

❖ **De la thermodynamique**
sur le terrain de l'Ingénierie

présentation générale du métier d'Axens
profil des ingénieurs Process débutants
étude de cas supercritiques avec Prosim

Axens



Process Licensor

Catalysts & Adsorbents Manufacturer

Advanced Services Provider



Markets

Refining

Petrochemicals
Chemicals

Alternative Fuels

Gas Processing

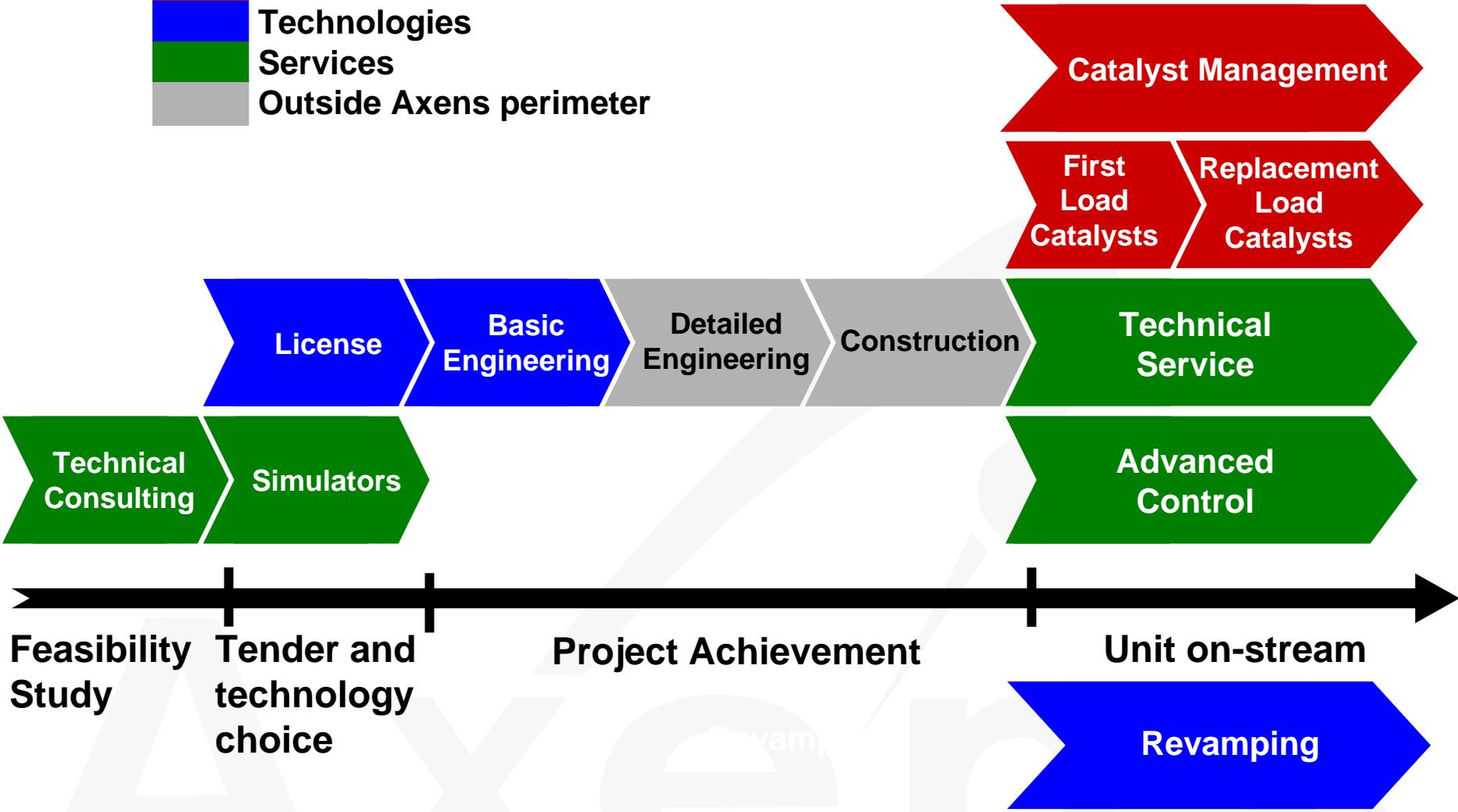
Ambitions

- Benchmark company for Clean Fuels and Aromatics production,
- Leader in purification for olefins/polyolefins, syngas, refining and petrochemical, and natural gas streams
- Innovator in the biodiesel market and syngas to liquids technology.

Process Licensor for Oil & Gas



- Products
- Technologies
- Services
- Outside Axens perimeter



Global Network





Marketing & Technology

- Detailed understanding of the market
- Development of new Processes
- Own catalyst development group
- A long-term contract with IFP-EN

Performances Program

- Feasibility studies
- Advanced Control

Catalysts & Adsorbents

- Alliances with key industrial partners
- Historical Plant in Salindres, 4 sites in North America

Process & Licensing

- Engineering Department in Rueil-Malmaison, France
- Process Design in Princeton, NJ, USA





High level recruitment

- ENSIC / ENSIACET
- ENSI / UTC
- ENSAM
- Ecoles Centrale & Polytechnique

Enhanced Knowledge

- IFP School (ENSPM)
- IFP Training (Employees' continuous training)

Skills Improvement

- Start-up and Inspection on site
- Project Management in Process Design

➤ What are the concerns of Engineering Department ?



**IFP Energies nouvelles
R&D Center (Lyon, France)**



Process Book delivery

- Heat and Material Balances
- Process Flow Diagram
- Piping and Instrumentation Diagram
- Material and Mechanical Diagram
- Process Datasheets with Specifications

Process Simulation and Thermodynamic

- Static simulation software : Proii, Prosimplus, Aspentech
- in-house software for design : AllinOne, Dimprop, Estimate
- Choice of the right Thermodynamic model for simulation
- Studies with IFPEN (New Processes Development Project)



➤ *Implementation of Prosimplus versus Pro ii*

- Comparison between the two simulation softwares
- Master simulations to be compared for 12 Processes
- Focus on physical properties, mixing rules, equations

➤ *Process Simulation and Thermodynamic rules ?*

➤ *Supercritical conditions approach ?*

➤ *Critical Point (P_c and T_c) use for Process Design ?*



Détermination des Coordonnées Critiques

Coordonnées Critiques données dans les feuilles de spécifications :

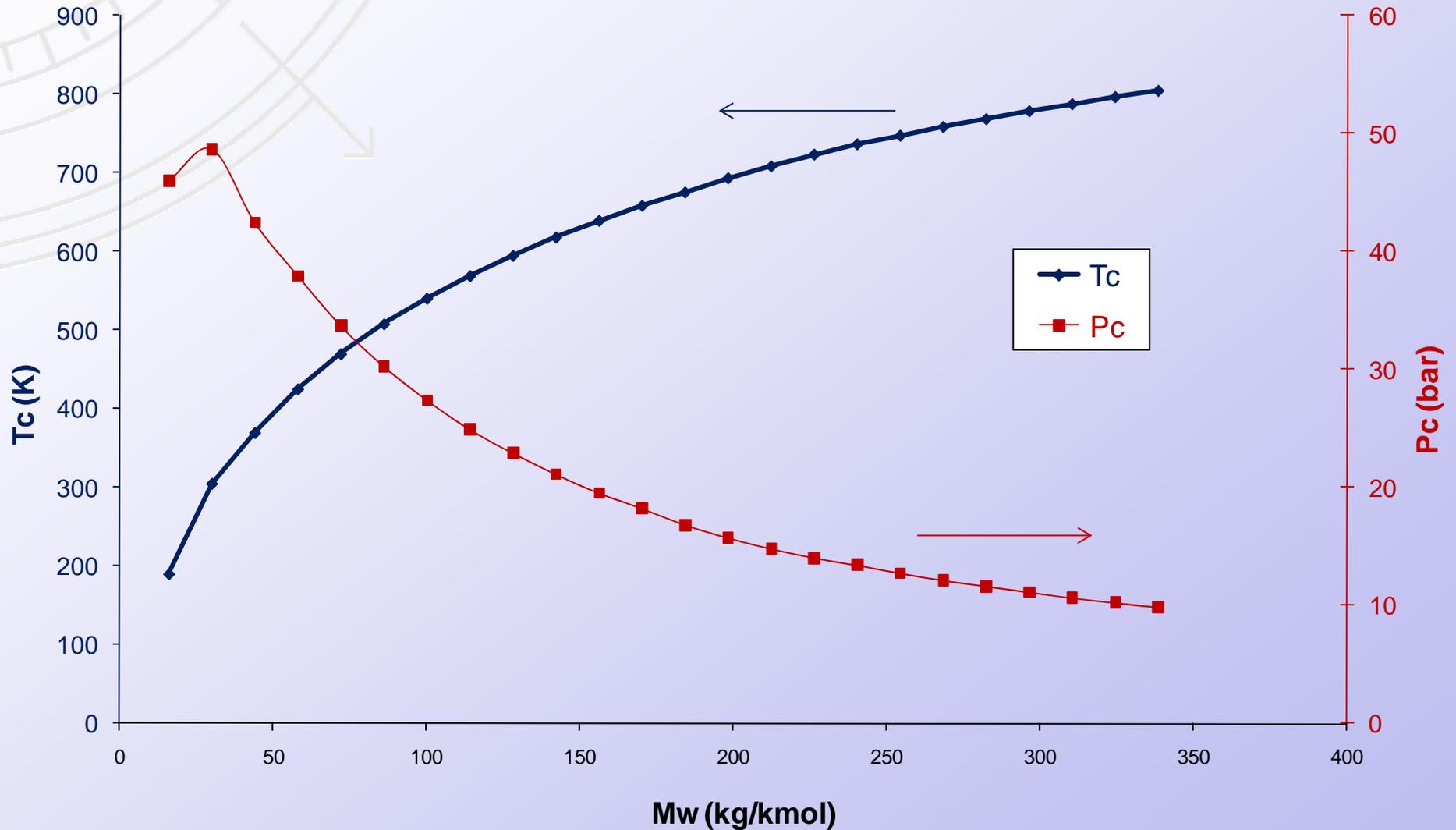
-  Bilans Matière et Thermique
-  Echangeurs
-  Vannes de contrôle
-  Soupapes
-  ...

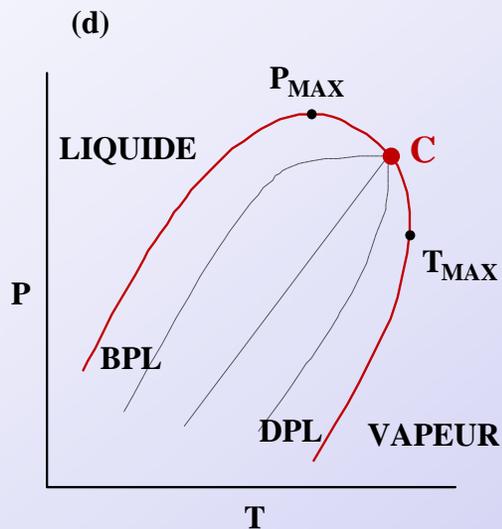
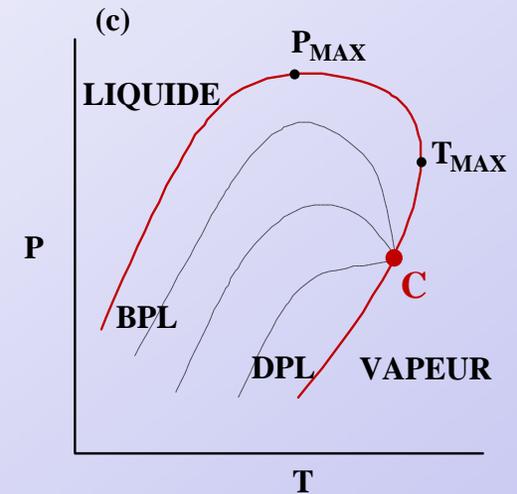
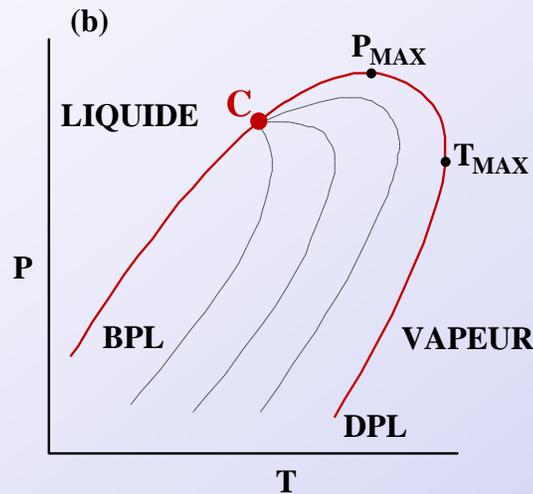
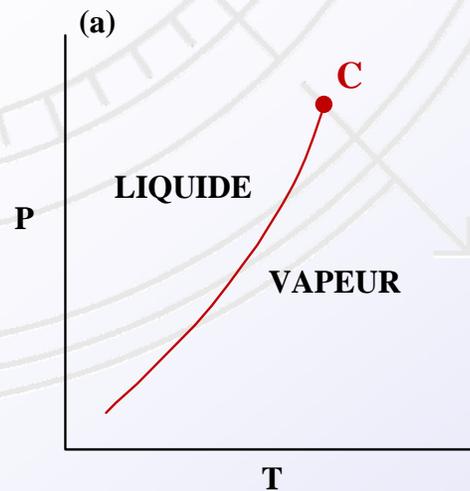
-  Température Critique : température au dessus de laquelle un gaz ne peut pas se liquéfier
-  Pression Critique : pression minimum suffisante pour liquéfier un gaz à sa température critique

Quelques valeurs :

	TC (°C)	PC (bar)
H2	-240.0	13.1
O2	-118.6	50.4
N2	-147.0	34.0
Cl2	144.0	77.1
H2S	100.4	89.6
NH3	132.5	112.8
CO2	31.1	73.8
CH4	-82.6	46.0

Coordonnées critiques des paraffines : corps purs





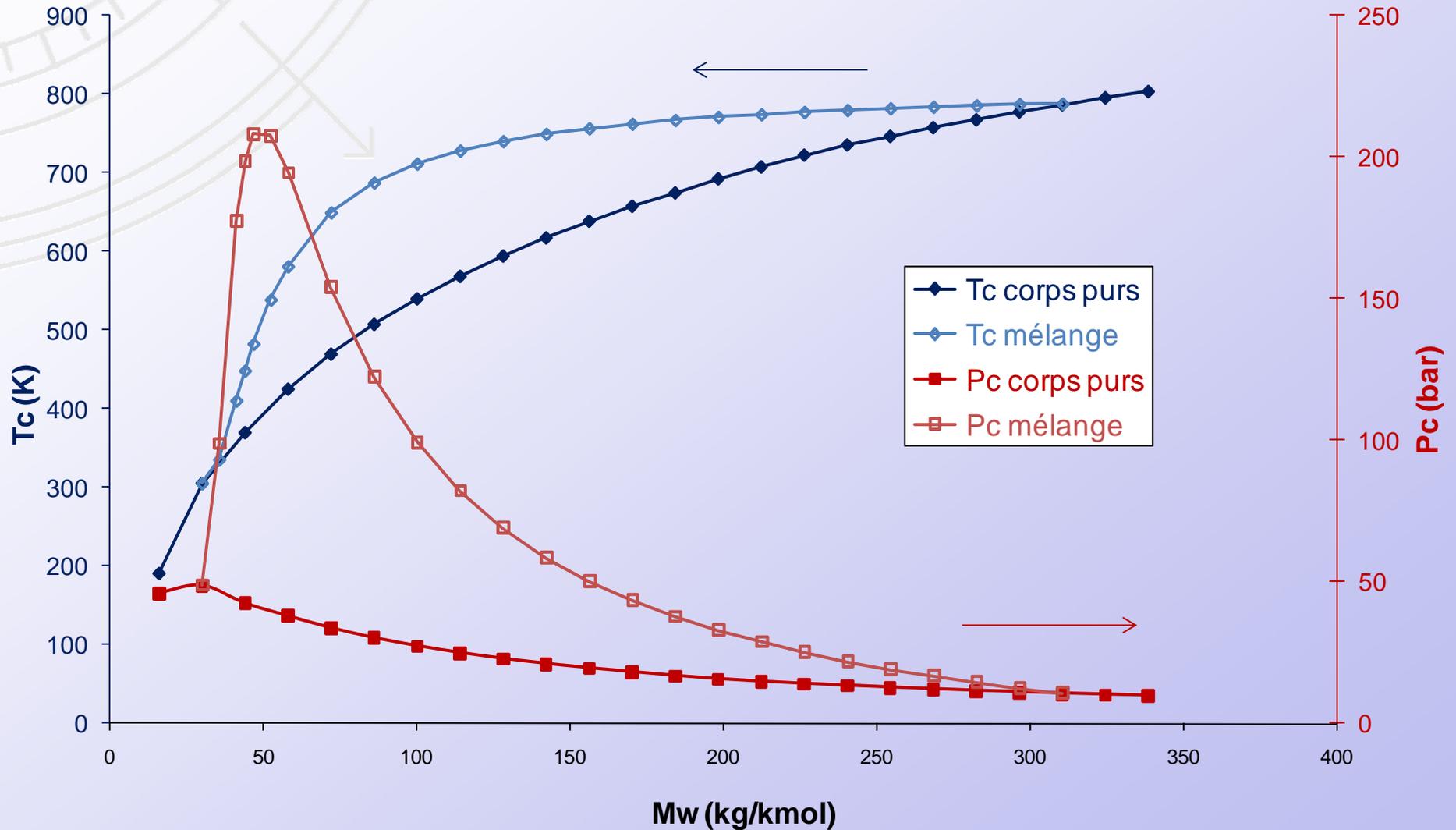
BPL = bubble-point line

DPL = dew-point line

C = critical point

Les lignes en pointillé correspondent à des fractions vapeur massiques constantes

Coordonnées critiques des paraffines : mélange binaire



- ❏ Méthode de Kay
- ❏ Enveloppe de phase (SRK ou PR)
 - ❏ Composition globale (avec H2 ou sans H2 ou sans incondensables)
 - ❏ Composition liquide (avec H2 ou sans H2 ou sans incondensables)

Variables suivant : ❏ Procédé

❏ Modèle thermodynamique utilisé

❏ Equipement dimensionné

 Méthode de Kay : coordonnées pseudo-critiques

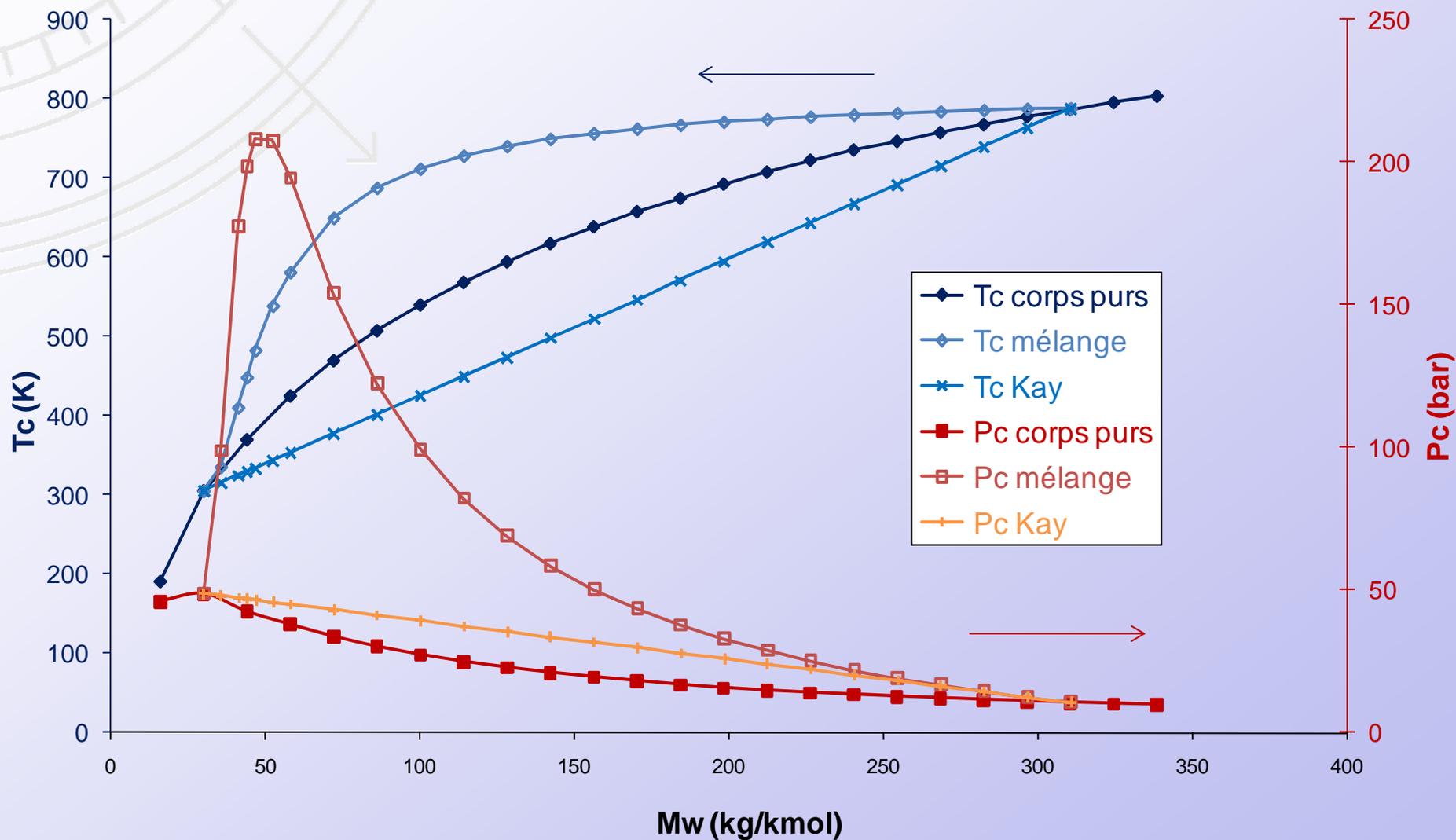
$$T_C = \sum_i z_i T_{Ci}$$

$$P_C = \sum_i z_i P_{Ci}$$

z_i : fraction molaire du constituant i

Valeurs données par Pro/II et ProSim dans les fichiers d'extraction AIO
pour l'édition des bilans matière et énergie

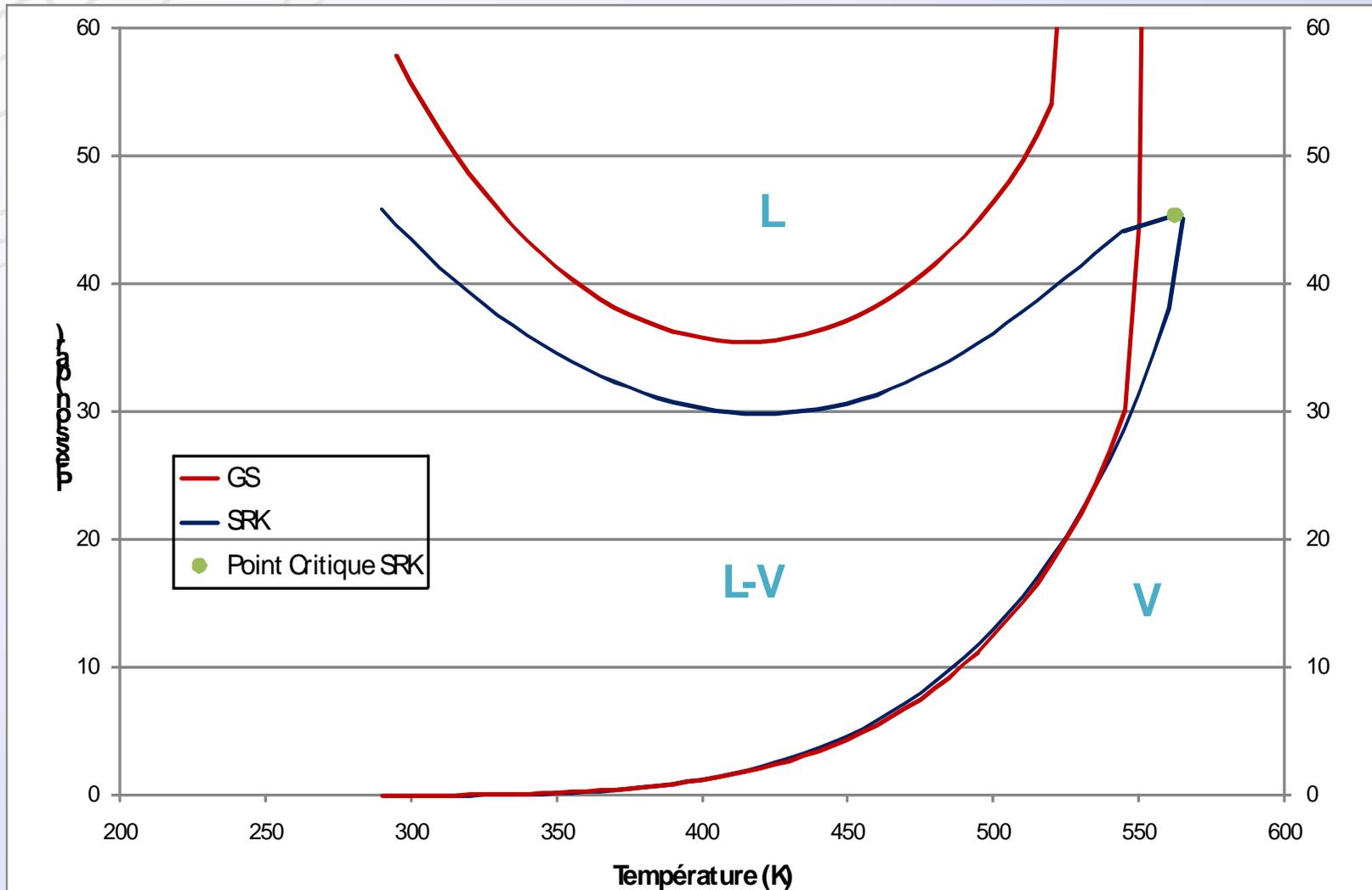
Coordonnées pseudo-critiques des paraffines : Méthode de Kay



- ❏ Modèles par **équation d'état** : SRK, PR, ...
 - ❏ Calcul des coordonnées critiques par détermination de l'enveloppe de phase

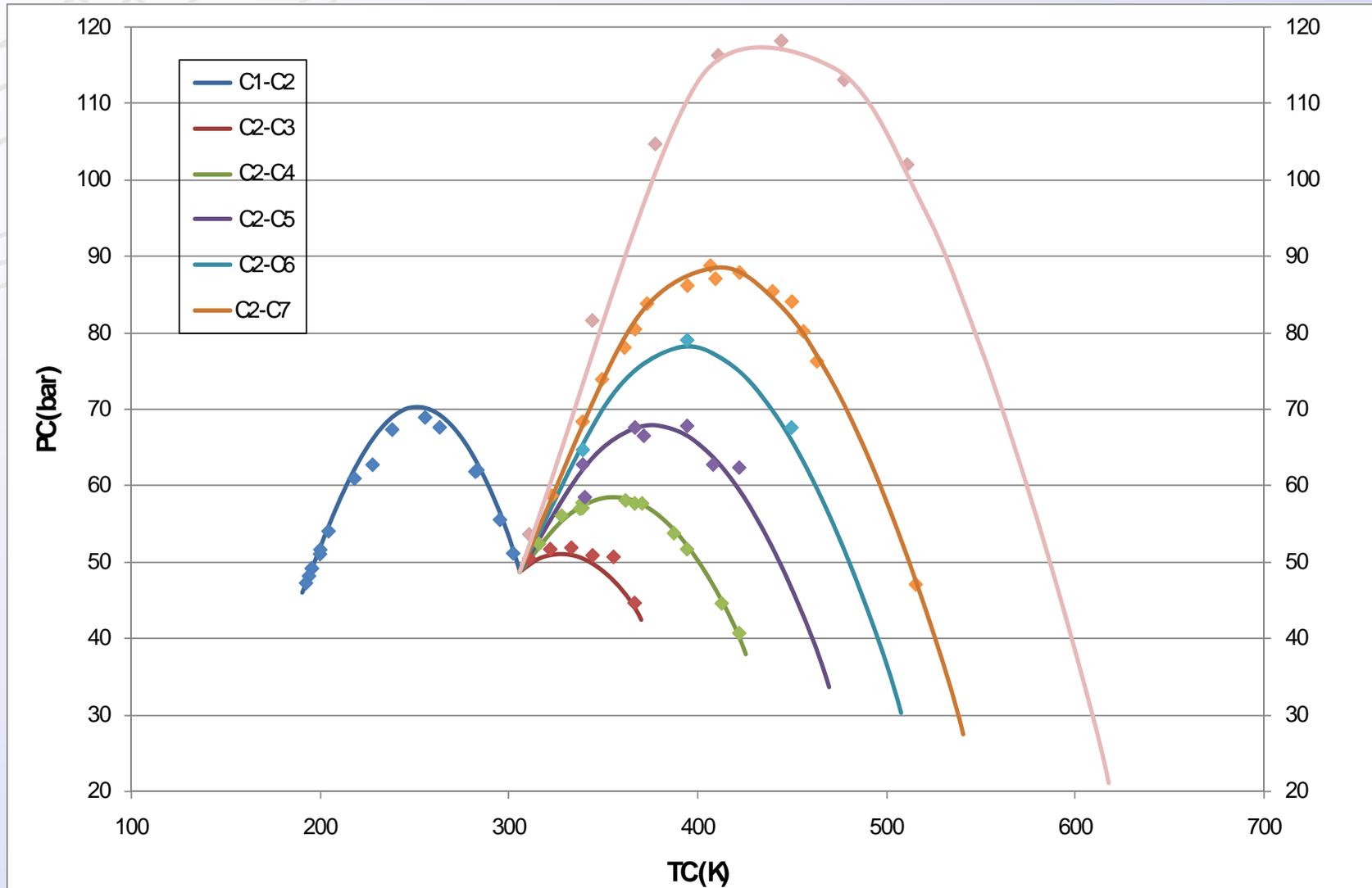
- ❏ Modèle par **coefficients d'activités** : GS, Amine, Sour Water, ...
 - ❏ Calcul des coordonnées critiques impossible
 - Pro/II : « the kvalue method must be srk, srkh, srkm, srkp, srks, pr, prh, prm, or prp for the new phase envelope »
 - ProSim : « La propriété n'a pas pu être calculée. (Le modèle thermo. est peut être mal adapté) »

Construction d'une enveloppe de phase : exemple (entrée SHU Prime G)

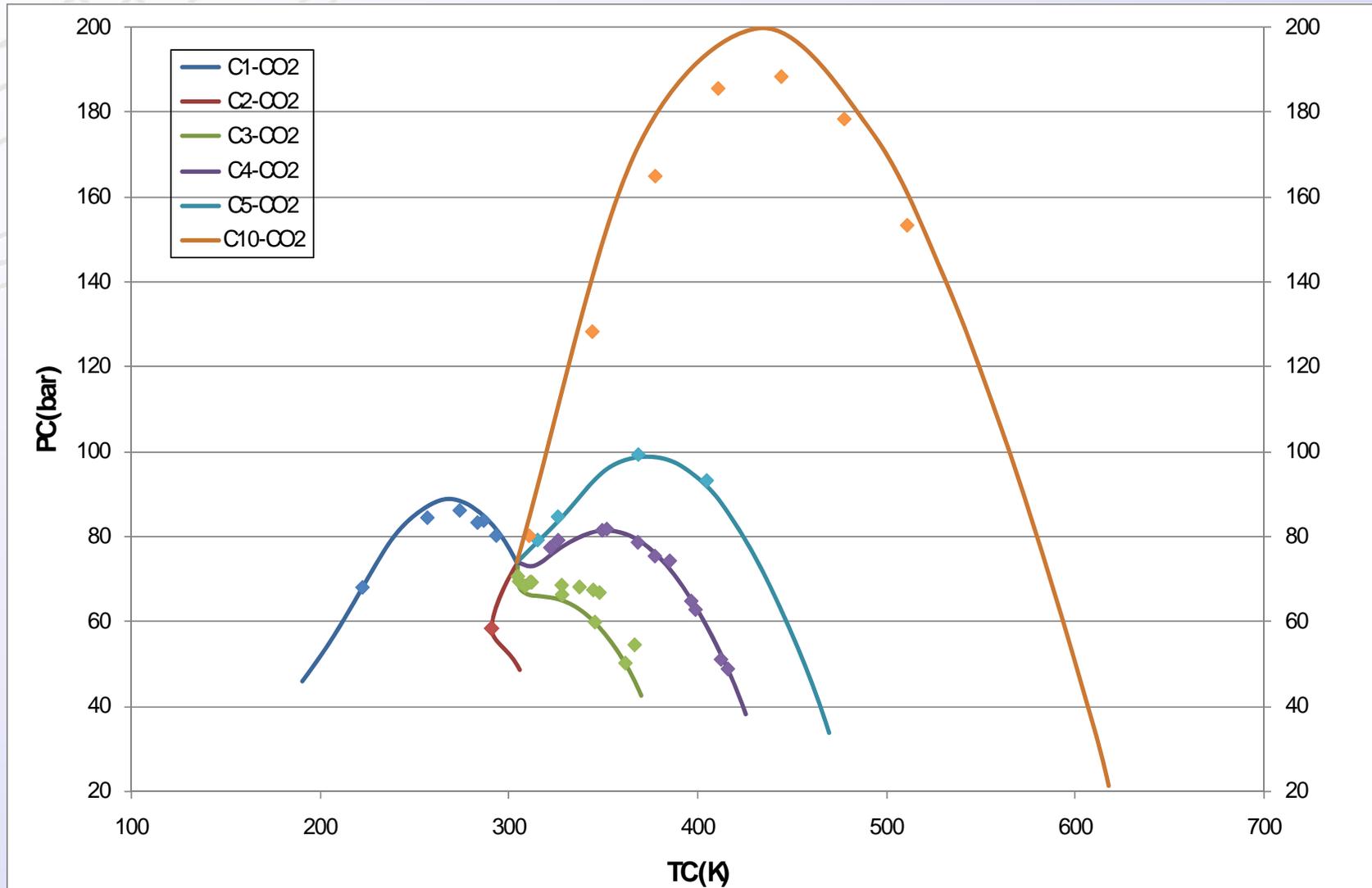


- Etude de mélanges binaires de paraffines
- Etude du système CO₂ - Paraffines
- Détermination des coordonnées critiques par le modèle thermodynamique PR par l'enveloppe de phase

Coordonnées critiques (modèle PR) : système Ethane - Paraffines



Coordonnées critiques (modèle PR) : système CO₂ - Paraffines



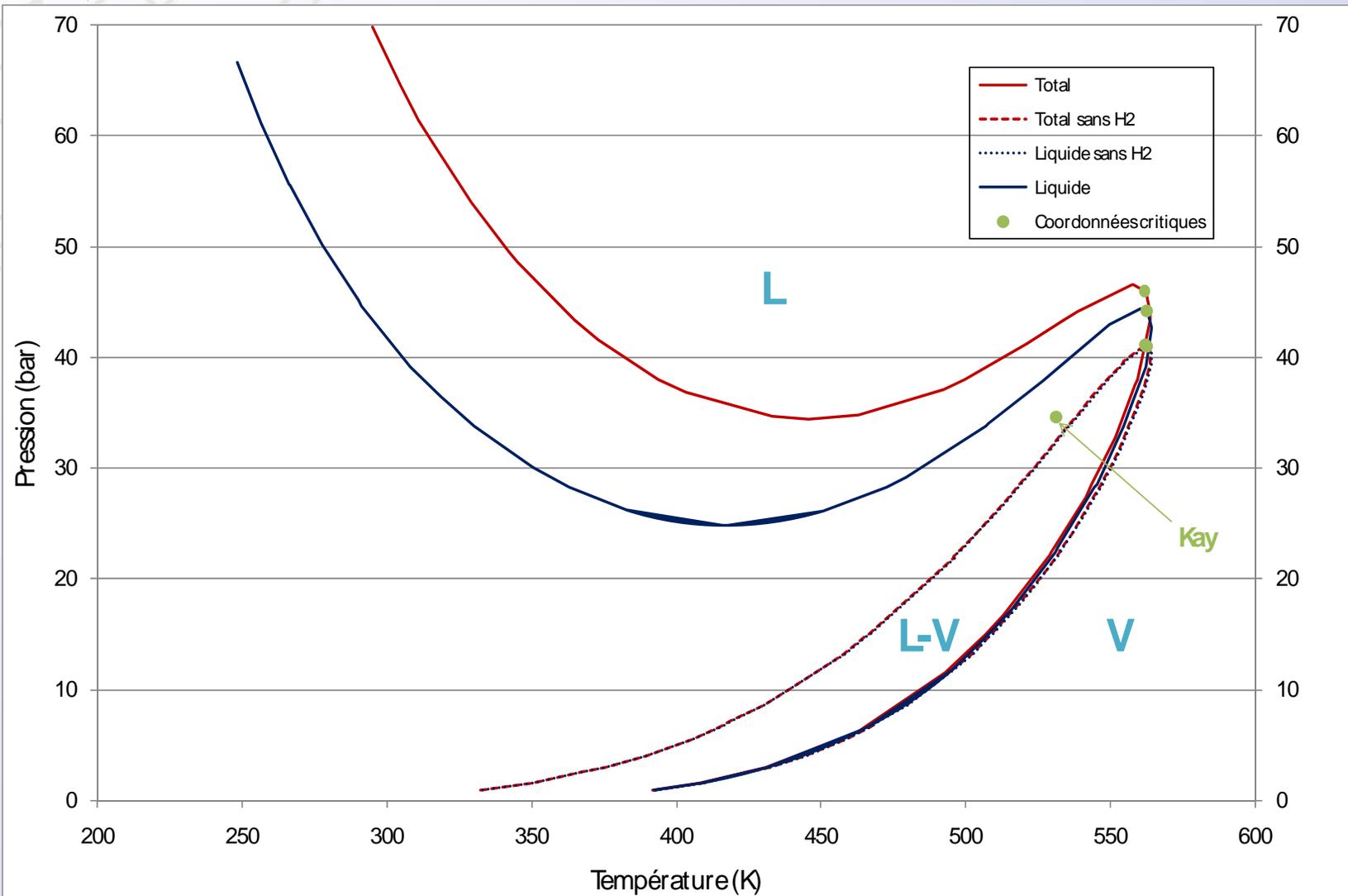
- Construction d'enveloppes de phase : modèle thermodynamique SRK
- Calcul par différentes méthodes : Kay, Total, Total sans H2, Liquide, Liquide sans H2

Exemple d'écarts avec Hydrocarbures + H2 :

P_c de 19 à 43 bars

T_c de 170 à 600 K

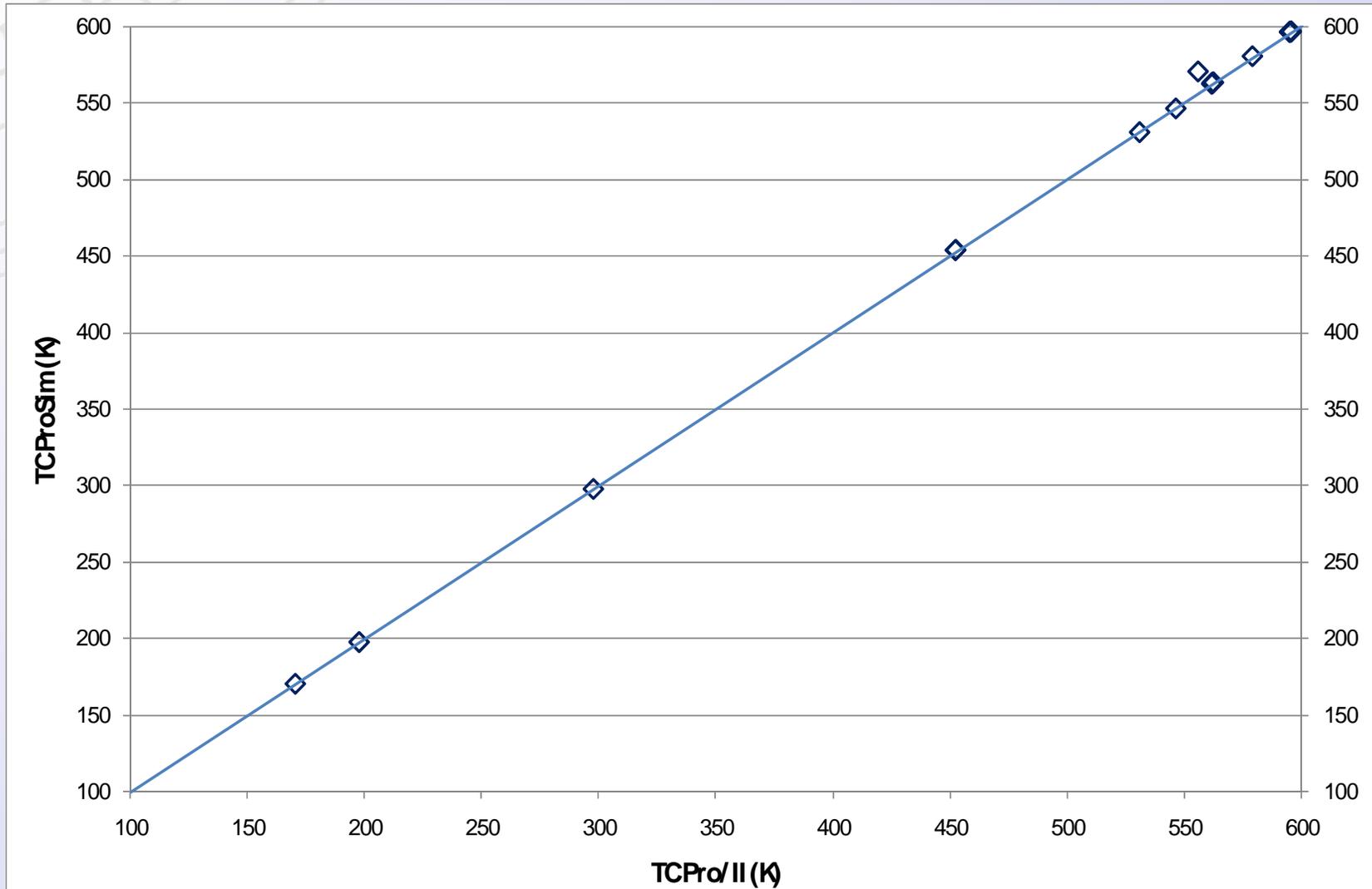
Construction d'enveloppes de phase : modèle SRK



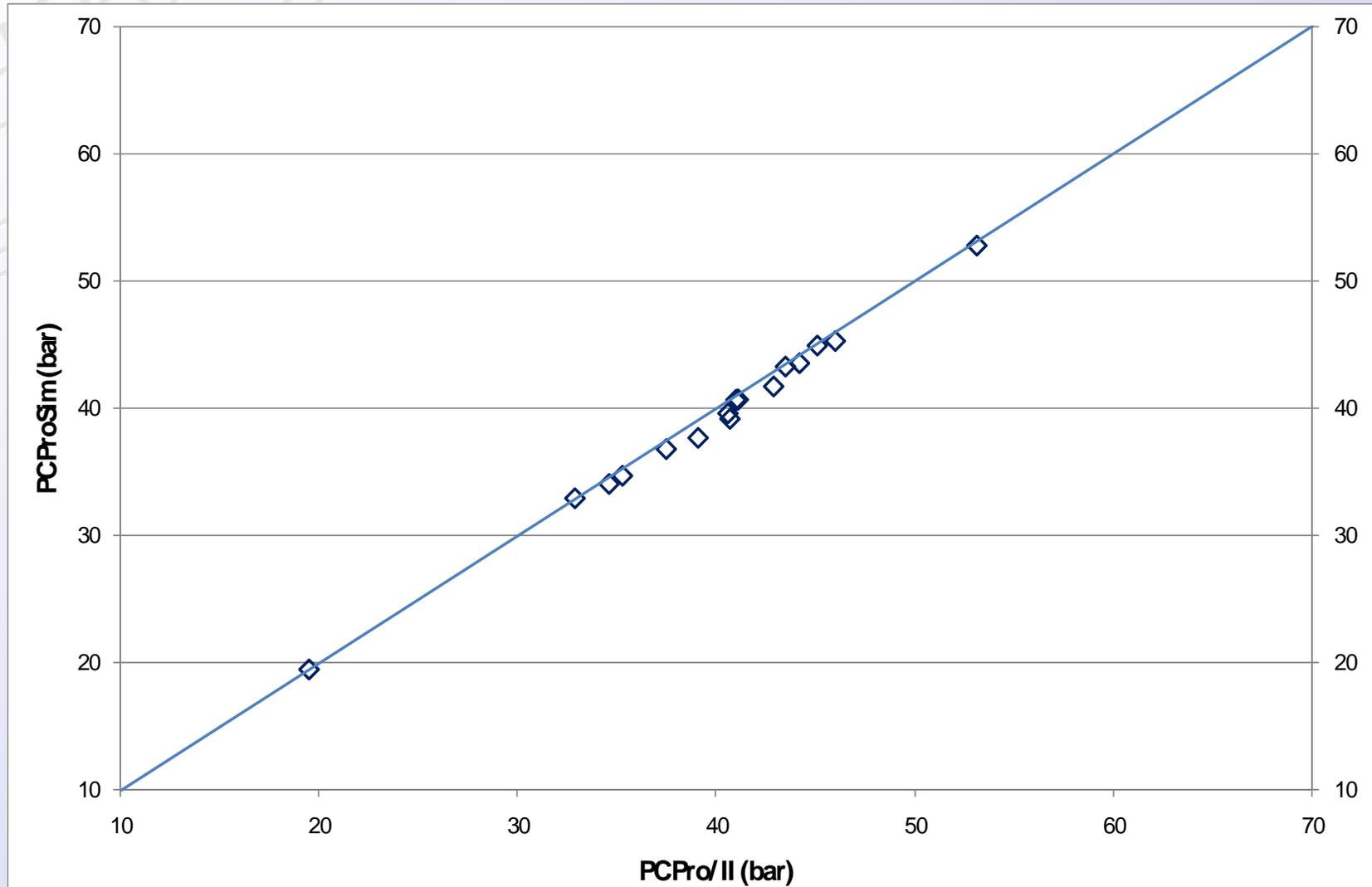
- ❏ Détermination des coordonnées critiques par construction d'enveloppes de phase : modèle thermodynamique SRK
 - ❏ Pro/II : Module « phase enveloppe »
 - ❏ ProSim : Fonction Excel Simulis
- ❏ Prise en compte de 20 points par les différentes méthodes décrites précédemment (Kay, Total, Total sans H2, Liquide, Liquide sans H2)

	Ecart moyen	Ecart max
TC (K)	0.70	1.31
PC (bars)	0.57	1.52

Comparaison des Températures Critiques



Comparaison des Pressions Critiques



- ❏ Pression critique permet de déterminer une courbe de flux d'ébullition en fonction de la ΔT à la paroi chauffante
- ❏ Détermination du régime d'ébullition : convectif, nucléé, film vapeur
- ❏ Performances de l'échangeur dépendent des conditions de fonctionnement
- ❏ Pression critique « vraie » à considérer
- ❏ Demander aux fournisseurs de logiciels quelles coordonnées critiques sont utilisées dans les corrélations

- ❏ Connaître l'utilisation dans les corrélations de dimensionnement (vannes, soupapes,...)
- ❏ H & M B par méthode de Kay
- ❏ Coordonnées critiques vraies pour les feuilles de spécifications d'équipements (cohérence avec H & M B !!!)
- ❏ Modèle SRK ou PR : enveloppe de phase
- ❏ Cas particulier H₂ (et H₂S, CO₂, ...) : modèle GS :
 - > approximation (SRK ou ?)