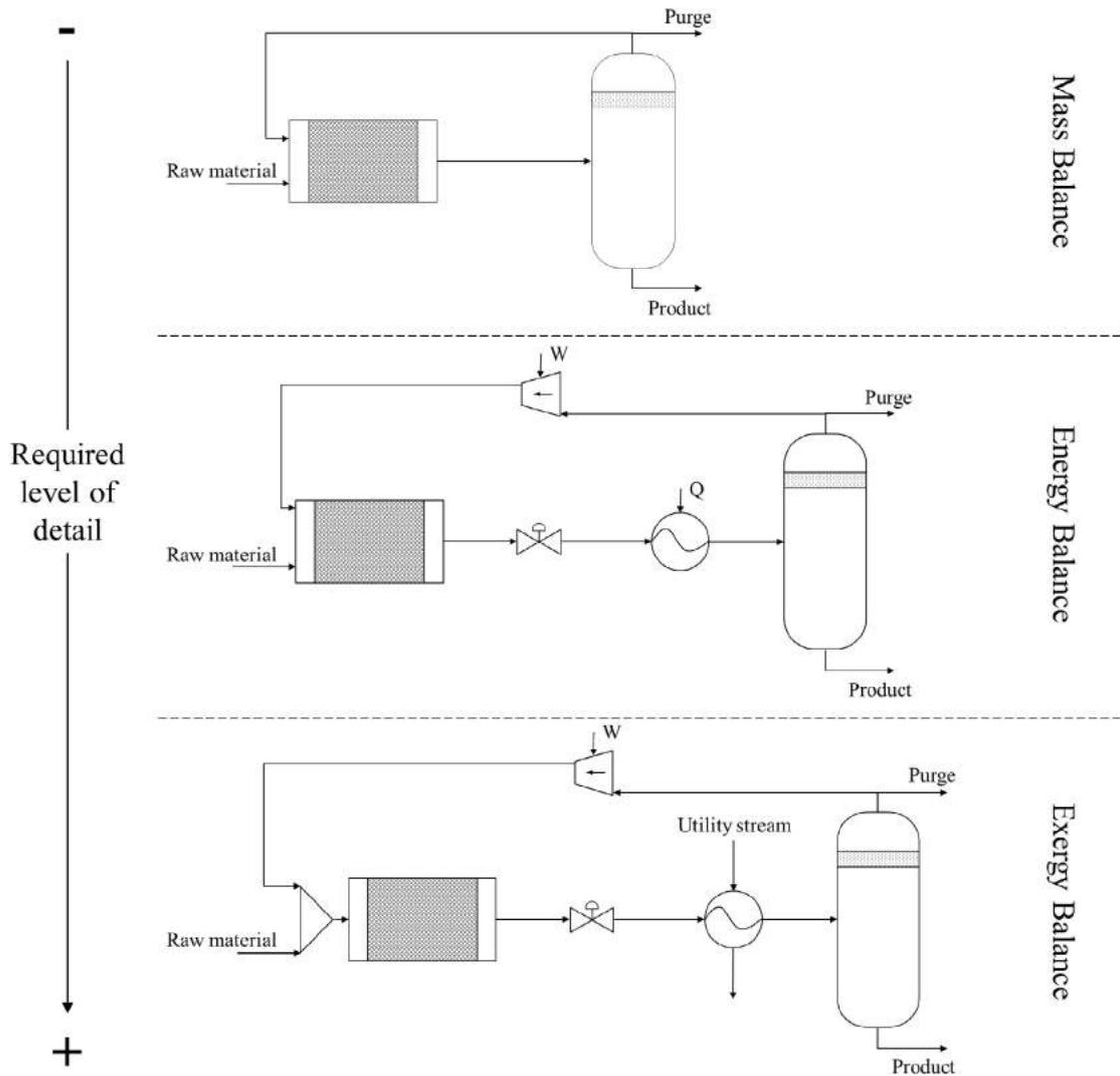


Fig. 3. Level of detail in modelling of a process according to the objective.

3. Exergy analysis in a process simulation software

The main purpose of an exergy analysis is to pinpoint sources and quantify its degree of thermodynamic imperfection of a process. These can be achieved by computing the exergy balance on one hand, and estimating the exergetic efficiency of operations on the other hand. This section relies on the ProSimPlus' ability to calculate exergy of any stream involved in a process model in a systematic way. To do so, the process needs first to be modelled in the process simulator.

3.1. Modelling of a process dedicated to exergy analysis

Levels of abstraction and detail to provide for modelling and simulating a process in a simulator highly depend on the purpose of the modelling. The level of detail needed to compute the mass balance of a process cannot be compared to that which would be appropriate to undertake an energy analysis and thus an exergy analysis.

For instance, Fig. 3 illustrates a multi-level representation of a same process producing a product from a raw material by means of a chemical reaction and a separation step. In the "mass balance" level, all pressure and temperature changes are specified in the chemical reactor and diphasic separation step. Such a modelling

approach does not provide accurate information about the energy consumption. To get such an information, the user needs to introduce in the model unit operations like pump, compressor, expander, heat exchanger, etc. that perform temperature or pressure changes. To go further, a computer-aided exergy analysis requires a modelling as close to reality as possible. This implies, for instance, an exact representation of heat utility stream. The best way to satisfy this requirement would be to represent the utility stream as a material stream instead of a heat stream. Moreover, operations should be split into several unit operations so as to distinguish the thermodynamic imperfection associated with each thermodynamic transformation. For instance, the reactor is subdivided into a mixer and a reactor.

3.2. Exergy analysis

Before presenting the exergy module implemented in ProSimPlus®, it seems appropriate to present equations used for its implementation.

3.2.1. Exergy balance in a process simulator

The evaluation of internal losses, also known as irreversibilities or exergy destructions (Tsatsaronis, 2007) can be performed using Eq. (19). Moreover, as shown in Fig. 4, output streams can also be

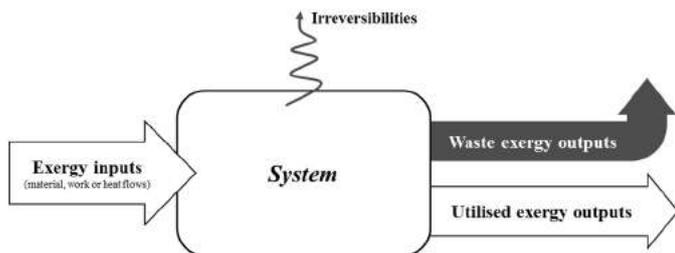


Fig. 4. Exergy balance of a system.

split into waste and utilized ones (Wall and Gong, 2001) where the waste streams represent the streams that are directly released to the environment.

$$B_{in} = B_{out}^{utilised} + B_{out}^{waste} + I \quad (19)$$

Once the exergy balance region is defined and provided that the output stream are typed (utilized or waste), Eq. (19) can be easily calculated by the process simulator ProSimPlus[®] to evaluate internal and external exergy losses.

3.2.2. Choice of exergy efficiency formulation

To perform an exergy analysis, indicators measuring the thermodynamic performance of a process are required. In our previous work (Ghannadzadeh et al., 2012), the rational efficiency (Kotas, 1985) has been chosen. However, although this formulation is a very consistent criterion, it requires the intervention of the engineer and thus cannot be automatically calculated. Of course, the opportunity to get the exergy efficiency value through automatic calculations is an essential choice criterion. Moreover, to be used in chemical engineering field, the exergy efficiency formulation should be applicable on unit operations that perform chemical transformation and not only on thermal systems. Eventually, one should observe significant variation of the exergy efficiency values when modifying process parameters. In this section, a comparative analysis of the various exergy-based efficiency formulations existing in the literature is presented.

Lior and Zhang (2007), Marmolejo-Correa and Gundersen (2012) and then Nguyen et al. (2014) suggested classifying proposed exergy efficiencies into two groups: input–output efficiencies and produced–consumed efficiencies. Table 1 summarizes some of the main exergetic efficiency formulations proposed in the literature by providing names and actual definitions given by referenced authors.

Marmolejo-Correa and Gundersen (2012) also compared the different formulations and showed that most of the produced–consumed efficiencies provide the same value of efficiency for simple unit operation.

In order to find the most suitable definition to be implemented in the simulator, we proceed to an exemplified comparison of three of the main definition: the simple efficiency considering waste exergy, the fuel-product excluding unavoidable exergy destruction and the intrinsic efficiency. This comparison based upon four representative chemical engineering unit operations (a cross-ambient turbine for representing unit operation involving work stream, heat-exchangers operating below or above ambient temperature to illustrate unit operations with heat transfers and a chemical reactor which represents unit operations involving chemical transformations) is available in Appendix A.

It results from this comparison that the simple efficiency, which is defined as the ratio of all exergy output to all exergy inputs, is the easiest formulation to implement in a process simulator. However as stated in the comparison and mentioned in numerous references (Cornelissen, 1997; Marmolejo-Correa and Gundersen, 2012; Szargut et al., 1988; Tsatsaronis, 1993), such a formulation

may provide misleading results for some unit operation. Indeed, the sensitivity of the simple efficiency reduces with increasing quantities of untransformed components, which makes this kind of efficiency unsuitable for accurate exergy analysis. Nevertheless, as stated by Tsatsaronis (1993), this approach can be successfully applied when the studied process consists of a large number of unit operations.

In order to provide the user with a more meaningful efficiency in the simulator, a produced–consumed exergy efficiency has also been developed. The fuel-product efficiency is defined as the ratio of desired exergy increases to the sum of exergy decrease minus undesired exergy increases. Although the fuel product-efficiency (Lazzaretto and Tsatsaronis, 2006; Tsatsaronis, 1993) seems to be most proper way to define the exergy efficiency, this efficiency definition needs the engineers to previously make a decision about the purpose of the system (Lazzaretto and Tsatsaronis, 2006). This need for decision-making makes this efficiency difficult to automate and thus not as easy as claimed by authors to be implemented in a process simulator.

The intrinsic efficiency (Brodyansky et al., 1994), although cumbersome, seems to be a good alternative to the fuel-product efficiency. Contrary to the fuel-product efficiency, however, the intrinsic efficiency does not make any distinction between desired and undesired exergy increases. Based upon the concept of transit exergy, this formulation represents the amount of entering exergy which simply goes through the system without undergoing any transformation (Kostenko, 1983). The algorithm for its computation proposed by Brodyansky et al. (1994) does not depend on user's decision. The transit exergy concept is then particularly adequate to an implementation in the ProSimPlus[®] modelling and simulation environment.

To conclude, both the simple efficiency and a modified intrinsic efficiency have been integrated in ProSimPlus[®]. Note that the intrinsic efficiency is limited to a single unit operation whereas the simple efficiency can be applied to both a single unit operation and a large number of unit operations.

3.2.3. Intrinsic efficiency calculation

Like the intrinsic efficiency, the implemented efficiency is based on the concept of transit exergy B^{tr} developed by Brodyansky et al. (1994). However in order to be implemented in the simulator, formulations for calculating transit exergy supplied in Brodyansky et al. (1994) and Sorin et al. (1998) have been revised. While Brodyansky et al. (1994) considered only a transit physical exergy term, the implemented approach subdivided the physical exergy into thermal and mechanical exergies, thus generating a transit term for both exergy contributions. Moreover, the concept of substreams proposed by Brodyansky et al. (1994) has been replaced by the concept of materially connected streams presented in Appendix B. To refine the exergy efficiency, as proposed with the fuel-product efficiency (Feng et al., 1996; Tsatsaronis and Park, 2002) the unavoidable exergy destruction is also included.

Exergy efficiency calculated in ProSimPlus simulator results from the combination of fuel-product efficiency and intrinsic efficiency and is given by Eq. (20)

$$\begin{aligned} \eta_e &= \frac{\text{Useful Exergy increase}}{\text{Exergy decrease} - \text{Unavoidable Ex. Destruction}} \\ &= \frac{B_{out}^{useful} - B^{tr}}{B_{in} - B^{tr} - I_{INE}} \end{aligned} \quad (20)$$

Algorithms for computing transit exergy in the simulator are presented in the next paragraph.

Table 1
Summary of exergy efficiency formulations proposed in literature.

Group	Name	Definition	Authors/References
Input–output efficiencies	Degree of perfection (Szargut et al., 1988), Simple efficiency (Cornelissen, 1997), Grassmann efficiency (Labidi et al., 2000)	$\eta_e = \frac{\sum \text{Exergy output}}{\sum \text{Exergy input}} = \frac{B_{out}}{B_{in}} = 1 - \frac{I}{B_{in}}$	Szargut et al. (1988), Cornelissen (1997), Labidi et al. (2000)
	–	$\eta_e = \frac{B_{out}^{useful}}{B_{in}} = 1 - \frac{I + B_{out}^{waste}}{B_{in}}$	Wall and Gong (2001)
	–	$\eta_e = \frac{\text{useful exergy output}}{\text{useful exergy input}}$	Grassmann (1950)
	–	$\eta_e = \frac{\text{exergy increases}}{\text{exergy decreases}}$	Baehr (1968)
	Rational efficiency (Kotas, 1985)	$\eta_e = \frac{\text{desired output}}{\text{necessary input}}$	Kotas (1985), Horlock (1992), Cornelissen and Hirs (1998)
Produced–consumed efficiencies	Exergetic efficiency (Szargut et al., 1988)	$\eta_e = \frac{\text{useful exergy effect}}{\text{driving exergy}}$	Szargut et al. (1988)
	Fuel–product efficiency (Tsatsaronis, 1993)	$\eta_e = \frac{\text{product exergy}}{\text{fuel exergy}}$	Tsatsaronis (1993), Lazzaretto and Tsatsaronis (2006)
	–	$\eta_e = \frac{\text{product exergy}}{\text{fuel exergy} - \text{unavoidable irreversibility}}$	Feng et al. (1996), Tsatsaronis and Park (2002)
	Intrinsic efficiency (Brodyansky et al., 1994)	$\eta_e = \frac{\text{exergy output} - \text{transit exergy}}{\text{exergy input} - \text{transit exergy}}$	Brodyansky et al. (1994) Sorin and Brodyansky (1992)
	Sink–Source efficiency (Marmolejo-Correa and Gundersen, In Press)	$\eta_e = \frac{\text{exergy sink}}{\text{exergy source}}$	Marmolejo-Correa and Gundersen (In Press)

3.2.3.1. Transit exergy calculation.

As explained earlier, the transit exergy which can be defined as the exergy that simply goes through the system without undergoing any transformation enables us to automatically define the total amount of exergy produced and consumed in unit operations.

Before starting anything new about the computation of transit exergy, let us remark that in this study, a unit operation is assumed to be an elementary and indivisible system. Under this assumption a distillation column is not a unit operation but a set of unit operations composed of a set of theoretical stages, including the reboiler and the condenser.

In the following equations, the following notations have been chosen: i represents an input stream, o an output stream, and j a chemical compound. NC, NIS and NOS define the number of components, the number of input streams and the number of output streams, respectively. n_k is the molar flow rate of the k th stream. $n_{j,k}$ is the partial molar flow rate of the j th component in the k th stream.

To start with, let us consider a ‘SISO’ unit operation shown in Fig. 5, such as a compressor or a turbine, composed of only one input stream and one output stream. Contrary to Brodyansky who only consider a physical transit exergy and a chemical transit exergy (Brodyansky et al., 1994), the suggested approach relies on the thermal, mechanical and chemical decomposition of exergy proposed in the fuel–product approach (Tsatsaronis and Winhold, 1985).

For such a system, the proposed formula to calculating transit exergy is given by Eq. (21). This latter can be subdivided into thermal transit exergy $B_{i,o}^{tr,\Delta T}$, mechanical transit exergy $B_{i,o}^{tr,\Delta P}$, and chemical transit exergy $B_{i,o}^{tr,ch}$.

$$B_{i,o}^{tr} = B_{i,o}^{tr,\Delta T} + B_{i,o}^{tr,\Delta P} + B_{i,o}^{tr,ch} \quad (21)$$

The two latter terms may be computed using Eqs. (22) and (23).

$$B_{i,o}^{tr,\Delta P} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta P}; b_o^{\Delta P}) \quad (22)$$



Fig. 5. Simple unit operation (1 input–1 output) (‘SISO’ system).

$$B_{i,o}^{tr,ch} = \sum_{j=1}^{NC} \min(n_{i,j}; n_{o,j}) \cdot \min(b_i^{ch,j}; b_o^{ch,j}) \quad (23)$$

In the case of the thermal transit exergy $B_{i,o}^{tr,\Delta T}$, temperature conditions need to be first analyzed. Indeed, as shown in Fig. 6 the thermal exergy reaches a minimum at the ambient temperature T^{00} .

While the operation is running below or above the ambient temperature T^{00} , thermal transit exergy may be computed thanks to Eq. (24). However, for cross-ambient cases, no thermal transit exergy is going through the system – Eq. (25), as the temperature inside the unit operation goes through T^{00} where $B^{\Delta T}$ is equal to 0.

$$B_{i,o}^{tr,\Delta T} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta T}; b_o^{\Delta T}) \quad \text{when } T_i \text{ and } T_o > T^{00} \text{ or } T_i \text{ and } T_o < T^{00} \quad (24)$$

$$B_{i,o}^{tr,\Delta T} = 0 \text{ when } T_i > T^{00} \text{ and } T_o < T^{00} \text{ or } T_i < T^{00} \text{ and } T_o > T^{00} \quad (25)$$

Let us now assume a ‘MISO’ unit operation represented in Fig. 7 with a single output stream feeds by several input streams, for example a mixer.

In such a case, it is not possible to determine a unique inlet temperature, or an inlet chemical compound concentration before a mixing step. Eqs. (21)–(25) became then unsuitable. To overcome

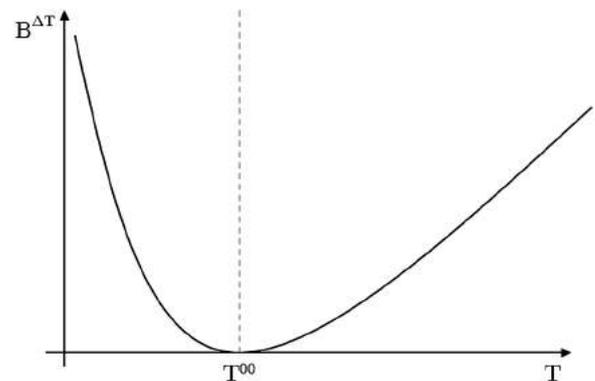
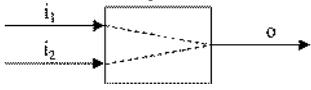


Fig. 6. Influence of temperature on thermal exergy.

Table 2
Formulas for calculating transit exergy.

Transit exergy ending in a single output stream		
	Case 1: 1 input stream	Case 2: Several input streams
		
Thermal exergy	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{in} > T^{00}$ and $T_{out} > T^{00}$ $B_{i,o}^{tr,\Delta T} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta T}; b_o^{\Delta T})$ • $T_{in} < T^{00}$ and $T_{out} < T^{00}$ $B_{i,o}^{tr,\Delta T} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta T}; b_o^{\Delta T})$ • $T_{in} < T^{00}$ and $T_{out} > T^{00}$ or $T_{in} > T^{00}$ and $T_{out} < T^{00}$ $B_{i,o}^{tr,\Delta T} = 0$ 	$B_{in,o}^{tr,\Delta T} = \min \left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta T}; B_o^{\Delta T} \right)$
Mechanical exergy	$B_{i,o}^{tr,\Delta P} = \min(n_i; n_o) \cdot \min(b_i^{\Delta P}; b_o^{\Delta P})$	$B_{in,o}^{tr,\Delta P} = \min \left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta P}; B_o^{\Delta P} \right)$
Chemical exergy	$B_{i,o}^{tr,ch,j} = \min(n_{j,i}; n_{j,o}) \cdot \min(b_i^{ch,j}; b_o^{ch,j})$ $B_{i,o}^{tr,ch} = \sum_{j=1}^{NC} B_{i,o}^{tr,ch,j}$	$B_{in,o}^{tr,ch,j} = \min \left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{ch,j}; B_o^{ch,j} \right)$ $B_{in,o}^{tr,ch} = \sum_{j=1}^{NC} B_{in,o}^{tr,ch,j}$
Global exergy	$B_{i,o}^{tr} = B_{i,o}^{tr,\Delta T} + B_{i,o}^{tr,\Delta P} + B_{i,o}^{tr,ch}$	$B_{in,o}^{tr,\varphi} = B_{in,o}^{tr,\Delta T} + B_{in,o}^{tr,\Delta P} + B_{in,o}^{tr,ch}$

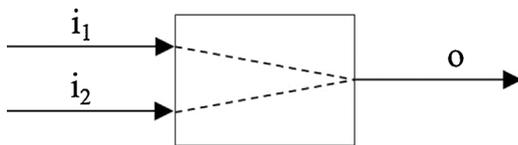


Fig. 7. Simple unit operation with several input streams and a single output stream ('MISO' system).

this problem, Eq. (26) is introduced to enable the computation of transit exergy between a single output stream and several input streams. In this equation, "in" represents a set of input streams. Each term of Eq. (26) can be calculated thanks to Eqs. (27)–(29).

$$B_{in,o}^{tr} = B_{in,o}^{tr,\Delta T} + B_{in,o}^{tr,\Delta P} + B_{in,o}^{tr,ch} \quad (26)$$

$$B_{in,o}^{tr,\Delta T} = \min \left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta T}, B_o^{\Delta T} \right) \quad (27)$$

$$B_{in,o}^{tr,\Delta P} = \min \left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{\Delta P}, B_o^{\Delta P} \right) \quad (28)$$

$$B_{in,o}^{tr,ch} = \sum_{j=1}^{NC} B_{in,o}^{tr,ch,j} = \sum_{j=1}^{NC} \min \left(\sum_{t=1}^{NIS} B_t^{ch,j}, B_o^{ch,j} \right) \quad (29)$$

To summarize, formulas has been reported in Table 2 where the two cases are distinguished.

Note that this concept has been generalized thank to the concept of materially connected streams. Further details about this concept are provided in Appendix B.

Note no transit exergy is granted to work or heat flux. Indeed, the work/heat brought to the system is assumed to be fully consumed.

3.3. ProSimPlus® module for exergy analysis

3.3.1. Exergy module

Now, ProSimPlus® modelling and simulation environment is offering the possibility to perform an exergy analysis in a systematic way. As illustrated on the screenshot in Fig. 8, all of the formulations have been implemented in an exergy analysis module directly

available from the ProSimPlus® interface. This module allows the user to define the exergy balance zone by selecting or not unit operations. It permits to type the output streams (utilized or waste streams). The user can also decide to neglect the chemical exergy of material streams. This option is useful for the analysis of thermal systems excluding chemical transformations such as heat pump, cooling cycle.

Then, this module exploits the mass and heat balances results to generate a report detailing exergy inputs and outputs, irreversibility, and also simple and intrinsic efficiencies for all the selected unit operations. The simple efficiency is also computed for the overall system including all selected unit operations. Note that this module usually computes the exergy balance and exergy efficiency at the end of the simulation from mass and energy balance tables, i.e. in post-processing ('post-run'). It can also compute these calculations during the processing ('on-run') to permit the use of the exergy efficiency as an optimization criterion.

3.3.2. A basic example: exergy analysis of a chemical reactor

This first example illustrates the applicability of exergy analysis in ProSimPlus®. It consists in an adiabatic reactor where the reaction of combustion of methane and air with a conversion rate of 30% occurs. Table 3 provides the exergy balance of this reactor.

The use of the sensitivity analysis tool proposed in ProSimPlus® combined to the exergetic module enables to analyze the impact of conversion rate on exergetic values (see Fig. 9). Fig. 10 shows the influence of conversion on simple and intrinsic efficiency.

The chemical reaction causes unavoidable exergy losses that rise with the conversion rate. This explains the decrease of simple exergy efficiency. However, intrinsic efficiency which is proportional to the ratio produced exergy/consumed exergy increases with the conversion rate. This simple example clearly demonstrates the superiority of the intrinsic efficiency for exergy analysis and optimization of processes (Sorin et al., 1998).

4. Application: analysis of unit operation of an ammonia production plant

To highlight the relevance of a computer-aided exergy analysis for energy optimization of a chemical or thermal process within a process modelling and simulation environment such as

Table 3
Exergy balance of the chemical reactor (perfect gas).

	Flow rate (kmol/h)	Temperature K	Pressure atm	Molar fractions					Chemical exergy kW	Thermal exergy kW	Mechanical exergy kW
				O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	N ₂			
Input 1	0.2	298.15	1.1	0.00	0.90	0.00	0.00	0.10	41.56	0.00	0.01
Input 2	1.8	323.15	1.1	0.20	0.00	0.00	0.00	0.80	0.04	0.01	0.12
Output	2.0	974.56	1.1	0.13	0.06	0.03	0.05	0.73	28.97	6.07	0.13
Irreversibility (kW)	6.58										

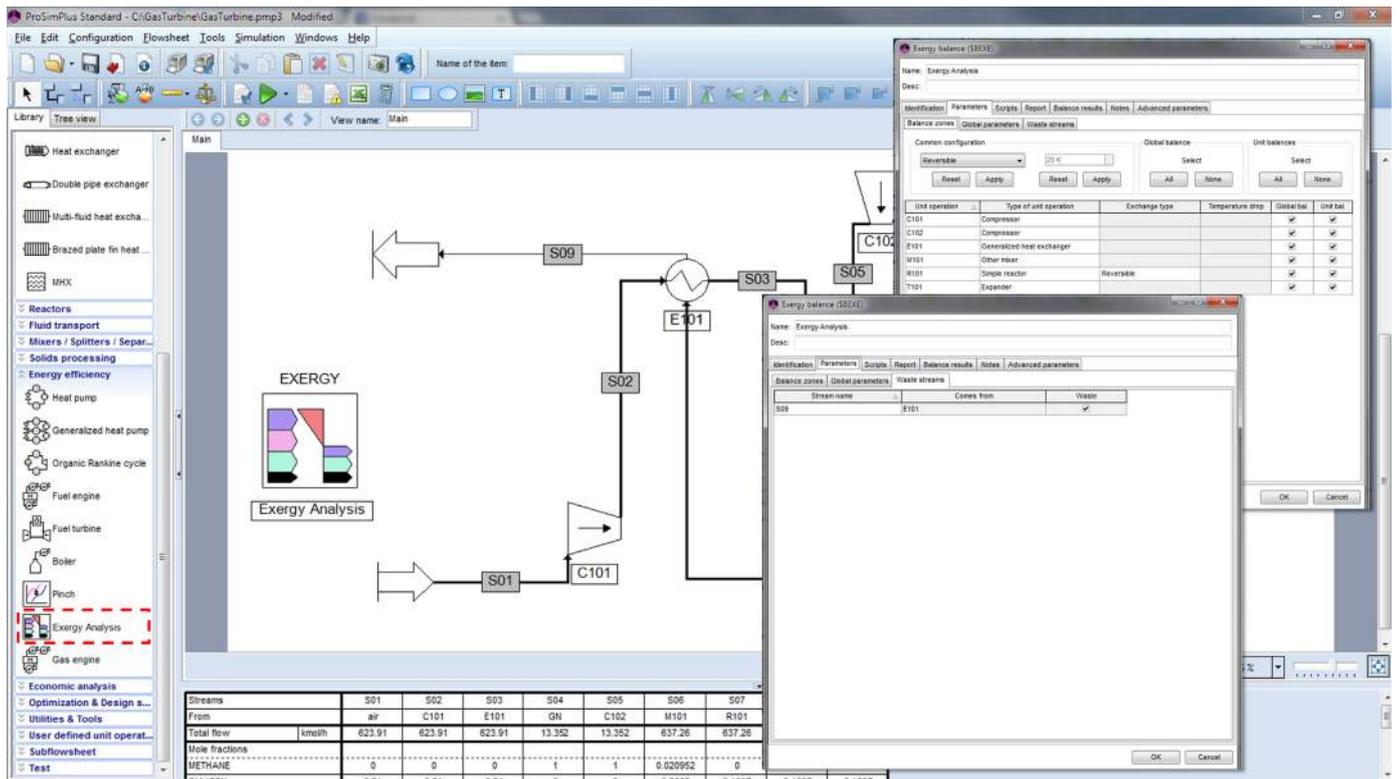


Fig. 8. Screenshot of ProSimPlus® – exergy balance module.

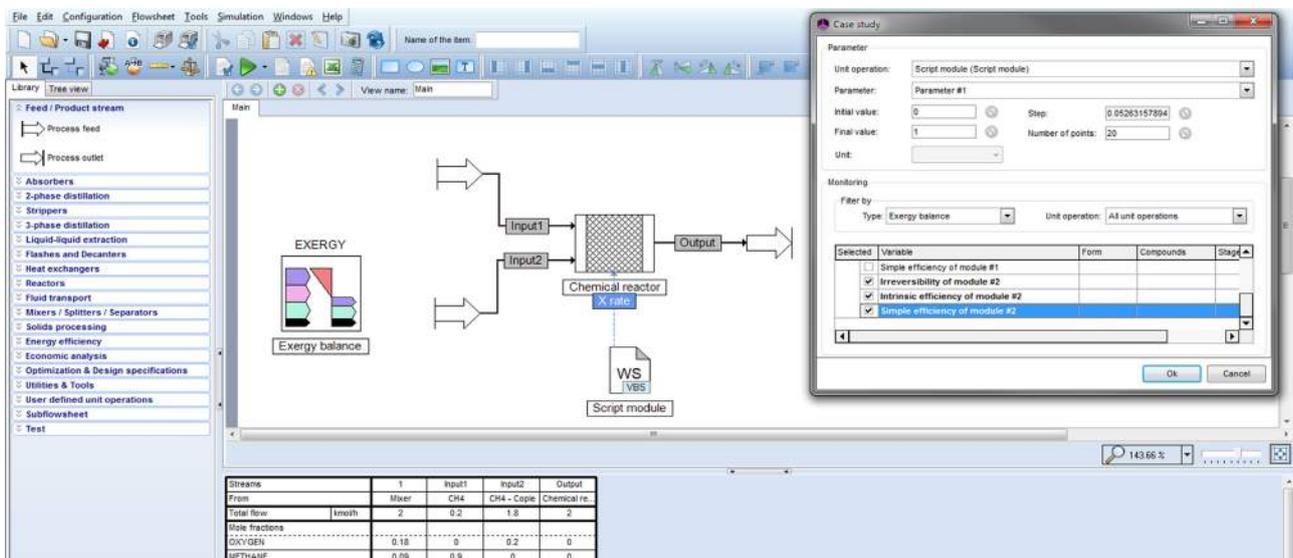


Fig. 9. ProSimPlus® screenshot: sensitivity analysis combined to exergy module.

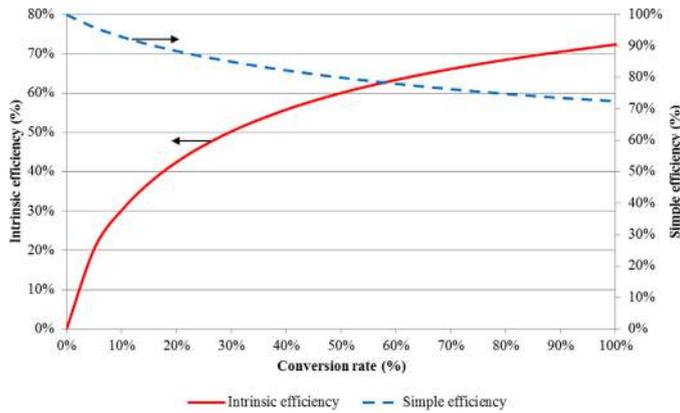


Fig. 10. Influence of conversion rate on exergy efficiencies.

ProSimPlus[®], a simplified model of ammonia production plant from the literature (Seider et al., 2003) has been enriched and analyzed as an illustrative case.

4.1. Process description

Fig. 11 represents the ProSimPlus[®] process flow diagram for ammonia production plant from syngas. Along this process, syngas is compressed up to 150 bar in K-101 and K-102 before entering the production loop. The reacting gas is preheated up to 215 °C (heat exchanger E-101) and sent to convertor R-101. The conversion rate

within the convertor is approximately 30% of nitrogen. The mixture leaving the reactor is cooled down to -10°C and partly liquefied to separate ammonia from unconverted gas in heat exchangers E-102, E-104 and in refrigeration machine HP-101. 70% of the unconverted gas is directly recycled while the rest is shipped to a membrane which aims at recovering 85% of hydrogen. The stream CA-23 exiting the loop at the membrane step is released to the environment (purge). Cold water ($T=20^{\circ}\text{C}$) is used in heat exchangers E-102 and E-105 and in the HP-101 refrigerating machine as cold utility streams.

To summarize, streams “CW-3”, “CW-5”, “CA-15” and “CA-23” (respectively the utility outputs and purges) are considered as waste streams whereas stream “CA-16” is a production one. Isentropic efficiency of compressors is set at 0.8. As the input work of the membrane is unknown, this latter is assumed to be reversible. The flashes chosen as adiabatic and isobar are truly reversible.

Thermodynamic properties are computed thanks to the Soave–Redlich–Kwong (SRK) equation of state. The process is modelled and simulated in ProSimPlus[®]. Mass and Exergy balances are reported in Table 4. Note that in this case study, heat losses to the environment have been neglected.

4.2. Exergy analysis of the base case process

The first step of the exergy analysis consists in diagnosing the energy performance of the whole process. ProSimPlus[®] facilitates exergy analysis and optimization of the process by offering the possibility to:

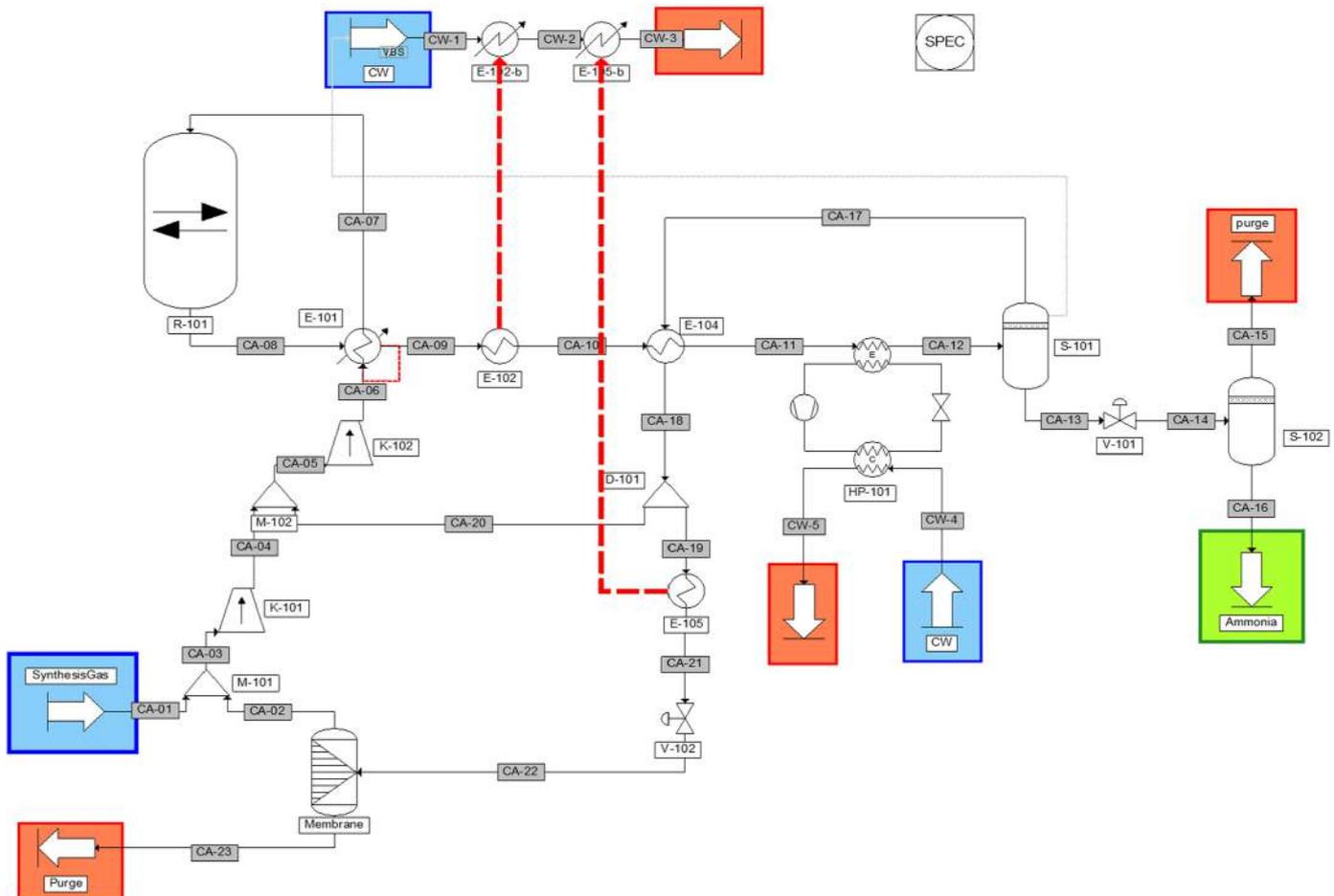


Fig. 11. PFD of an ammonia production plant.

Table 4
Mass and exergy balances of process streams.

Streams		CA-01	CA-02	CA-03	CA-04	CA-05	CA-06	CA-07	CA-08	CA-09	CA-10	CA-11	CA-12	CA-13	CA-14
Total flow	kmol/h	114.9	53.8	168.6	168.6	344.3	344.3	344.3	297.9	297.9	297.9	297.9	297.9	46.9	46.9
Molar composition (%)	H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	H ₂	0.61	0.80	0.67	0.67	0.62	0.62	0.62	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.00	0.00
	N ₂	0.27	0.15	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.00	0.00
	Ar	0.03	0.00	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00
	CH ₄	0.09	0.00	0.06	0.06	0.09	0.09	0.09	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.01	0.01
	NH ₃	0.00	0.05	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.98	0.98
Temperature	°C	40.00	35.41	38.50	180.57	86.70	88.39	215.00	439.10	310.80	45.00	40.00	-10.00	-10.00	-11.08
Pressure	bar	50.00	49.00	49.00	148.00	148.00	150.00	149.90	149.90	149.70	149.49	149.29	149.29	149.29	7.00
Chemical Ex.	kW	6840.4	3048.1	9881.4	9881.4	22,154.6	22,154.6	22,154.6	21,920.5	21,920.5	21,920.5	21,920.5	21,920.5	4449.3	4449.3
Physical Ex.	kW	310.4	144.6	453.4	631.7	1213.7	1218.0	1330.8	1476.4	1268.3	1019.3	1017.4	1026.1	83.0	76.3
Thermal Ex.	kW	0.4	0.1	0.4	44.3	17.2	18.1	131.1	462.6	254.8	6.0	4.4	13.2	2.4	15.3
Mechanical Ex.	kW	310.1	144.5	453.0	587.4	1196.4	1199.9	1199.7	1013.8	1013.5	1013.3	1013.0	1013.0	80.6	60.9
Streams		CA-15	CA-16	CA-17	CA-18	CA-19	CA-20	CA-21	CA-22	CA-23	CW-1	CW-2	CW-3	CW-4	CW-5
Total flow	kmol/h	1.6	45.3	250.9	250.9	75.3	175.7	75.3	75.3	21.5	1131.3	1131.3	1131.3	1387.7	1387.7
Molar composition (%)	H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	H ₂	0.11	0.00	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	N ₂	0.10	0.00	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ar	0.08	0.00	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CH ₄	0.31	0.00	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	NH ₃	0.41	1.00	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature	°C	-11.08	-11.08	-10.00	1.99	1.99	1.99	40.00	35.41	35.41	20.00	48.70	47.73	20.00	34.68
Pressure	bar	7.00	7.00	149.29	149.09	149.09	149.09	148.96	50.00	30.40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Chemical Ex.	kW	188.2	4263.4	17,537.6	17,537.6	5261.3	12,276.3	5261.3	5261.3	2235.2	49.4	49.4	49.4	60.6	60.6
Physical Ex.	kW	2.2	71.9	876.7	873.4	262.0	611.3	261.6	202.9	50.1	1.2	24.4	22.5	1.4	5.1
Thermal Ex.	kW	0.0	13.1	5.2	2.2	0.7	1.5	0.3	0.1	0.0	1.2	24.4	22.5	1.4	5.1
Mechanical Ex.	kW	2.1	58.8	871.4	871.2	261.3	609.8	261.3	202.8	50.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

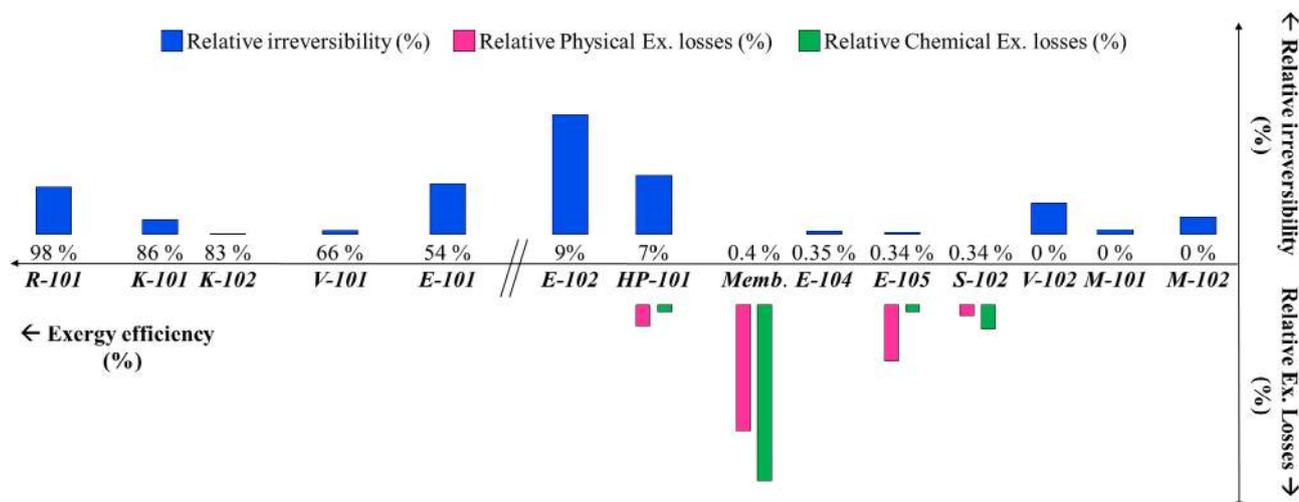


Fig. 12. Base-case "three axis" exergy diagram.

- perform automatic calculations of exergy streams (reported in Table 4),
- evaluate performance indicators detailed in the previous sections (irreversibility, exergy-based efficiencies),
- and to present results of the exergy balance using different kinds of diagrams.

To help the engineer in defining unit operations of a process that should be improved as a priority, it is convenient to draw graphics such as pie graphs, bar charts or even Grassmann diagrams. However, these latter do not enable to represent in the same chart the amount of lost exergy, the amount of destroyed exergy and exergy efficiency for each unit operations.

For that reason, an original diagram has been introduced in ProSimPlus® (see Fig. 12). This new kind of diagram enables to represent on the same graph the exergy efficiency, the exergy destruction and the exergy losses of each unit operations involved in the system. This "three axis" exergy diagram can be read from right to left. Unit operations that should be first analyzed are located at the right. The goal of the engineer when considering this diagram would then to make each unit operation to get closer to the 100% efficiency side (left side) by minimizing exergy destruction and losses.

The base-case process has a total irreversibility of 663.6 kW and a total exergy loss of 2613.3 kW. Those values should be put into perspective, as the global simple efficiency is 56.95%. According to Fig. 12, one may analyze the amount of exergy destroyed on one hand, the external losses in each unit operations from right to left in the other hand.

4.2.1. Analysis of the exergy destruction in each unit operations

4.2.1.1. Mixers M-102 and M-101.

Mixers mainly cause disruption in the thermodynamic equilibrium. This is why mixers are part of the most inefficient unit operations as can be seen in Fig. 12. Whereas the mixer M-101 is almost isothermal and isobar, the amount of exergy destroyed in M-102 can be reduced being mixing streams, to extent possible, as isothermal and isobar as possible.

4.2.1.2. Expander V-102.

V-102 expands a gaseous flow to reduce the pressure before being sent to the membrane. The mixture remains gaseous in the output stream. Exergy destruction occurring in expander V-102 might

be avoided by replacing the expander by a gas turbine. However, contrary to a simple expander, enthalpy of material stream going through the turbine is not constant. A preheating is then necessary to reach the desired output temperature.

4.2.1.3. Cooling devices (E-104, HP-101, E-102 and E-101).

As can be seen in Fig. 12, largest irreversibilities occur in heat exchangers (E-104, E-102 and E-101) and in HP-101 refrigerating machine. These internal losses are mainly due to the large temperature difference between hot and cold streams. Pinch Analysis may be used to improve heat exchange efficiency in the overall process, and then to reduce irreversibilities in heat exchangers.

The base case process, however, is quite well heat integrated. Indeed the actual heat energy consumption is about 782 kW (in E-102) of cold utility and 26 kW of hot utility (in E-105), and the minimum energy requirement computed thanks to a Pinch Analysis is about 756 kW. The other solution consisting in replacing cold utility by hotter utility stream does not appear adequate, in particular as it may raise operating expenditures by increasing energy cost.

It is therefore necessary to look elsewhere to improve the heat exchanger network and to reduce the energy consumptions. By analyzing exergy flows in Table 4, it can be seen that the stream "CA-08" entering the first heat exchanger E-101 (the R-101 gaseous output stream) contains a large amount of mechanical exergy due to the high pressure (150 bars) and a large amount of thermal exergy due to the high temperature. It is then possible to recover a part of these exergies with a turbine directly placed downstream the chemical reactor. By producing shaft-work, the turbine will decrease not only the pressure but also the temperature. Further in the process, the separation step requires a high pressure. The stream is then recompressed up to 150 bars in a compressor coupled to the turbine.

Fig. 13 proposes a retrofit scheme for recovering heat of reaction by integrating a turbine directly downstream the reactor. In the nominal solution, the discharge pressure is fixed to 95 bars. The output of the turbine is then cooled down to 45 °C in E-102 before entering the compressor. The mixture is then cooled from 96 °C down to 40 °C in E-103 before entering the refrigerating machine (not represented in Fig. 13). Cold water is used to cool the process stream down. Water flow rates are fixed in order to get an output temperature of 60 °C to avoid high temperature releases. Output utility streams are assumed to be waste streams.

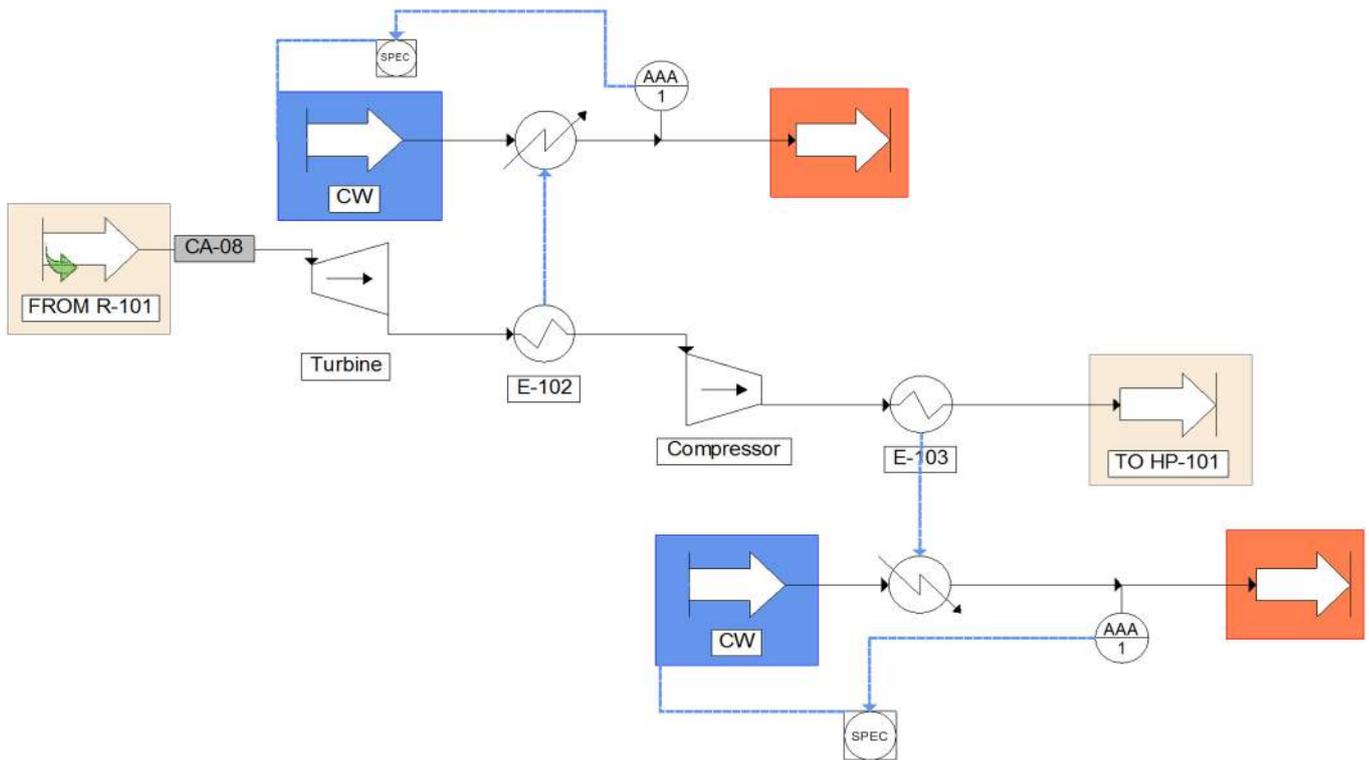


Fig. 13. Proposal for retrofitting the process.

From this proposal, to find the best turbine discharge pressure, a sensitivity analysis is conducted. Results are provided in Fig. 14. Notice that irreversibility curve reaches its minimum at a discharge pressure of 95 bar.

4.2.1.4. Compressors K-102 and K-101.

Concerning the compressors, exergy destroyed in K-102 is negligible compared to the whole process. Exergy destruction in K-101 can be reduced by decreasing input temperature or staging the compression by using an intermediate cooling.

4.2.1.5. Chemical reactor R-101.

According to Fig. 12, the R-101 chemical converter is another major source of exergy destruction. Most of the irreversibility due to chemical conversion is unavoidable (Le Goff, 1979). However, as noticed by Cziesla and co-workers (2006) when considering combustion reactions, preheating input air is one solution to reduce

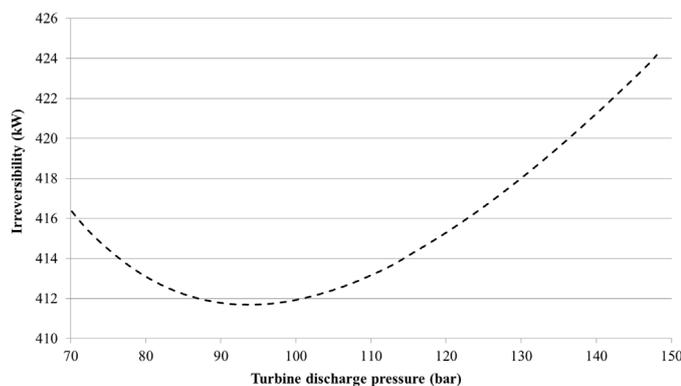


Fig. 14. Influence of discharge pressure on irreversibility and exergy efficiency.

internal losses. Due to the exothermicity of the reaction of ammonia production it would be feasible to adapt this solution and to increase the preheating temperature.

Another sensitivity analysis performed with ProSimPlus® consists in analyzing the influence of input temperature in the thermodynamic efficiency of the reactor (see Fig. 15). From Fig. 15, it can be concluded that the higher the input temperature, the lower the irreversibility. However, due to technical constraints, input temperature of the chemical reactor should not be changed and remain fixed to 215 °C.

4.2.2. Analysis of the exergy losses in each unit operations

Concerning the exergy losses, the main external losses occur in the membrane. Others are negligible.

As the membrane is assumed to be reversible, no accurate data can be extracted from the irreversibility value. However, the large amount of exergy losses, as shown in Fig. 12, indicates that the waste stream CA-23 might be recovered. A further analysis, which is out of this study, should be undertaken to estimate the true potential for recovering this stream.

4.3. Proposal of a retrofitting scheme

Having pinpointed the sources of inefficiencies of the base case process and proposed hints for reducing such inefficiencies, the next step lies in finding out a retrofit scheme based on the analysis.

A proposal of an improved configuration of the process is presented in Fig. 16 and has been simulated within ProSimPlus® modelling and simulation environment (ProSim S.A., 2014). In this process:

- A turbine T-101 and a compressor K-103 have been added in the cooling section. Such an addition enables to produce shaft-work

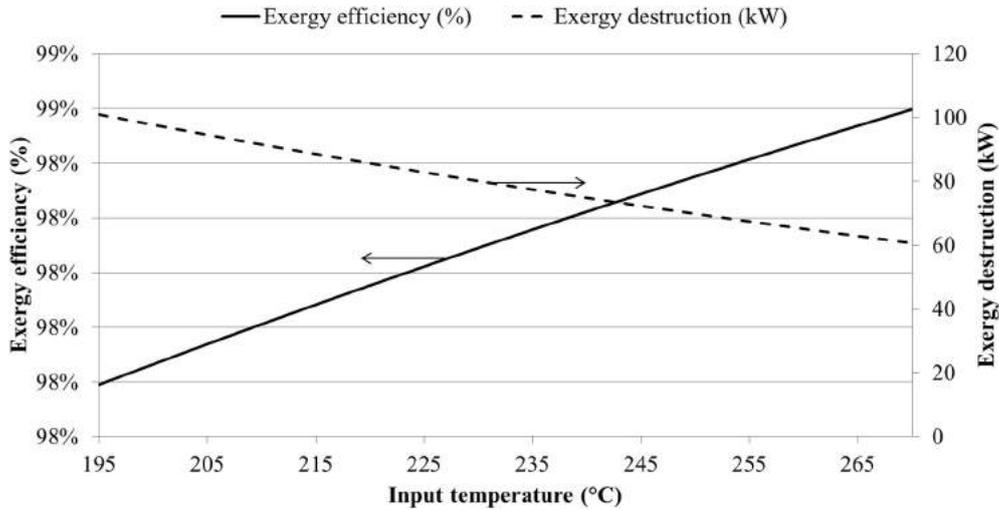


Fig. 15. Influence of input temperature on thermodynamic performance of the reactor.

thanks to the heat of reaction. According to Fig. 14, the T-101 discharge pressure is set at 95 atm.

- The preheating temperature remains unchanged compared to the base case, i.e. 215 °C.
- The T-102 turbine, which replaces the expander V-102, also enables to produce shaft-work. However, the input stream needs to be preheated. The preheating temperature is fixed in order to reach the actual input temperature of the membrane.
- The preheating is done by heat integration between the stream entering the T-102 turbine and the K-101 compressor exiting stream. Such a heat-integration enables to reduce the

temperature difference at the M-101 mixer inlet, and then to reduce the amount of exergy destroyed in M-101.

- Operating conditions of compressors K-101 remain unchanged. The decrease in input temperature of the compressor K-102 enables to reduce the amount of input shaft-work.

Table 5 compares the base case with the retrofitted case. One may notice that proposal for improving the process enables to reduce the amount of exergy destroyed by 15%. The integration of a both turbines T-101 and T-102 enables to reduce the net work consumption by 27%.

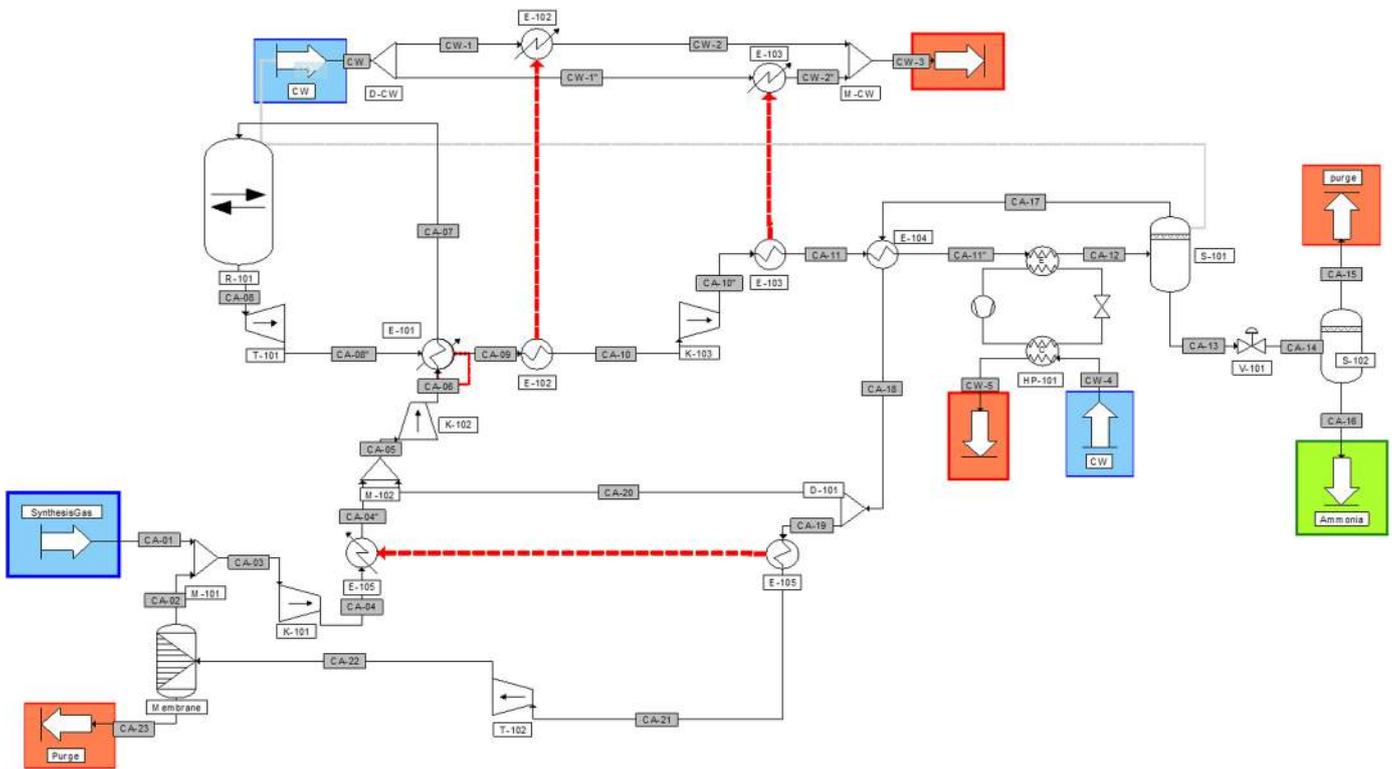


Fig. 16. Retrofitted scheme of the ammonia production plant.

Table 5
Comparison between the base case and the retrofitted case.

	Base case	Retrofitted case	Gain/saving
Overall simple efficiency	57.0	59.0	4%
Total irreversibility (kW)	663.6	562.8	15%
Total exergy losses (kW)	2613.3	2602.7	0.4%
Work consumption (kW)	348.6	480.1	
Work production (kW)	0.0	225.5	
Net consumption (kW)	348.6	254.7	27%
Cold water consumption (t/h)	45.4	38.3	16%

To conclude with the case study, several propositions for improving the process have been implemented. The heat integration in E-105 enables to reduce from 32 kW to 20 kW the irreversibility in mixer M-102. Moreover, this heat integration also enables to produce almost 54 kW of shaft-work in T-102 whereas no work recovering was imagined in the base case process.

The proposition to recover a part of physical exergy at the output of R-101 enables to reduce the cold utility consumption (662 kW for the retrofitted case against 783 kW for the base case). Notice that such a proposition deduced from a systematic exergy analysis is equivalent to the proposition made by Sahafzadeh et al. (2013). Based on the heat recovery solution in methanol synthesis loop presented by Greeff et al. (2002), they suggested to integrate a turbine in the production loop.

Note that the large external exergy loss of the membrane has not been analyzed in this study. Furthermore, the discharge pressure of the membrane has been set according to a sensitivity analysis, without heat integration and economic analysis. A complete thermo-economic analysis should be undertaken to find the best operating conditions.

5. Conclusion

In the present paper, a general presentation of formulations for computing exergies implemented in the process simulator and a methodology for undertaking an exergy analysis within a process simulation software have been presented. After a review of exergy efficiencies found in the literature, a complete description of the generic formulation used for the automatic computation of intrinsic exergy efficiency of unit operations has been developed and an ammonia production case has permitted to illustrate the significant contribution of the simulator as an exergy analysis computer-aided tool.

A relevant exergy analysis highly relies on the engineer's capability to propose alternatives to reduce exergy destruction and losses. To complete the proposed exergy analysis methodology and to assist the engineer in defining alternatives for improving a process, a case-based reasoning methodology (Negny and Le Lann, 2008; Roldán et al., 2011) is under development. Such a method, which is based on the assumption that similar problems have similar solutions, enables to go further than simple rule-based systems in facilitating the maintenance of an expert system.

Furthermore, as previously noticed the presented intrinsic efficiency only enables to compute exergy efficiency of unit operations. Only the simple efficiency can be applied to multi-operation processes. Although the difference between a simple efficiency and a produced-consumed efficiency on the overall system is paltry in the ammonia case as all the exergy entering the system is mostly consumed, for other systems such as the PRICO process presented by Marmolejo-Correa and Gundersen (2012), the simple efficiency does not enable to compute a relevant exergy efficiency. A future paper will present how the intrinsic efficiency can be computed automatically in a process simulation software.

Acknowledgement

Financial support provided by the French National Research Agency (ANR) is gratefully acknowledged.

Appendix A. Exemplified comparison of exergy efficiencies

For a better understanding of this study, the simple efficiency (Cornelissen, 1997), the intrinsic efficiency (Brodyansky et al., 1994) and the fuel-product efficiency (Tsatsaronis, 1993) will be illustrated through four different examples from the chemical engineering, selected to represent most of the situations occurring in industrial sites.

• Turbine

The exergy balance of a turbine, which is representative of systems generating an output shaft-work stream, is presented in Table A.1. Running conditions of this unit operation have been chosen in such a way that this turbine is a 'cross-ambient' unit operation, i.e. operating conditions go through the ambient temperature, T^{00} .

• Below-ambient and above-ambient heat-exchangers

The heat-exchanger is another commonly used unit operation in industrial processes. Two different running conditions have been applied: a 'below-ambient' heat-exchanger whose exergy balance is summarized in Table A.2 and an 'above-ambient' case presented in Table A.3. Unlike the above-ambient system, a below-ambient system means that all temperatures are below the ambient temperature.

The distinction between utilized and waste streams in exergy-based efficiency can be illustrated by the hot output stream in the above-ambient case, which is considered to be a waste stream. Furthermore, the inevitable exergy destruction for the below-ambient heat-exchanger has been computed according to the methodology presented in Tsatsaronis and Park (2002), the minimum temperature approach is 5 °C.

• Chemical reactor

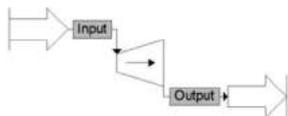
It is worth stressing that no chemical change takes place in the unit operations formerly presented. To complete this study, the last example is an adiabatic reactor where the reaction of combustion of methane and air with a conversion rate of 30% occurs. Table A.4 provides the exergy balance of this reactor.

Table A.5 summarizes the different situations that are treated in the examples.

A.1. Simple efficiency

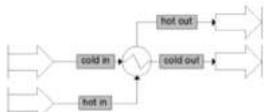
The simplest way to define exergy efficiency is to express it as the ratio between all exergy outputs and all exergy inputs. Waste

Table A.1
Exergy balance of the turbine (perfect gas).



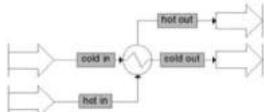
	Flow rate	Temperature	Pressure	Molar fractions		Chemical exergy	Thermal exergy	Mechanical exergy
				N ₂	O ₂			
	kmol/h	K	atm	-	-	kW	kW	kW
In	100.0	320.00	8.0	0.80	0.20	2.21	0.62	143.19
Out	100.0	252.08	2.0	0.80	0.20	2.21	3.22	47.73
Shaft-work (kW)								55.01
Irreversibility (kW)								37.85

Table A.2
Below-ambient heat-exchanger (perfect gas).



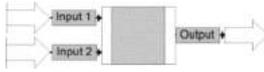
	Flow rate	Temperature	Pressure	Molar fraction	Chemical exergy	Thermal exergy	Mechanical exergy	
				C ₃ H ₈				
	kmol/h	K	atm	-	kW	10 ⁻³ kW	kW	
Cold in	1.0	283.15	1.0	1.00	597.47	7.80	0.00	
Cold out	1.0	293.15	1.0	1.00	597.47	0.86	0.00	
Hot in	2.0	298.15	1.0	1.00	1194.94	0.00	0.00	
Hot out	2.0	293.24	1.0	1.00	1194.94	1.66	0.00	
Irreversibility (10 ⁻³ kW)								5.3
Inevitable irreversibility (10 ⁻³ kW)								3.5

Table A.3
Above-ambient heat-exchanger (perfect gas).



	Flow rate	Temperature	Pressure	Molar fraction	Chemical exergy	Thermal exergy	Mechanical exergy	
				C ₃ H ₈				
	kmol/h	K	atm	-	kW	kW	kW	
Cold in	1.0	298.15	1.0	1.00	597.47	0.00	0.00	
Cold out	1.0	448.15	1.0	1.00	597.47	0.73	0.00	
Hot in	2.0	573.15	10.0	1.00	1194.94	4.85	3.09	
Hot out	2.0	518.21	10.0	1.00	1194.94	3.18	3.09	
Irreversibility (kW)								0.94

Table A.4
Exergy balance of the chemical reactor (perfect gas).



	Flow rate	Temperature	Pressure	Molar fractions					Chemical exergy	Thermal exergy	Mechanical exergy	
				O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	N ₂				
	kmol/h	K	atm	-	-	-	-	-	kW	kW	kW	
Input 1	0.2	298.15	1.1	0.00	0.90	0.00	0.00	0.10	41.56	0.00	0.01	
Input 2	1.8	323.15	1.1	0.20	0.00	0.00	0.00	0.80	0.04	0.01	0.12	
Output	2.0	974.56	1.1	0.13	0.06	0.03	0.05	0.73	28.97	6.07	0.13	
Irreversibility (kW)												6.58

Table A.5
Operating conditions in the examples.

Particularities	Examples			
	Turbine	Below-ambient heat-exchanger	Above-ambient heat-exchanger	Chemical reactor
Temperature	Across T ⁰⁰	Below T ⁰⁰	Above T ⁰⁰	Above T ⁰⁰
Chemical Changes	No	No	No	Yes
Waste Stream	No	No	Yes (output hot stream)	No
Unavoidable irreversibility	No	Yes	No	No

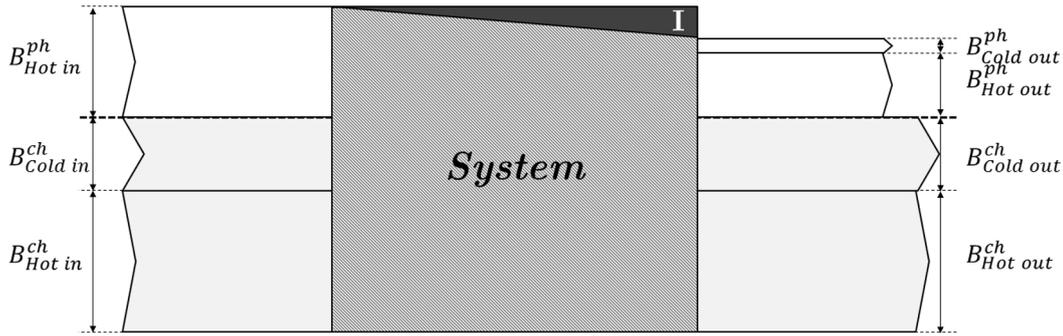


Fig. A.1. Grassmann diagram of the sur-ambient heat-exchanger.

Table A.6
Simple efficiency examples.

	Turbine	Below-ambient heat-exchanger	Above-ambient heat-exchanger	Reactor
Mathematical expression	$\frac{B_{out}^{ch} + B_{out}^{ph} + W_{out}}{B_{in}^{ch} + B_{in}^{ph}}$	$\frac{B_{cold out} + B_{hot out}}{B_{cold in} + B_{hot in}}$	$\frac{B_{cold out}}{B_{cold in} + B_{hot in}}$	$\frac{B_{out}^{ch} + B_{out}^{ph}}{B_{in}^{ch} + B_{in}^{ph}}$
Value (%)	74.08	100.00	33.23	84.24

exergy is excluded from the output exergy (Gong and Wall, 1997). In this condition, Eq. (A.1) represents the definition of simple efficiency (Cornelissen, 1997).

$$\eta_e = \frac{\sum \text{Exergy output}}{\sum \text{Exergy input}} = \frac{B_{out}}{B_{in}} = 1 - \frac{I}{B_{in}} - \frac{B_{out}^{waste}}{B_{in}} \quad (\text{A.1})$$

First of all, notice that the formulation of this exergy efficiency definition is the same whatever the system is, thereby potentially making it a good candidate for an implementation in a process simulation software. This coefficient of performance has been applied in each example. Results and formulations are tabulated in Table A.6.

As stated in Cornelissen (1997), Marmolejo-Correa and Gundersen (2012), Szargut et al. (1988), and shown by the examples of below-ambient heat-exchanger, simple efficiency can give the engineer the wrong impression of the thermodynamic perfection of a given process. When the untransformed exergy is in minority, i.e. when almost all the entering exergy is transformed, simple efficiency may provide quite a good representation of the performance of the system, which is the case, for example, with the turbine or the compressor. However the sensitivity of simple efficiency reduces with increasing quantities of untransformed components, which makes this kind of efficiency unsuitable. In the Grassmann diagram represented in Fig. A.1, the chemical exergy remains unchanged through the heat-exchanger, thus skewing the exergetic efficiency for comparative purposes.

To conclude, this performance criterion can result in misleading conclusions about the thermodynamic performance of the process. This is mostly because in a single unit operation only part of the input exergy participates in the transformation while the other part remains constant. Some authors “neglected” the chemical exergy to make it more relevant (Marmolejo-Correa and Gundersen, 2012). However, in a process simulation software, the user does not know beforehand which form of exergy is to be neglected or not! Nevertheless, as stated by Tsatsaronis (1993), this approach can be successfully applied when the studied process consists of a large number of unit operations.

Unlike input–output efficiency, the produced–consumed efficiency considers that all the exergy exiting the system is not always equal to the exergy produced. Then, produced–consumed efficiencies enable to overcome the limitations of the input–output efficiencies.

A.2. Intrinsic efficiency

It has been observed that the simple efficiency can be overestimated. In particular, this efficiency may assume a value close to one for operation which, from an engineering point of view, has a poor performance; for example, a heat exchanger with a high chemical exergy input. The reason is the fact that only a part of the exergy output is produced by the system in the accomplishment of all the physico-chemical phenomena which take place within its boundaries. The rest of the exergy leaving the system is part of the exergy input which has simply gone through the system without undergoing any transformation (see Fig. A.2). The name transit exergy, first introduced by Kostenko (1983), has been given to this fraction of exergy supplied to the system. Typically, in a chemical reactor, part of the transit exergy is made up of the exergies associated with unreacted feed or inert.

As illustrated in the Grassmann diagram in Fig. A.2, only part of the input exergy is consumed by the system to produce new forms of exergy. On the basis of these observations, Brodyansky et al. (1994) defined a new exergetic efficiency called intrinsic efficiency and expressed by Eq. (A.2).

$$\eta_{int} = \frac{\Delta B^{produced}}{\Delta B^{consumed}} = \frac{B_{out}^{useful} - B^{tr}}{B_{in} - B^{tr}} \quad (\text{A.2})$$

Intrinsic efficiency is the measure of the true ability of the system to produce new exergy from a given amount of consumed exergy. It considers that all the exergy produced is useful and desired. Brodyansky et al. (1994) and then Sorin et al. (1998) who further developed and characterized the concept of transit exergy, provided us with algorithms and formulas for its computation in unit operation. In cases when it is possible to clearly determine which input stream forms the output stream, the transit chemical exergy and transit physical exergy are given by the following equations (Sorin et al., 1998):

$$B_{in,out}^{ch,tr} = \sum_{i=1}^{N_c} \min(n_{in,i}; n_{out,i}) \cdot \min(b_{in,i}^{ch}; b_{out,i}^{ch})$$

$$B_{in,out}^{ph,tr} = \min(n_{in}; n_{out}) \cdot \min(b^{ph}(T^{tr}, P_{in}, Z_{in}), b^{ph}(T^{tr}, P_{in}, Z_{out}), b^{ph}(T^{tr}, P_{out}, Z_{in}), b^{ph}(T^{tr}, P_{out}, Z_{out}))$$

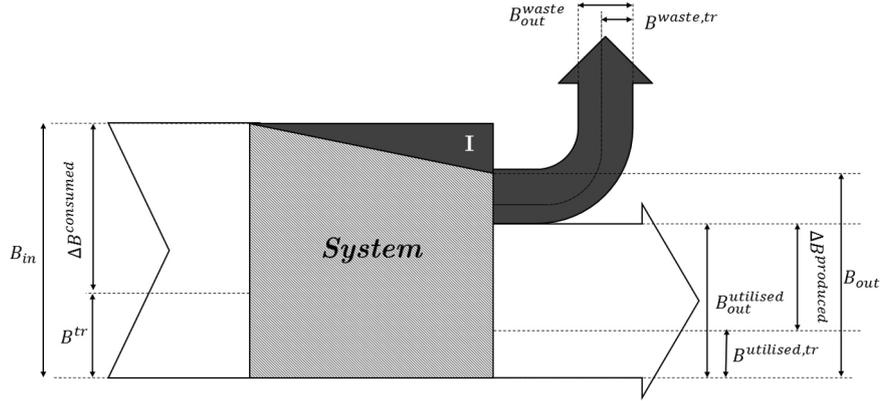


Fig. A.2. Transit exergy.

where

- $T^{tr} = \min(T_{in}, T_{out})$ if $T_{in} > T^{00}$ and $T_{out} > T^{00}$,
- $T^{tr} = \max(T_{in}, T_{out})$ if $T_{in} < T^{00}$ and $T_{out} < T^{00}$,
- else $T^{tr} = T^{00}$.

In cases when such a determination is impossible, Brodyansky et al. (1994) preferred using the following equations:

$$B_{in,out}^{ch,tr} = \sum_{i=1}^{N_c} \min \left(\sum_{j=1}^{N_{in}} B_{j,i}^{ch}, \sum_{k=1}^{N_{out}} B_{k,i}^{ch} \right)$$

$$B_{in,out}^{ch,tr} = \min \left(\sum_{j=1}^{N_{in}} B_j^{ph}, \sum_{k=1}^{N_{out}} B_k^{ph} \right)$$

Let us apply the computation of transit exergy and intrinsic efficiency to the examples.

- The turbine

The turbine is a cross-ambient unit operation then $T^{tr} = 25^\circ\text{C}$. Transit exergy is then given by:

$$B_{(in,out)}^{tr} = B_{(in,out)}^{tr,ch} + B_{(in,out)}^{tr,ph} = B_{in}^{ch} + \min(B_{in}^{ph}(T^{tr}, P_{in}));$$

$$B_{out}^{ph}(T^{tr}, P_{out}) = B_{in}^{ch} + B_{out}^{\Delta P}$$

Then, the resulting intrinsic efficiency can be computed thanks to Eq. (A.3).

$$\begin{aligned} \eta_{int} &= \frac{B_{out} + W_{out} - B^{tr}}{B_{in} - B^{tr}} \\ &= \frac{B_{out} + W_{out} - (B_{out}^{\Delta P} + B_{in}^{ch})}{B_{in} - (B_{out}^{\Delta P} + B_{in}^{ch})} = \frac{B_{out}^{\Delta P} + W_{out}}{B_{in}^{ph} - B_{out}^{\Delta P}} = 60.60\% \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

- The heat-exchangers

Analogously to the turbine, the chemical exergy delivered to the systems does not participate to the transformation and thus remains constant through the system. For the above-ambient heat exchanger and according to equations supplied in Sorin et al. (1998), the transit exergy is given by:

$$B^{tr} = B^{tr,ch} + B^{tr,ph} = B_{cold in}$$

Table A.7

Partial chemical exergies of the chemical reactor (kW).

	Input 1	Input 2	Output
O ₂	0.000	-0.007	-0.081
CH ₄	41.588	0.000	28.883
CO ₂	0.000	0.000	0.164
H ₂ O	0.000	0.000	0.028
N ₂	-0.028	0.047	-0.021

Note that the transit exergy is computed only on the useful exergy output. The intrinsic efficiency for the above-ambient heat exchanger is then expressed as follow:

$$\begin{aligned} \eta_{int} &= \frac{B_{out}^{useful} - B^{tr}}{B_{in} - B^{tr}} = \frac{B_{cold out}^{ph} - (B_{cold in}^{ph})}{B_{hot in}^{ph} + B_{cold in}^{ph} - (B_{cold in}^{ph})} \\ &= \frac{B_{cold out}^{ph} - B_{cold in}^{ph}}{B_{hot in}^{ph}} = 0.06\% \end{aligned}$$

Considering now the below-ambient heat-exchanger, one may obtain the following expressions:

$$B^{tr} = B^{tr,ch} + B^{tr,ph} = B_{hot in} + B_{cold out}$$

$$\begin{aligned} \eta_{int} &= \frac{B_{out} - B^{tr}}{B_{in} - B^{tr}} = \frac{B_{cold out} + B_{hot out} - (B_{hot in} + B_{cold out})}{B_{cold in} + B_{hot in} - (B_{hot in} + B_{cold out})} \\ &= \frac{B_{hot out}^{ph} - B_{hot in}^{ph}}{B_{cold in}^{ph} - B_{cold out}^{ph}} = 23.93\% \end{aligned}$$

- The chemical reactor

To compute the transit exergy of the chemical reactor and according to equations in Brodyansky et al. (1994), one needs to have the partial chemical exergies as summarized in Table A.7. For the chemical reactor, and differently from the turbine and the heat-exchanger, a chemical transformation occurs in the reactor. The transit chemical exergy is given by:

$$\begin{aligned} B_{input-output}^{tr,ch} &= \min(B_{in_1}^{ch,O_2} + B_{in_2}^{ch,O_2}; B_{out}^{ch,O_2}) \\ &\quad + \min(B_{in_1}^{ch,CH_4} + B_{in_2}^{ch,CH_4}; B_{out}^{ch,CH_4}) \\ &\quad + \min(B_{in_1}^{ch,CO_2} + B_{in_2}^{ch,CO_2}; B_{out}^{ch,CO_2}) \\ &\quad + \min(B_{in_1}^{ch,H_2O} + B_{in_2}^{ch,H_2O}; B_{out}^{ch,H_2O}) \\ &\quad + \min(B_{in_1}^{ch,N_2} + B_{in_2}^{ch,N_2}; B_{out}^{ch,N_2}) \\ &= B_{out}^{ch,O_2} + B_{out}^{ch,CH_4} + B_{out}^{ch,N_2} \end{aligned}$$

Table A.8
Intrinsic efficiency examples.

Unit operation	Transit exergy	Efficiency formulation	Value (%)
Turbine	$B_{out}^{\Delta P} + B_{out}^{ch}$	$\frac{B_{out}^{\Delta T} + W_{out}}{B_{out}^{ph} - B_{in}^{\Delta T}}$	60.60
Below-ambient heat-exchanger	$B_{hot\ in} + B_{cold\ out}$	$\frac{B_{hot\ out}^{ph} - B_{hot\ in}^{ph}}{B_{cold\ in}^{ph} - B_{cold\ out}^{ph}}$	23.93
Above-ambient heat-exchanger	$B_{cold\ in}$	$\frac{B_{cold\ out} - B_{cold\ in}}{B_{hot\ in}}$	0.06
Reactor	$B_{in_1}^{\Delta T} + B_{in_2}^{\Delta T} + B_{out}^{\Delta P} + B_{out}^{ch, O_2} + B_{out}^{ch, CH_4} + B_{out}^{ch, N_2}$	$\frac{B_{out}^{ch, CO_2} + B_{out}^{ch, H_2O} + B_{out}^{\Delta T} - (B_{in_1}^{\Delta T} + B_{in_2}^{\Delta T})}{B_{in_1}^{ch} + B_{in_2}^{ch} + B_{in_1}^{\Delta P} + B_{in_2}^{\Delta P} - (B_{out}^{\Delta P} + B_{out}^{ch, O_2} + B_{out}^{ch, CH_4} + B_{out}^{ch, N_2})}$	48.67

The transit physical exergy for the reactor can be calculated as below:

$$B_{input-output}^{tr, ph} = \min(B_{in_1}^{\Delta T} + B_{in_2}^{\Delta T}; B_{out}^{\Delta T}) + \min(B_{in_1}^{\Delta P} + B_{in_2}^{\Delta P}; B_{out}^{\Delta P})$$

$$= B_{in_1}^{\Delta T} + B_{in_2}^{\Delta T} + B_{out}^{\Delta P}$$

Finally, computing the intrinsic efficiency (Eq. (A.4)) gives a value of 48.67

$$\eta_{int} = \frac{B_{out}^{ch} + B_{out}^{ph} - (B_{in_1}^{\Delta T} + B_{in_2}^{\Delta T} + B_{out}^{\Delta P} + B_{out}^{ch, O_2} + B_{out}^{ch, CH_4} + B_{out}^{ch, N_2})}{B_{in_1}^{ch} + B_{in_2}^{ch} + B_{in_1}^{ph} + B_{in_2}^{ph} - (B_{in_1}^{\Delta T} + B_{in_2}^{\Delta T} + B_{out}^{\Delta P} + B_{out}^{ch, O_2} + B_{out}^{ch, CH_4} + B_{out}^{ch, N_2})}$$

$$= \frac{B_{out}^{ch, CO_2} + B_{out}^{ch, H_2O} + B_{out}^{\Delta T} - (B_{in_1}^{\Delta T} + B_{in_2}^{\Delta T})}{B_{in_1}^{ch} + B_{in_2}^{ch} + B_{in_1}^{\Delta P} + B_{in_2}^{\Delta P} - (B_{out}^{\Delta P} + B_{out}^{ch, O_2} + B_{out}^{ch, CH_4} + B_{out}^{ch, N_2})} = 48.67\%$$
(A.4)

The efficiency divides the chemical exergy into partial chemical exergies. At this point we can exactly define the amount of exergy produced and consumed (Table A.8).

A.3. Fuel-product efficiency

Contrary to intrinsic efficiency, the fuel-product efficiency which is based on the concepts of fuel and product exergy does not consider all the exergy increases as a desired result produced. As mentioned by Lazzaretto and Tsatsaronis (2006), the fuel-product approach is particularly adequate for the analysis of thermal system. In a process simulation software, the user may model and simulate any kind of processes including thermal but also chemical systems. According to Lazzaretto and Tsatsaronis (2006), the product represents the (net) desired result produced by the system, then the definition of the product must be consistent with the purpose of purchasing and using the system. The fuel-product efficiency can be expressed according to Eq. (A.5)

$$\eta_e = \frac{\text{Product exergy}}{\text{Fuel Exergy}} \quad (\text{A.5})$$

The product exergy is defined by Eq. (A.6) whereas the fuel exergy of a system can be calculated thanks to Eq. (A.7) (Lazzaretto and Tsatsaronis, 2006).

$$\text{Product exergy} = \text{Desired exergy output} + \text{desired exergy increases} \quad (\text{A.6})$$

$$\text{Fuel exergy} = \text{necessary exergy input} + \text{necessary exergy decrease} - \text{undesired exergy increase} \quad (\text{A.7})$$

Let us apply this approach to examples presented above.

• Turbine

The objective of a turbine is to simultaneously decrease the pressure of the input stream and generate a work flow. By analyzing exergy balance, one assumes that the decrease of pressure is a necessary exergy decrease while the production of work is the desired exergy production. Consequently, the product exergy is given by Eq. (A.8).

$$\text{product exergy} = W \quad (\text{A.8})$$

Applying the exergy balance, we obtain the fuel exergy in Eq. (A.9).

$$\text{fuel exergy} = B_{in}^{ph} - B_{out}^{ph} \quad (\text{A.9})$$

Then the fuel-product efficiency of the turbine can be computed thanks to Eq. (A.10), and one may obtain 59.24%.

$$\eta_e = \frac{W}{B_{in}^{ph} - B_{out}^{ph}} = 59.24\% \quad (\text{A.10})$$

However, computing efficiency with Eq. (A.10), does not allow us to consider that the thermal exergy reaches a minimum at the ambient temperature T^0 . As mentioned in Marmolejo-Correa and Gundersen (2012), fuel-product efficiency does not explicitly give efficiency expressions for cross-ambient and below-ambient operations.

The evaluation of this kind of efficiency is a much trickier task as it requires the definition of the product exergy by a given system. Moreover, because physical exergy is not a monotonic function of the temperature, the formulation of the fuel-product efficiency can differ depending on operating conditions.

• Heat-exchanger

The heat-exchanger shown in Fig. A.3 provides quite a good illustration of the dependence of fuel-product efficiency on operating conditions. In this example, the chemical exergy is assumed to be constant all along the transformation.

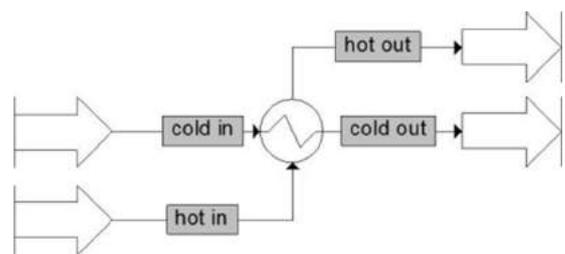


Fig. A.3. Typical heat-exchanger.

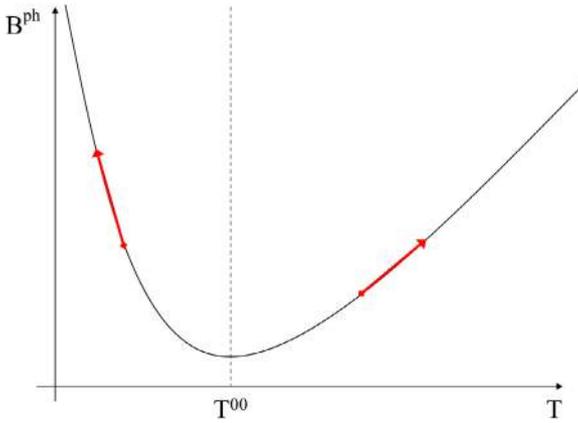


Fig. A.4. Physical exergy vs. temperature.

Is the function of a heat-exchanger to cool the hot stream or to heat the cold stream? Fig. A.4 represents the evolution of physical exergy as a function of the temperature for a monophasic stream.

For an above-ambient heat-exchanger, the increase of exergy is linked to the increase of temperature. Thus *product exergy* is defined by the difference between the output physical exergy and the input physical exergy of the cold stream. Rewriting the exergy balance around the above-ambient heat-exchanger enables us to define the amount of exergy consumed *fuel exergy* as the difference between the input physical exergy and the output physical exergy of the hot stream. Finally, for such a heat-exchanger, the fuel-product efficiency is given by Eq. (A.11).

$$\eta_e = \frac{B_{cold\ out}^{ph} - B_{cold\ in}^{ph}}{B_{hot\ in}^{ph} - B_{hot\ out}^{ph}} \quad (\text{A.11})$$

Considering the hot output stream ('hot out') as a waste stream, the fuel-product efficiency of the sur-ambient heat-exchanger then becomes as formulated in Eq. (A.12).

$$\eta_e = \frac{B_{cold\ out}^{ph} - B_{cold\ in}^{ph}}{B_{hot\ in}} = 0.06\% \quad (\text{A.12})$$

Considering now a below-ambient heat-exchanger, *product exergy* is defined as the difference between the output physical exergy and the input physical exergy of the hot stream. Analogously to the above-ambient heat-exchanger, one can obtain the expression given by Eq. (A.13) to define the fuel-product efficiency of a below-ambient heat-exchanger.

$$\eta_e = \frac{B_{hot\ out}^{ph} - B_{hot\ in}^{ph}}{B_{cold\ in}^{ph} - B_{cold\ out}^{ph}} \quad (\text{A.13})$$

With this formulation the fuel-product efficiency obtained is 23.92%, which is a much more significant value than the simple

previous analysis of exergy evolution, this definition of efficiency can lead to insignificant results. Indeed when applying the exergy efficiency of the over-ambient heat-exchanger to the sub-ambient heat-exchanger, one may obtain an efficiency of 350%. This value means that physical exergy has been generated through the system, which is thermodynamically impossible.

Considering now the unavoidable exergy destruction, the fuel-product efficiency is given by Eq. (A.14) and is equal to 48.3%.

$$\eta_e = \frac{B_{hot\ out}^{ph} - B_{hot\ in}^{ph}}{B_{cold\ in}^{ph} - B_{cold\ out}^{ph} - I_{Un}} \quad (\text{A.14})$$

This new kind of efficiency enables to measure the true potential for improvement of a given process.

• Chemical reactor

The chemical reactor example is treated in order to deal with chemical change at least once in the computing of fuel-product efficiency. To recap, this reactor is a methane combustion chamber. Thus the function of a system can be defined as the increase of temperature to generate, for example, a hot utility stream. It could also be defined as the production of water and carbon dioxide. In the fuel-product approach a distinction is made between reactive chemical exergy and non-reactive chemical exergy (Tsatsaronis, 2007). According to Lazzaretto and Tsatsaronis (2006), to define the fuel and product exergy, a decision must be initially made for each reactive chemical exergy stream whether the fuel is a difference between the inlet and the outlet or the total inlet exergy stream. There is no systematic approach when dealing with chemical system.

The exergy balance of the chemical reactor can be rewritten as follow:

$$[B_{in}^{\Delta T} + B_{in}^{\Delta P} + B_{in}^{ch,O_2} + B_{in}^{ch,CH_4} + B_{in}^{ch,CO_2} + B_{in}^{ch,H_2O} + B_{in}^{ch,N_2}] - [B_{out}^{\Delta T} + B_{out}^{\Delta P} + B_{out}^{ch,O_2} + B_{out}^{ch,CH_4} + B_{out}^{ch,CO_2} + B_{out}^{ch,H_2O} + B_{out}^{ch,N_2}] = I$$

Considering the increase in thermal exergy as the desired exergy product, one may obtain:

$$[B_{in}^{\Delta P} + B_{in}^{ch,O_2} + B_{in}^{ch,CH_4} + B_{in}^{ch,CO_2} + B_{in}^{ch,H_2O} + B_{in}^{ch,N_2}] - [B_{out}^{\Delta P} + B_{out}^{ch,O_2} + B_{out}^{ch,CH_4} + B_{out}^{ch,CO_2} + B_{out}^{ch,H_2O} + B_{out}^{ch,N_2}] = I + B_{out}^{\Delta T} - B_{in}^{\Delta T}$$

Then the fuel-product efficiency can be expressed as given by the following equation:

$$\eta_e = \frac{B_{out}^{\Delta T} - B_{in}^{\Delta T}}{B_{in}^{\Delta P} - B_{out}^{\Delta P} + B_{in}^{ch,O_2} - B_{out}^{ch,O_2} + B_{in}^{ch,CH_4} - B_{out}^{ch,CH_4} + B_{in}^{ch,CO_2} - B_{out}^{ch,CO_2} + B_{in}^{ch,H_2O} - B_{out}^{ch,H_2O} + B_{in}^{ch,N_2} - B_{out}^{ch,N_2}}$$

$$\eta_e = \frac{B_{out}^{\Delta T} - B_{in}^{\Delta T}}{B_{in}^{ch} - B_{out}^{ch} + B_{in}^{\Delta P} - B_{out}^{\Delta P}} = 47.98\%$$

efficiency formerly obtained (99%). Unlike simple efficiency, the fuel-product efficiency in the case of heat-exchanger only deals with physical exergy, which is the exergy associated with temperature and pressure, and does not include in the ratio the chemical exergy term which is not modified in the heat-exchanger (Fig. A.1). However, if the amount of exergy produced is defined without a

Computing the fuel-product thank to the above equation gives an efficiency of 47.98%.

From this equation, one may note the distinction between the intrinsic efficiency and the fuel-product efficiency. However, in order to get such an equation, a choice/decision has to be initially made to determine the purpose of the unit operation.

Table A.9
Fuel-product efficiency examples.

	Turbine	Sub-ambient heat-exchanger	Sur-ambient heat-exchanger	Reactor
Mathematical expression	–	$\frac{B_{hot\ out}^{ph} - B_{hot\ in}^{ph}}{B_{cold\ in}^{ph} - B_{cold\ out}^{ph} - I_{un}}$	$\frac{B_{cold\ out}^{ph} - B_{hot\ in}^{ph}}{B_{hot\ in}^{ph}}$	$\frac{B_{out}^{\Delta T} - B_{in}^{\Delta T}}{B_{in}^{ch} - B_{out}^{ch} + B_{in}^{\Delta P} - B_{out}^{\Delta P}}$
Value (%)	–	48.3	0.06	47.98

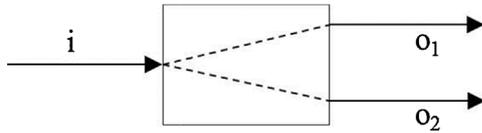


Fig. B.1. Simple unit operation with a single input stream and several output streams ('SIMO' system).

However, if the desired exergy effect is the increase in temperature and the production of water, the fuel product efficiency might be given by the following expression:

$$\eta_e = \frac{B_{out}^{\Delta T} - B_{in}^{\Delta T} + B_{out}^{ch, H_2O} - B_{in}^{ch, H_2O}}{B_{in}^{\Delta P} - B_{out}^{\Delta P} + B_{in}^{ch, O_2} - B_{out}^{ch, O_2} + B_{in}^{ch, CH_4} - B_{out}^{ch, CH_4} + B_{in}^{ch, CO_2} - B_{out}^{ch, CO_2} + B_{in}^{ch, N_2} - B_{out}^{ch, N_2}}$$

The fuel product efficiency highly depends on the engineer's choice in defining the product exergy.

Results and expressions of fuel-product efficiencies are summarized in Table A.9.

To conclude, the fuel-product efficiency is a very interesting formulation of exergy efficiency as it enables to consider the true purpose of the system. However this kind of efficiency needs the engineers to previously take a decision about the purpose of the system. This might be a difficult step in the formulation of exergy efficiency. Moreover, the examples of heat exchanger show that a wrong decision in the definition of product exergy can lead to misleading results. As stated in the several examples, although this proposal for computing exergetic efficiency may provide a better comparison criterion for process analysis than the simple or the intrinsic efficiency efficiencies, the reasoning for deducing the fuel-product efficiency is not generic, and not as easy as claimed by authors, to be implemented in a process simulator. All these limitations prevent from automatic calculations of the efficiency of a system.

Appendix B. Generalization of the methodology – concept of materially connected streams

Let us consider a splitter represented in Fig. B.1. The splitter is representative to 'SIMO' unit operations composed of a single input stream and several output streams.

Note that exergy may transit from stream i to stream o_1 and from stream i to stream o_2 . There is no transit exergy between streams o_1 and o_2 . It is then possible to define the pairs (i, o_1) and (i, o_2) as two pairs of *materially connected streams*. Two streams are said to be *materially connected* if, and only if, the studied output stream is entirely or partly constituted by the considered input stream.

For each pair, the input is only composed of a single input stream. Consequently it is possible to compute transit exergy using equations of case 1 as reported in Table 2. Finally, the overall transit exergy on the splitter is given by Eq. (B.1), i.e. as the sum of transit exergies.

$$B_{splitter}^{tr} = B_{i, o_1}^{tr} + B_{i, o_2}^{tr} = B_{i, o_1}^{tr, \Delta T} + B_{i, o_2}^{tr, \Delta T} + B_{i, o_1}^{tr, \Delta P} + B_{i, o_2}^{tr, \Delta P} + B_{i, o_1}^{tr, ch} + B_{i, o_2}^{tr, ch} \quad (B.1)$$

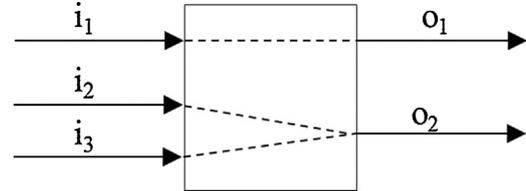


Fig. B.2. Example of a jacketed reactor vessel for the computation of transit exergy ('MIMO' system).

Assume now a 'MIMO' unit operation shown in Fig. B.2. It may represent, for example, a jacketed reactor vessel with several input streams and several output streams.

By analyzing the system represented in Fig. B.2, it is possible to define two sets of materially connected streams. The first one is the pair (i_1, o_1) . There is a single input stream, the transit exergy may be then computed using equations of case 1 of Table 2. The second set of materially connected streams is defined by $(i_2 + i_3, o_2)$. In this case the input is a set of input streams. Consequently to compute the transit exergy, one needs to use equations of case 2 as reported in Table 2. Analogously to the splitter, the overall transit exergy on the jacketed reactor vessel is given by Eq. (B.2).

$$B_{reactor}^{tr} = B_{i_1, o_1}^{tr} + B_{i_2+i_3, o_2}^{tr} = B_{i_1, o_1}^{tr, \Delta T} + B_{i_2+i_3, o_2}^{tr, \Delta T} + B_{i_1, o_1}^{tr, \Delta P} + B_{i_2+i_3, o_2}^{tr, \Delta P} + B_{i_1, o_1}^{tr, ch} + B_{i_2+i_3, o_2}^{tr, ch} \quad (B.2)$$

To recap, the first step of computing transit exergy is to identify sets of materially connected streams, i.e. inlet streams constituting an output stream. While pairs of materially connected streams are identified, one may applied equations reported in to compute transit exergy on each of them.

A generalized formulation for computing transit exergy in an unit operation is given by Eq. (B.3) where N_{SMCS} is the number of sets of materially connected streams, l is a set of materially connected streams (m, o) where m may be a single input stream, i , or several input streams, "in", and o is a single output stream. When m is a set of input streams, Eq. (29) might be used, otherwise Eq. (21) is preferable.

$$B^{tr} = \sum_{l=1}^{N_{SMCS}} B_l^{tr} = \sum_{l=1}^{N_{SMCS}} B_l^{tr, \Delta T} + B_l^{tr, \Delta P} + B_l^{tr, ch} \quad (B.3)$$

References

- Abdollahi-Demneh F, Moosavian MA, Omidkhan MR, Bahmanyar H. Calculating exergy in flowsheeting simulators: a HYSYS implementation. Energy 2011;36:5320–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.06.040>.
- Baehr V. Zur Definition exergetischen Wirkungsgrade [Towards a definition of exergy efficiency]. Brennst Wärme-Kraft BWK 1968;20:197–200.
- Brodyansky VM, Sorin MV, Goff PL. The efficiency of industrial processes: exergy analysis and optimization. Amsterdam: Elsevier; 1994.
- CCS Exergy Advies. [WWW Document] Wat is ExerCom? [WWW Document]; 2014 <http://www.cocos.nl/en/548/ccs/Wat.is.ExerCom.html> [accessed 10.21.14].
- Cornelissen RL. [PhD thesis] Thermodynamics and sustainable development; the use of exergy analysis and the reduction of irreversibility [PhD thesis]. Enschede, The Netherlands: University of Twente; 1997.

- Cornelissen RL, Hirs GG. Exergy analysis of cryogenic air separation. *Energy Convers Manag* 1998;39:1821–6, [http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(98\)00062-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(98)00062-4).
- Cziesla F, Tsatsaronis G, Gao Z. Avoidable thermodynamic inefficiencies and costs in an externally fired combined cycle power plant. *Energy* 2006;31:1472–89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2005.08.001>.
- Dincer I, Rosen MA. *Exergy, environment and sustainable development*. In: EXERGY. Amsterdam: Elsevier; 2007. p. 36–59.
- Feng X, Zhu XX, Zheng JP. A practical exergy method for system analysis [of steam power plants]. In: Proceedings of the 31st intersociety, vol. 3; 1996. p. 2068–71, <http://dx.doi.org/10.1109/IECEC.1996.553438>.
- Ghannadzadeh A. *Exergetic balances and analysis in a process simulator: a way to enhance process energy integration*. Université de Toulouse; 2012.
- Ghannadzadeh A, They-Hetreux R, Baudouin O, Baudet P, Floquet P, Joulia X. *General methodology for exergy balance in a process simulator*. In: 21st European symposium on computer aided process engineering, computer aided chemical engineering. Elsevier; 2011. p. 1758–62.
- Ghannadzadeh A, They-Hetreux R, Baudouin O, Baudet P, Floquet P, Joulia X. General methodology for exergy balance in ProSimPlus® process simulator. *Energy* 2012;44:38–59, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.017>.
- Gong M, Wall G. *On exergetics, economics and optimization of technical processes to meet environmental conditions*. Work 1997;1:5.
- Grassmann P. Zur allgemeinen Definition des Wirkungsgrades. *Chem Ing Tech* 1950;22:77–80, <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330220402>.
- Greiff IL, Visser JA, Ptasiniski KJ, Janssen FJJG. Utilisation of reactor heat in methanol synthesis to reduce compressor duty—application of power cycle principles and simulation tools. *Appl Therm Eng* 2002;22:1549–58, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00088-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00088-1).
- Hinderink AP, Kerkhof FJPM, Lie ABK, De Swaan Arons J, Van Der Kooi HJ. Exergy analysis with a flowsheeting simulator—I. Theory; calculating exergies of material streams. *Chem Eng Sci* 1996;51:4693–700, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00220-5](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(96)00220-5).
- Horlock JH. The rational efficiency of power plants and their components. *J Eng Gas Turbines Power* 1992;114:603–11, <http://dx.doi.org/10.1115/1.2906633>.
- Kostenko G. Efficiency of heat processes. *Promishl Teplotech* 1983;4:70–3.
- Kotas. *The exergy method of thermal plant analysis*. Butterworths; 1985.
- Labidi J, Boulet E, Paris J. On intrinsic exergy efficiency and heat pumps. *Chem Eng Res Des* 2000;78:180–3, <http://dx.doi.org/10.1205/026387600527202>.
- Lazzaretto A, Tsatsaronis G. SPECO: a systematic and general methodology for calculating efficiencies and costs in thermal systems. *Energy* 2006;31:1257–89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2005.03.011>.
- Le Goff P. *Energetique industrielle: Analyse thermodynamique et mécanique des économies d'énergie*. Paris: Technique et Documentation; 1979.
- Lior N, Zhang N. Energy, exergy, and second law performance criteria. 18th international conference on efficiency, cost, optimization, simulation, and environmental impact of energy systems, ECOS 05, vol. 32; 2007. p. 281–96, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.01.019>.
- Luis P. Exergy as a tool for measuring process intensification in chemical engineering: exergy as a tool for measuring process intensification. *J Chem Technol Biotechnol* 2013., <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4176>.
- Marmolejo-Correa D, Gundersen T. A comparison of exergy efficiency definitions with focus on low temperature processes. *Energy* 2012;44:477–89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.001>.
- Marmolejo-Correa TDA, Gundersen T. A new efficiency parameter for exergy analysis in low temperature processes. *Int J Exergy*, In Press.
- Modarresi A, Kravanja P, Friedl A. Pinch and exergy analysis of lignocellulosic ethanol, biomethane, heat and power production from straw. *Appl Therm Eng* 2012;43:20–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.01.026>.
- Montelongo-Luna JM, Svrcek WY, Young BR. An exergy calculator tool for process simulation. *Asia-Pac J Chem Eng* 2007;2:431–7.
- Negny S, Le Lann JM. Case-based reasoning for chemical engineering design. *Chem Eng Res Des* 2008;86(11th Congress of the French Chemical Engineering Society):648–58, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2008.02.011>.
- Nguyen T-V, Voldsund M, Elmegaard B, Ertesvåg IS, ale Kjelstrup S. On the definition of exergy efficiencies for petroleum systems: application to offshore oil and gas processing. *Energy* 2014;73:264–81.
- ProSim SA. [WWW Document] Software and services in Process Simulation [WWW Document]; 2014 www.prosim.net [accessed 28.01.14].
- Rivero R, Garfias M. Standard chemical exergy of elements updated. *Energy* 2006;31:3310–26, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.020>.
- Roldán E, Negny S, Marc Le Lann J, Cortés G. Modified case based reasoning cycle for expert knowledge acquisition during process design. In: Pistikopoulos EN, M.C.G., A.C.K., editors. *Computer aided chemical engineering. 21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Elsevier; 2011. p. 296–300.
- Sahafzadeh M, Ataei A, Tahouni N, Panjeshahi MH. Integration of a gas turbine with an ammonia process for improving exergy efficiency. *Appl Therm Eng* 2013;58:594–604, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.05.006>.
- Sciubba E, Wall G. A brief commented history of exergy from the beginnings to 2004. *Int J Thermodyn* 2007;10:1–26, <http://dx.doi.org/10.5541/ijot.184>.
- Seider WD, Seader JD, Lewin DR. *Product and process design principles: synthesis, analysis, and evaluation*. John Wiley & Sons; 2003.
- Sorin MV, Brodyansky VM. A method for thermodynamic optimization—I. Theory and application to an ammonia-synthesis plant. *Energy* 1992;17:1019–31, [http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442\(92\)90019-V](http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442(92)90019-V).
- Sorin M, Lambert J, Paris J. Exergy flows analysis in chemical reactors. *Chem Eng Res Des* 1998;76:389–95, <http://dx.doi.org/10.1205/026387698524811>.
- Szargut, Morris DR, Steward FR. *Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes*. New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1988.
- Tsatsaronis G. Thermo-economic analysis and optimization of energy systems. *Prog Energy Combust Sci* 1993;19:227–57, [http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285\(93\)90016-8](http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285(93)90016-8).
- Tsatsaronis G. Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. 18th international conference on efficiency, cost, optimization, simulation, and environmental impact of energy systems, ECOS 05, vol. 32; 2007. p. 249–53, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.002>.
- Tsatsaronis G, Park M-H. On avoidable and unavoidable exergy destructions and investment costs in thermal systems. *Energy Convers Manag* 2002;43:1259–70, [http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00012-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00012-2).
- Tsatsaronis G, Winhold M. Exergoeconomic analysis and evaluation of energy-conversion plants—I. A new general methodology. *Energy* 1985;10:69–80, [http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442\(85\)90020-9](http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442(85)90020-9).
- Wall G, Gong M. On exergy and sustainable development – Part 1: conditions and concepts. *Exergy Int J* 2001;1:128–45, [http://dx.doi.org/10.1016/S1164-0235\(01\)00020-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1164-0235(01)00020-6).

Références

Références

- Abdollahi-Demneh, F., Moosavian, M. A., Omidkhah, M. R., & Bahmanyar, H. (2011). Calculating exergy in flowsheeting simulators : A HYSYS implementation. *Energy*, *36*(8), 5320–5327.
- Ademe (2014). *Le comptage de l'énergie*. Technique et Ingénierie, Dunod.
- Advies, C. E. (2015). Wat is ExerCom? http://www.cocos.nl/en/548/ccs/Wat_is_ExerCom.html. [Online ; accessed 18-July-2015].
- Ahmadi, P. & Dincer, I. (2011). Thermodynamic and exergoenvironmental analyses, and multi-objective optimization of a gas turbine power plant. *Applied Thermal Engineering*, *31*(14–15), 2529–2540.
- AIE (2014). Key World Energy Statistics 2014. Agence Internationale de l'Energie.
- Açikkalp, E., Aras, H., & Hepbasli, A. (2014a). Advanced exergoeconomic analysis of an electricity-generating facility that operates with natural gas. *Energy Conversion and Management*, *78*, 452–460.
- Açikkalp, E., Aras, H., & Hepbasli, A. (2014b). Advanced exergy analysis of an electricity-generating facility using natural gas. *Energy Conversion and Management*, *82*, 146–153.
- Açikkalp, E., Hepbasli, A., Yucer, C. T., & Karakoc, T. H. (2015). Advanced exergoenvironmental assessment of a building from the primary energy transformation to the environment. *Energy and Buildings*, *89*, 1–8.
- Anantharaman, R., Abbas, O. S., & Gundersen, T. (2006). Energy level composite curves - a new graphical methodology for the integration of energy intensive processes. *Applied Thermal Engineering*, *26*(13), 1378–1384.
- Arriola-Medellín, A., Manzanares-Papayanopoulos, E., & Romo-Millares, C. (2014). Diagnosis and redesign of power plants using combined Pinch and Exergy Analysis. *Energy*, *72*, 643–651.

- Aspelund, A., Berstad, D. O., & Gundersen, T. (2007). An extended pinch analysis and design procedure utilizing pressure based exergy for subambient cooling. Applied Thermal Engineering, 27(16), 2633–2649.
- Aspelund, A. & Gundersen, T. (2007). A new process synthesis methodology utilizing pressure exergy in subambient processes. Computer Aided Chemical Engineering, 24, 1133–1138.
- Asprion, N., Rumpf, B., & Gritsch, A. (2011). Work flow in process development for energy efficient processes. Applied Thermal Engineering, 31(13), 2067–2072.
- Ataei, A. (2011). Application of combined pinch and exergy analysis in retrofit of an olefin plant for energy conservation. Scientific Research and Essays, 6(12), 2437–2446.
- Ataei, A. & Yoo, C. (2010). Combined pinch and exergy analysis for energy efficiency optimization in a steam power plant. International Journal of the Physical Sciences, 5(7), 1110–1123.
- Avramenko, Y. & Kraslawski, A. (2006). Similarity concept for case-based design in process engineering. Computers & Chemical Engineering, 30(3), 548–557.
- Avramenko, Y., Nyström, L., & Kraslawski, A. (2004). Selection of internals for reactive distillation column—case-based reasoning approach. Computers & Chemical Engineering, 28(1–2), 37–44.
- Baehr, V. (1968). Zur definition exergetischen wirkungsgrade (towards a definition of exergy efficiency). Brennstoff-Wärme-Kraft (BWK), 20(5), 197–200.
- Bahiraeei, F., Saray, R. K., & Salehzadeh, A. (2011). Investigation of potential of improvement of helical coils based on avoidable and unavoidable exergy destruction concepts. Energy, 36(5), 3113–3119.
- Baudet, P., Baudouin, O., Déchelotte, S., Duval, Q., & Wincure, B. (2015). Pinch and exergy analyses within process Simulation Software to Enhance Process Energy Efficiency. In Proceedings of the 28th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2015, Pau, France.
- Bonhivers, J.-C. & Stuart, P. R. (2013). 25 - Applications of Process Integration Methodologies in the Pulp and Paper Industry. In J. J. Klemeš (Ed.), Handbook of Process Integration (PI), Woodhead Publishing Series in Energy (pp. 765–798). Woodhead Publishing.
- Bonhivers, J. C., Svensson, E., Berntsson, T., & Stuart, P. R. (2014). Comparison between pinch analysis and bridge analysis to retrofit the heat exchanger network of a kraft pulp mill. Applied Thermal Engineering, 70(1), 369–379.
- Bonnin, M., Azzaro-Pantel, C., Domenech, S., & Villeneuve, J. (2015). Multicriteria optimization of copper scrap management strategy. Resources, Conservation and Recycling, 99, 48–62.

-
- Boyano, A., Blanco-Marigorta, A. M., Morosuk, T., & Tsatsaronis, G. (2011). Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production. *Energy*, 36(4), 2202–2214.
- Boyano, A., Morosuk, T., Blanco-Marigorta, A. M., & Tsatsaronis, G. (2012). Conventional and advanced exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming reactor for hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, 20(1), 152–160.
- Brodyansky, V. M., Sorin, M. V., & Goff, P. L. (1994). *The efficiency of industrial processes : exergy analysis and optimization*. Amsterdam : Elsevier.
- Brown, D., Maréchal, F., & Paris, J. (2005). A dual representation for targeting process retrofit, application to a pulp and paper process. *Applied Thermal Engineering*, 25(7), 1067–1082.
- Brunner, P. H. & Rechberger, H. (2015). Waste to energy – key element for sustainable waste management. *Waste Management*, 37, 3–12.
- Canada, Ressources naturelles Canada, & CanmetENERGIE (Canada) (2012). *Analyse Pinch, pour l'utilisation efficace de l'énergie, de l'eau et de l'hydrogène industry des pâtes et papier récupération d'énergie et refroidissement des effluents dans une usine PTM*. Varennes, Québec : Ressources naturelles Canada.
- Carnot, S. (1824). *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Paris : Gauthier-Villars.
- Chang, H. & Li, J. (2005). A new exergy method for process analysis and optimization. *Chemical Engineering Science*, 60(10), 2771–2784.
- Cornelissen, R. L. (1997). *Thermodynamics and sustainable development : the use of exergy analysis and the reduction of irreversibility*. PhD thesis, University of Twente, Twente, Pays-Bas.
- Cziesla, F., Tsatsaronis, G., & Gao, Z. (2006). Avoidable thermodynamic inefficiencies and costs in an externally fired combined cycle power plant. *Energy*, 31(10–11), 1472–1489.
- De Jong, E., Keuken, H., Van Der Pol, E., Den Dekker, E., & Kerckhoffs, E. (1996). Exergy analysis of industrial processes using AI techniques. *Computers & Chemical Engineering*, 20, Supplement 2, S1631–S1636.
- Dincer, I. (2002). On energetic, exergetic and environmental aspects of drying systems. *International Journal of Energy Research*, 26(8), 717–727.
- Domenichini, R., Gallio, M., & Lazzaretto, A. (2010). Combined production of hydrogen and power from heavy oil gasification : Pinch analysis, thermodynamic and economic evaluations. *Energy*, 35(5), 2184–2193.
-

- Enríquez, A. H., Tanco, M., & Kim, J.-K. (2011). Simulation-Based Process Design and Integration for the Sustainable Retrofit of Chemical Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(21), 12067–12079.
- Errico, M., Maccioni, S., Tola, G., & Zuddas, P. (2007). A deterministic algorithm for the synthesis of maximum energy recovery heat exchanger network. Computers & Chemical Engineering, 31(7), 773–781.
- Feng, X. & Zhu, X. (1997). Combining pinch and exergy analysis for process modifications. Applied Thermal Engineering, 17(3), 249–261.
- Feng, X., Zhu, X., & Zheng, J. (1996). A practical exergy method for system analysis [of steam power plants]. In Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1996. IECEC 96, volume 3, (pp. 2068 –2071 vol.3).
- Frazier, R. S. (2006). An exergy diagnostic methodology for energy management in manufacturing. PhD thesis, Oklahoma State University.
- Friedler, F. (2010). Process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction. Applied Thermal Engineering, 30(16), 2270–2280.
- Ghannadzadeh, A. (2012). Exergetic balances and analysis in a Process Simulator : A way to enhance Process Energy Integration. PhD thesis, Université de Toulouse, Toulouse, France.
- Ghannadzadeh, A., They-Hetreux, R., Baudouin, O., Baudet, P., Floquet, P., & Joulia, X. (2012). General methodology for exergy balance in prosimplus process simulator. Energy, 44(1), 38–59.
- Ghorbani, B., Salehi, G., Ghaemmaleki, H., Amidpour, M., & Hamedi, M. (2012). Simulation and optimization of refrigeration cycle in NGL recovery plants with exergy-pinch analysis. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 7, 35–43.
- GIEC (2014). IPCC, 2014 : Climate Change 2014 : Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. Climate Change 2014, Geneva, Switzerland.
- Gong, M. & Wall, G. (1997). On exergetics, economics and optimization of technical processes to meet environmental conditions. In International Conference on Thermodynamics Analysis and Improvement of Energy Systems (TAIES'97), volume 1, (pp. 453–460)., Beijing, Chine.
- Gourmelon, S., Hetreux, R., Floquet, P., Baudet, P., & Baudouin, O. (2014). Premises for a combined Exergy and Pinch Optimization within prosimplus simulator. In Computer Aided Chemical Engineering, volume 33 of 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, (pp. 1507–1512). Elsevier.

-
- Gourmelon, S., Thery-Hetreux, R., Floquet, P., Baudouin, O., Baudet, P., & Campagnolo, L. (2015). Exergy analysis in ProSimPlus® simulation software : A focus on exergy efficiency evaluation. Computers & Chemical Engineering, 79, 91–112.
- Gouy, L.-G. (1889). Sur l'énergie utilisable (on usable energy). Journal de physique, 8.
- Grassmann, P. (1950). Zur allgemeinen definition des wirkungsgrades. Chemie Ingenieur Technik, 22(4), 77–80.
- Greeff, I. L., Visser, J. A., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2002). Utilisation of reactor heat in methanol synthesis to reduce compressor duty—application of power cycle principles and simulation tools. Applied Thermal Engineering, 22(14), 1549–1558.
- Grossmann, I., Westerberg, A., & Biegler, L. (1987). Retrofit design of processes. Center Carnegie Mellon University Engineering Design Research - Department of Chemical Engineering.
- Guinand, E. A. (2001). Optimization and network sensitivity analysis for process retrofitting. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA.
- Gundersen, T. (2000). A process integration PRIMER. International Energy Agency, SINTEF Energy Research.
- Gundersen, T. (2013). 8 - Analysis and Design of Heat Recovery Systems for Grassroots and Retrofit Situations. In J. J. Klemeš (Ed.), Handbook of Process Integration (PI), Woodhead Publishing Series in Energy (pp. 262–309). Woodhead Publishing.
- Gundersen, T., Aspelund, A., & Barton, P. I. (2009). An Overview of New Methodologies for the Design of Cryogenic Processes with an emphasis on LNG. In Alfadala HE et al., Proc. of 1st Annual Gas Processing Symposium, Elsevier, (pp. 104–112).
- Gundersen, T., Aspelund, A., & Berstad, D. O. (2009). Extending pinch analysis and process integration into pressure and fluid phase considerations. Chemical Engineering Transactions, 18, 33–38.
- Gungor, A., Erbay, Z., Hepbasli, A., & Gunerhan, H. (2013). Splitting the exergy destruction into avoidable and unavoidable parts of a gas engine heat pump (GEHP) for food drying processes based on experimental values. Energy Conversion and Management, 73, 309–316.
- Hinderink, A., Kerkhof, F., Lie, A., De Swaan Arons, J., & Van Der Kooi, H. (1996). Exergy analysis with a flowsheeting simulator—I. Theory; calculating exergies of material streams. Chemical Engineering Science, 51(20), 4693–4700.
- Homsak, M. & Glavic, P. (1996). Pressure exchangers in pinch technology. Computers & Chemical Engineering, 20(6-7), 711–715.
-

- Isafiade, A. J. & Fraser, D. M. (2009). Interval based MINLP superstructure synthesis of combined heat and mass exchanger networks. Chemical Engineering Research and Design, 87(11), 1536–1542.
- Ishida, M. & Kawamura, K. (1982). Energy and exergy analysis of a chemical process system with distributed parameters based on the enthalpy-direction factor diagram. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 21(4), 690–695.
- Ishida, M. & Nakagawa, N. (1985). Exergy analysis of a pervaporation system and its combination with a distillation column based on an energy utilization diagram. Journal of Membrane Science, 24(3), 271–283.
- Keçebaş, A. & Hepbasli, A. (2014). Conventional and advanced exergoeconomic analyses of geothermal district heating systems. Energy and Buildings, 69, 434–441.
- Kemp, I. C. (2011). Pinch Analysis and Process Integration : A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy. Butterworth-Heinemann.
- Khalil, B. A. (2008). Méthodologie d’analyses énergétique et exergétique des procédés de transformation de produits dans l’industrie. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.
- Kissock, K., Hallinan, K., & Bader, W. (2001). Energy and Waste Reduction Opportunities in Industrial Processes. Strategic Planning for Energy and the Environment, 21(1), 40–53.
- Klemeš, J. J. (2013). Handbook of Process Integration (PI) (Energy ed.). Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing.
- Kostenko, G. (1983). Thermodynamic assessment of heat processes’ efficiency. Promishlenaya Teplotechnika, 70–73.
- Kotas (1985). The exergy method of thermal plant analysis. Butterworths.
- Kovač Kralj, A., Glavič, P., & Kravanja, Z. (2005). Heat integration between processes : Integrated structure and MINLP model. Computers & Chemical Engineering, 29(8), 1699–1711.
- Kravanja, Z. & Glavič, P. (1997). Cost targeting for HEN through simultaneous optimization approach : a unified pinch technology and mathematical programming design of large HEN. Computers & Chemical Engineering, 21(8), 833–853.
- Lavric, V. (2013). 3 - Process Design, Integration and Optimisation : Advantages, Challenges and Drivers. In J. J. Klemeš (Ed.), Handbook of Process Integration (PI), Woodhead Publishing Series in Energy (pp. 79–125). Woodhead Publishing.
- Lazzaretto, A. & Tsatsaronis, G. (2006). SPECO : A systematic and general methodology for calculating efficiencies and costs in thermal systems. Energy, 31(8-9), 1257–1289.

-
- Le Goff, P. (1979). Energetique industrielle : Analyse thermodynamique et mécanique des économies d'énergie. Paris : Technique et Documentation.
- Leites, I. L., Sama, D. A., & Lior, N. (2003). The theory and practice of energy saving in the chemical industry : some methods for reducing thermodynamic irreversibility in chemical technology processes. Energy, 28(1), 55–97.
- Linnhoff & March (1998). Introduction to pinch technology. Targeting House, Gadbrook Park, Northwich, Cheshire, CW9 7UZ, England.
- Linnhoff, B. & Dhole, V. (1992). Shaftwork targets for low-temperature process design. Chemical Engineering Science, 47(8), 2081–2091.
- Lior, N. & Zhang, N. (2007). Energy, exergy, and second law performance criteria. Energy, 32(4), 281–296.
- López-Arévalo, I., Bañares-Alcántara, R., Aldea, A., Rodríguez-Martínez, A., & Jiménez, L. (2007). Generation of process alternatives using abstract models and case-based reasoning. Computers & Chemical Engineering, 31(8), 902–918.
- Maréchal, F. & Favrat, D. (2005). Combined exergy and pinch analysis for the optimal integration of energy conversion technologies. In Proceedings of the 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2005, volume 177, (pp. 184).
- Maréchal, F. & Kalitventzeff, B. (1997). Identification of the optimal pressure levels in steam networks using integrated combined heat and power method. Chemical Engineering Science, 52(17), 2977–2989.
- Marmolejo Correa, D. (2013). Analysis and Design of LowTemperature Processes withFocus on LNG : Developing new Thermodynamics based Tools and introducing Exergy in Design Methodologies. PhD thesis, Trondheim, Norway.
- Marmolejo-Correa, D. & Gundersen, T. (2012a). A comparison of exergy efficiency definitions with focus on low temperature processes. Energy, 44(1), 477–489.
- Marmolejo-Correa, D. & Gundersen, T. (2012b). A new procedure for the design of LNG processes by combining exergy and pinch analyses. In Proceedings of the 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2012.
- Marmolejo-Correa, D. & Gundersen, T. (2015). A new efficiency parameter for exergy analysis in low temperature processes. International Journal of Exergy, 17(2), 135–170.
- Matelli, J. A., Bazzo, E., & da Silva, J. C. (2011). Development of a case-based reasoning prototype for cogeneration plant design. Applied Energy, 88(9), 3030–3041.
-

- Matsuda, K. (2013). 24 - Applications of Pinch Technology to Total Sites : A Heavy Chemical Industrial Complex and a Steel Plant. In J. J. Klemeš (Ed.), Handbook of Process Integration (PI), Woodhead Publishing Series in Energy (pp. 752–764). Woodhead Publishing.
- Matsuda, K., Tanaka, S., Endou, M., & Iiyoshi, T. (2012). Energy saving study on a large steel plant by total site based pinch technology. Applied Thermal Engineering, 43, 14–19.
- Miah, J. H., Griffiths, A., McNeill, R., Poonaji, I., Martin, R., Yang, A., & Morse, S. (2014). Heat integration in processes with diverse production lines : A comprehensive framework and an application in food industry. Applied Energy, 132, 452–464.
- Ministère de l'Ecologie du Développement Durable et de l'Energie (2015). Directive efficacité énergétique. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Directive-efficacite-energetique.html>. [Online ; accessed 18-July-2015].
- Modarresi, A., Kravanja, P., & Friedl, A. (2012). Pinch and exergy analysis of lignocellulosic ethanol, biomethane, heat and power production from straw. Applied Thermal Engineering, 43, 20–28.
- Montelongo-Luna, J. M., Svrcek, W. Y., & Young, B. R. (2007). An exergy calculator tool for process simulation. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2(5), 431–437.
- Moran, M. J., Shapiro, H. N., Boettner, D. D., & Bailey, M. (2010). Fundamentals of Engineering Thermodynamics. John Wiley & Sons.
- Morosuk, T. & Tsatsaronis, G. (2008). A new approach to the exergy analysis of absorption refrigeration machines. Energy, 33(6), 890–907.
- Negny, S. & Le Lann, J. M. (2008). Case-based reasoning for chemical engineering design. Chemical Engineering Research and Design, 86(6), 648–658.
- Negny, S., Riesco, H., & Le Lann, J. M. (2010). Effective retrieval and new indexing method for case based reasoning : Application in chemical process design. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 23(6), 880–894.
- Neveux, T. (2013). Modélisation et optimisation des procédés de captage de CO2 par absorption chimique. PhD thesis, Université de Lorraine, France.
- Nguyen, T.-V., Voldsund, M., Elmegaard, B., Ertesvåg, I. S. a., & Kjelstrup, S. (2014). On the definition of exergy efficiencies for petroleum systems : Application to offshore oil and gas processing. Energy, 73, 264–281.
- Pajula, E., Seuranen, T., Koironen, T., & Hurme, M. (2001). Synthesis of separation processes by using case-based reasoning. Computers & Chemical Engineering, 25(4–6), 775–782.

-
- Patterson, M. G. (1996). What is energy efficiency? : Concepts, indicators and methodological issues. Energy Policy, 24(5), 377–390.
- Petrakopoulou, F., Tsatsaronis, G., Morosuk, T., & Carassai, A. (2012). Conventional and advanced exergetic analyses applied to a combined cycle power plant. Energy, 41(1), 146–152.
- Portha, J.-F. (2008). Méthodologie pour tenir compte de l'impact environnemental d'un procédé lors de sa conception. PhD thesis, INPL, Nancy.
- Prosim, S. (2015). Software and services in Process Simulation.
- Rivero, R. & Garfias, M. (2006). Standard chemical exergy of elements updated. Energy, 31(15), 3310–3326.
- Rocco, M. V., Colombo, E., & Sciubba, E. (2014). Advances in exergy analysis : a novel assessment of the extended exergy accounting method. Applied Energy, 113, 1405–1420.
- Rodriguez-Martinez, A., López-Arévalo, I., Bañares-Alcántara, R., & Aldea, A. (2004). Multi-model knowledge representation in the retrofit of processes. Computers & Chemical Engineering, 28(5), 781–788.
- Roldan Reyes, E. (2012). Extraction et modélisation de connaissances : Application à la conception de procédés. PhD thesis, France.
- Sahafzadeh, M., Ataei, A., Tahouni, N., & Panjeshahi, M. H. (2013). Integration of a gas turbine with an ammonia process for improving energy efficiency. Applied Thermal Engineering, 58(1-2), 594–604.
- Sciubba, E. & Wall, G. (2007). A brief commented history of exergy from the beginnings to 2004. International Journal of Thermodynamics, 10(1), 1–26.
- Seider, W. D., Seader, J. D., & Lewin, D. R. (2003). Product and Process Design Principles : Synthesis, Analysis, and Evaluation. John Wiley & Sons.
- Smith, R. (2005). Chemical process design and integration. West Sussex : John Wiley.
- Sorin, M. & Brodyansky, V. (1992). A method for thermodynamic optimization - i. theory and application to an ammonia-synthesis plant. Energy, 17(11), 1019–1031.
- Sorin, M. & Le Goff, P. (1992). A method for thermodynamic optimization - II. application to an absorption heat pump and generalization of the method. Energy, 17(11), 1033–1048.
- Sorin, M. & Paris, J. (1997). Combined exergy and pinch approach to process analysis. Computers & Chemical Engineering, 21, Supplement, S23–S28.
- Sorin, M. & Paris, J. (1999). Integrated exergy load distribution method and pinch analysis. Computers & Chemical Engineering, 23(4-5), 497–507.
-

- Staine, F. & Favrat, D. (1996). Energy integration of industrial processes based on the pinch analysis method extended to include exergy factors. Applied Thermal Engineering, 16(6), 497–507.
- Stodola (1898). The cyclic processes of the gas engine. 32, no. 38, 1086–1091.
- Sun, J., Wang, F., Ma, T., Gao, H., Wu, P., & Liu, L. (2012). Energy and exergy analysis of a five-column methanol distillation scheme. Energy, 45(1), 696–703.
- Surma, J. & Braunschweig, B. (1996). Case-base retrieval in process engineering : Supporting design by reusing flowsheets. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 9(4), 385–391.
- Szargut, Morris, D. R., & Steward, F. R. (1988). Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes. New York : Hemisphere Publishing Corporation.
- Szargut, J. (1989). Chemical exergies of the elements. Applied Energy, 32(4), 269–286.
- Tan, M. & Keçebaş, A. (2014). Thermodynamic and economic evaluations of a geothermal district heating system using advanced exergy-based methods. Energy Conversion and Management, 77, 504–513.
- Taprap, R. & Ishida, M. (1996). Graphic exergy analysis of processes in distillation column by energy-utilization diagrams. AIChE Journal, 42(6), 1633–1641.
- Thibault, F., Zoughaib, A., & Pelloux-Prayer, S. (2015). A MILP algorithm for utilities pre-design based on the Pinch Analysis and an exergy criterion. Computers & Chemical Engineering, 75, 65–73.
- Tokos, H., Pintarič, Z. N., & Glavič, P. (2010). Energy saving opportunities in heat integrated beverage plant retrofit. Applied Thermal Engineering, 30(1), 36–44.
- Tsatsaronis, G. (1993). Thermo-economic analysis and optimization of energy systems. Progress in Energy and Combustion Science, 19(3), 227–257.
- Tsatsaronis, G. (2007). Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. Energy, 32(4), 249–253.
- Tsatsaronis, G. & Morosuk, T. (2010). Advanced exergetic analysis of a novel system for generating electricity and vaporizing liquefied natural gas. Energy, 35(2), 820–829.
- Tsatsaronis, G. & Morosuk, T. (2011). Exergy-based methods for computer-aided design of energy conversion systems. In M. C. G. a. A. C. K. E.N. Pistikopoulos (Ed.), Computer Aided Chemical Engineering, volume Volume 29 of 21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering (pp. 1949–1953). Elsevier.

-
- Tsatsaronis, G. & Park, M.-H. (2002). On avoidable and unavoidable exergy destructions and investment costs in thermal systems. Energy Conversion and Management, 43(9-12), 1259–1270.
- Tsatsaronis, G. & Winhold, M. (1985). Exergoeconomic analysis and evaluation of energy-conversion plants - i. a new general methodology. Energy, 10(1), 69–80.
- Uerdingen, E. (2002). Retrofit design of continuous chemical processes for the improvement of production cost efficiency. PhD thesis, Technische Wissenschaften ETH Zürich, Zürich, Suisse.
- Umeda, T., Harada, T., & Shiroko, K. (1979). A thermodynamic approach to the synthesis of heat integration systems in chemical processes. Computers & Chemical Engineering, 3(1–4), 273–282.
- Vargas, J. E. & Raj, S. (1993). Developing maintainable expert systems using case-based reasoning. Expert Systems, 10(4), 219–225.
- Vatani, A., Mehrpooya, M., & Palizdar, A. (2014). Advanced exergetic analysis of five natural gas liquefaction processes. Energy Conversion and Management, 78, 720–737.
- Venkanna, B. & Swati, B. (2010). Basic Thermodynamics. PHI Learning Pvt. Ltd.
- Vučković, G. D., Stojiljković, M. M., Vukić, M. V., Stefanović, G. M., & Dedeić, E. M. (2014). Advanced exergy analysis and exergoeconomic performance evaluation of thermal processes in an existing industrial plant. Energy Conversion and Management, 85, 655–662.
- Wechsung, A., Aspelund, A., Gundersen, T., & Barton, P. I. (2011). Synthesis of heat exchanger networks at subambient conditions with compression and expansion of process streams. AIChE Journal, 57(8), 2090–2108.
- Wei, Z., Zhang, B., Wu, S., Chen, Q., & Tsatsaronis, G. (2012). Energy-use analysis and evaluation of distillation systems through avoidable exergy destruction and investment costs. Energy, 42(1), 424–433.
- Yee, T. F., Grossmann, I. E., & Kravanja, Z. (1990). Simultaneous optimization models for heat integration—III. Process and heat exchanger network optimization. Computers & Chemical Engineering, 14(11), 1185–1200.