

Method combining exergy and pinch analysis for the optimisation of a methanol production process based on natural gas and recovered CO₂

Noha-Lys SENOUSSAOUI, Raphaële THERY HETREUX, Gilles HETREUX

Laboratoire de Génie Chimique, Département PSI – 4 Allée Emile Monso, 31400 Toulouse, France

Abstract

Following the third part of the IPCC report (GIEC, 2022), carbon capture and utilisation of CO₂ emitted by fossil fuel represents one of many ways to curb an increasingly alarming global warming. Reaching this goal implies the transition from a fossil fuel dependant and energy-intensive society to a sober and carbon-free one. According to the (ADEME et al., 2020), steam methane reforming, main production path for syngas, still generates 11 kg CO₂/kg H₂. Countless scientists have already studied different solutions aiming to lower these emissions, including through the design of innovative CO₂ recovering processes. Among these solutions, the integration of CO₂ within natural gas based methanol (MeOH) production processes appears to be promising (Nami et al., 2019 ; Wang et al., 2021). Contributing to the development of these more sober and sustainable production sectors involves the implementation of innovative conceptual approaches, along with the design of processes with excellent energetic performances. To this end, there has been a growing interest in exergy analysis in the last few years. This technique is able to identify and characterise a process' thermodynamic inefficiencies, thus assisting the engineer in the development of innovative processes (Dincer and Rosen, 2015; Gourmelon et al., 2017). The COOPERE method (**CO**mbiner **O**ptimisation des **Pro**cédés, **R**écupération et analyse **Ex**ergétique), developed in the Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (Gourmelon, 2015), lies on the combined use of exergy analysis, a case based reasoning approach (Roldan Reyes, 2012) and pinch analysis. This method enables to design processes as energetically sober as economically viable. In this paper, the latter is applied to a MeOH production process based on natural gas and recovered CO₂, described by (Yang et al., 2018).

Etat de l'art

Le concept d'exergie trouve ses fondements dans les travaux de (Carnot, 1824). Le terme « exergie » n'apparaît cependant qu'en 1956 lorsque Zoran Rant l'introduit 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* » (Sejkora et al., 2020). L'exergie est un des concepts clé de l'analyse 4E, qui examine les critères d'évaluation de performance Energétique, Exergétique, Economique et Ecologique des procédés (Nami et al., 2019). Grâce à l'application du second principe de la thermodynamique, (Michalakakis and Cullen, 2022) attribue à l'analyse exergétique la capacité de quantifier et qualifier de manière rigoureuse les pertes externes et la dégradation de l'énergie du système. (Wang et al., 2021) proposent dans leurs travaux une analyse exergétique et exergoéconomique d'un système combinant capture du CO₂ et utilisation de la chaleur fatale, et mettent alors en évidence les irréversibilités et inefficacités du procédé intégré. Cependant, la principale limite de la majorité des analyses exergétiques réalisées dans la littérature comme celle de (Wang et al., 2021) est qu'elles ne proposent pas de solutions concrètes à l'amélioration ou l'optimisation du procédé à l'étude. L'analyse pincement est la méthode d'intégration énergétique la plus répandue en industrie, notamment grâce aux travaux précurseurs de (Linndhoff and March, 1998). Elle se joint parfois à l'analyse exergétique comme proposé par (Bou Malham et al., 2019), mais elles se limitent à l'analyse thermique de l'installation. La méthode

COOPERE introduite par (Gourmelon, 2015) consiste en une approche originale permettant de répondre à ces problématiques. Cette méthode couple diagnostic exergétique, optimisation et analyse pincement afin de proposer des procédés remodelés plus efficaces et moins énergivores. Cette approche se décline en quatre grandes étapes :

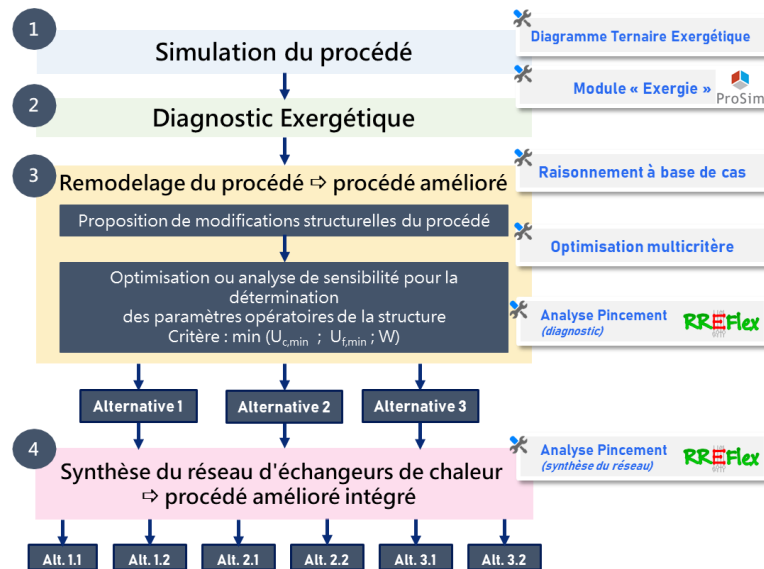


Figure 1 : Approche COOPERE pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés

- 1) Une étape dédiée au **diagnostic exergétique** du procédé. Cette étape s'appuie sur l'analyse d'un diagramme nommé « ternaire exergétique » qui permet, à ce niveau, de caractériser les pertes exergétiques identifiées sur chaque zone du procédé.
- 2) Une étape reposant sur un **RàPC (Raisonnement à Partir de Cas)**, visant à proposer des améliorations structurelles pour pallier les inefficacités identifiées à la première étape. Ces modifications sont ensuite représentées sous la forme d'une superstructure de procédé.
- 3) L'**analyse pincement** du procédé est ensuite couplée à une **analyse de sensibilité** ou à une procédure **d'optimisation MINLP (Mixed Integer Non Linear Programming)** afin de proposer plusieurs procédés alternatifs minimisant les cibles de consommations thermique et électrique.
- 4) Un **réseau d'échangeurs de chaleur** assurant un bon compromis entre récupération de chaleur et viabilité économique est enfin proposé pour chaque procédé alternatif ainsi généré.

Matériel et méthode

L'étude réalisée dans cette contribution repose les travaux de (Yang et al., 2018). Le procédé considéré est une unité de production de MeOH dont l'alimentation en gaz de synthèse provient d'un pôle de reformage faiblement émetteur en CO_2 ($6 \text{ t CO}_2/\text{h}$ contre $32 \text{ t CO}_2/\text{h}$ pour un procédé classique de production de MeOH). Comme illustré par la Figure 2, ce pôle est constitué de deux réacteurs mettant respectivement en jeu le vaporeformage et le reformage à sec du méthane. Ces derniers sont placés dans une configuration dite *parallèle-série* : chaque réacteur est alimenté indépendamment en réactifs (partie *parallèle*). Le gaz de synthèse produit dans le premier réacteur est ensuite injecté dans le second en plus de l'alimentation (partie *série*). Cette configuration permet d'améliorer le taux de conversion du CO_2 en MeOH, et ainsi d'en réduire les émissions. Les performances énergétiques de l'installation globale n'ayant toutefois pas fait l'objet d'une analyse exergétique approfondie, il

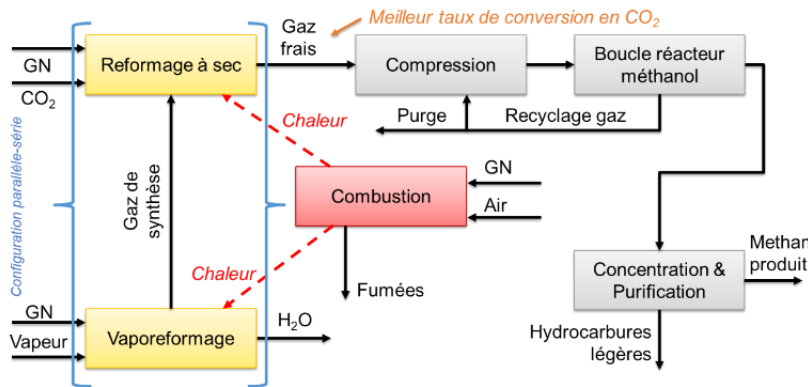


Figure 2 : Schéma de principe du procédé de production de MeOH valorisant le CO₂ (Yang et al., 2018)

convient ainsi d'étudier les potentielles irréversibilités du système au-delà des économies effectuées en émissions de CO₂.

Cet article représente le travail préliminaire à l'illustration de l'approche COOPERE sur ce cas d'étude, comportant alors la simulation du procédé sur ProSimPlus ainsi qu'un diagnostic exergétique

primaire aboutissant à quelques éléments d'améliorations du procédé nominal.

COOPERE - Etape 1 : Modélisation

Le procédé décrit en Figure 3, originellement modélisé sur Aspen Plus V8.4 par (Yang et al., 2018), est reproduit et enrichi sous le logiciel ProSimPlus. Afin de simplifier le problème et pallier le manque d'informations fournies par le cas de référence, quelques hypothèses sont émises : d'abord, le modèle thermodynamique choisi pour le procédé est PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) en raison de la présence de constituants polaires et des conditions élevées de température et de pression. Le modèle retenu pour la première colonne séparant le mélange eau-MeOH des hydrocarbures légers est un modèle NRTL (Non-Random Two-Liquid). Enfin, la purge présente dans la boucle réactive où est produit le MeOH est fixée à un taux de purge de 1%.

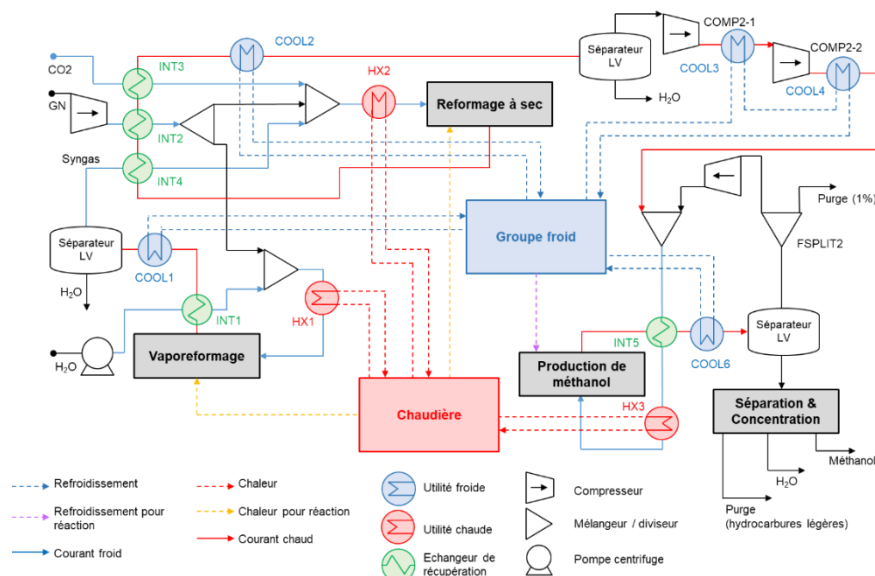


Figure 3 : Schéma détaillé de procédé de production de MeOH par valorisation de CO₂

Par ailleurs, dans la modélisation proposée, le cas de base est enrichi par la représentation des fluides d'utilités chaude et froide respectivement issues d'une chaudière et d'un groupe froid, représentés sur la Figure 3. Une analyse exergétique pertinente ne peut en effet être réalisée qu'à la condition d'intégrer les flux d'utilités dans l'enceinte de bilan (Gourmelon et al., 2017). De même, la consommation d'utilités apparaît comme un indicateur majeur à considérer pour améliorer les performances économiques, énergétiques et environnementales du procédé. Compte tenu des niveaux de température observés dans le procédé, trois fluides intermédiaires sont utilisés en boucle

fermée afin d'en assurer les besoins énergétiques : des sels fondus entre 780°C et 400°C, de la vapeur haute pression à 60 bars (soit 280°C), et de l'eau glacée entre 3°C et 13°C. Le procédé est divisé en plusieurs sections : vaporeformage, reformage à sec, compression, production de MeOH, séparation et concentration. Enfin, notons que le procédé de base fait déjà état d'une économie d'énergie puisque cinq échangeurs d'intégration sont envisagés (représenté en vert sur la Figure 3).

COOPERE - Etape 2 : Diagnostic exergetique

La simulation du procédé de production de MeOH ayant été réalisée, la première étape consiste à procéder au diagnostic exergetique du procédé. De récents travaux menés au Laboratoire de Génie Chimique ont contribué au développement du module *Analyse Exergetique* dans le simulateur de procédé ProSimPlus (Gourmelon et al., 2015). Grâce à ce module, il est possible de réaliser des bilans exergetiques de manière aussi aisée que les bilans enthalpiques. Le bilan exergetique traduit la dégradation de la qualité de l'énergie entre l'entrée et la sortie d'une zone de procédé. Il s'exprime comme suit : l'exergie entrante (sous forme de matière B_{in}^M ou de travail B_{in}^W) est égale à la somme de l'exergie utile (portée soit par des flux matière $B_{out}^{M,utile}$ ou par des puissance mécanique B_{out}^W), de l'exergie perdue via les courants de pertes $B_{out}^{M,perdue}$ (c'est-à-dire les flux rejetés à l'environnement sans aucune valorisation), et de l'exergie détruite I (aussi appelée irréversibilité) :

$$B_{in}^M + B_{in}^W = B_{out}^{M,utile} + B_{out}^W + B_{out}^{M,perdue} + I \quad (1)$$

Or, dans toute opération unitaire ou zone de procédé, une grande partie de l'exergie entrante transite dans le système sans être modifiée. Une reformulation du bilan faisant apparaître ce terme d'exergie de transit permet de définir les concepts d'exergie produite et d'exergie consommée :

$$\Delta B^{consommée} = \Delta B^{produite} + B_{out}^{M,perdue} + I \quad (2)$$

En divisant chaque terme par $\Delta B^{consommée}$, on obtient une formulation faisant apparaître les termes d'efficacité intrinsèque (IE), perte intrinsèque (IW) et irréversibilité intrinsèque (II) :

$$1 = \frac{\Delta B^{produit}}{\Delta B^{consommée}} + \frac{B_{out}^{M,perdue}}{\Delta B^{consommée}} + \frac{I}{\Delta B^{consommée}} = IE + IW + II \quad (3)$$

Une représentation originale introduite par (Gourmelon, 2015) permet alors de caractériser aisément l'efficacité exergetique d'une zone de procédé ou d'une opération unitaire sous la forme d'un diagramme ternaire. Dans ce diagramme, chaque zone du procédé est représentée par un point dont les coordonnées sont définies respectivement par les grandeurs IE, IW et II, et dont la taille est proportionnelle la quantité d'exergie perdue ou détruite. A titre d'exemple, la Figure 4 représente le diagramme ternaire du procédé considéré dans cette contribution. Une analyse de ce diagramme permet d'identifier rapidement les zones du procédé à améliorer.

Doivent ainsi être traités en priorité les sous-systèmes dont les point sont les plus gros et les

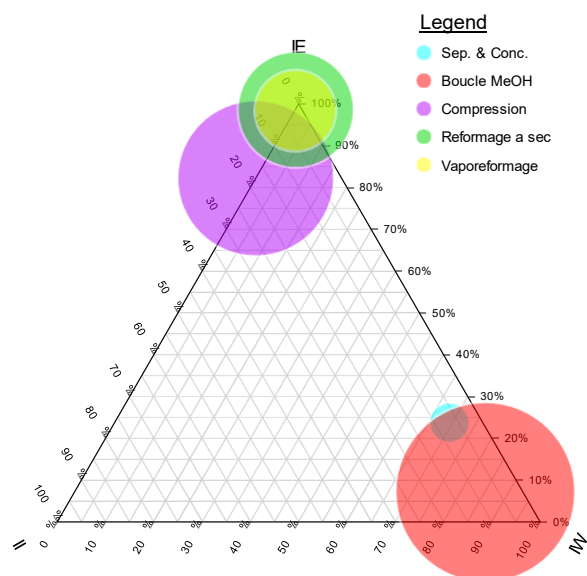


Figure 4 : Diagramme ternaire des performances exergetiques du procédé

plus éloignés du sommet IE, sommet représentatif des opérations les plus efficaces. Les points situés proche du sommet II témoignent d'une irréversibilité intrinsèque élevée. Ils nécessitent le plus souvent une optimisation des paramètres opératoire des opérations unitaires du secteur afin de permettre à ces zones de procédé de produire moins d'entropie. Dans le cas présent, la zone de compression (en violet sur le diagramme) est prioritaire. Les points proches de IW, quant à eux, témoignent de pertes exergetiques significatives. Pour ces zones, il convient alors de repérer les flux responsables des plus grandes pertes d'exergie et d'étudier la possibilité de les valoriser. Ici, la zone critique à étudier est la boucle de production de MeOH (en rouge sur le diagramme) en raison de sa taille et de sa proximité au sommet IW.

COOPERE – Etape 3 : Solutions mises en œuvre

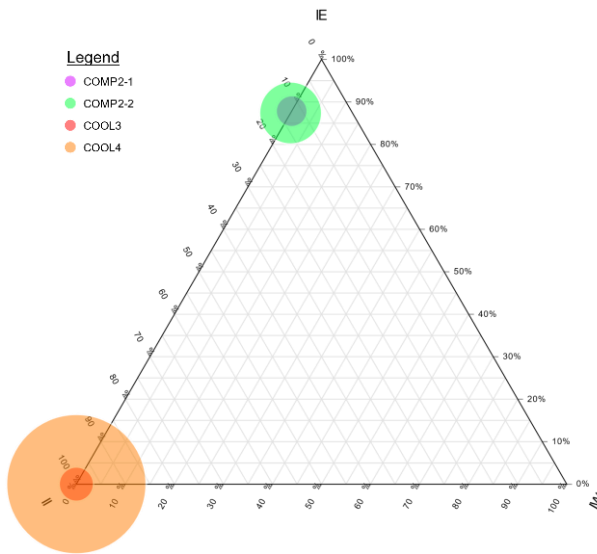


Figure 5 : Ternaire exergetique détaillé de COMP2

Suite au diagnostic exergetique réalisé, deux solutions d'amélioration du procédé à l'étude sont proposées grâce aux données disponibles dans la base de données du RàPC. La première concerne la zone de compression représentée sur la Figure 4. La Figure 5 permet de mettre en évidence des efficacités exergetiques nulles pour les deux échangeurs COOL3 et COOL4. Ceci traduit un choix peu judicieux d'utilité pour refroidir le fluide intermédiaire. En effet, refroidir un fluide sur-ambient avec un fluide sous-ambient est toujours inefficace d'un point de vue exergetique. Le choix d'un fluide d'utilité plus adaptée ou, mieux, l'intégration du flux chaud dans le procédé, permettant la récupération des calories pour satisfaire les

besoins d'un flux froid du procédé contribueraient alors à une réduction de ces irréversibilités. Il ressort de cette analyse qu'un meilleur réseau d'échangeurs de chaleur est requis pour augmenter l'efficacité intrinsèque de ces échangeurs. Ce travail sera effectué lors de l'étape 4 de l'approche COOPERE. Par ailleurs, bien que les compresseurs semblent, à première vue, assez efficaces, une potentielle amélioration de leur configuration est étudiée. D'après une corrélation proposée par (Gicquel, 2009), l'efficacité isentropique η_{isen} dépend sensiblement du rapport de compression :

$$\eta_{isen} = 0,9 - 0,004 \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} - 5 \right)^2 - \frac{0,5}{\frac{P_{out}}{P_{in}} - 0,3} \quad (4)$$

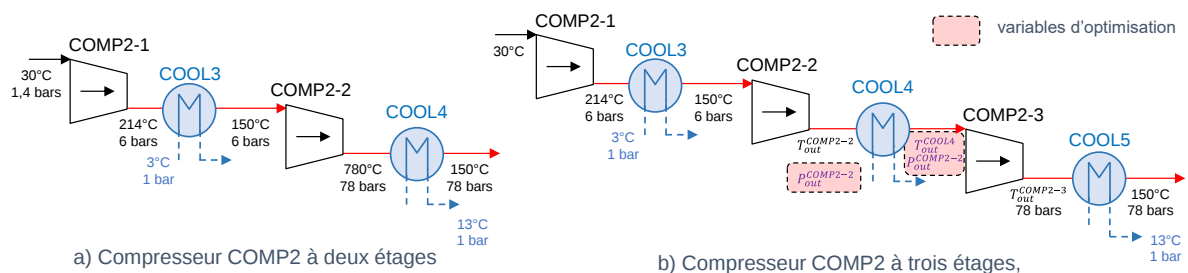


Figure 6 : Train de compression COMP2 avant et après l'ajout d'un étage

Des rendements isentropiques supérieurs à 70 % sont obtenus pour des rapports $\frac{P_{out}}{P_{in}}$ compris entre 3 et 11. Le rapport de compression de l'étage COMP2-2, actuellement égal à 13 dans le cas de la Figure 6a, mériterait donc d'être réduit au moyen de l'ajout d'un étage. Cet aménagement pourrait ainsi conduire à une baisse des consommations énergétiques des compresseurs et à la création de flux chauds plus facilement « intégrables » dans le procédé. A ce stade de la démarche, et comme le préconise l'approche COOPERE, il conviendrait de recourir à une optimisation multicritère visant à déterminer le rapport de compression du compresseur COMP2-2 et la température de sortie de l'échangeur COOL4 qui minimiseraient la consommation en utilités chaude et froide et la consommation électrique des compresseurs. Cette optimisation fera l'objet de travaux ultérieurs à cette contribution. Les valeurs d'optimisation ont alors été obtenues grâce à une analyse de sensibilité à $P_{out}^{COMP2-2} = 24,6$ bars et $T_{out}^{COOL4} = 150^{\circ}\text{C}$. Ces paramètres conduisent à la création de flux chauds entre $T_{out}^{COMP2-2} = 401^{\circ}\text{C}$ et 150°C et entre $T_{out}^{COMP2-3} = 363^{\circ}\text{C}$ et 150°C . Une diminution significative de la cible de consommation en utilité froide peut ainsi être obtenue (Tableau 1).

Procédé	Consommation électrique (kW)	Consommation minimale en utilités froides (kW)
Nominal	76 836,77	229 516,30
COMP2 tri-étagé	58 284,97	210 964,00
Economie réalisée	24,1 %	8,1 %

Tableau 1 : Effet de l'ajout d'un étage dans COMP2

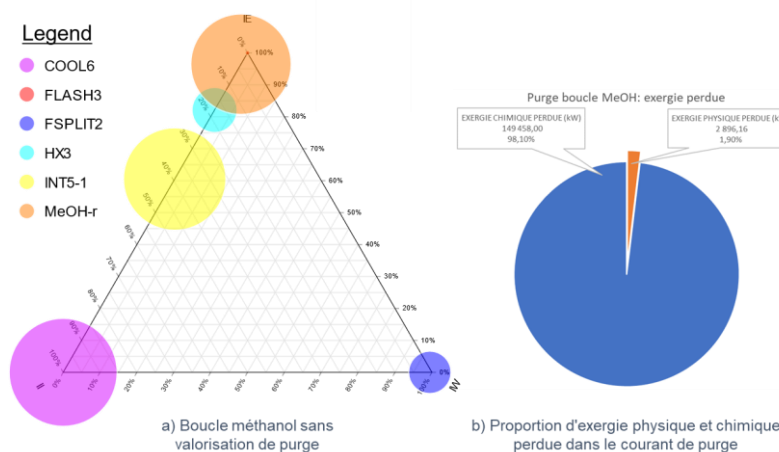


Figure 7 : Analyse de la boucle MeOH

du diviseur FSPLIT2. La Figure 7b permet alors de démontrer que la perte est essentiellement d'origine chimique. Une valorisation « chimique » de ce flux est donc préconisée. Des constituants tels que le méthane ou l'hydrogène contenus dans ce courant pourraient en effet servir de combustible pour produire de la vapeur et ainsi diminuer l'apport en utilité chaude observée sur le procédé nominal. D'après la Figure 7a, d'autres améliorations pourraient être envisagées notamment au niveau de l'échangeur COOL6 (visible en Figure 3) qui, comme pour la zone de compression, met en évidence la nécessité de retravailler le réseau d'échangeurs de chaleur.

COOPERE - Etape 4 : Synthèse du réseau d'échangeurs

Le procédé ainsi modifié peut à présent faire l'objet d'une nouvelle analyse pincement, de manière à concevoir un réseau d'échangeurs de chaleur atteignant une consommation en utilités chaude et froide s'approchant du MER (**M**inimum d'**E**nergie **R**equise).

Le logiciel RREFlex, développé au Laboratoire de Génie Chimique (ADEME, 2020) et dédié à la synthèse de réseaux d'échangeurs de chaleur, permet d'obtenir un réseau composé de 15 échangeurs (8

d'intégration, 3 utilité chaude et 4 utilité froide). Notons que les échangeurs intermédiaires du train de compresseurs participent à l'intégration énergétique du procédé.

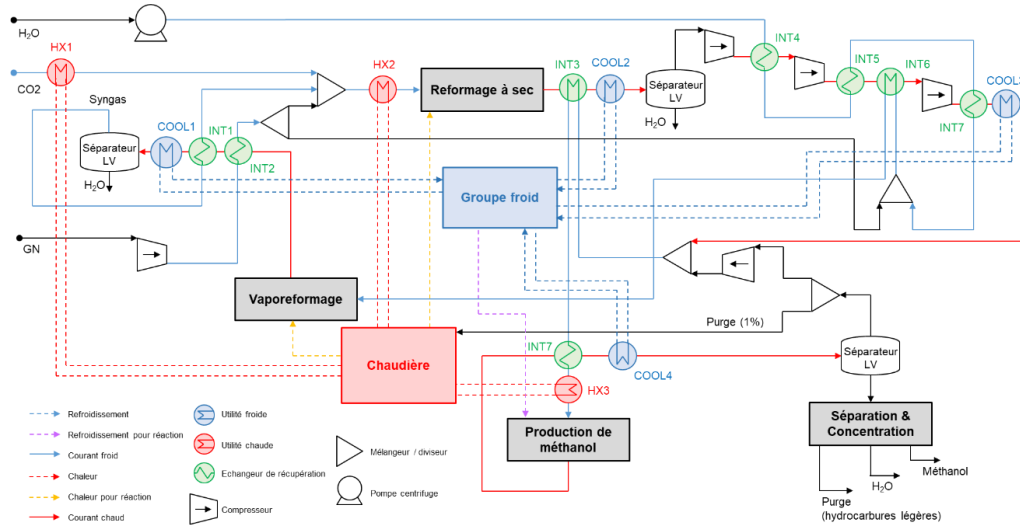


Figure 8 : Schéma détaillé de procédé amélioré

D'après le Tableau 2, les aménagements réalisés au niveau du train de compresseur permettent d'atteindre une réduction de 27,2 MW en utilité chaude, et de 45,7 MW en utilité froide. Ces économies ainsi que la valorisation de la purge se traduisent aussi par une baisse de plus de 25 % de la consommation de gaz.

Procédé	Consommation électrique (MW)	Consommation d'utilités (MW)		Consommation de gaz (t/h)
		Froide	Chaude	
Nominal	76,8	229,5	60,5	493,7
Amélioré	58,2	183,8	33,3	368,0
Économie réalisée	24,1 %	19,9 %	44,9 %	25,5 %

Tableau 2 : Récapitulatif des économies énergétiques et électriques réalisées

Conclusion et perspectives

L'approche COOPERE appliquée sur le procédé de production de méthanol à partir de CO₂ valorisé a permis de proposer un procédé alternatif réduisant significativement sa consommation énergétique et électrique. A noter que, dans cette analyse préliminaire, seules deux zones ont fait l'objet d'une amélioration. Pour obtenir des solutions plus sobres encore, il conviendrait, comme le préconise l'approche COOPERE, de mener une analyse plus exhaustive : elle conduirait alors à la construction d'une autre structure de procédé, ainsi qu'à la définition d'une série de paramètres opératoires à déterminer à l'aide d'une approche par optimisation multicritère. Au-delà des meilleures valeurs de IE atteintes, d'autres critères tels que le potentiel d'intégration ou la rentabilité économique sont ceux aidant à départager les différentes alternatives générées. Un effort devra aussi être mené au niveau des réacteurs du procédé. Ces réacteurs, qui sont le siège de phénomènes exothermiques ou endothermiques, sont susceptibles de participer à l'intégration énergétique des procédés. Des travaux de recherche menés dans le cadre du projet ANR NACREE (**N**ouvelle **A**pproche des **C**onvertisseurs **R**éactifs par **E**quipartition de la production d'Entropie) visent même à concevoir des géométries innovantes censées réduire la production d'entropie. Pour être réellement pertinentes, ces configurations devront être intégrées au mieux dans le procédé. Les prochaines versions des simulations intégreront donc des modèles de réacteur plus élaborés qui permettront de contribuer efficacement à l'intégration du procédé.

Références bibliographiques

ADEME, Synthèse de réseaux d'échangeurs de chaleur flexibles - Développement d'un outil de reconfiguration totale ou remodelage partiel du réseau existant. *La librairie ADEME*, 2020.

ADEME, Sphera, Ginkgo21, Documentation Base Carbone : production d'hydrogène, *La librairie ADEME*, 2020.

Bou Malham, C. ; Zoughaib, A. ; Rivera Tinoco, R. ; Schuhler, T., Hybrid Optimization Methodology (Exergy/Pinch) and Application on a Simple Process. *Energies*, 2019, 12, 3324.

Carnot, S., Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance, 1824.

Dincer, I. ; Rosen, M.A., Exergy Analysis of Heating, Refrigerating and Air Conditioning : Methods and Applications. *Elsevier Science*, 2015.

Gicquel, R., Systèmes énergétiques. Méthodologie d'analyse, bases de thermodynamique, composants, Thermoptim. *Mines Paris-Tech*, 2009.

GIEC, AR6 Climate Change 2022 : Mitigation of Climate Change — IPCC, 2020.

Gourmelon, S., Méthodologie d'analyse et de rétroconception pour l'amélioration énergétique des procédés industriels. *Thèse à l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2015.

Gourmelon, S. ; Thery Hetreux, R. ; Floquet, P., A systematic approach: Combining process optimisation exergy analysis and energy recovery for a better efficiency of industrial processes. *International Journal of Exergy*, 2017, 23, 298.

Gourmelon, S. ; Thery-Hetreux, R. ; Floquet, P. ; Baudouin, O. ; Baudet, P. ; Campagnolo, L., Exergy analysis in ProSimPlus® simulation software : A focus on exergy efficiency evaluation. *Computers & Chemical Engineering*, 2015, 79, 91–112.

Le Goff, P., Energétique industrielle. Vol. 1-2-3. *Technique & Documentation, Lavoisier*, 1984.

Michalakakis, C. ; Cullen, J.M., Dynamic exergy analysis: From industrial data to exergy flows. *Journal of Industrial Ecology*, 2022, 26, 12–26.

Nami, H. ; Ranjbar, F. ; Yari, M., Methanol synthesis from renewable H₂ and captured CO₂ from S-Graz cycle – Energy, exergy, exergoeconomic and exergoenvironmental (4E) analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 26128–26147.

Roldan Reyes, E., Extraction et modélisation de connaissances : Application à la conception de procédés. *Thèse à l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2012.

Sejkora, C. ; Kühberger, L. ; Radner, F. ; Trattner, A. ; Kienberger, T., Exergy as Criteria for Efficient Energy Systems—A Spatially Resolved Comparison of the Current Exergy Consumption, the Current Useful Exergy Demand and Renewable Exergy Potential. *Energies*, 2020, 13, 843.

Wang, Y. ; Chen, Z. ; Shen, Y. ; Ma, Z. ; Li, H. ; Liu, X. ; Zhu, Z. ; Qi, J. ; Cui, P. ; Wang, L. ; Ma, Y., ; Xu, D., Advanced exergy and exergoeconomic analysis of an integrated system combining CO₂ capture-storage and waste heat utilization processes. *Energy*, 2021, 219, 119600.

Yang, Y. ; Liu, J. ; Shen, W. ; Li, J. ; Chien, I.-L., High-efficiency utilization of CO₂ in the methanol production by a novel parallel-series system combining steam and dry methane reforming. *Energy*, 2018, 158, 820–829.