

Un point de vue industriel sur des besoins en thermodynamique de procédés

Laurent AVAULLEE
Centre Scientifique et Technique Jean Féger, PAU, France



TOTAL

**Les activités industrielles du Groupe
et ses besoins en Thermodynamique**

THERMODYNAMIQUE: Un outil de base pour une compagnie pétrolière intégrée

► La simulation largement utilisée dans les processus industriels

- Estimation des réserves et de la récupération des huiles et gaz de gisement
- Calculs hydrauliques de puits, pipe-lines (both steady-state and dynamic)
- Simulation d'installations Off-shore, de raffinage et de pétrochimie, etc ...
- Equipements de sécurité : design des torches, calculs de dispersion et explosion

► La thermodynamique est la base de l'évaluation des propriétés physiques

Le Pétrole : un matériau complexe traité par plusieurs branches métier

► Les huiles et gaz de gisement ne contiennent pas seulement des hydrocarbures :

- Eau: eaux de gisement, injection de vapeur dans les procédés
- Sels: provenant des eaux de gisement
- Composés divers en quantité petites: azote, mercure, hélium etc ...
- Gaz acides: dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène
- Composés soufrés: mercaptans, sulfures

► Procédés d'hydrocarbures nécessitant d'autres constituants:

- Méthanol, Mono-éthylène Glycol et Ethanol (inhibition d'hydrates)
- Tri-éthylène Glycol pour les procédés de deshydratation de gaz
- Amines pour traitement des gaz acides
- Hydrogène pour les réformages catalytiques et l'hydro-désulfuration
- Alcools, aldéhydes, cétones produits par réactions (pétrochimie)
- Solvants polaires pour la distillation extractive (aromatiques, butadiène)
- etc,...



Le Pétrole : un matériau complexe traité par plusieurs branches de TOTAL

Une large plage de conditions opératoires

► Basse température -165 °C :

- Liquéfaction du gaz naturel (production huile et gaz amont)
- Récupération d'hydrogène dans les vapocraqueurs (pétrochimie - chimie de base)

► Hautes températures $> 600\text{ °C}$:

- Réacteurs de raffinage et pétrochimie (craqueurs cat., vapeur, viscoréducteurs)

► Basse pression:

- Distillation sous vide (raffinage sur le résidu atmosphérique)
- Purification du styrène (pétrochimie – chimie de base)

► Haute pression:

- Gisements d'hydrocarbures (pouvant excéder 1000 bars)
- Procédé Polyéthylène basse densité (pétrochimie – polymérisation) 3000 bars

Le Pétrole : un matériau complexe traité par plusieurs branches de TOTAL

Métier de TOTAL: Produire des hydrocarbures (huile, gaz, énergie, BC)

Besoins en thermodynamique:

- **Large domaines de constituants (bien au-delà des hydrocarbures)**
- **Large domaines de conditions**
- **Au service de métiers très différents**

Besoin commun entre plusieurs branches: mélanges d'hydrocarbures et de corps polaires sous pression, avec association ou non.

TOTAL

Les non-idéalités dans les mélanges d'hydrocarbures et leur impact sur les procédés de distillation

PURIFICATION DE PROPYLENE

Fractionnement de coupes C3 (Propylène + propane + méthylacétylène + propadiène) – Propylène : un monomère fondamental dans les matériaux plastiques

Le propylène est purifié par distillation sous pression (C3-splitter)

Prévision de Hausse de demande mondiale de propylène dans les décennies futures

► Exemple de projet : Steam Cracker Plant

- Construction d'une nouvelle tour de distillation pour la purification de propylène à partir d'une coupe C3 de vapocraqueur

► Choix d'un modèle thermodynamique:

- Séparation entre hydrocarbures
- Très faible volatilité relative entre propane et propylène
- Azéotrope entre propane et méthylacétylène
- Azeotrope entre propane et propadiène

► Choix inadéquat de modèle thermodynamique ?

- Estimation du nombre de plateaux et de leurs charges hydrauliques


PURIFICATION DE PROPYLENE

► Exercice Design théorique d'une nouvelle tour de distillation

Capacité de production : environ 570 kta de propylène grade Polymère

Alimentation :

72 t/h



Propylene	91,0 %
Propane	2,6 %
Propadiene	2,4 %
Methylacetylene	3,5 %
C4 and heaviers	0,5 %

Spécification requises:

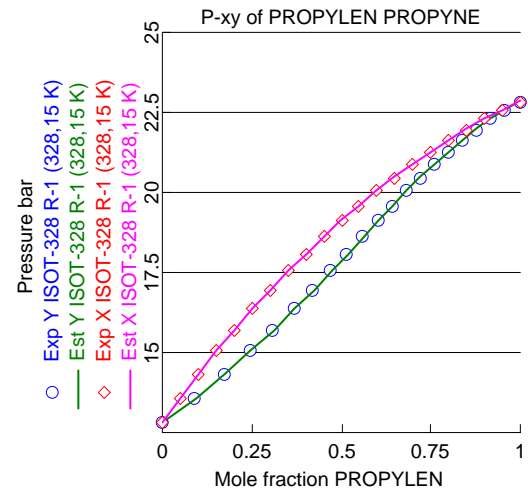
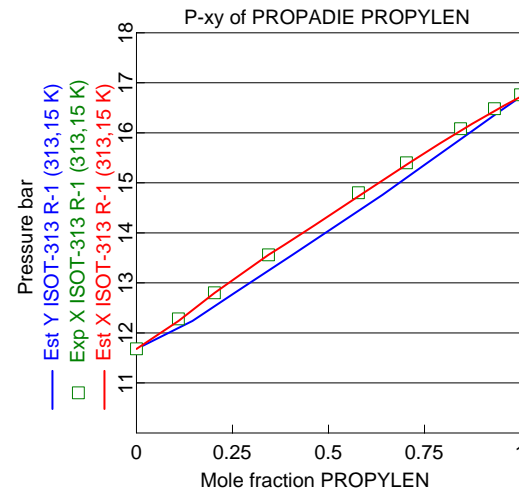
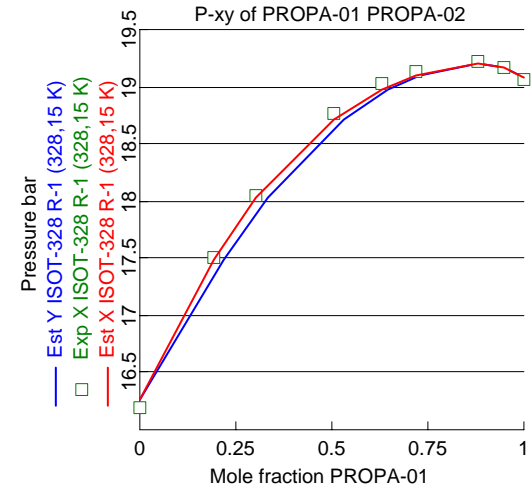
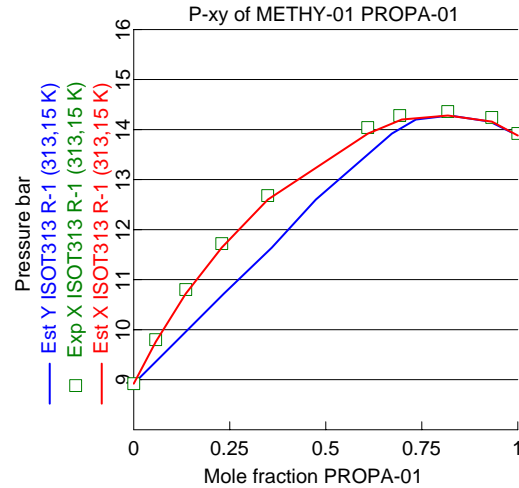
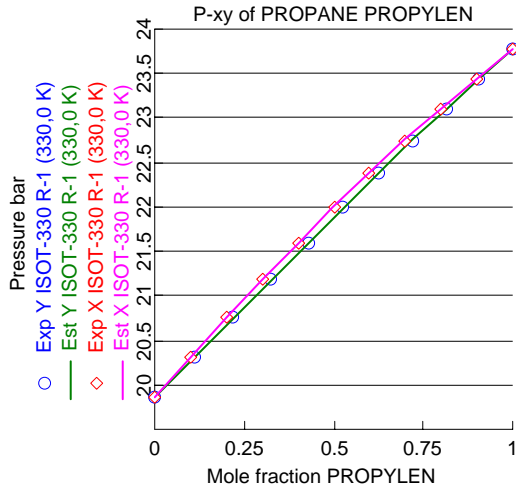
- Pureté en propylene en tête de colonne : 99,9 %
- Teneur en propadiene en tête de colonne : < 0.1 ppm
- Récupération du propylène en produit de tête : 98,0 %
- Utilité au condenseur : Eau de réfrigération

► Trois package thermodynamiques de base :

- Default PR : équation d'état de Peng-Robinson (Aspen Plus 12.1)
 - Tuned SRK : équation d'état de Redlich-Kwong Soave
 - Tuned NRTL : approche gamma-phi
-

PURIFICATION DE PROPYLENE

► C3 Systems : ELV sur 28 isothermes – calage modèle NRTL

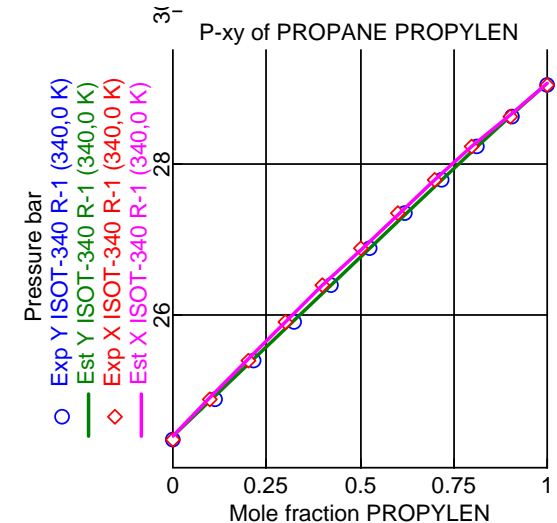
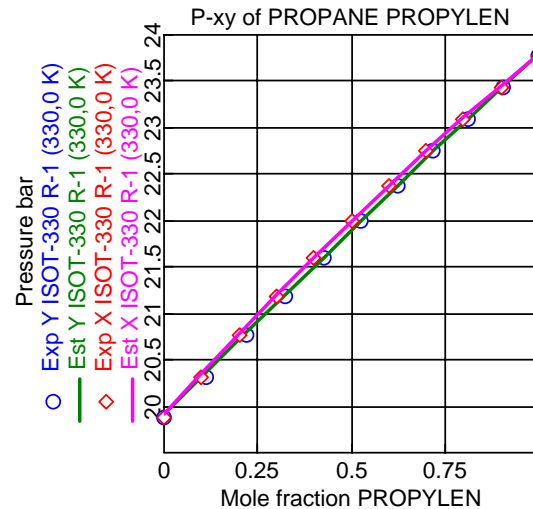
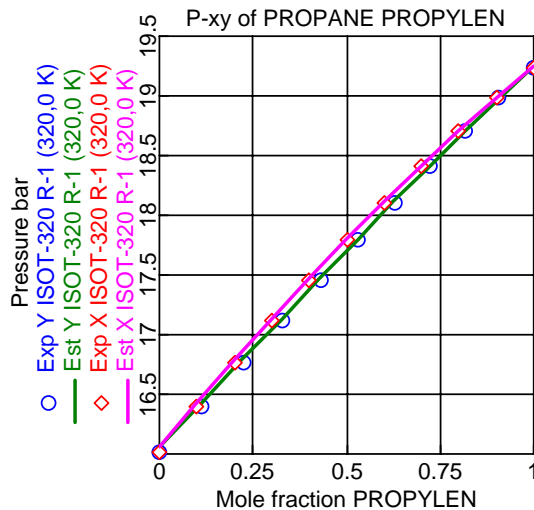


Modèle : NRTL – RK

- Tension de vapeur 5 parameters
- NRTL Coefficient d'activité
- Fugacity Coeff. Redlich-Kwong

PURIFICATION DE PROPYLENE

► C3 Systems : VLE data from 8 isotherms – Tuned SRK



Ajustement de l'équation d'état SRK pour le système Propane / Propylene:

- Acentric factors ajustés sur les tensions de vapeur des corps purs (C3)
- Ajustement de paramètre binaire k_{ij} variable avec la température

PURIFICATION DE PROPYLENE

- Design d'une nouvelle tour de distillation avec 3 configurations de package thermodynamiques en utilisant des pratiques de design identiques par ailleurs

Model ELV	NRTL-RK	SRK	Peng-Robinson
Ajustement du Modèle	Oui	Oui	Default simulateur
Nombre de plateaux	190	165	200
Taux de Reflux Requis	13,2	11,3	14,4
Puissance rebouillage	78 MW	69 MW	84 MW
Diamètre de colonne	6,60 m	6,00 m	6,90 m
Hauteur de Colonne	123 m	108 m	129 m
Capex Colonne (estim.)	68 M€	49 M€	79 M€

Pratique TOTAL : NRTL-RK (expérience de nombreux test-runs)

PURIFICATION DE PROPYLENE

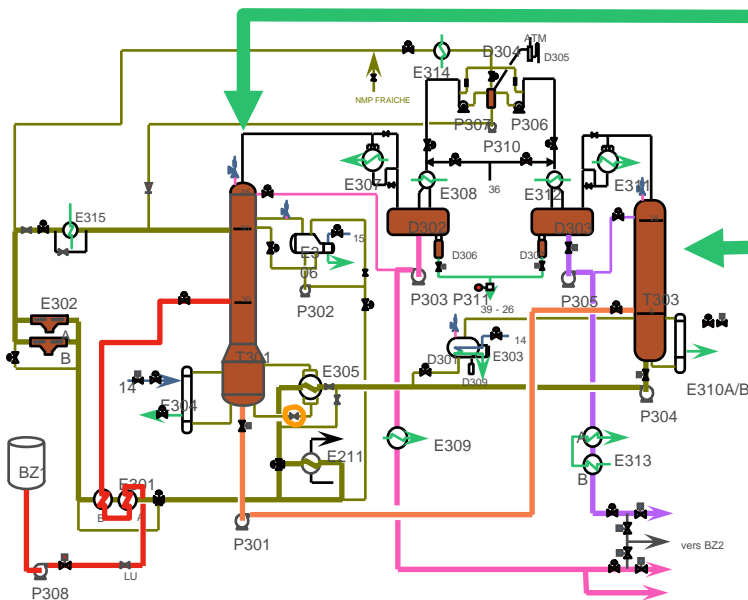
► Résultats attendus suivant chaque scénarios:

- **NRTL-RK** permet de donner le design de référence
- **Tuned SRK Model** : Ce design résulte en une capacité inférieure à celle attendue due à l'engorgement des plateaux dans la section d'épuisement. La virole est trop petite. A la capacité maximale du craqueur, l'opérateur pousse les utilités de la colonne à leur capacité ultime et maximise la production de Propylène en respectant les spécifications du produit. Mais la récupération de propylène est très dégradée et beaucoup de propylène est perdu en fond de colonne. Le produit de fond (Propane) est mal valorisé. La production de propylène est de 52,6 t/h au lieu des 67,6 t/h attendue. La dégradation produit dépasse 50 M€ par an.
- **Peng-Robinson** : Le design obtenu est très confortable. La perte de charge sur les empilements de plateaux est inférieure à celle attendue. Lorsque le craqueur est opéré à 75 % de sa capacité maximale, le taux de reflux doit être plus élevé que spécifié pour maintenir une efficacité optimale des plateaux de tête opérant à la limite acceptable de pleurage (sous-charge hydraulique en gaz), d'où une surconsommation. On envisage de remplacer les plateaux lors du prochain arrêt (2 M€ de travaux dans 6 ans). De plus, le capital immobilisé est de 15 M€ supérieur à ce qui était nécessaire.

DEHEXANISEUR

Procédé d'extraction de benzène d'une coupe C6

Distillation Extractive par la N-méthyl Pyrrolidone (BASF - Lurgi)



- Une distillation extractive avec solvant NMP

- Une opération de stripping du benzène et régénération de solvant

La charge est une coupe essence étroite obtenue par:

- Hydrogénation sélective
- Dépentanisation
- Déhexanisation

Spécification du déhexaniseurs: maximiser la récupération de benzène dans le produit de tête (C6), valeur limitée en toluène et en méthylcyclohexane

DEHEXANISEUR

Spécification du déhexaniseur:

Récupération de benzène sur l'essence hydrogénée : > 98 %

Spécification en methyl-cyclohexane : < 850 ppm

Spécification en toluène : < 50 ppm

Pratique TOTAL pour la configuration de ce service:

- Package thermodynamique NRTL-RK complété avec UNIFAC
 - Efficacité globale 66 % avec des plateaux conventionnels cross-flow
-

DEHEXANISEUR

Extrait composition masse % de l'essence hydrogénée

Débit de charge : 40 t/h

2,3-DIMETHYL-1-BUTENE	0,00505	C7DIOLEFINS	0,02040
2-METHYL-PENTANE	1,41925	2-METHYLHEXANE	1,08384
3-METHYL-PENTANE	1,05718	2,3-DIMETHYLPENTANE	0,30265
2-METHYL-1-PENTENE	0,00153	1,1-DIMETHYLCYCLOPENTANE	0,09866
N-HEXANE	3,38057	CYCLOHEXENE	0,00505
2-METHYL-2-PENTENE	0,00396	TRANS-1,3-DIMETHYLCYCLOPENTANE	0,22263
3-METHYLCYCLOPENTENE	0,00545	N-HEPTANE	0,29440
3-METHYL-CIS-2-PENTENE	0,01149	CIS-1,2-DIMETHYLCYCLOPENTANE	0,08625
1,4-HEXADIENE	0,00356	METHYLCYCLOHEXANE	0,57573
2,2-DIMETHYLPENTANE	0,70040	1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE	0,02297
METHYLCYCLOPENTANE	6,06934	ETHYLCYCLOPENTANE	0,68683
2,4-DIMETHYLPENTANE	0,86712	CYCLOHEPTENE	0,03506
2,2,3-TRIMETHYLBUTANE	0,10788	1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE	0,03614
BENZENE	44,76607	TOLUENE	15,90521
3-ETHYL-1-PENTENE	0,27714	2,3-DIMETHYLHEXANE	0,00129
CYCLOHEXANE	1,17041	2-METHYL-1-HEPTENE	0,02495

DEHEXANISEUR

Colonne de 30 étages théoriques

45 plateaux Koch-Glitsch cross-flow - Virole diamètre 2670 / 2970 mm

	SRK	PR	NRTL-RK
Charge alimentation	40 t/h	40 t/h	40 t/h
Production en tête	24,4 t/h	24,4 t/h	24,4 t/h
Reflux requis	24,5 t/h	22,6 t/h	51,5 t/h
Taux de reflux requis	1,00	0,92	2,10
Paramètres Hydrauliques simulés plateaux 2 / 45			
Jet flood (enveloppe diphasique sur aire active)	46 / 42	44 / 40	75 / 68
DC Choking (vitesse dans les déversoirs)	24 / 42	22 / 40	51 / 63
DC Backup Ratio (remontée déversoirs)	26 / 22	26 / 21	32 / 26

Débit de charge maximal observé avant contrainte hydraulique : 43 t/h

Conclusion

L'impact de la non-idéalité d'un système sur un procédé qui traite ce système se mesure sur le procédé lui-même

Modèle Thermodynamique pour les mélanges d'hydrocarbures

Les faibles écarts à l'idéalité doivent être restitués parfaitement pour simuler certains procédés de séparation de manière acceptable

Les mélanges d'hydrocarbures peuvent tirer profit des modèles de règles de mélange à deux fluides (NRTL, UNIQUAC, etc ...) dans plusieurs cas:

- Ecart de volatilité faibles (Volatilité relatives proches de 1,2)
 - La proximité de points de Bancroft
 - D'une manière plus générale et en corolaire, mélange complexes dans lesquels le comportement de phase de certaines espèces chimiques est un enjeu ou une spécification de la séparation
-