

Contribution à l'analyse exergetique des colonnes de distillation de l'air

Introduction

L'analyse exergetique des systèmes énergétiques est une des méthodes les plus puissantes pour la compréhension des sources des irréversibilités de ces systèmes. L'identification et la compréhension des origines de ces irréversibilités permet, outre l'identification des moyens d'intégration du ou des procédés réduisant ces pertes exergetiques, l'élaboration des cahiers de charge des composants à développer pour atteindre cet objectif de réduction des irréversibilités.

Nombreuses sont les études qui traitent la question de l'analyse exergetique des systèmes énergétiques [1] [2] [3]. A. LALLEMAND [4] effectue une introduction intéressante à cette approche. Il montre sur un cas d'étude que, dans un cycle thermodynamique simple de production de froid (la machine frigorifique), différentes sources d'irréversibilités existent (condenseur, évaporateur, détendeur et compresseur) et que, dans le cas étudié, le compresseur est responsable de 30 % des irréversibilités du système, le condenseur et l'évaporateur de 60 % et le détendeur de 10 %. Ces analyses permettent alors l'identification des sources d'amélioration des performances des cycles, comme par exemple, des compresseurs ayant de meilleurs rendements isentropiques ou des échangeurs de chaleur avec glissement de température.

D'un autre côté, nombreuses sont les études qui traitent l'aspect exergetique dans le cas des cycles de séparation de l'air par voie cryogénique [5] [6] [7]. Plusieurs exemples de ce type d'approche globale sont rapportés dans la littérature scientifique. R. CORNELISSEN et G. HIRS [8] ont modélisé sous le logiciel ASPEN PLUS un cycle complet d'une unité de séparation d'air par voie cryogénique. L'unité modélisée par ces auteurs est décrite dans la figure 1.1. On peut décomposer cette unité en cinq grandes parties. L'unité de compression et de purification de l'air sert à comprimer l'air à 600 kPa et à enlever les impuretés et le CO_2 . L'unité de liquéfaction sert à liquéfier les gaz de l'air par une succession d'une compression, d'un refroidissement et d'une détente.

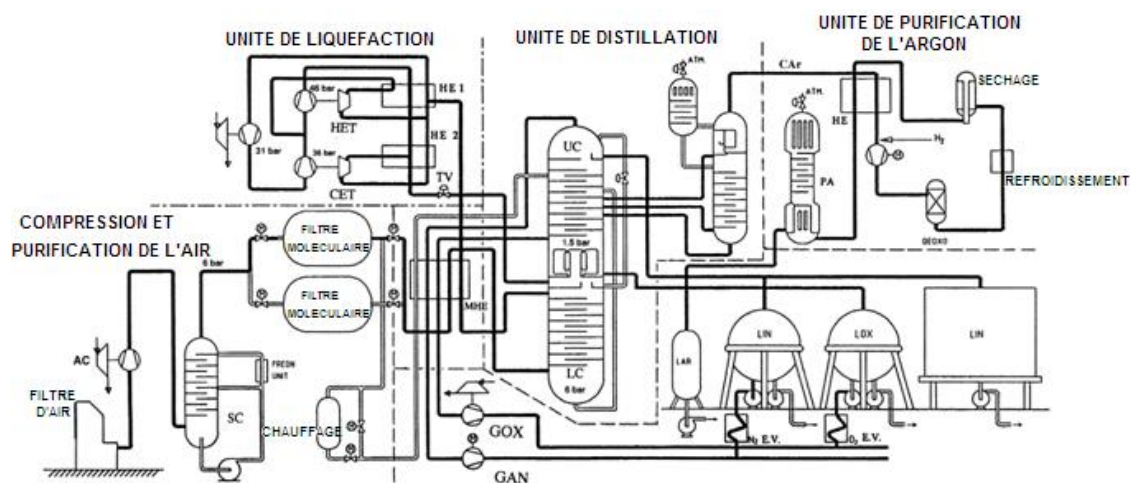


Figure 1.1 : Diagramme procédés d'une unité de séparation d'air cryogénique

L'échangeur de chaleur principal sert à refroidir l'air à une température de l'ordre de -170 °C. L'unité de distillation sépare les constituants de l'air dans une colonne de distillation à deux niveaux de pression (600 kPa et 150 kPa) et finalement une unité de purification permet de purifier l'argon initialement présent dans l'air en faible pourcentage.

Ce procédé constitue l'exemple type des unités de séparation d'air par voie cryogénique.

Dans un deuxième temps, les auteurs effectuent une étude exergetique pour identifier les sources des irréversibilités du procédé étudié. Le tableau 1.1 montre les résultats de leur étude ; ces résultats sont présentés ici d'une façon simplifiée [8].

Tableau 1.1 : Répartition de la destruction d'exergie entre les différents composants d'un cycle de séparation de l'air par voie cryogénique

Entité	Perte exergetique (kW)	Rendement exergetique	% perte totale
Unité de compression et de purification de l'air	2 751	0,48	31,3 %
Echangeur de chaleur principal	333	0,86	3,6 %
Unité de distillation	788	0,46	10,0 %
Unité de liquéfaction	4 853	0,25	55,0 %
Unité de purification d'argon	85	0,02	0,1 %
Total	8 810	0,28	100 %

On peut constater que les sources principales de ces irréversibilités sont situées au niveau de l'unité de compression et de purification de l'air (31 % des pertes globales). Dans cette unité, l'origine des irréversibilités est principalement liée au compresseur. La colonne de distillation contribue quant à elle à 10 % des irréversibilités. D'autre part, une source majeure des irréversibilités (55 %) est liée à l'unité de liquéfaction de l'air qui comporte des compresseurs et des turbines fonctionnant à des niveaux de pression relativement élevés (entre 3,1 et 4,6 MPa).

L'unité de purification d'argon présente une perte exergetique globale très faible, malgré un rendement exergetique très faible (de l'ordre de 0,02). Il en est de même pour l'échangeur de chaleur principal (3,6 % des irréversibilités), ceci étant lié au faible gradient de température entre les fluides circulant dans cet échangeur.

D'après cette analyse, il s'avère indispensable d'améliorer les performances des compresseurs en augmentant leur rendement exergetique. Cette amélioration nécessite à elle seule une démarche de recherche très poussée et fait l'objet d'un grand nombre d'études dans différents secteurs industriels et académiques.

Une autre piste d'amélioration des performances du cycle de séparation de l'air consiste à optimiser les colonnes de distillation. Cette optimisation peut présenter deux aspects différents :

- Réduire les irréversibilités dans les colonnes elles mêmes en minimisant la destruction d'exergie liée à la distillation, aux injections et aux échangeurs de chaleur (potentiel de gain maximal de l'ordre de 10 % dans le cas présenté ci-dessus).
- Réduire la pression opératoire de ces colonnes, ce qui se traduit indirectement par un gain exergetique global au niveau du cycle puisque dans ce cas les taux de compression sont réduits, ce qui apporte des gains aux niveaux des compresseurs.

Dans la suite de ce chapitre, ce sont ces deux voies d'amélioration qui sont explorées. Dans un premier temps, une étude détaillée portant sur l'analyse exergétique d'une colonne de distillation du point de vue théorique est effectuée. Dans un deuxième temps, des solutions permettant de réduire la pression dans la colonne haute pression sont analysées. Une comparaison du point de vue exergétique entre trois types de colonne de distillation est présentée :

- Colonne simple adiabatique.
- Colonne double adiabatique.
- Colonne double diabatique.

Cette étude est rédigée sous forme d'un article scientifique.

1. Etude exergétique théorique d'une colonne de distillation adiabatique simple

Dans cette section, une étude exergétique d'une colonne de distillation simple est effectuée. Le but de cette étude est de quantifier les différents postes de destruction d'exergie et de montrer la limitation physique des rendements exergétiques maximaux dans ce type de colonne. Cette partie introduit la partie suivante qui porte sur une étude plus poussée des trois types de colonne de distillation cités ci-dessus.

Dans cette section, on considère que le processus de distillation est réalisé dans des colonnes verticales munies de plateaux théoriques à travers lesquels les phases vapeur G et liquide L circulent à contre-courants (cf. figure 1.2).

Pour que les échanges de matière et de chaleur se fassent, il faut qu'il existe un déséquilibre thermodynamique entre ces deux phases. L'alimentation F est introduite en un point de la colonne dont la position joue un rôle déterminant sur le fonctionnement de la colonne. Cette alimentation permet de définir deux tronçons [1] :

- un tronçon supérieur de rectification avec reflux d'une partie du condensat de tête, riche en constituant le plus volatil : la vapeur G_n issue du dernier plateau est condensée et une partie du condensat, L_{n+1} est envoyée dans la colonne
- un tronçon inférieur d'épuisement avec reflux d'une partie du liquide L_1 sous forme de vapeur G_0 dans la colonne.

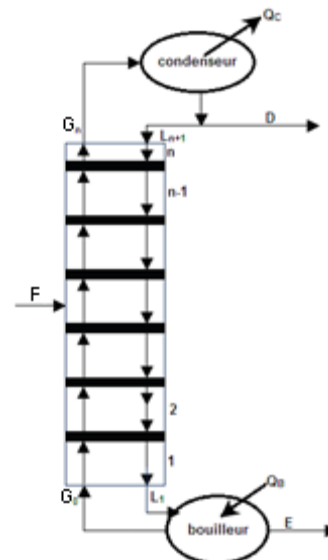


Figure 1.2 : Schéma d'une colonne de distillation adiabatique à n étages théoriques

Le liquide de reflux L fournit le refroidissement et la condensation de la vapeur montante G et, de ce fait, augmente l'efficacité (du point de vue de sa capacité à séparer les constituants du mélange) de la colonne de distillation.

On suppose aussi qu'à chaque étage théorique la vapeur sortante et le liquide sortant sont en équilibre thermodynamique, alors qu'il existe un déséquilibre nécessaire entre la vapeur entrante et le liquide sortant [9].

Le déséquilibre thermodynamique est maintenu dans la colonne, en chauffant le liquide en bas de la colonne dans un bouilleur, et en refroidissant la vapeur en tête de colonne dans un condenseur partiel. Ces deux zones d'échanges thermiques sont analysées dans l'étude énergétique [9].

On suppose que le liquide sortant du condenseur est à sa température de bulle, et subit donc un simple changement d'état sans modification de composition. Dans ce cas, le point représentatif du liquide D se trouve sur la courbe d'ébullition [1].

Le bouilleur est un échangeur de chaleur qui assure la vaporisation partielle du liquide ruisselant du premier étage du tronçon d'épuisement. Le liquide est appauvri en constituant volatil et la vapeur enrichie : le bouilleur est donc assimilable à un étage théorique [1].

Remarquons alors que la température dans la colonne doit avoir un profil décroissant allant du bas (bouilleur) vers le haut (condenseur), et ce du fait de la différence de volatilité des composants, le constituant le plus lourd ayant la température d'ébullition la plus élevée.

1.1. Méthode simplifiée pour le dimensionnement des colonnes

Afin d'effectuer l'étude exergétique de cette colonne, des méthodes de dimensionnement simples ont été utilisées. Ces méthodes ont été programmées sous forme de feuille de calcul sous Excel. La première méthode est celle de Ponchon-Savarit ; elle est la plus générale des deux méthodes utilisées dans cette étude et s'applique à différents cas de séparation de mélanges binaires. La deuxième méthode est celle de McCabe et Thiele qui apporte une simplification en considérant que les débits massiques des deux phases sur chaque section sont constants.

1.1.1. Méthode de Ponchon-Savarit

L'application de la méthode de Ponchon-Savarit consiste en une représentation graphique de la distillation sur un diagramme enthalpie massique - composition. Le modèle classique de la colonne de la distillation avec une alimentation et deux solutions, riche et pauvre en azote, sortant respectivement du haut et du bas de la colonne est représentée sur la figure 1.3.

Cette méthode permet de dimensionner une colonne de distillation d'un mélange binaire connaissant l'état physique et les compositions du fluide injecté x_F au point F et des fluides soutirés en tête et en cuve de la colonne, x_D au point D et x_E au point E respectivement. Cette méthode consiste à fixer sur le diagramme enthalpique ces trois points F, E et D. La connaissance des chaleurs W_{cond} au niveau du condenseur et Q_{bouil} au niveau du bouilleur permet de fixer sur le diagramme un pôle Δ ($X_D, h_D + W_{\text{cond}}/D$) ainsi qu'un pôle d'épuisement Δ' ($X_E, h_E - W_{\text{bouil}}/E$). Ces deux pôles permettent par la suite de réaliser la construction du diagramme Ponchon-Savarit (cf. figure 1.3) et de déduire le nombre des plateaux ainsi que la composition du mélange tout le long de la colonne.

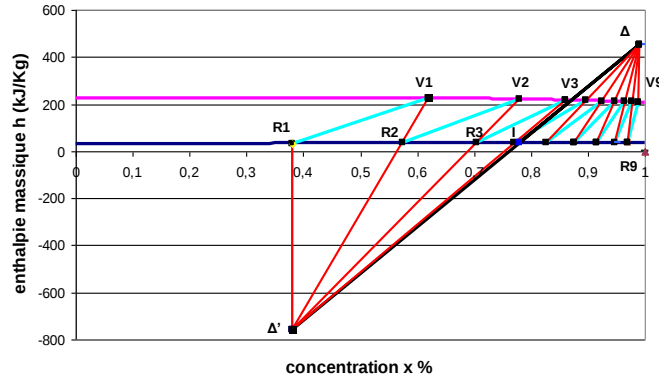


Figure 1.3 : Construction d'une colonne par la méthode de Ponchon-Savarit

1.1.2. Méthode de McCabe et Thiele

Dans le cas de la distillation de l'air, on peut constater que les débits vapeurs et liquides varient légèrement tout le long de chaque section de la colonne. Ceci est dû au fait que les enthalpies de vaporisation molaires de l'azote et de l'oxygène sont presque égales (rapport de 1,03 à pression de saturation proche de la pression atmosphérique).

Dans ce cas, une autre méthode de dimensionnement de colonne peut être utilisée. Cette méthode est plus simple à appliquer. Elle consiste à effectuer la construction sur le diagramme d'équilibre liquide vapeur ($y-x$) en partant, par exemple, du bas de la colonne. Partant de x_E , on positionne les plateaux théoriques en épuisement. On intègre ensuite la charge en respectant un critère d'alimentation correcte, puis on progresse en construisant les plateaux théoriques en zone de rectification jusqu'à obtenir un dernier étage de séparation donnant un liquide de composition supérieure ou égale à x_D [10]. Par exemple, partant de $x_1 = x_E$, on positionne le premier plateau de tête sur la courbe d'équilibre ce qui donne y_1 . Le point (x_2, y_1) appartenant à la droite opératoire conduit à la détermination de y_2 et donc du second plateau (cf. figure 1.4).

Ainsi, en alternant les points équilibre et les points bilans sur la droite opératoire d'épuisement, la construction se poursuit sur cette droite, jusqu'à ce qu'un plateau supplémentaire en épuisement se positionne au-delà du point d'alimentation. Une démarche similaire s'applique à la partie de rectification.

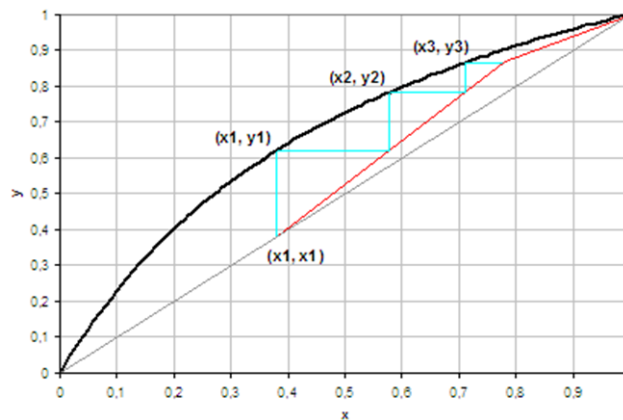


Figure 1.4 : Construction des plateaux théoriques à partir de la concentration x_E dans la section d'épuisement sur le diagramme $y-x$

Ces deux méthodes ont été utilisées tout en les associant à des calculs exergetiques pour analyser le cas de la colonne simple utilisées pour la séparation de l'air.

1.2. Application de l'analyse exergetique à la colonne de distillation adiabatique simple

Pour l'analyse exergetique, le milieu ambiant est considéré comme milieu de référence pour la température permettant ainsi d'établir le potentiel de production d'énergie mécanique (exergie pure) de ce système. La variation des propriétés intensives du milieu ambiant est supposé nulle. Les conditions ambiantes sont les suivantes :

- Température ambiante $T_a = 298 \text{ K}$.
- Pression extérieure atmosphérique $P_0 = 101,3 \text{ kPa}$.

1.2.1. Exergie d'un système fluide en écoulement

On définit l'exergie du fluide Ex comme la quantité d'énergie, correspondant au travail maximal, que l'on peut théoriquement retirer de ce fluide évoluant entre un état quelconque et son état d'équilibre avec le milieu ambiant, sans réactions chimiques [11] :

$$Ex = h_t - h_{ta} - T_a(s - s_a) \quad 1.1$$

1.2.2. Exergie thermique

L'énergie thermique est un mélange d'exergie et d'anergie. En effet, un système de Carnot est un système qui permet de convertir au mieux cette énergie thermique en énergie mécanique. Ayant la température T et la température ambiante T_a respectivement comme la température de la source chaude et de la source froide, la fraction d'énergie thermique qui peut être convertie en énergie mécanique ou exergie est alors :

$$Ex = (1 - T_a/T)W \quad 1.2$$

L'échange de chaleur Q entre le système et son milieu extérieur est indépendant de la température à laquelle se trouve cette énergie, alors que l'exergie correspondante dépend de ce niveau de température [11].

L'exergie comme l'énergie, est une grandeur algébrique, qui a un signe contraire ou non de l'énergie selon la valeur du facteur de Carnot.

Pour des températures inférieures à la température ambiante T_a , l'exergie est de signe contraire à celui de l'énergie. Elle est d'autant plus grande en s'éloignant en température de celle de l'ambiance, et tend vers une valeur infinie pour des températures proches de 0 K . De ce fait, le soutirage de chaleur ($Q < 0$) au voisinage de 0 K correspond à un apport d'exergie infini.

Ce concept exergetique de la chaleur correspond à une réalité industrielle. La température du milieu ambiant T_a est choisie comme étant la température de référence. La raison de ceci découle du fait que c'est une source thermique gratuite et industriellement acceptable [11].

1.2.3. Exergie chimique d'un mélange de gaz parfaits

L'exergie chimique d'un mélange gazeux est définie comme étant l'exergie du mélange en état d'équilibre mécanique et thermique avec le milieu ambiant ; dans ces conditions, son exergie physique est nulle. C'est aussi la somme des variations du potentiel chimique de chaque constituant i , durant une transformation isotherme faisant passer chaque constituant de sa pression partielle P_{i0} à la pression totale du système.

La variation de la fonction de Gibbs, exprimée en fonction du potentiel chimique μ_i , entre les deux états mentionnés précédemment n'est autre que l'exergie chimique du mélange [12] :

$$G = \sum m_i \mu_i \quad 1.3$$

$$Ex = \sum_i m_{i,0} (\mu_{i,0} - \mu_i) = G_0 - G \quad 1.4$$

Il faut noter que, dans la suite de l'étude, l'exergie du mélange a été calculée à l'aide du logiciel REFPROP8.0 qui permet de prendre en compte les différentes formes de l'exergie du mélange.

1.2.4. Séparation idéale d'un mélange gazeux

Le processus de mélange de plusieurs gaz est un phénomène irréversible, de sorte que leur séparation ne peut être achevée que par une intervention extérieure.

Cependant, imaginons un système idéal fictif Σ où tous les processus sont considérés réversibles, contenant un mélange binaire gazeux sous la pression totale P_m . Ce système comprend des membranes semi-perméables permettant le passage d'un gaz et empêchant le passage des autres gaz. Ainsi, pendant le processus de mélange des substances, une certaine quantité de travail sera libérée du mélange vers l'extérieur, alors qu'il y aura un apport de cette même quantité de travail lors de la séparation des constituants. Ce système possède un arrangement spécial de deux cylindres à deux pistons. Un déplacement en sens contraire et au fond des deux pistons permet l'obtention des deux gaz à l'état pur, chacun étant à la même température T_0 et la pression totale P_m du mélange initial.

Le travail requis pour la séparation totale du mélange des deux gaz parfaits, est considéré comme étant la somme du travail de compression à température constante T_0 de chaque composant gazeux, de sa pression partielle dans le mélange à la pression totale P_m . Ce travail, après développement, peut être exprimé comme [13] :

$$-W_{rev}/n_m = RT_0 (y_a \ln(y_a) + y_b \ln(y_b)) \quad 1.5$$

A une température de $T_0 = 298$ K, l'air ambiant est considéré comme un mélange binaire, avec la composition molaire suivante (21 % en O_2 et 79 % en N_2). Le travail minimal requis pour sa séparation totale serait égal à [14] :

$$W_{rev} = -8,3144 * 288 * (0,21 \ln(0,21) + 0,79 \ln(0,79))$$

$$W_{rev} = 1230,6 \text{ kJ/kmole} = 209,3 \text{ kJ/kg } O_2$$

Etendre la formule précédente à un mélange de plusieurs gaz parfaits, permet d'obtenir [13] :

$$-W_{rev}/n_m = RT_0 \sum_i y_i \ln y_i \quad 1.6$$

Où y_i est la fraction molaire du $i^{\text{ème}}$ composant dans le mélange.

Dans une colonne de distillation où la séparation des injections de mélange peut ne pas être complète, le travail minimal requis pour la séparation des mélanges gazeux, aura la forme suivante [13] :

$$W_{rev} = RT_0 \left[\sum_{\text{sortant}} n_k (y_{i,k} \ln y_{i,k}) - \sum_{\text{entrant}} n_j (y_{i,j} \ln y_{i,j}) \right] \quad 1.7$$

Cette définition du travail minimal sera utilisée dans la suite pour calculer le rendement exergetique des colonnes de distillations.

1.3. Paramètres de performance exergetique dans la colonne

Ils sont classés en deux catégories : paramètres quantitatifs (pertes exergetiques) et paramètres qualitatifs (efficacité de la colonne) [15]. On suppose dans la suite que l'exergie sortant de la colonne est utilisée entièrement dans d'autres processus.

1.3.1. Irréversibilités internes dans la colonne adiabatique

Le système étant équivalent à un couple source-puits, les pertes peuvent être obtenues par la différence entre l'exergie totale entrante par la source et l'exergie nette sortante.

Supposée en régime stationnaire, la colonne de distillation adiabatique est un système ouvert soumis à des flux entrants et sortants, et à des échanges thermiques à ses deux extrémités. Compte tenu des variations des profils des températures et des compositions massiques sur chaque plateau, les pertes d'exergie sont alors un résultat de ces changements de composition et de ces changements de température [16].

Les transferts de masse des deux phases liquide et vapeur prend une part importante des irréversibilités internes du processus de distillation dans la colonne par rapport à d'autres phénomènes physiques comme par exemple le transfert de chaleur entre les phases, les pertes de charge et la turbulence sur chaque plateau. On tient compte des pertes exergetiques au condenseur et au bouilleur dues aux irréversibilités thermiques vu que les échanges thermiques sont très élevés [7].

1.3.2. Bilans exergetiques dans une colonne adiabatique

A chaque plateau où des transferts de matière, une injection, un soutirage ou un transfert de chaleur ont lieu, des irréversibilités sont créées. L'expression de la destruction d'exergie s'écrit :

- Pour un plateau quelconque soumis à des injections et/ou soutirages :

$$Irr_{\text{plateau}} = V_{i-1} ex_{V,i-1} - V_i ex_{V,i} + L_{i+1} ex_{L,i+1} - L_i ex_{L,i} + \sum_i \dot{m}_{i,\text{entrant}} ex_{i,\text{entrant}} - \sum_j \dot{m}_{j,\text{sortant}} ex_{j,\text{sortant}} \quad 1.8$$

- Pour la colonne entière :

$$Irr_{\text{colonne}} = \sum_i \dot{m}_{i,\text{entrant}} ex_{i,\text{entrant}} - \sum_j \dot{m}_{j,\text{sortant}} ex_{j,\text{sortant}} + W_{\text{cond}} (1 - T_a/T_{\text{cond}}) + W_{\text{bouil}} (1 - T_a/T_{\text{bouil}}) \quad 1.9$$

Les irréversibilités au niveau de la colonne peuvent être divisées en deux parties : physiques et chimiques [5] :

$$Irr_{\text{colonne}} = Irr_{\text{colonne,ph}} + Irr_{\text{colonne,ch}} \quad 1.10$$

$$Irr_{colonnes,ph} = \sum_i \dot{m}_{i,entrant} ex_{i,entrant,ph} - \sum_j \dot{m}_{j,sortant} ex_{j,sortant,ph} + W_{cond}(1 - T_a/T_{cond}) + W_{bouil}(1 - T_a/T_{bouil}) \quad 1.10-a$$

$$Irr_{colonnes,ch} = \sum_i \dot{m}_{i,entrant} ex_{i,entrant,ch} - \sum_j \dot{m}_{j,sortant} ex_{j,sortant,ch} \quad 1.10-b$$

1.3.3. Efficacité du processus de distillation dans la colonne

L'efficacité est la mesure de la capacité d'un système à achever la distillation. Différentes formes de calcul de l'efficacité du processus de distillation ou de l'implantation de la colonne totale sont proposées, définissant ainsi un critère de performance qui permet de mener une comparaison exergetique entre plusieurs configurations d'une même colonne, ou entre colonnes de différentes conceptions [16].

Pour des conditions standards, on retient l'efficacité du processus de distillation. Cette efficacité est égale au rapport entre le travail minimal requis pour la séparation des injections et le travail réel nécessaire pour achever cette séparation ; ce travail est la somme du travail minimal requis et des irréversibilités du processus [16] :

$$\eta = \frac{W_{min}}{W_{min} + Irr_{colonnes}} \quad 1.11$$

1.4. Résultats des calculs exergetiques d'une colonne mono-injection

La colonne étudiée comporte une injection et deux solutions sortantes. Connaissant le taux de reflux de 1,4, les concentrations des trois solutions ainsi que le débit de l'injection, les débits des solutions sortantes riche et pauvre sont calculés d'après les bilans totaux de matière (cf. tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Débits et concentrations des solutions

Paramètre	Injection	Solution riche en azote	Solution pauvre en azote
Débits (kg/s)	4	3,08	0,92
Concentration (%)	77	99,97	0,1

Le dimensionnement de la colonne est réalisé soit par la méthode de McCabe et Thiele, soit par la méthode de Ponchon-Savarit. Dans l'un ou l'autre cas, cela permet de définir les compositions du mélange diphasique et les débits de liquide et de vapeur à chaque plateau.

La température d'équilibre, les entropies massiques, les enthalpies massiques et les exergies massiques de chaque phase sur chaque plateau sont calculées avec le logiciel REFPROP8.0 [5] (la colonne fonctionne à une pression de 500 kPa).

En premier lieu, le condenseur et le bouilleur sont considérés soumis à des températures en moyenne égales à celles des solutions sortantes respectivement riche (99,97 %) et pauvre (0,1 %) en azote, soit respectivement $T_{cond} = 93,85$ K et $T_{bouil} = 108,62$ K. Dans la suite, on cherchera la dépendance de certains critères de performance de chaque partie de la colonne en changeant les températures du condenseur et du bouilleur.

A partir des données thermodynamiques et des objectifs fixés, on détermine les irréversibilités locales et globales dans la colonne, ce qui nous amène à évaluer les efficacités exergetiques de chaque partie, ainsi que l'efficacité globale de la colonne (cf. tableau 1.3). Le travail minimal

requis dans ce cas pour achever la séparation suivant les paramètres indiqués précédemment est égal 220,43 kJ / kg O₂.

Tableau 1.3 : Pertes exergétiques et efficacités de chaque partie de la colonne

Procédé / Unité	Pertes exergétiques (kW)	Efficacité η (%)
Rebouilleur	26,46	
Condenseur	22,04	
Colonne seule	285,93	
Colonne globale	334,44	36,93

1.4.1. Profil de température dans la colonne de séparation de l'air

La température du premier plateau théorique étant égale à 108,62 K, celle au dernier plateau avant le condenseur étant de 93,85 K, donc une marge de température $\Delta T = 14,77$ K s'effectue sur toute la colonne. Comme le montre la figure 1.5, de forts gradients de température se manifestent sur quelques plateaux, tandis qu'une stagnation remarquable apparaît sur d'autres.

Les températures des plateaux, qui sont liées aux compositions d'équilibre des mélanges sortants de chaque plateau (cf. figure 1.6), sont donc mal réparties dans une partie de la colonne (cf. figure 1.5).

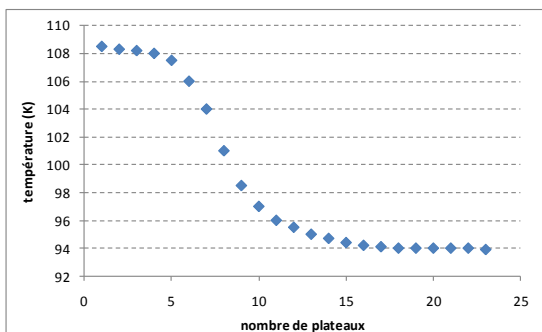


Figure 1.5 : Profil de la température sur chaque plateau

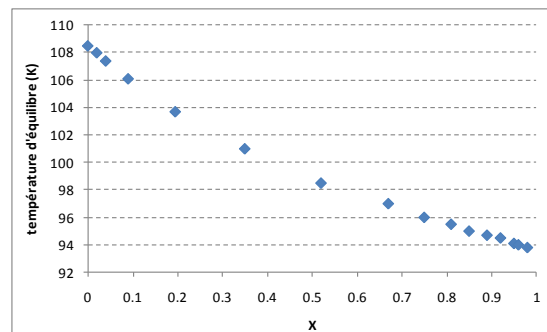


Figure 1.6 : Variation de la température d'équilibre en fonction de la composition du liquide x

1.4.2. Paramètres minimisant les pertes exergétiques dans la colonne étudiée

1.4.2.1. Nombre de plateaux

L'augmentation du taux de reflux engendre une augmentation des débits vapeurs et liquides passant à contre-courants dans la section de la colonne, donc une augmentation de la chaleur apportée au rebouilleur et de celle extraite du condenseur, entraînant alors une augmentation des pertes exergétiques. La variation des critères de performance suivants montre cette dépendance.

Les pertes exergétiques ont une variation très accentuée pour une colonne comportant 15 plateaux (nombre de plateaux minimal nécessaire pour effectuer la séparation). Ces pertes s'atténuent pour atteindre une stagnation à partir de 22 plateaux théorique (cf. figure 1.7). Les pertes minimales pouvant être atteintes à un nombre infini de plateaux sont égales à 246 kW.

Quant à l'efficacité du processus, elle possède une allure croissante et atteint un seuil d'efficacité totale de 43,5 % à partir d'un certain nombre N de plateaux (cf. figure 1.8).

Il faut noter qu'une étude exergo-économique de la colonne, où les coûts monétaires associés à ces pertes exergétiques peuvent être déterminés, permettra de rechercher plus exactement le nombre de plateaux optimal, et le taux de reflux correspondant, permettant d'obtenir un compromis en termes de pertes exergétiques et de coûts.

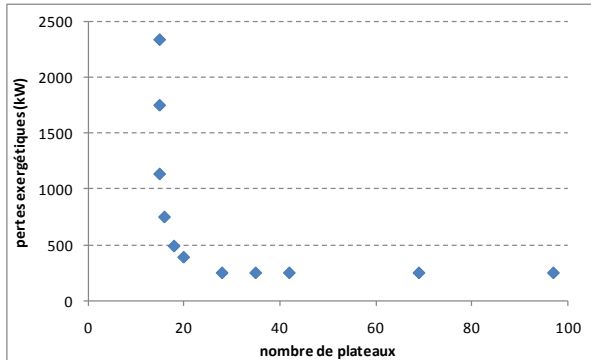


Figure 1.7 : Variation des pertes exergétiques en fonction de nombre de plateaux

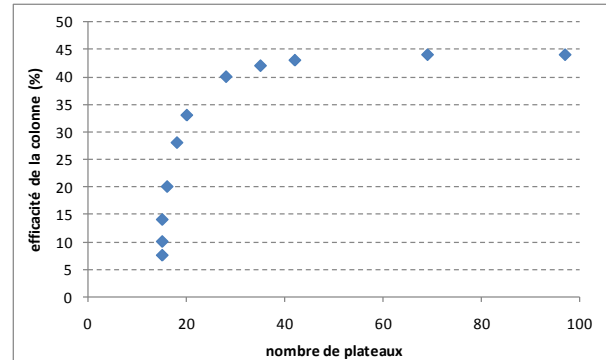


Figure 1.8 : Variation de l'efficacité en fonction de nombre de plateaux

1.4.2.2. Gradient de températures au niveau du condenseur et du bouilleur

Le condenseur et le bouilleur sont des échangeurs de chaleur soumis à des champs de températures. Dans la suite, on considère une température moyenne sur chaque échangeur, et on étudie l'impact de la variation de ces températures moyennes sur la performance globale de la colonne. Les figures 1.9 et 1.10 montrent la variation de la destruction d'exergie ainsi que du rendement exergétique en fonction des températures au condenseur et au bouilleur respectivement.

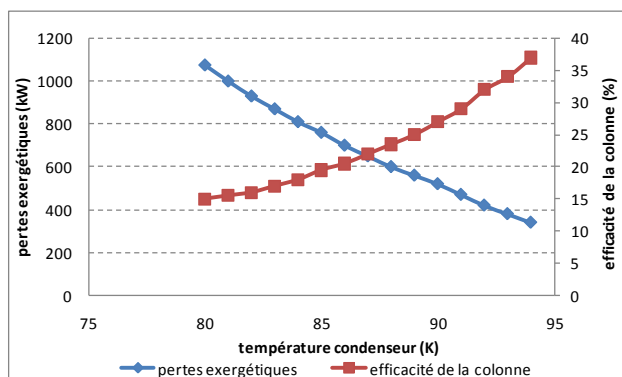


Figure 1.9 : Variation de l'efficacité et des pertes exergétiques en fonction de la température moyenne du condenseur.

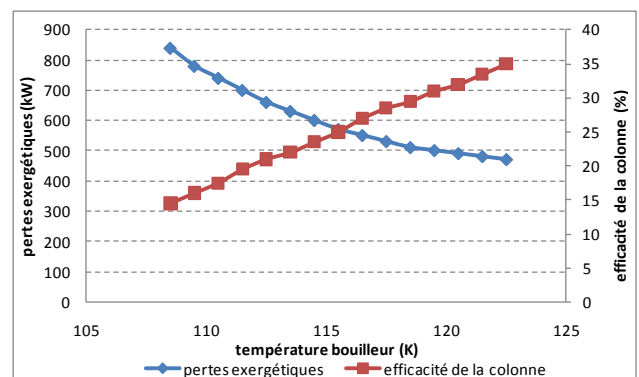


Figure 1.10 : Variation de l'efficacité et des pertes exergétiques en fonction de la température moyenne du bouilleur.

1.5. Conclusions

L'étude menée précédemment montre qu'un rendement exergétique théorique maximum de l'ordre de 45 % est atteignable dans le cas d'une colonne de distillation adiabatique simple de l'air. Rivero [6] montre qu'il est possible de rendre la distillation réversible en associant un transfert de chaleur aux transferts de masse et en augmentant infiniment le nombre de plateaux. La figure 1.11 montre la colonne diabatique réversible discutée par Rivero. Il faut

noter que les flèches en rouge désignent un apport continu de chaleur et celles en bleu une extraction continue de la chaleur.

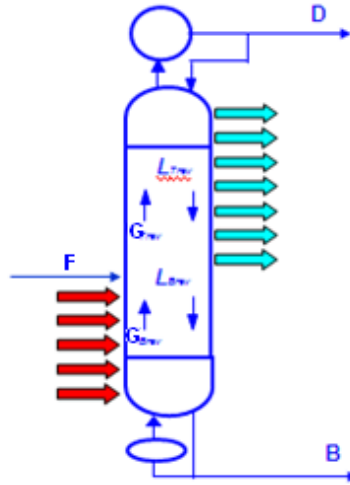


Figure 1.11 : Colonne de distillation diabatique avec apport continu de chaleur

Or la réalisation pratique de ce type de colonne pose des problèmes techniques nombreux. Pour cela, dans le domaine de la distillation de l'air, il existe d'autres types de colonne partiellement intégrés. C'est dans cette famille de colonne partiellement intégrée qu'on peut retrouver les colonnes à deux niveaux de pression avec un échangeur intermédiaire (cf. figure 1.1). Une autre colonne de distillation qui permet un degré d'intégration plus élevé consiste à répartir le transfert de chaleur entre la colonne à basse pression et la colonne à haute pression sur la totalité de la longueur de ces colonnes.

La suite de ce chapitre porte sur l'étude exergétique de ces deux types de colonne en les comparant à la colonne simple de référence. Les études sont effectuées en considérant des configurations de colonnes réelles. A titre d'exemple, la colonne simple est une colonne à garnissages structurés. Il en est de même de la double colonne. Pour ce qui est de la colonne intégrée, et vu l'absence de ce type de colonne, une configuration type tubes-calandre (cf. chapitre 2) sera utilisée pour l'étude exergétique.

2. Description des colonnes de distillation étudiées et de la méthode d'optimisation des pertes exergétiques

Trois types de colonnes de distillation cryogénique de l'air sont comparés d'un point de vue exergétique : une colonne simple adiabatique, une colonne double adiabatique et une colonne double à échanges de chaleur internes (diabatique).

La colonne adiabatique simple (cf. figure 1.12) est une colonne à garnissages structurés, à mono-injection vapeur, munie d'un condenseur en tête et d'un bouilleur en cuve. Le condenseur en tête permet de condenser une fraction C de la vapeur sortant de la colonne ; le condensat est réinjecté dans la colonne. La fraction (1-C) de la vapeur sortant en tête constitue le produit vapeur riche en azote. Le bouilleur permet d'évaporer une fraction B du liquide sortant en cuve de la colonne et la vapeur est réinjectée dans la colonne. La fraction (1-B) constitue un produit liquide riche en oxygène. C'est ce produit qui est recherché pour les procédés

d'oxycombustion ; sa pureté en oxygène devrait dépasser 95 %. Dans les colonnes doubles (adiabatique et diabatique), le produit liquide provient de la colonne à basse pression. Pour cette raison, la colonne simple considérée dans l'étude opère à une pression proche de la pression atmosphérique (100-150 kPa).

Dans la colonne simple, la source froide pour la condensation est de l'azote liquide à température inférieure de 5 K de la température de la vapeur sortant de la colonne. Dans l'analyse exergétique de cette colonne, le coût exergétique de la production de cet azote n'est pas pris en compte. De plus, pour une colonne opérant à 110 kPa, pour assurer le pincement de 5 K au condenseur, l'azote liquide devrait être en dépression. D'où l'idée d'augmenter la pression dans la colonne et de la coupler à une colonne à plus basse pression, dans laquelle le fluide froid pour le condenseur de la colonne à haute pression est le produit en cuve. Ces colonnes couplées constituent le concept de la colonne adiabatique double.

La colonne adiabatique double (cf. figure 1.23) est donc constituée de deux colonnes à garnissages structurés opérant l'une à basse pression (BP) et l'autre à haute pression (HP). Un débit de vapeur à haute pression et un débit de liquide à basse pression sont injectés. Le fonctionnement de la colonne HP est identique à celui de la colonne simple adiabatique, avec un bouilleur et un condenseur en cuve et en tête. Mais dans ce cas, une fraction B_2 du liquide sortant en cuve de la colonne BP constitue le puits froid du condenseur ; ce condenseur est en même temps le bouilleur de la colonne BP. La fraction $(1-B_1)$ du liquide recueilli en cuve de la colonne HP est détendue et injectée en tête de la colonne BP. Cette dernière est donc dépourvue de condenseur en tête. La fraction $(1-B_2)$ du liquide recueilli en cuve de la colonne BP constitue le produit liquide riche en oxygène désiré.

La colonne BP opère à une pression entre 100 et 150 kPa. La pression dans la colonne HP est calculée de sorte à assurer un écart de température de 5 K au niveau de l'échangeur intermédiaire.

Dans cette colonne, en plus des pertes exergétiques dans les colonnes, le bouilleur de la colonne HP et l'échangeur intermédiaire, des pertes exergétiques dans l'unité de compression de l'air, de la pression ambiante à la haute pression, sont calculées.

Dans le but d'améliorer encore l'efficacité de la distillation, l'échange de chaleur localisé aux extrémités des colonnes HP et BP est réparti sur leur longueur. La colonne double à échanges de chaleur intégrés (cf. figure 1.29) qui en résulte est donc constituée de deux colonnes, HP et BP, qui échangent de la chaleur sur toute leur longueur. Un débit de vapeur à haute pression est injecté en cuve de la colonne HP. Durant son écoulement ascendant, et dû aux transferts de chaleur, il se condense. Un produit vapeur, riche en azote et à haute pression, est recueilli en tête. Le liquide recueilli en cuve est détendu et injecté en tête de la colonne BP. Durant son écoulement descendant, dû à l'apport de chaleur, le liquide s'évapore, formant un écoulement vapeur à contre courant. Un produit liquide, riche en oxygène et à basse pression, est recueilli en cuve de la colonne BP. Dans ce cas aussi, des pertes exergétiques dans l'unité de compression de l'entrée vapeur sont à ajouter aux pertes exergétiques totales de la colonne de distillation.

Dans un premier temps, les paramètres géométriques et opératoires optimaux, conduisant à des pertes exergétiques minimales lors de la production des 5000 tonnes par jour de liquide à basse pression riche en oxygène ($> 95\%$), sont recherchés pour chaque type de colonne étudié. Ensuite, une comparaison globale des colonnes optimales est réalisée.

L'étape d'optimisation des colonnes est réalisée grâce à un algorithme génétique dont la fonction objectif est la minimisation des pertes exergétiques du système. L'algorithme génétique utilise la notion de sélection naturelle et l'applique à une population de solutions potentielles à l'objectif donné. Une population est constituée de plusieurs individus, chacun représenté par un génome qui contient les valeurs des paramètres géométriques et opératoires à optimiser. Une population initiale est créée par l'attribution de valeurs aléatoires des paramètres à optimiser pour chaque individu. On attribue à chacune des solutions une note qui correspond à son adaptation à l'objectif. Ensuite, les individus possédant les meilleurs scores d'adaptation sont sélectionnés. Lorsque deux individus ont été sélectionnés, on réalise un croisement. On effectue ensuite des mutations sur une faible proportion d'individus, choisis aléatoirement. Ce processus fournit une nouvelle population. On réitère le processus un grand nombre de fois de manière à imiter le principe d'évolution. Les itérations s'arrêtent lorsqu'une solution possède une note suffisamment satisfaisante. L'étude est présentée dans le texte ci-dessous rédigés en anglais en vue de sa publication dans un journal scientifique.

3. A real column design exergy optimization of a cryogenic air separation unit

Introduction

Three processes for air separation exist: cryogenic distillation, pressure swing adsorption, and membrane separation. The choice of the process to be used is based on the desired products. Cryogenic air distillation is used when product high purity is needed. It is also advantageous when products are required in liquid form. The pressure swing adsorption process is used for high nitrogen purity (98-99.5 volume percentages). The membrane separation process is used for low flows and low purities (less than 98 volume percentage). In this article, we consider the cryogenic distillation process, which is the most widely used process for air separation [8].

In order to separate the air components by a distillation process, a feed stream, containing nitrogen, oxygen, and argon is sent into a distillation column, operating between a heat source (boiler at the bottom) and a cold source, partial condenser at the top), and generating mass transfers between a vapor stream flowing upward and a liquid stream flowing downward. This type of column, the simple adiabatic column (Figure 1.12), constitutes the conventional distillation column, which is the reference for bench marking new distillation concepts.

The conventional distillation process is known to be a major source of energy consumption in the chemical industry. Besides, when separating mixtures with low relative volatilities, such as nitrogen-oxygen mixtures, higher energy consumption is needed [17]. In order to reduce the energy consumption of distillation columns, many new techniques have been proposed since 1950 [18]. These techniques include essentially thermal coupling between two simple columns, or heat integrated columns.

Thermal coupling between columns consists in two countercurrent streams, a liquid stream and a vapor stream, connecting the two columns and exchanging heat between them. Several configurations of thermal coupling between columns are studied and optimal configurations searched for different cases of feed mixtures.

Heat integrated distillation process consists in adding or removing heat from streams all along their flow in the column. Flows are in consequence diabatic, and the duties on the top and bottom heat exchangers are reduced, or even totally removed.

In this paper, three configurations of cryogenic distillation columns for air separation are studied: a simple adiabatic column, two thermally coupled adiabatic columns, and a diabatic column.

In order to compare the three columns, two different approaches could be considered: an energy analysis based on the first law of thermodynamics and an exergy analysis based on the second law of thermodynamics [19]. An exergy analysis is necessary when various forms of energy are used in a process, because it describes the quality of energy, while energy analysis describes only quantitative aspects.

In distillation columns, thermal exergy, at the heat exchanger levels, is converted into chemical exergy, during the component separation of the mixture [20]. An exergy analysis will provide information on the quality of the energy involved in the process with the location and magnitude of the local exergy losses [19]. Besides, it has been proven that, a distillation process with minimum energy consumption is not necessarily the process with the highest thermodynamic efficiency [21].

An exergy analysis is therefore conducted in order to find the thermodynamic optimum for each configuration considered in this study, defined by its geometric and operating parameters, and to compare their thermodynamic efficiencies.

The thermodynamic efficiency of a distillation column is the ratio of the minimum work required for performing the separation to the effective work required for the separation [21]. The effective work of separation is the sum of the minimum required work and the exergy losses in the system. In order to maximize the thermodynamic efficiency of distillation schemes, exergy losses are to be minimized, by reducing or eliminating any source of irreversibility in the process. Irreversibility in a conventional distillation scheme occurs in the heat exchangers due to the difference of temperatures between streams, and all through the length of the column due essentially to mass transfers between liquid and vapor flows [7]. Thermally coupled and heat integrated columns present the advantage of reducing the exergy losses and thus increasing the thermodynamic efficiency of the distillation process.

3.1. Simple adiabatic column

Figure 1.12 shows the conventional adiabatic column for air separation. Air in vapor phase is introduced at a feed location F. A nitrogen rich vapor product is collected at the top and an oxygen rich liquid product at the bottom of the column. A heat flow W_{boil} is supplied to the boiler, where a fraction B of the liquid leaving the stage 1 of the column is evaporated and is sent back to the stage. A heat flow W_{cond} is removed from the condenser, where a fraction C of the vapor leaving stage N of the column is condensed and sent back, in liquid form, to stage N.

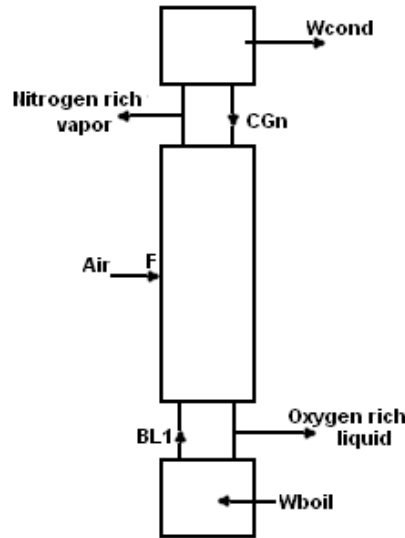


Figure 1.12: Simple adiabatic column for cryogenic air distillation.

In order to calculate the exergy losses due to mass transfers in the column, the variations of mass flow rates, compositions, temperatures, and pressures of the liquid and the vapor streams have to be known first. For this aim, the column is first modeled and its operating parameters calculated. Then the exergy losses are calculated.

3.1.1. Simulation of a simple adiabatic column

In order to simulate the distillation process in a simple adiabatic column, an industrial packing (Figure 1.13) is considered, with the following characteristics [22]:

- Packing surface area $a_p = 244 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
- Packing porosity $\varepsilon = 0.98$.
- Height of the packing element $h_{pe} = 0.197 \text{ m}$.
- Corrugation height $h_p = 0.012 \text{ m}$.
- Corrugation base length $b_p = 0.0225 \text{ m}$.
- Corrugation side length $s_p = 0.0165 \text{ m}$.
- Corrugation angle with the horizontal $\alpha = 45^\circ$.

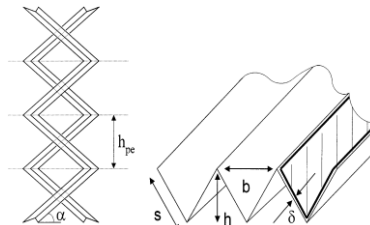


Figure 1.13: Basic geometry and dimensions of the packing [20].

The evolution of operating parameters is obtained using a finite volume method. The column is divided into N finite volumes, and the values of the liquid and vapor flow rates, compositions, pressures, and temperatures are calculated by resolving the conservation equations on each finite volume. In order to simplify the problem, the feed stream is taken to be a binary mixture of nitrogen and oxygen, with a molar composition of 78.1 % of nitrogen and 21.9 % of oxygen.

Figure 1.14 represents a finite volume 'i', with the different corresponding liquid and vapor fluxes. On each finite volume, variables to be calculated are those noted in Figure 1.15.

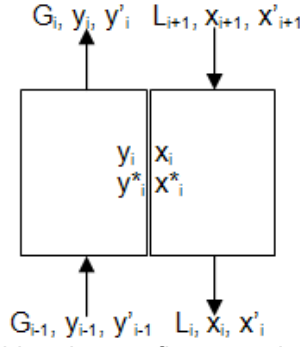


Figure 1.14: Liquid and vapor flow rates in a finite volume 'i'.

The main physical phenomenon to be modeled in the distillation column is the mass transfer between the liquid and the vapor. The nitrogen being the more volatile component, it tends to evaporate. The vapor is then enriched with nitrogen while it flows upward ($y_i > y_{i-1}$). The oxygen present in the vapor tends to condensate, and the downward liquid flow is enriched with oxygen ($x'_i > x'_{i+1}$).

Mass flow rates and molar fractions of oxygen and nitrogen are calculated by solving the mass and species conservation equations (Equations 1.12 to 1.16). In order to simplify the resolution, it is possible to reduce the number of variables, by adding the two species conservation equations, and using the relation between the mass of nitrogen transferred to the vapor and the mass of oxygen transferred to the liquid (Equation 1.17).

- Mass conservation:

$$G_{i-1} - G_i + L_{i+1} - L_i = 0 \quad 1.12$$

- Nitrogen conservation in liquid:

$$L_{i+1}x_{i+1} - L_ix_i - \dot{m}_{N2} = 0 \quad 1.13$$

- Nitrogen conservation in vapor:

$$G_{i-1}y_{i-1} - G_iy_i + \dot{m}_{N2} = 0 \quad 1.14$$

- Oxygen conservation in liquid:

$$L_{i+1}x'_{i+1} - L_ix'_i + \dot{m}_{O2} = 0 \quad 1.15$$

- Oxygen conservation in vapor:

$$G_{i-1}y'_{i-1} - G_iy'_i - \dot{m}_{O2} = 0 \quad 1.16$$

- Relation between mass flows of oxygen and nitrogen transferred:

$$\dot{m}_{O2} = \frac{h_{fg,N2}}{h_{fg,O2}} * \dot{m}_{N2} \quad 1.17$$

Adding Equations 1.13 and 1.14 to Equations 1.15 and 1.16 respectively, and using Equation 1.17, eliminates the oxygen molar fractions and transferred flow rate from the variables to be calculated. Equations 1.18 and 1.19 replace Equations 1.15 and 1.16 in the system to be solved.

$$L_{i+1} - L_i - \dot{m}_{N2} + \frac{h_{fg,N2}}{h_{fg,O2}} \dot{m}_{N2} = 0 \quad 1.18$$

$$G_{i-1} - G_i + \dot{m}_{N2} - \frac{h_{fg,N2}}{h_{fg,O2}} \dot{m}_{N2} = 0 \quad 1.19$$

The nitrogen molar flow transferred from the liquid to the vapor is calculated using Fick's law for mass transfer [23].

$$\frac{dN_{N2}}{dS_i} = k_G P (y_{N2}^* - y_{N2}) = \frac{k_L}{V_m} (x_{N2} - x_{N2}^*) \quad 1.20$$

On a finite volume 'i', the mass transfer equation gives the mass of nitrogen transferred $\dot{m}_{N2}$ as a function of the nitrogen molar fractions in the liquid, the vapor and on the vapor/liquid interfacial surface.

$$\dot{m}_{N2} = k_G S_i P_i (y_i^* - y_i) = \frac{k_L}{V_m} S_i (x_i - x_i^*) \quad 1.21$$

In Equations 1.20 and 1.21, x^* and y^* are the equilibrium molar fractions of nitrogen at the vapor/liquid interfacial surface. They are related by Henry's law (Equation 1.22), K_i being the Henry's constant [23].

$$y_i^* = K_i x_i^* \quad 1.22$$

Three more parameters should be evaluated in order to calculate the mass of nitrogen transferred to the vapor flow: the mass transfer coefficient in the liquid k_L , the mass transfer coefficient in the vapor k_G , and the interfacial surface S_i . These parameters are correlated in many studies, and similar values are calculated using different correlations. In this study, equations of the mass transfer coefficients are those presented in [22] and the equation for the interfacial surface is the one presented in [24].

The mass transfer coefficient in the vapor k_G , is represented as an average value between a laminar coefficient and a turbulent coefficient (Equation 1.23 [22]). In fact, the vapor flow in a distillation column mainly covers the flow regime transition. The laminar and turbulent Sherwood numbers are expressed by the VDI-Wärmeatlas correlations (Equations 1.24). In Equations 1.23 and 1.24, Sc_G is the vapor Schmidt number, $(d_h/l_{G,pe})$ is the ratio of the hydraulic diameter to the length of vapor flow channel within a packing element, $Re_{G,rv}$ is the vapor Reynolds number, calculated with the relative velocity $(v_{G,e} + v_{L,e})$, and γ is the contact angle. The liquid/vapor friction factor ξ_{GL} , is correlated using the Colebrook equation for the friction factor in circular channels, modified to have an explicit expression (Equation 1.25 [25]) and the hydraulic diameter d_h (Equation 1.26) is calculated as a function of the packing geometric parameters and the liquid film thickness, given by Nusselt formula for falling films on inclined wall situation (Equation 1.27).

$$k_G = \sqrt{k_{G,lam}^2 + k_{G,turb}^2} = \frac{D_G}{d_h} \sqrt{Sh_{G,lam}^2 + Sh_{G,turb}^2} \quad 1.23$$

$$Sh_{G,lam} = 0.664 Sc_G^{1/3} \sqrt{Re_{G,rv} \frac{d_h}{l_{G,pe}}}$$

$$Sh_{G,turb} = \frac{Re_{G,rv} Sc_G \frac{\xi_{GL} \varphi}{8}}{1 + 12.7 \sqrt{\frac{\xi_{GL} \varphi}{8}} (Sc_G^{2/3} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d_h}{l_{G,pe}} \right)^{2/3} \right] \quad 1.24$$

$$\xi_{GL} = \left\{ -2 \log \left[\frac{\delta}{3.7} - \frac{5.02}{Re_{G,rv}} \log \left(\frac{\delta}{3.7} + \frac{14.5}{Re_{G,rv}} \right) \right] \right\}^{-2} \quad 1.25$$

$$d_h = \frac{\frac{(b_p h_p - 2\delta s_p)^2}{bh}}{\left[\left(\frac{b_p h_p - 2\delta s_p}{2h_p} \right)^2 + \left(\frac{b_p h_p - 2\delta s_p}{b_p} \right)^2 \right]^{0.5} + \frac{b_p h_p - 2\delta s_p}{2h_p}} \quad 1.26$$

$$\delta_L = \left(\frac{3\mu_L v_{Ls}}{\rho_L g a_p \sin \alpha} \right)^{\frac{1}{3}} \quad 1.27$$

The mass transfer coefficient in the liquid is correlated by Bravo et al., based on the penetration theory [22].

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_L v_{Ls}}{0.9\pi d_h}} \quad 1.28$$

The evaluation of the interfacial surface between the liquid and the vapor flow takes into consideration the liquid distribution. In this study, packing surfaces are considered fully and uniformly wetted. The interfacial surface is therefore expressed as a function of the packing surface area, a_p , and the dimensionless numbers relative to the liquid flow. Equation 1.29 [24] is used to calculate the interfacial surface; the factor F_{SE} accounts for variations in surface enhancement, and the contact angle γ accounts for the surface wettability. For the packing considered in this study ($F_{SE} = 0.35$ and $\cos, \gamma = 0.9$ [24]).

$$\frac{S_i}{a_p} = F_{SE} \frac{29.12 (We_L + Fr_L)^{0.15} s_p^{0.359}}{Re_L^{0.2} \varepsilon^{0.6} (1 - 0.93 \cos \gamma) (\sin \alpha)^{0.3}} \quad 1.29$$

Replacing $\dot{m}_{N2}$ by its values (Equation 1.21) in Equations 1.13, 1.14, 1.18, and 1.19 gives the four equations (1.30-1.33) used in the system to be solved to calculate the variables of the finite volume.

$$L_{i+1} x_{i+1} - L_i x_i - k_{L,i} S_i \frac{(x_i - x_i^*)}{V_i} = 0 \quad 1.30$$

$$G_{i-1} y_{i-1} - G_i y_i + k_{G,i} S_i P_i (y_i^* - y_i) = 0 \quad 1.31$$

$$L_{i+1} - L_i - k_{L,i} S_i \frac{(x_i - x_i^*)}{V_i} + k_{L,i} S_i \frac{h_{fg,N2}}{h_{fg,02}} \frac{(x_i - x_i^*)}{V_i} = 0 \quad 1.32$$

$$G_{i-1} - G_i + k_{G,i} S_i P_i (y_i^* - y_i) - k_{G,i} S_i P_i \frac{h_{fg,N2}}{h_{fg,O2}} (y_i^* - y_i) = 0 \quad 1.33$$

The evolution of the pressure in the column is function of the pressure drop on each finite volume. Many studies have been realized in order to correlate the pressure drop in structured packing [26-28]. They correlate the pressure drop using the linear pressure drop in a dry channel and applying corrections to the vapor velocity and the friction factor.

A correlation for the vapor velocity correction, as a function of the liquid and vapor properties and of the liquid velocity is proposed by Woerlee et al [27]: two types of corrections are applied to the velocity, a static correction, related to the decrease of the channel section due to the liquid flow, and a dynamic correction, related to the interfacial velocity. Fernandez et al. [28] achieved CFD simulations of countercurrent liquid and vapor flows in a structured packing, by correcting the vapor flow velocity, statically and dynamically. Values of the pressure drop calculated when applying both corrections on the vapor velocity did not differ much from those obtained when applying the static correction only. Using this result, only a static correction is applied to the vapor velocity in this study.

Two correlations for the correction of the friction factor are proposed in the literature in [26, 28]. The friction factors calculated by each correlation are compared, and their values did not differ significantly. The correlation proposed by Darcy and Weisbach (Equation 1.34) calculates this factor as a function of the liquid hold-up [26]. The liquid hold-up, defined as the fraction of liquid occupying an element of vertical pipe, is given in Equation 1.35 as a function of the liquid Reynolds number.

$$\Delta P = 1.941 * h_L^{0.446} * f * \rho * g * \frac{v^2}{d_h} \quad 1.34$$

$$h_L = 0.0273 * Re_L^{0.331} \quad 1.35$$

The friction coefficient in Equation 1.34 is calculated as a function of the vapor Reynolds number, as follows [26]:

$$f = \begin{cases} -8.02 * Re_G * 10^{-5} + 0.364 & \text{if } Re_G < 1500 \\ -1.43 * Re_G * 10^{-6} + 0.266 & \text{if } Re_G \geq 1500 \end{cases} \quad 1.36$$

It is remarkable that equations for the pressure drop, the mass transfer coefficient, and the interfacial surface require the vapor and the liquid thermodynamics properties. These properties being function of variables to be calculated (molar fractions, pressures, and temperatures), an iterative procedure is used. It could be summarized by the following steps.

1. Given the feed mass flow and molar composition, assume constant mass flow rates of liquid and vapor and linear variations of the liquid and vapor compositions through the N finite volumes.
2. Given the pressure at the boiler, assume constant pressure on all finite volumes.
3. Using the pressure and the molar fractions from 1 and 2, calculate the thermodynamic properties of flows at the liquid saturation temperature, using REFPROP 8.0.
4. Using the vapor mass flow rates from 1 and the thermodynamic properties from 3, evaluate the pressure drop using Equation 1.34.
5. Using the new pressure profile from 4 and the molar fractions from 1, calculate the liquid saturation temperatures and new thermodynamic properties for the mixtures.

6. Using thermodynamic properties from 5, calculate mass transfer coefficients and interfacial surface.

At this stage, six variables are to be found for each finite volume (G_i , L_i , x_i , y_i , x_i^* , y_i^*). The total number of variables is $6N$. At the 1st and the N^{th} finite volumes, four variables are added: the liquid flow sent to volume N (L_{N+1} , x_{N+1}) and the vapor flow sent to volume 1 (G_0 , y_0). Equations needed to calculate these variables are the mass and species conservation at the boiler and the condenser:

$$\begin{aligned} G_0 &= B * L_1 \\ y_0 &= x_1 \\ L_{N+1} &= C * G_N \\ x_{N+1} &= y_N \end{aligned} \tag{1.37}$$

The iterative procedure continues after step 6 by the following:

7. Write a $(6N+4) \times (6N+4)$ matrix A , with Equations 1.12, 1.22, 1.30, 1.31, 1.32, and 1.33 written for each finite volume, and Equations 1.37. Write a $(6N+4)$ vector B , with constant values at the feed location.
8. Resolve the system $AX^{(it)} = B$.
9. Using the mass flow rates and molar fractions from 8, repeat steps 3 to 8. Calculate a new vector $X^{(it+1)}$.
10. Calculate the relative differences between each line of vectors $X^{(it)}$ and $X^{(it+1)}$.
11. If the maximum of the relative differences is less than 10^{-4} , go to step 12. Else, go back to step 9, using the vector $X^{(it+1)}$.
12. Exergy analysis, as shown in Section 1.2.

3.1.2. Exergy analysis of a simple adiabatic column

The exergy analysis of a simple adiabatic column accounts for exergy losses due to mass transfer in each finite volume and for exergy losses due to heat transfer in the boiler and the condenser [21].

On a finite volume 'i', exergy losses are calculated by an exergy balance between the inlet flows and the outlet flows (Equation 1.38 [7]).

$$Ex_i^{loss} = L_{i+1}Ex_{i+1}^L + G_{i-1}Ex_{i-1}^G - L_iEx_i^L + G_iEx_i^G \tag{1.38}$$

The exergy of a fluid is defined as the maximum useful work possible during a process that brings it to its equilibrium state [4]:

$$Ex = h - h_{ref} - T_{ref}(S - S_{ref}) \tag{1.39}$$

The exergy loss in the condenser is:

$$Ex_{loss,cond} = \dot{m}_{cool} * (Ex_{cool,in} - Ex_{cool,out}) + L_{N+1}(Ex_N^G - Ex_{N+1}^L) \tag{1.40}$$

And the exergy loss in the boiler is:

$$Ex_{loss,boil} = G_0(Ex_1^L - Ex_0^G) + W_{boil} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T_{boil}} \right) \tag{1.41}$$

The thermodynamic efficiency of the column equals the ratio of the minimum work required to the distillation process to the effective work required (Equation 1.42 [29]). The minimum work is calculated by the column exergy balance (Equation 1.43 [30]).

$$\eta = \frac{W_{min}}{W_{min} + \sum Ex_{loss}} \quad 1.42$$

$$W_{min} = \sum Ex_{out} - \sum Ex_{in} \quad 1.43$$

Before comparing the simple adiabatic column to thermally coupled and heat integrated distillation columns, an optimum configuration, defined by geometric and operating parameters, is searched for the simple configuration. Parameters to be optimized are as follows:

- Column diameter, d.
- Feed location from the bottom, F.
- Pressure at the boiler, P_0 .
- Reflux ratio at the bottom of the column, B.
- Reflux ratio at the top of the column, C.

The molar composition of the feed stream is 78.1 % of nitrogen and 21.9 % of oxygen. The desired product is low pressure, oxygen rich liquid (> 95 % of oxygen). The mass flow rate of products is that of an actual distillation unit, 5000 tons per day.

Parameters listed above are the input data of the simulation algorithm. Once step 11 is achieved, the algorithm verifies conditions on the liquid product (mass flow rate and purity). Exergy losses in the process are only evaluated for the columns providing the desired product. These conditions allow the algorithm to reduce the list of parameters, as follows:

1. For a combination of H, F, P_0 , B, and C, initialize M_{feed} for 5000 tons per day of the liquid product.
2. Estimate the diameter d for reduced total pressure drop.
3. Solve the equation $AX=B$ (by applying all steps listed in the previous paragraph).
4. If maximum pressure drop exceeds 500 Pa per meter, correct d.
5. If $(1-B) L_1 \neq 5000$ tons per day, correct M_{feed} .
6. Repeat 3, 4, and 5 until convergence.
7. If oxygen molar fraction in the liquid at the bottom > 95 %, calculate exergy losses and duties of the boiler and the condenser. Save the results.

The algorithm output data are exergy losses for each combination of the above parameters. Before proceeding to the overall optimization of the exergy losses in the simple adiabatic distillation column, a sensitivity analysis shows the influence of each parameter on the total exergy losses in the column and on the distribution of losses in the different parts of the column.

3.1.2.1. Sensitivity analysis

In order to study the effect of each parameter on the exergy losses in the process of cryogenic separation of air components in a simple adiabatic distillation column, each parameter is varied alone for a set of fixed values of the others.

Figure 1.15(a) shows the effect of the reflux ratio at the bottom of the column, B, on the total exergy losses. Fixed values of the rest of the parameters are as follows:

- $H = 10 \text{ m}$;
- $d = 18 \text{ m}$;
- $F = 1 \text{ m}$;
- $P_0 = 110 \text{ kPa}$;
- $C = 0.4$.

The feed mass flow rate varies with the reflux ratio at the bottom of the column and when B increases the feed mass flow rate increases. This leads to an increase in the energy needed to separate the feed mixture components on one hand, and on another hand, an increase in the pressure drop in the column. Consequently, total exergy losses in the column increase. The thermodynamic efficiency of the column decreases from 29 % to 15.2 % when varying the reflux ratio at the bottom from 0.56 to 0.83. It should be noted that, for lower values of B , the purity of 95 % of oxygen in the liquid product could not be reached.

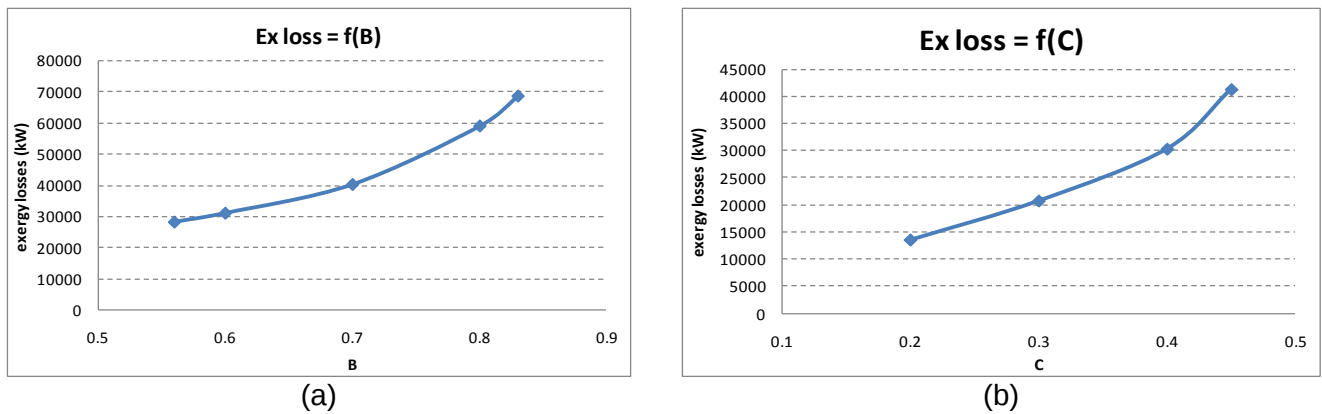


Figure 1.15: Total exergy losses in the column, (a) as a function of the reflux ratio at the boiler stage, (b) as a function of the reflux ratio at the condenser stage.

Figure 1.15(b) shows the variation of exergy losses with the reflux ratio at the top of the column, for a fixed value of B of 0.6 and a 20-m column diameter. An increase in the reflux ratio at the top of the column causes an increase in the nitrogen rich fluxes in the column; exergy losses during the separation increase.

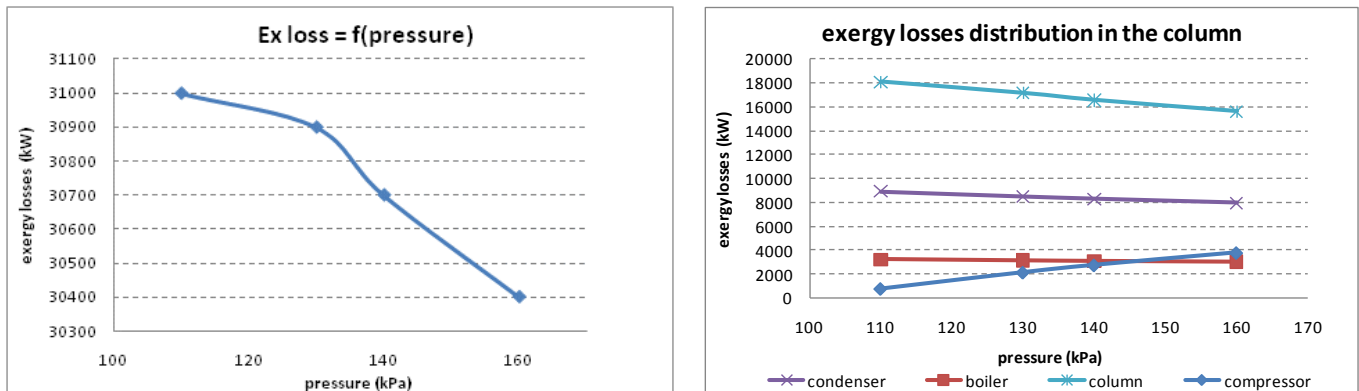


Figure 1.16: Influence of the pressure on the total exergy losses.

Figure 1.17: Distribution of the exergy losses in the column for different pressure levels.

The pressure influence on total exergy losses in the distillation process is showed in Figure 1.16, for reflux ratios $B = 0.6$ and $C = 0.3$. In order to explain the decreasing value of exergy

losses when the pressure level increases, the distribution of exergy losses in the different components of the column (boiler, column, condenser, and compressor) are calculated for each pressure level. Figure 1.17 shows these exergy losses as a function of the pressure. It is remarkable that exergy losses in the compressor represent a maximum ratio of 13 % from total exergy losses. The highest contribution is that of the column, presenting a minimum ratio of 50 % from total exergy losses. These ratios explain the decrease of the exergy losses when the pressure increases: even though the exergy losses in the compressor increase, their contribution in the total exergy losses is significantly less than that of the column, where exergy losses decrease with the pressure level.

The feed location influence on exergy losses is represented in Figure 1.18, for $C = 0.3$ and $B = 0.6$. The total pressure drop in the column decreases from 5 kPa for a feed at 2 m from the bottom to 3.5 kPa for a feed at 5 m from the bottom. Less pressure drop leads to less exergy losses, and an increasing thermodynamic efficiency is calculated. It increases from 0.27 to 0.29 when the feed was moved from 2-m height from the bottom of the column to 5-m height.

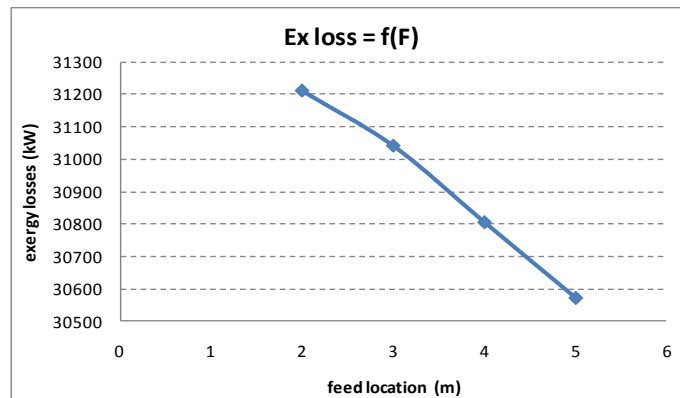


Figure 1.18: Influence of the feed location on total exergy losses.

Figure 1.19 represents the variation of exergy losses with the diameter of the column with a fixed value of the column height of 10 m. A larger diameter of the column causes lower pressure losses in the column and thus lower exergy losses for the same separation work.

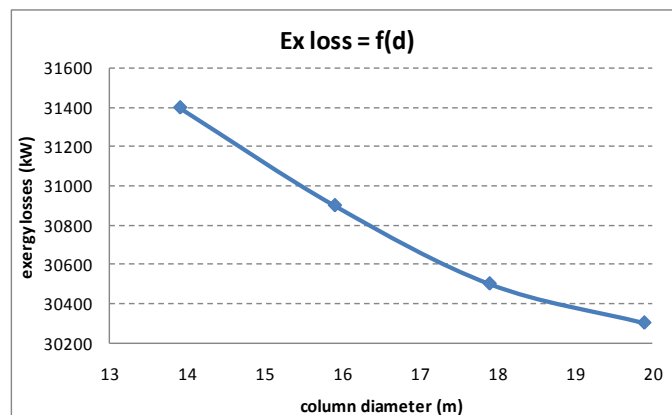


Figure 1.19: Influence of the column diameter on total exergy losses.

3.1.2.2. Overall optimization of column

In order to choose the geometric and operating parameters of the column leading to minimum exergy losses, an overall optimization (based on a genetic algorithm) of the column is realized. For each combination of the parameters cited above, total exergy losses are calculated. A decreasing curve is obtained (Figure 1.20) and the optimal configurations deduced.

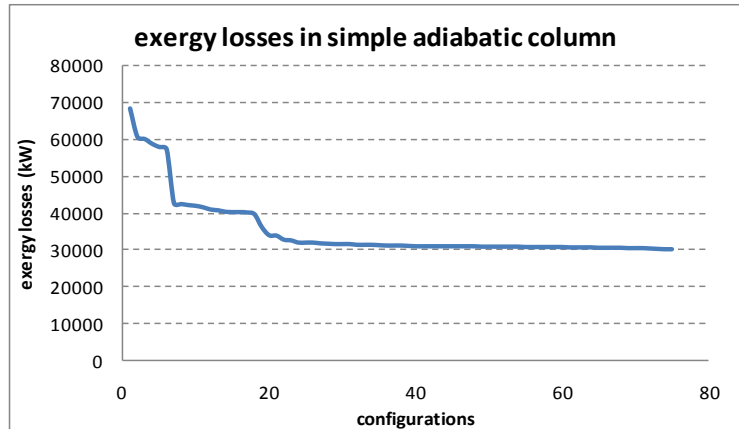


Figure 1.20: Total exergy losses in different configurations of simple adiabatic columns.

Figure 1.20 shows that the minimum exergy losses in simple adiabatic distillation columns producing 5000-ton per day of oxygen rich low pressure liquid are close to 30,000 kW. The thermodynamic efficiencies could be deduced and values close to 29% are calculated.

Figure 1.21 shows the contribution of each component of the distillation scheme considered in total exergy losses. The column has the highest exergy losses (57 %), followed by the condenser (29 %), then the boiler (11 %), and the compressor (3 %).

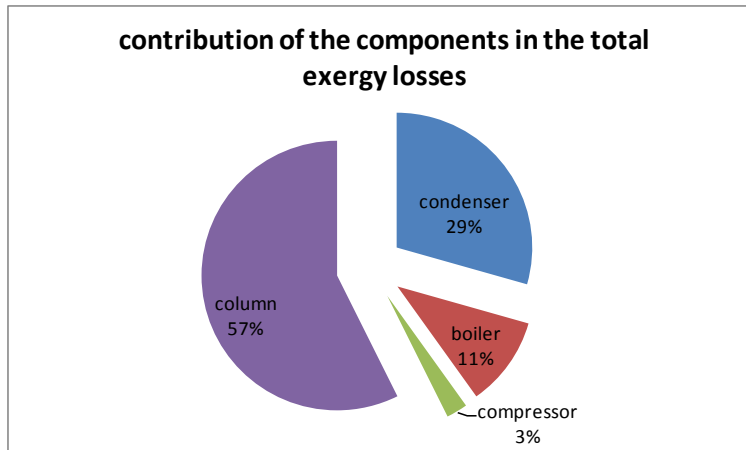


Figure 1.21: Contribution of components in total exergy losses.

This distribution shows that a possible decrease in total exergy losses is achieved by reducing exergy losses on heat exchangers and the irreversibility in the distillation column. Reducing or eliminating heat exchangers leads to the configuration of thermally coupled distillation columns. Reducing the irreversibility in the column is achieved by making the heat transfers all along the column.

3.2. Thermally coupled distillation column

Because of the high energy consumption and the low thermodynamic efficiency of the conventional distillation schemes, researches are realized to find methods to improve performances of distillation processes [31]. Besides, in the exergy analysis of the simple adiabatic column, the cold source for the condenser at the top is considered to be free, which is not true in real applications. The liquid nitrogen necessary for condensation is produced in a separate process, which exergy losses and performances should be taken into consideration for the optimization. To include the production of the cold source for the condenser in the process study, it is considered produced in a distillation column, at low pressure, thermally coupled with a higher pressure column.

Thermal coupling between adiabatic conventional columns has been studied since the early fifties. It consists in eliminating the boiler or/and the condenser in one distillation column and replacing it by countercurrent connections with the second column. Figure 1.22 shows a fully thermally coupled distillation process of a ternary mixture, also called a Petlyuk column [32].

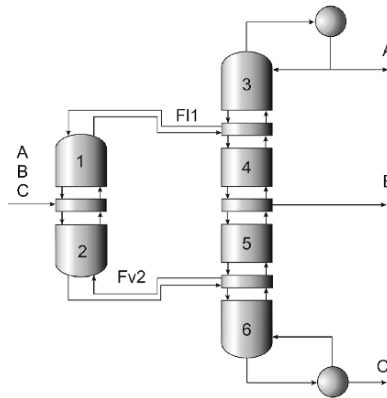


Figure 1.22: Representative scheme of a Petlyuk distillation column [32].

Based on the Petlyuk configuration, many alternative schemes have been proposed to improve the thermodynamic efficiencies of the thermally coupled columns, for ternary mixtures distillation [21, 32-34]. Optimal configurations are searched for different relative volatilities and feed compositions, and some of the proposed configurations provide similar or even higher efficiencies than those of the Petlyuk columns. Besides, Jiménez et al. note in their study [32] that the Petlyuk column, because of its interconnections, requires that the pressure at the bottom of column 1 (to the left) be lower than the pressure at the bottom of column 2 (to the right), while the pressure at the top of column 1 should be higher than the pressure at the top of column 2.

Attempts have been made to introduce the Petlyuk column configuration into cryogenic air separation applications [21]. A thermodynamic efficiency of 14.9% was calculated, when the thermodynamic efficiency of a single coupling column reaches 44.5%. Therefore, the Petlyuk configuration has not found application in cryogenic air separation.

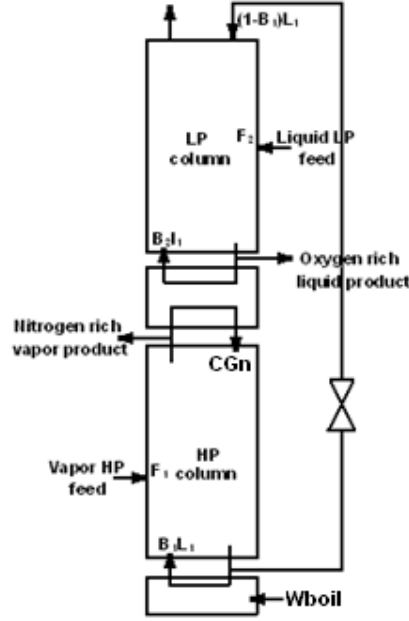


Figure 1.23: Thermally coupled column for cryogenic air distillation.

Thermally coupled columns used for cryogenic air separation are usually simple coupled configurations [6,35,36]. They are based on a low- and a high-pressure distillation column. The condenser of the high-pressure column HP is cooled by the boiler of the low-pressure column LP. Figure 1.23 shows a representative scheme of the coupled column.

In this scheme, the air compressing unit has the largest contribution in the total exergy losses (nearly 20% [8]). The pressure in the HP column is 620 kPa. An improvement could be realized by reducing the operating pressure.

In this paper, the thermally coupled column of Figure 1.23 is thermodynamically optimized. Geometric and operating parameters leading to the minimum total exergy losses are defined.

3.2.1. Simulation of a thermally coupled adiabatic column

The simulation algorithm of the simple adiabatic column is modified and used for the simulation and the exergy analysis of the double column. The HP column has the same operation as the simple adiabatic column. In the LP column, a liquid air feed is sent to the column. At the top of the column, no condenser is used. A fraction $(1-B_1)$ of the liquid collected at the bottom of the HP column is expanded and sent at the top of the LP column. Equations 1.37 of Section 4.2.1 are therefore replaced by Equations 1.44 for the low-pressure column resolution:

$$\begin{aligned}
 G_0 &= B * L_1 \\
 y_0 &= x_1 \\
 L_{N+1} &= (1 - B_1)(L_{1,HP}) \\
 x_{N+1} &= x_{1,HP}
 \end{aligned}
 \tag{1.44}$$

An additional condition is to be added while simulating the double adiabatic column. The energy balance at the intermediate heat exchanger should be verified (Equation 1.45).

$$B_2 L_{1,LP} h_{fg,BP} = C G_N h_{fg,HP}
 \tag{1.45}$$

Mass flow rates of feeds in the two columns are determined regarding the energy balance Equation (1.45) and the 5000 tons/day liquid product flow rate needed.

3.2.2. Exergy analysis of thermally coupled columns

Exergy losses in this column configuration are due to mass transfer in the two columns, the heat transfer in the boiler and in the intermediate heat exchanger, and in the air compressor providing the high-pressure vapor stream.

Exergy losses in the compressor are:

$$Ex_{loss,comp} = M_{feed}T(s_{comp,out} - s_{comp,in}) \quad 1.46$$

Besides the geometric parameters, the operating parameters to be optimized in this column configuration are the followings:

- The reflux ratio at the HP boiler, B_1 .
- The reflux ratio at the top of the HP column, C .
- The reflux ratio at the bottom of the LP column, B_2 .
- The low pressure, LP.
- The high pressure HP.

The above listed parameters are the input data of the algorithm used to simulate the columns and calculate the total exergy losses in each configuration. As stated in Section 4.3.1, the feed mass flow rates are subject to variation in order to ensure the energy balance at the intermediate heat exchanger condition and the 5,000 tons/day liquid product mass flow rate. These two parameters are therefore function of other parameters listed and will not be considered in the optimization procedure. The algorithm for calculating exergy losses in the column for each combination of parameters includes the following steps:

1. For a given combination of the reflux ratios at the top and at the bottom of columns, estimate initial values for $M_{feed,HP}$ and $M_{feed,LP}$, considering a liquid low-pressure product of 5000 tons/day and the energy balance at the intermediate heat exchanger;
2. Simulate high-pressure column and then low-pressure column;
3. When convergence is obtained, correct $M_{feed,HP}$ and $M_{feed,LP}$, considering the 5000 tons/day liquid product flow rate and the energy balance at the intermediate heat exchanger;
4. If the new values of the feed flow rates calculated differ from previous values (relative difference $> 10^{-4}$), go back to step 2. Else, go to step 7.
5. If the oxygen molar fraction in the low-pressure liquid product exceeds 95%, calculate the exergy losses in the column. Save the results.

As for the simple adiabatic column, a sensitivity analysis is realized in order to study the effect of each parameter on the total exergy losses in the column. Then the overall optimization of the performance of the column gives the combination of parameters leading to minimum exergy losses in the distillation column.

3.2.2.1. Sensitivity analysis

Figure 1.24 shows total exergy losses in the column as a function of the reflux ratios at the bottom and at the top of the high-pressure column, B_1 and C respectively. Fixed values of other parameters are as follows. Geometric parameters are chosen in such a way to minimize pressure drop in the gas flow.

- High pressure HP = 550 kPa.
- Low pressure LP = 110 kPa.
- High pressure column height $H_{HP} = 10$ m.
- Low pressure column height $H_{LP} = 10$ m.
- Reflux ratio at the bottom of the low pressure column $B_2 = 0.8$.
- Feed location in the high pressure column $F_1 = 1$ m.
- Feed location in the low pressure column $F_2 = 9$ m.
- High pressure column diameter $d_{HP} = 19$ m.
- Low pressure column diameter $d_{LP} = 12$ m.

When B_1 increases, the liquid introduced at the top of the low-pressure column decreases. In order to ensure the 5000 tons/day product flow rate, $M_{feed,LP}$ increases, causing higher exergy losses in the low-pressure column and thus higher exergy losses in the column (Figure 1.24-a).

On another hand, when the reflux ratio at the top of the high-pressure column increases, the liquid introduced to the top of the low-pressure column increases too. This causes a decrease in the liquid feed mass flow rate and thus the decrease of total exergy losses.

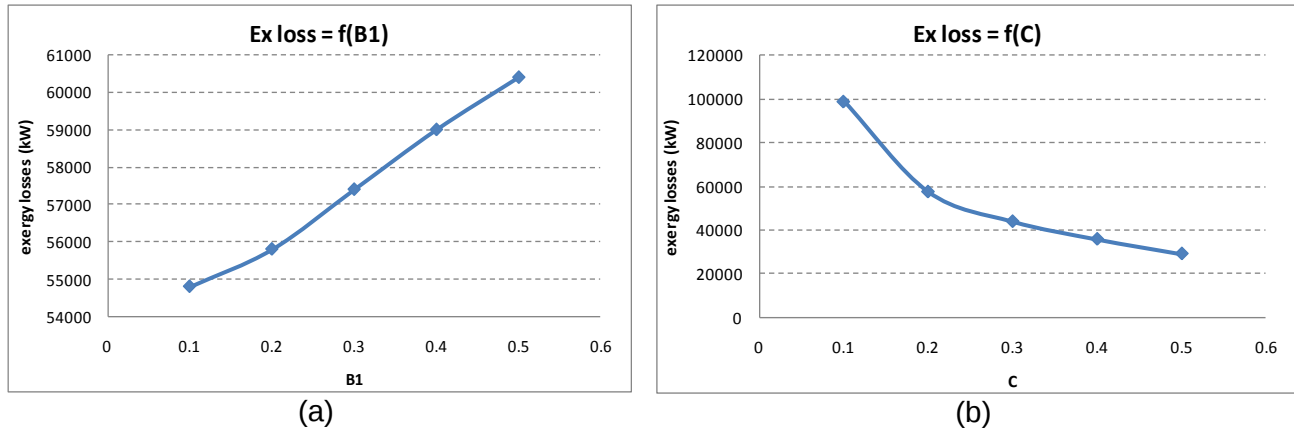


Figure 1.24: Influence of the reflux ratios in the high-pressure column on the total exergy losses, (a) effect of the reflux ratio at the bottom, (b) effect of the reflux ratio at the top.

Figure 1.25 shows the influence of the reflux ratio B_2 at the bottom of the low-pressure column on total exergy losses, for reflux ratios at the bottom and at the top of the high-pressure column of 0.4. Total exergy losses in the column increase when B_2 increases because the feed mass flow rates increase.

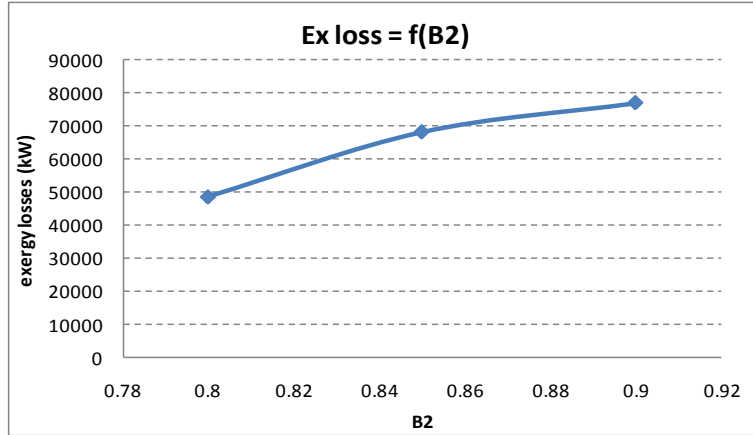


Figure 1.25: Effect of the bottom reflux ratio in the low-pressure column on exergy losses.

Figure 1.26 shows the effect of pressure levels in the columns on total exergy losses. Since a constant temperature difference of 5 K is assumed at the intermediate heat exchanger between the high-pressure vapor condensation and the low-pressure liquid evaporation, the pressure level of the high-pressure column is calculated for each value of the low-pressure to ensure this condition. Figure 1.27 shows then the evolution of exergy losses as a function of the low pressure. An increase in the high-pressure column causes an increase in the compressor exergy losses. The compressor contribution in total exergy losses in the double adiabatic column being the highest (50 – 60 %), total exergy losses will increase due to the increase in the compressor exergy losses.

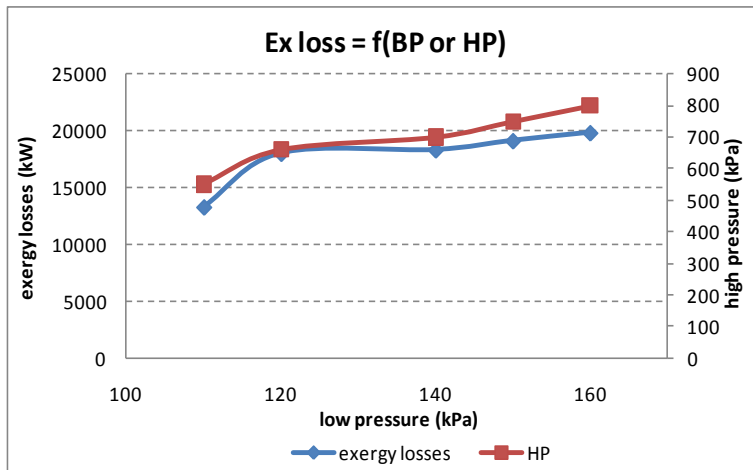


Figure 1.26: Effect of pressures in the columns on total exergy losses.

For the double adiabatic column, the geometric parameters (diameters and heights of columns and feed locations) present the same effect as for the simple adiabatic column. Total exergy losses decrease when the column diameters increase because the pressure drop decreases. The feed location, in both columns, has very little effect on total exergy losses.

3.2.2.2. Overall optimization of the column

Several possible combinations of geometric and operating parameters are considered and total exergy losses are calculated for each combination. A decreasing curve is obtained (Figure 1.27) and optimal configurations are deduced. Minimum exergy losses of 31.4 kW/kg of vapor

feed are calculated for a configuration where the low-pressure column operates at 110 kPa and the high-pressure column at 750 kPa.

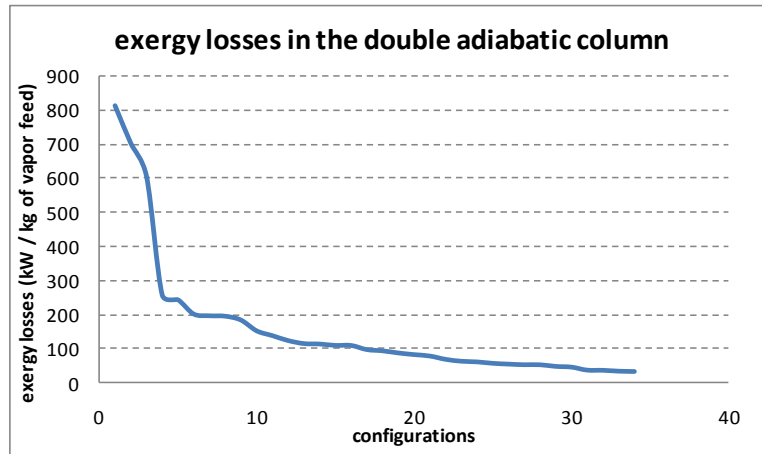


Figure 1.27: Total exergy losses in different configurations of double adiabatic columns.

3.3. Diabatic distillation column

The thermal coupling between adiabatic columns includes an intermediate heat exchanger where low-pressure liquid evaporates and high-pressure vapor condensates. Further thermodynamic improvements could be achieved in the distillation processes by distributing this thermal coupling over the height of the columns. Instead of increasing the high pressure in the column in order to ensure a 5-K pinch at the intermediate heat exchanger, a lower value of the pressure could be tested if the heat exchange between the columns is still achieved through wall contacts of the two columns.

The first approach for creating diabatic flows in distillation columns was by adding sequential heat exchangers all through the column height [6, 7, 20, 37, 38]. Figure 1.28 shows heat exchangers, adding heat to the stripping section of the column, and removing heat from the rectifying section. In this configuration, the exergy destruction, located principally in the boiler and the condenser, is distributed on trays [20]. As a result, the diabatic column destroys half the exergy a conventional column would destroy for the same separation. Rivero et al. [6, 37] searched for the optimal allocation of the sequential heat exchangers leading to the best thermodynamic performances, and calculated 39% exergy loss decrease in the diabatic column, compared to the conventional column.

Recently, a new type of diabatic distillation column was presented. Known as internally heat integrated distillation column, it has the same approach of adding and removing heat through the column height, but the stripping section and the rectifying section are put into contact and form a heat exchanger, where heat is transferred from the hot source (the HP rectifying section) to the cold sink (the LP stripping section) [17, 18, 39]. The ideal configuration of the internally heat integrated columns contains neither boiler nor condenser. Therefore, it reduces the total exergy losses in the column and increases its efficiency.

In this paper, an ideal internally heat integrated distillation column is considered and represented in Figure 1.29.

The simulation of the diabatic column operation differs from the previous studied adiabatic columns, where an industrial packed column was considered. The conservation equations should be adapted to take into account the additional heat transfers through the column.

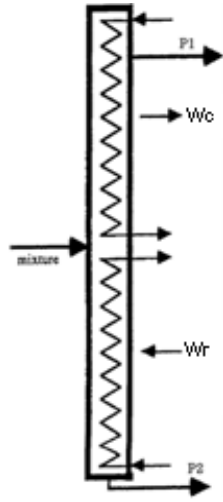


Figure 1.28: Heat exchanger sequence in a HIDiC.

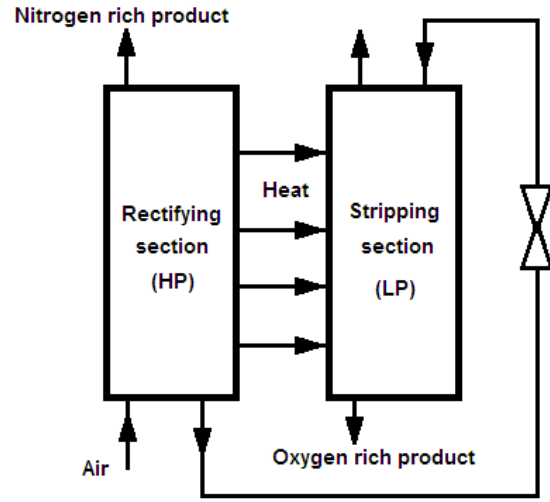


Figure 1.29: Ideal internally heat integrated distillation column.

3.3.1. Simulation of the diabatic distillation column

In order to simulate the diabatic column, we assume that the distillation process is realized in a heat exchanger which surface contact area is sufficient to exchange heat between the low-pressure mixtures and the high-pressure mixtures.

In this distillation configuration, mass flow rates of the liquid and vapor mixtures vary more markedly, due to condensation of the high-pressure vapor and the evaporation of the low-pressure liquid. On the finite volume 'i' of Figure 1.14, an additional variable, the heat transferred, is to be added.

To calculate the amount of heat transferred, an overall heat transfer coefficient is first correlated. It takes into account a convective heat transfer coefficient during the condensation of vapor mixtures at high pressure, a convective heat transfer coefficient during the evaporation of liquid mixtures at low-pressure and a conductive heat transfer coefficient through the heat exchanger wall. Correlations for convective heat transfer coefficients are detailed in [40]. Thome correlation for evaporation in the low-pressure column and Ackers correlation for the condensation in the high-pressure column are used in this study. When the overall heat transfer coefficient is evaluated, the heat exchanged is calculated as a function of the temperature difference between the two columns.

The conservation equations with heat transfer are replacing Equations 1.30-1.33, and give Equations 1.47-1.50.

$$L_{i+1}x_{i+1} - L_i x_i - k_{L,i} S_i \frac{(x_i - x_i^*)}{V_i} = x_{eq} \frac{Q_i}{h_{fg,eq}} \quad 1.47$$

$$G_{i-1}y_{i-1} - G_i y_i + k_{G,i} S_i P_i (y_i^* - y_i) = -x_{eq} \frac{Q_i}{h_{fg,eq}} \quad 1.48$$

$$1.49$$

$$\begin{aligned}
L_{i+1} - L_i - k_{L,i} S_i \frac{(x_i - x_i^*)}{V_i} + k_{L,i} S_i \frac{h_{fg,N2}}{h_{fg,O2}} \frac{(x_i - x_i^*)}{V_i} &= \frac{Q_i}{h_{fg,eq}} \\
G_{i-1} - G_i + k_{G,i} S_i P_i (y_i^* - y_i) - k_{G,i} S_i P_i \frac{h_{fg,N2}}{h_{fg,O2}} (y_i^* - y_i) &= -\frac{Q_i}{h_{fg,eq}}
\end{aligned} \tag{1.50}$$

In Equations 1.47 to 1.49, $h_{fg,eq}$ is the heat of vaporization of the mixture in equilibrium with the vapor at high pressure or with the liquid at low pressure. x_{eq} is the nitrogen molar fraction in the mixture.

The pressure drop in the heat exchanger considered for the diabatic distillation is calculated by applying the corrections to the vapor velocity and to the friction factor in the linear pressure drop equation [27].

The method of simulation of the diabatic distillation process in a heat exchanger is as follows:

1. The feed mass flow rate and molar composition being known, assume a linear variation of the liquid and the vapor mass flow rates and compositions
2. Assume a linear variation of the pressures
3. Calculate liquid saturation temperatures using REFPROP 8.0 with compositions and pressures from 1 and 2
4. Calculate thermodynamic properties of liquid and vapor mixtures on both pressure levels
5. Calculate pressure drops using properties from 4
6. Calculate corrected thermodynamic properties using pressures from 5
7. Calculate heat transfer coefficients and heat exchanged
8. Calculate mass transfer coefficients
9. Write 6N equations for the high-pressure column and resolve the system $AX = B$
10. Using L_1 and x_1 at high pressure, write 6N equations for the low-pressure columns and resolve the system $AX = B$
11. Calculate the relative differences for both columns
12. If maximum relative difference higher than 10^{-4} , repeat from step 4. Else, proceed to exergy analysis.

3.3.2. Exergy analysis of the diabatic column

Exergy losses in the diabatic distillation column are due to irreversibility on each finite volume and to the air compression. On each finite volume, exergy losses are calculated by an exergy balance, with the heat transfer taken into account (Equation 1.51).

$$Ex_i^{loss} = L_{i+1} Ex_{i+1}^L + G_{i-1} Ex_{i-1}^V - L_i Ex_i^L + G_i Ex_i^V + W_i \left(1 - \frac{T_{ref}}{T_i} \right) \tag{1.51}$$

Optimal geometric and operating parameters, leading to minimum exergy losses, are calculated. Parameters to be optimized are:

- Column height, H .
- Hydraulic diameter at low pressure, d_{LP} .
- Pressure ratio HP/LP.

In order to simplify the optimization procedure, the column is considered as a two-pass heat exchanger, one pass at each pressure level. For each mass flow rate of the feed, simulation results determine the number of passes needed to ensure the 5,000 tons per day of the liquid product.

Before proceeding to the general optimization of the process, a sensitivity analysis is achieved, to study the effect of each parameter on total exergy losses in the column, producing 5000 tons per day of oxygen rich liquid at low pressure.

3.3.2.1. Sensitivity analysis

The effect of each parameter on total exergy losses in the diabatic column is now studied, by choosing fixed values for other parameters.

First, the effect of pressure levels on each side of the column is studied. Figures 1.30 show the effect of the pressure ratio between the two sides of the heat exchanger on the total exergy losses. Figure 1.30(a) represents the total exergy losses per kg of high-pressure vapor feed and figure 1.30(b) represents them per kg of low-pressure liquid product. The fixed values of other parameters are fixed to:

- $H = 10$ m
- $d_{LP} = 44$ mm
- $d_{HP} = 44$ mm
- $M_{feed} = 0.1$ kg/s/pass.

When studying the dependence of the total exergy losses as a function of the pressure ratio for a given high-pressure feed, an increasing curve is observed. In fact, exergy losses in the compressor are proportional to the high-pressure level and those in expansion valve are proportional to the pressure ratio. They both cause an increase in total exergy losses for a given feed mass flow rate.

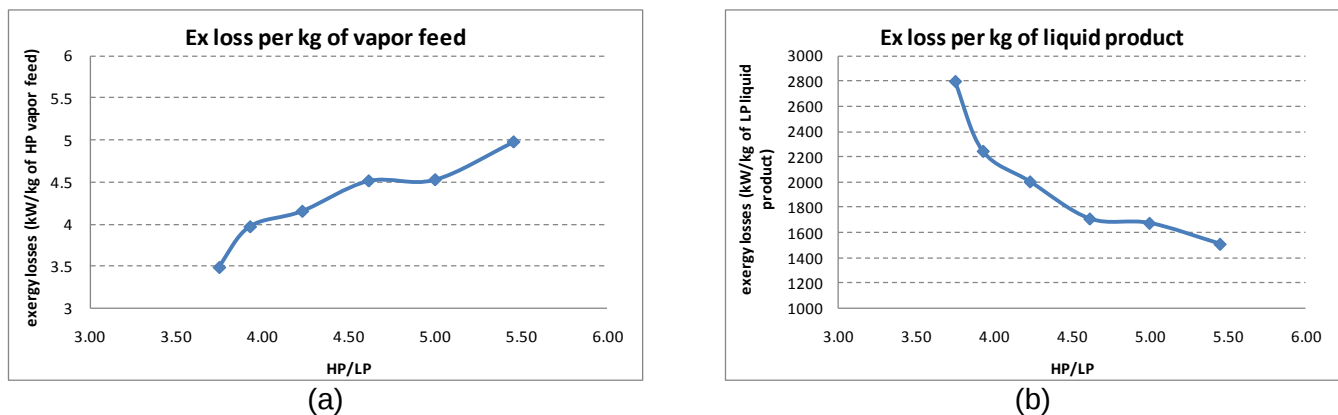


Figure 1.30: Exergy losses as a function of the pressure ratio, (a) exergy losses per kg of vapor feed, (b) exergy losses per kg of liquid product

On another hand, when the pressure ratio increases, the amount of heat exchanged between the high- and the low-pressure fluxes increases, and the amount of low-pressure liquid collected at the bottom of the low-pressure column for a given vapor feed mass flow rate increases. As a result, the number of passes needed to ensure 5,000-ton per day of pure oxygen decreases and total exergy losses too (figure 1.30(b)).

Graphs of Figure 1.31 show the effect of geometric parameters, height of the column and diameter of the low-pressure pass). When the column height increases, the pressure drop in the columns and the quantity of heat exchanged increase. Both pressure drop and heat increase exergy losses (Figure 1.31-a).

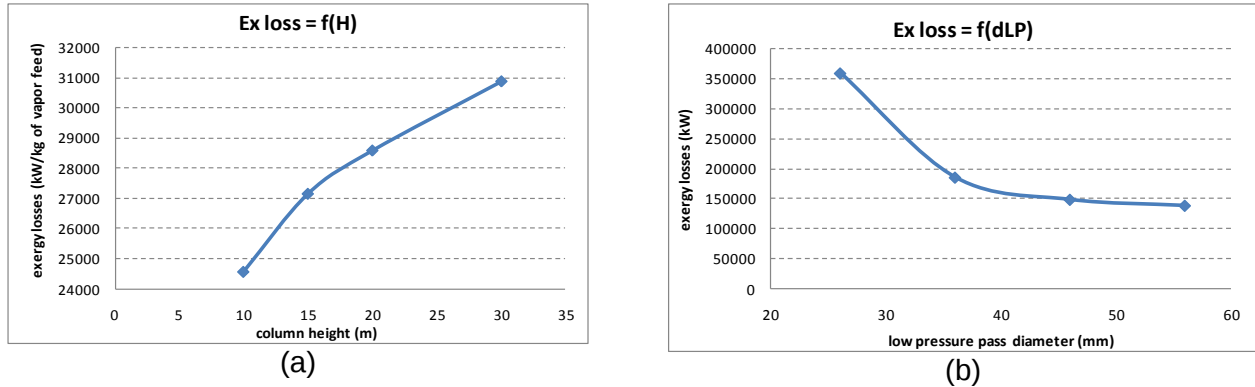


Figure 1.31: Exergy losses as a function of geometric parameters, (a) as a function of the column height, (b) as a function of low-pressure pass diameter.

An increase in the column diameter leads to a decrease in the pressure drop and to improvement in mass transfers between the liquid and vapor mixtures (higher interfacial surfaces). This explains the decrease in exergy losses when the diameter increases, Figure 1.32-b).

3.3.2.2. Overall optimization of the column

As for adiabatic columns, exergy losses are calculated only when the desired purity of the liquid product is achieved. A decreasing curve is obtained (Figure 1.32), representing the exergy losses per kg of feed mass flow rate.

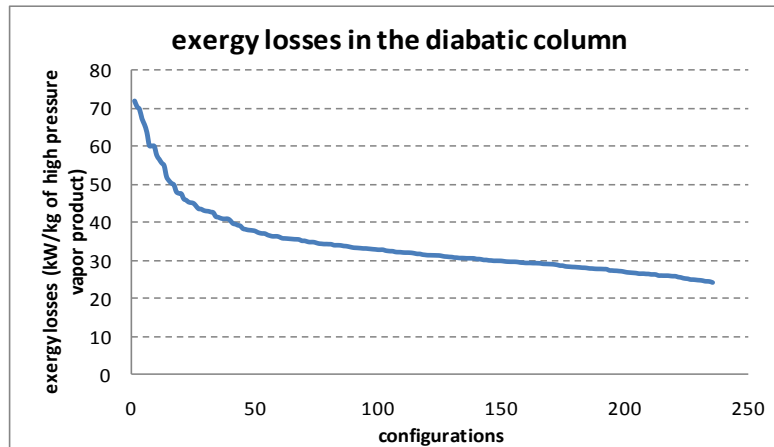


Figure 1.32: Exergy losses in the diabatic column for different configurations.

By comparing the optimal values in Figure 1.32 and those plotted in Figure 1.27, a relative decrease of 23% in the total exergy losses are calculated between the optimal configuration of the double adiabatic column and the optimal configuration in the diabatic column.

3.4. Comparison of the three types of cryogenic distillation columns

Performances of double adiabatic columns and diabatic columns are compared regarding total exergy losses calculated in optimal configurations. 23% decrease in total exergy losses are calculated when replacing the local intermediate heat exchanger of the double adiabatic column by an overall heat transfer between the columns. This decrease is due mainly to the decrease in the pressure in the high-pressure column (from 750 kPa to 450 kPa), decreasing exergy

losses in the compressor. It is also due to the decrease in irreversibilities in the column due to heat transfers.

The comparison with the simple adiabatic column cannot be made on a similar basis since the products of the simple adiabatic column distillation are different from those of the double column (presence of a high-pressure nitrogen rich vapor product in the double columns). Besides, the simple adiabatic column has no compressors and the production of the cold source for the condensation at the top is not considered.

Concluding remarks

In this study, optimal configurations for minimal total exergy losses of three types of cryogenic distillation columns are calculated. The columns considered for the comparison are the simple adiabatic column, the double adiabatic column, and the internally heat integrated column (diabatic column). The double diabatic column presents 23% less exergy losses than the double adiabatic column. It should be noted that a general optimization of the global process including the distillation columns will lead to more specific results and comparisons.

Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, les pertes exergetiques dans trois types de colonnes de distillation d'air cryogénique sont calculées et comparées. Les comparaisons incluent des colonnes réelles, à garnissages dans le cas des colonnes adiabatiques simples et doubles et une colonne à échange de chaleur intégré, dont la conception est détaillée dans le chapitre 2 de cette thèse.

Une diminution des pertes exergetiques de 23 % est calculée en passant des colonnes adiabatiques doubles, actuellement utilisées pour la production d'oxygène, aux colonnes diabatiques considérées dans cette étude. Les colonnes diabatiques présentent l'avantage d'un niveau de haute pression moins élevé que celui de la colonne adiabatique double et de la diminution des irréversibilités lors des transferts de masse le long de la colonne dû aux transferts de chaleur ayant lieu sur sa longueur.

Une optimisation globale d'un procédé de distillation permettra de mieux comparer les performances des colonnes, en tenant compte de toutes les unités complémentaires du procédé (figure 1.1).

REFERENCES

- [1] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Srabouli, A. Isambert, Transfert de matière Distillation compartimenté idéale, Techniques de l'Ingénieur J1072-1
- [2] D. Tondeur, Optimisation thermodynamique, équipartition : exemples et applications, Techniques de l'Ingénieur BE 8018-1
- [3] E.L. Cussler, Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems, University of Minnesota, Cambridge University Press 1997, chapitre 10
- [4] A. Lallemand, Thermodynamique appliquée, premier principe, énergie, enthalpie, Techniques de l'Ingénieur BE 8005-1
- [5] H. Al Muslim, I. Dincer, S.M. ZUBAIR, Effect of reference state on exergy efficiencies of one- and two-stage oil distillation plants, International Journal of Thermal Sciences, ELSEVIER 2004
- [6] R. Rivero, Exergy simulation and optimisation of adiabatic and adiabatic binary distillation, Energy, Vol. 26, 2001) 561-593
- [7] G. De Koeiger, R. Rivero, Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns, Chemical Engineering Science, Vol. 58, 2003) 1587-1597
- [8] R.L. Cornelissen, G. Hiesg, Exergy analysis of cryogenic air separation, Energy Conversion Managementt Vol. 39, 1998), 1821-1826
- [9] J.F. SALPETRIER J.F., Méthodes de calcul de colonnes de distillation - cas particulier d'une colonne non adiabatique. Mémoire de DEA : Conversion de l'énergie, Université Pierre et Marie Curie, Ecole des Mines de Paris
- [10] Formation industrie ENSPM, Méthode de MacCabe et Thiele, 1996
- [11] A. Lallemand, Thermodynamique appliquée, Bilans entropiques et exergétiques, Techniques de l'Ingénieur BE 8008-1
- [12] R. Benelmir, A. Lallemand, M. Feidt, Analyse exergétique, Techniques de l'Ingénieur BE 8015-1
- [13] Cryogenic systems, Gas separation and Gas- purification systems
- [14] O. Bolland, Power cycles with CO₂ capture, Norwegian University of Science and Technology, Department of Energy and Process Engineering, Trondheim, Norway, TEP9 2004
- [15] R. Rivero, C. Rendon, S. Gallegos, Exergy and exergoeconomic analysis of a crude oil combined distillation unit, Energy, Vol. 29, 2004) 1909-1927
- [16] A.B. Araujo, R.P. Brito, L.S. Vasconcelos, Exergetic analysis of distillation processes - A case study , ELSEVIER, ScienceDirect, Energy, Vol. 32, 2007) 1185–1193

- [17] M.A. Gadalla, Internal heat integrated distillation columns, iHIDiCs) – New systematic design methodology, Chemical Engineering Research and Design 87, (2009) 1658-1666
- [18] T.S. Ho, C.T. Huang, J.M. Lin, L.S. Lee, Dynamic simulation for internally heat-integrated distillations columns, HIDiC) for propylene-propane system, Computers and Chemical Engineering 33, (2009) 1187-1201
- [19] P.S. Yong, H.M. Moon, S.C. Yi, Exergy analysis of cryogenic air separation process for generating nitrogen, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 8, 6), (2002) 499-505
- [20] P. Le Goff, T. Cachot, R. Rivero, Exergy analysis of distillation processes, Chemical Engineering Technology 19, (1996) 478-486
- [21] R. Agrawal, Z.T. Fidkowski, Are thermally coupled distillation columns always thermodynamically more efficient for ternary distillations, Industrial and Engineering Chemical Research 37, (1998) 3444-3454
- [22] Z. Olujic, A.B. Kamerbeek, J. De Graauw, A corrugation geometry based model for efficiency of structured distillation packing, Chemical Engineering and Processing 38, (1999) 683-695
- [23] P. Copigneaux, Distillation. Absorption – Colonnes garnies, Techniques de l'Ingénieur, J2626
- [24] J.A. Rocha, J.L. Bravo, J.R. Fair, Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 2. Mass transfer model, Industrial and Engineering Chemical Research 35, (1996) 1660-1667
- [25] Z. Olujic, Compute friction factors fast for flow in pipes, Chemical Engineering 88, 25), (1981) 91-93
- [26] S. Ratheesh, A. Kannan, Holdup and pressure drop studies in structured packings with catalysts, Chemical Engineering Journal 104, (2004) 45-54
- [27] G.F. Woerlee, J. Berends, Z. Olujic, J. de Graauw, A comprehensive model for the pressure drop in vertical pipes and packed columns, Chemical Engineering Journal 84, (2001), 367-379
- [28] J. Fernandes, P. F. Lisboa, P. C. Simões, J. P.B. Mota, E. Saatdjian, Application of CFD in the study of supercritical fluid extraction with structured packing: wet pressure drop calculations, The Journal of Supercritical Fluids 50, (2009), 61-68
- [29] C.G. Hernandez-Gaona, J.C. Cardenas, J.G. Segovia-Hernandez, S. Hernandez, V. Rico-Ramirez, Second law analysis of conventional and nonconventional distillation sequences, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 19, (2005) 235-241
- [30] C.R. Paiva, A.I. De Lacarda, Chemical process improvements by exergy analysis, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, (2005)
- [31] F.B. Petlyuk, V.M. Platonov, D.M. Slavinskii, Thermodynamically optimal method for separating multi-component mixtures, International Chemical Engineering 5, 3), (1965) 555-561

- [32] A. Jimenez, N. Ramirez, A. Castro, S. Hernandez, Design and energy performance of alternative schemes to the Petlyuk distillation system, Institution of Chemical Engineering IChemE 81, 2003) 518-524
- [33] S. Hernandez, J. Jimenez, Design of energy-efficient Petlyuk systems, Computers and Chemical Engineering 23, 1999) 1005-1010
- [34] S. Hernandez, J. Jimenez, Design of optimal thermally-coupled distillation systems using a dynamic model, IChemE, 1996)
- [35] Z. Chen, M.A. Henson, P. Belanger, L. Megan, IEEE Transactions on Control Systems Technology, 2009)
- [36] B. Ha, S. Ramon, Cryogenic distillation system for air separation, United States Patent, 2001)
- [37] E.S. Jimenez, P. Salamon, R. Rivero, C.C. Rendon, K.H. Hoffmann, Optimal allocation of heat exchanger inventory in a serial type diabatic distillation column, Proceedings of ECOS, 2004) 179-187
- [38] C. Dernane, A. Laouir, Etude comparative entre une distillation conventionnelle et une distillation diabatique, Revue des Energies Renouvelable CISM, 2008) 123-134
- [39] A.K. Jana, Heat integrated distillation operation, Applied Energy 87, 2010) 1477-1494
- [40] M. Hamdar, Design and optimization of an efficient indirect air-conditioning system for train carriages, PhD, 2008) Mines-ParisTech.

