



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Echahid HAMMA LAKHDAR D'EL-OUED

Faculté des sciences et technologie

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire De Fin D'étude

En Vue De L'obtention Du Diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

Spécialité: Génie pétrochimie

Présenté par :

✚ ALbahath Saleh Fadhl

✚ Amged Mohammed Abdullah

✚ Muthanna Lutfi Mohsin

Thème

Récupération des fractions légères du brut par procédé intensif

Soutenu le 23/09/2018

Devant le Jury:

Mr : M.F.FERHAT

Président

Université d'El Oued.

Mr : BILAL KHALED

Examineur

Université d'El Oued.

Mr : SOUROTI ABD ELGHANI

Rapporteur

Université d'El Oued.

2018/2017

Résumé

Ce travail s'inscrit dans un cadre global d'une nouvelle technologie connue sous le nom d'intensification et miniaturisation des procédés chimiques. Dans un cas particulier, nous avons abordé le sujet du raffinage du pétrole par un procédé non conventionnelle qui est d'une manière générale un procédé de séparation facile de fractions d'hydrocarbures plus légères des fractions plus lourdes de pétrole brut en utilisant des procédés de barbotage et / ou de distillation inverse "micro-raffinerie" avec une taille et d'une conformation qui permettent au (x) module (s) d'être installé (s) et transporté dans des zones éloignées. Dans un premier temps, le procédé conventionnel (*Station de Mareb*) a été modélisé et validé par un software de génie chimique tel que HYSYS. Puis en se basant sur la situation actuelle de l'Yémen et son besoin en fractions légères d'hydrocarbures qui est l'origine principale de carburants, puisque ce dernier est une substance vitale pour toutes les provinces de Yémen, un procédé de barbotage et / ou de distillation inverse a été étudié et proposé pour les zones de l'Yémen afin de le valoriser et le refléter ultérieurement via un travail d'engineering et design en tenant compte les propriétés techniques de chaque champs pétrolier.

Mot de clé : l'intensification _ Miniaturisation _ Mico-raffinerie _ Naphta

ملخص

هذا العمل هو جزء من إطار عام في تكنولوجيا جد حديثة تعرف بتكثيف وتصغير العمليات الكيميائية. في حالة خاصة، تناولنا موضوع تكرير النفط باستخدام أسلوب غير تقليدي و الذي هو ، بصفة عامة، عملية الفصل السهلة للأجزاء الخفيفة للنفط الخام باستخدام الفقائيع و / أو التقطير العكسي "مصفاة صغيرة" ، تتميز هذه الطريقة بالسهولة والحجم الصغير اللذين يسمحان بتركيب الوحدة (الوحدات) و / أو نقلها في المناطق النائية والمعزولة التي تتوفر على حقول نفطية أو تكون قريبة منها. في البداية ، تم تصميم ومطابقة العملية التقليدية لمحطة مأرب اليمنية بواسطة برنامج هندسة كيميائية مثل HYSYS ثم اعتمادا على الوضع الحالي لليمن وحاجته إلى الأجزاء الخفيفة للنفط الخام التي هي المصدر الرئيسي للوقود ، حيث أن هذا الأخير يعتبر هو مادة حيوية لجميع المناطق النائية والمعزولة ، لذا تم دراسة طريقة التقطير العكسي واقتراحه للمحافظات اليمنية من أجل تجسيد هذا العمل لاحقاً من خلال أعمال الهندسة والتصميم مع الأخذ بعين الاعتبار الخصائص التقنية لكل حقل نفطي.

الكلمات المفتاحية : ألتكثيف – ألتصغير – مصفاة صغيرة – ألتنافتا

Dédicaces

Je dédie ce mémoire: À mon cher père. À ma très chère mère.

Qui ont beaucoup sacrifié pour moi. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

À ma chère femme et à ma chère fille Rím.

À mes frères et À mes très chères sœurs.

À toute ma famille.

À mes camarades sur tout.

*À tous les amis de l'Université de **Echahid HAMMA LAKHDAR***

el-oued et tous les enseignants du La faculté de la technologie.

SALIH FADHL AL-BAHATH

Je dédie ce travail :

*A ma très chère mère, qui m'a encouragé à avancer et qui m'a donné
tout son amour.*

A la mémoire de mon père qui nous a quitté depuis cinq ans.

A mes frères et A mes sœurs.

*A mes oncles **ABDURAHMAN ET FADLH.***

*A mon chéré frère- en-loi **KHALIL***

*A mon chère aim **Abdulkarim alsanwi***

A tous mes amis et mes collègues.

A ma famille et toutes les personnes que j'aime.

A tous ceux qui ont semés le bonheur dans mon chemin.

*A tous les enseignants de génie de procédés et raffinage
Particulièrement mon encadreur : **Dr. Med FOUAD FERHAT.***

À mon cher pays « Le Yémen ». Et mon Deuxième pays« L'Algérie»

Amged Mohammed Abdullah

Ce travail modeste est dédié :

À ma chère mère et À mon père.

*Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont permis de
vivre ce jour.*

*À tous mes proches de la famille AL-HORIBY, et plus particulièrement,
mon oncle MOKHTAR AL-HORIBY et mes sœurs ; mes frères et mes
cousins tout à son nom.*

À tous mes chers amis et mes collègues d'Université

Echahid Hamma Lakhidar El-oued

À tous mes chers enseignants qui m'ont enseigné .

LUTFI MUHSIN MOHAMMAD MUTHANNA

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier Dieu, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier [Dr. FRHAT MOHAMMED FOUAD](#)

Notre encadreur pour son grand soutien et ses conseils et de nous' avoir guidé pas à pas dans notre travail.

Nous remercions également tous les professeurs du département Génie des Procédés et Pétrochimie et tous les enseignants de raffinage et Pétrochimie, pour les efforts qu'ils ont fournis durant notre cursus afin de nous amener jusqu'au bout de la formation.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à l'ingénieur [FATHI DOU](#) et nos amis Qui nous ont aidé.

Que toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, nos grands et sincères remerciements.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : LES FRACTIONS LEGERES DE PETROLE BRUT	
Introduction	3
I.1 Composition des pétroles bruts et îles produits pétroliers	3
I.2 Analyse de la composition du Naphta.....	4
I.3 Composition de naphta.....	5
I.4 Fabrication de Naphta	5
I.5 Propriétés et utilisations de naphta.....	7
CHAPITRE II : L'INTENSIFICATION DES PROCEDES INDUSTRIELS	
Introduction	8
II .1 L'intensification des procédés	8
II. 2 Historique et définition de l'intensification des procédés.....	9
II. 3 Intensification par le biais des « équipements »: Les micro-procédés.....	12
II.3.1 Intérêts des micro-procédés	13
II.3.2 Intensification de la distillation.....	14
II.3.3 Contraintes des micro- procédés	15
CHAPITRE III: SIMULATION BASEE SUR ASPEN HYSYS ET ANALYSE DE L'UNITE DE DISTILLATION DE PETROLE BRUT DE MAREB	
Introduction	17
III. 1 Concepts de base du simulateur HYSYS	17
III. 2 Avantages de l'utilisation d'Aspen Hysys par rapport à la procédure de conception conventionnelle.....	17
III. 3 Description du processus de distillation de Mareb	18
III. 4 Simulation de l'unité de distillation de pétrole brut.....	24
III. 5 Données d'entrée et caractérisation du pétrole brut	27

CHAPITRE IV : PROCEDE INTENSIF DE SEPARATION DE FRACTIONS LEGERES A PARTIR D'UNE CHARGE D'HYDROCARBURES

Introduction	32
IV. 1 Description du procédé intensif de séparation (L'invention de Donald A et Shujuan Wang 2017)	32
IV. 1.1 Système de vaporisation et refroidissement séquentielle	36
IV. 1.1.1 Module de vaporisation	37
IV. 1.1.2 Module de condensation.....	37
IV. 1.2 Le barbotage	37
IV. 1.3 Processus de séparation	38
IV. 2 Le procédé Intensif proposé pour les régions de l'Yémen.....	41
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	43
ANNEXES	47
Références bibliographiques.....	48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1: Débit massique de la colonne atmosphérique.....	27
Tableau III.2: Material Steam de brut d'ALIF	28
Tableau III.3: Propriétés de brut d'ALIF	28
Tableau III.4: Résulta du léger naphta de Simulation de la distillation de Mareb.....	29
Tableau III.5: Résulta du Lourd Naphta Par Simulation De La Distillation de Mareb.....	30
Tableau III.6: Résulta de Atm Résidu par Simulation de la distillation de Mareb.....	30
Tableau III.7: Résulta de Diesel par Simulation de la distillation de Mareb.....	30
Tableau IV.1: paramètres de fonctionnement du module.....	40
Tableau IV.2:Un exemple d'une telle fraction séparée.....	41

LES FIGURES

Figure I.1: principaux produits pétroliers, intervalles de température d'ébullition et de nombre d'atomes de carbone (Source: ENSPM-FI).....	4
Figure II.2: Intensification des procédés et ses composantes : Classification selon Stankiewiz et Moulijn (2000) suivant les méthodes et les équipements	11
Figure II.3: Production d'acétate de méthyle : (développé par Eastman Chemical Inc.).....	11
Figure II.4: Représentation imagée de l'usine du futur : (DSM Inc)	12
Figure III.1: Champs de production à Marib.....	18
Figure III.2 : Flow Sheet de la distillation de brut de Mareb	23
Figure III.3 : Configuration pratique d'une unité de distillation de pétrole brut Mareb	26
Figure III.4 : Colonne de distillation atmosphérique de Mareb	29
Figure IV.1 : représentation schématique d'un appareil de distillation permettant de séparer les fractions hydrocarbonées légères	33
Figure IV.2 : Procédé Intensif proposé.....	42

Liste d'abréviations

AC	Acetic Acid	PAL	Pressure Alarm Law
AGO	Atoms Gas-Oil	PG	Power Gas
BPD	Barril Par Day	PI	Pressure Indicator
CDU	Crude Distillation Unite	PSH	Pressure Switch High
CO	Crude Oil	PSL	Pressure Switch Law
CT	Catalyst	SG	Sour Gas
CW	Cooling Water	SO	Slop Oil
DF	Diesel Fuel	3 M	Micro-Mitre
DL	Drain Line		
FAL	Flow Alarm Low		
FC	Flow Controller		
FE	Flow Element		
FI	Flow Indicator		
FG	Fuel Gas		
FO	Fuel Oil		
FO	Restriction Orifice		
FR	Flow Recorder		
FRC	Flow Recrding Controlle		
FX	Straightening Vanes		
GA	Gasoline		
HL	Hydrocarbon Liquid		
LC	Level Alarm High		
LG	Level Gauge		
LI	Level Indicator		
LIC	Lever Indicator Controlle		
LS	Level Switch		
LSH	Level Switch High		
PAH	Pressure Alarm High		

INTRODUCTION GENERALE

De nombreuses technologies sont connues pour le traitement de pétrole brut extrait de sources souterraines. Typiquement, l'huile extraite d'un réservoir est expédiée aux raffineries pour raffinage. La méthode de raffinage la plus populaire est peut-être le craquage thermique. Le craquage thermique convertit les hydrocarbures de masse moléculaire élevée (fractions lourdes) en molécules d'hydrocarbures de poids moléculaire inférieur (fractions légères).

En outre, il est souvent utilisé comme moyen pour séparer les fractions d'hydrocarbures nouvellement formulées sur la base de leur point d'ébullition. Cependant, les inconvénients comprennent un coût financier élevé (équipement mécanique spécialisé) et les conditions dangereuses (températures et pressions élevées) dans lesquelles ces processus fonctionnent. Ainsi, ce type de traitement est généralement effectué de manière sensiblement éloignée de la source de la charge.

Dans le contexte actuel du développement durable, l'intensification des procédés devient plus en plus importante. L'intensification des procédés a pour objectif d'aboutir à de nouvelles technologies et de nouveaux équipements aussi bien que de nouvelles méthodes et procédures de conception de procédés.

Cette thèse concerne un tel procédé : procédés de barbotage et / ou de distillation inverse "*micro-raffinerie*" d'une charge d'alimentation de pétrole brut dans lequel la distillation inverse. Ce nouveau procédé s'inscrit donc clairement dans l'évolution actuelle des procédés vers la conception des appareils multifonctionnels et l'intensification des procédés.

La présentation de ce travail est articulée autour de quatre chapitres. Le Chapitre I est dédié à l'analyse et la composition des fractions légères de pétrole brut, qui sont les fractions choisies pour la démonstration de la méthode de la conception de la distillation inverse en présence de barbotage.

Le Chapitre II est consacré à une analyse bibliographique pour présenter l'état de l'art sur le principe de l'intensification des procédés est présenté ainsi que celui des micro-distillations.

L'intérêt de la micro-distillation par rapport aux procédés conventionnels est brièvement rappelé ainsi que les contraintes et les éléments de la technologie.

Le chapitre III est consacré à la simulation et validation de la distillation conventionnelle existante de l'unité de Mareb (Yémen) afin d'utiliser le modèle ultérieurement pour simuler les autres procédés intensifs comme la distillation réactive.

Dans le chapitre IV cette nouvelle méthode de conception de la distillation inverse avec barbotage est étudiée en détaille et proposée pour les zones ou les champs pétroliers éloignées de l'Yémen afin de satisfaire les besoins en matière de carburants.

Enfin les conclusions générales et les perspectives d'études qui peuvent en être tirées.

***CHAPITRE I : LES FRACTIONS
LEGERES DE PETROLE BRUT***

Introduction

Les hydrocarbures sont les principaux constituants du pétrole brut, et représentent jusqu'à 97% de la masse totale. [1] Ce sont des structures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques allant des molécules gazeuses légères (alcane en C_1-C_4) aux cires lourdes ou à la matière asphalténique. Les restes sont des composés organiques de soufre, d'azote et d'oxygène, ainsi que de l'eau, du sel et un certain nombre de constituants contenant du métal tels que le vanadium, le nickel et le sodium. Bien que les concentrations élémentaires de carbone et d'hydrogène ne varient que légèrement dans des limites étroites, généralement de 82 à 87% en poids et de 10 à 14% en poids, les concentrations individuelles des différents composés qui déterminent les propriétés physiques varient fortement et dépend de l'origine du pétrole

Le naphta à gamme étendue est la fraction du pétrole brut bouillant entre 30 °C et 200 °C, et constitue typiquement 15 à 30% en poids du pétrole brut. Cela inclut les hydrocarbures allant de C_5 à C_{12} du soufre et de petites quantités d'azote. Les composés contenant du métal ne sont généralement pas présents. Le naphta obtenu directement à partir de la colonne de distillation de brut atmosphérique est appelé "straight run" (SR). Cependant, le naphta est également produit pendant le traitement de parties plus lourdes de l'huile brute (par exemple, le craquage catalytique, le naphta de viscoréduction et le naphta de cokéfaction). Contrairement aux flux de distillation directe ces naphtas contiennent également des hydrocarbures oléfiniques. Le naphta léger est la fraction bouillant de 30 °C à 90 °C, contenant les hydrocarbures C_5 et C_6 . Le naphta lourd est la fraction bouillant de 90 °C à 200 °C. Le terme «naphte moyen» est parfois utilisé pour la fraction de cette coupe lourde qui bout en dessous de 150 °C et comprend principalement des hydrocarbures en C_7-C_9 . [7]

I.1 Composition des pétroles bruts et îles produits pétroliers

Les pétroles bruts ont des caractéristiques physiques et chimiques très variables d'un champ de production à un autre et même à l'intérieur du même gisement.

La caractérisation la plus grossière, mais néanmoins lourde de conséquences économiques, est la classification en pétroles "lourds et légers". Étant essentiellement constitué de molécules hydrocarbonées, la densité d'un pétrole sera d'autant plus faible que son rapport atomique H/C sera grand. C'est ainsi que la densité des divers pétroles bruts va de 0,7 à 1, cette densité pouvant souvent se rencontrer exprimée en degré API

(American Petroleum Institute) lequel varie alors de 70 à 5. Il est clair, comme nous le verrons, que cette densité variable reflète des compositions en familles chimiques elles-mêmes très différentes.[3]

La figure 1 : illustre la diversité des produits tirés du pétrole classés en fonction de leur intervalle de distillation et du nombre moyen d'atomes de carbone qui les composent. D'un pétrole à l'autre, les proportions des différentes fractions recueillies sont très variables. Si on examine la fraction essence (une des plus valorisables économiquement). Toutes ces différences entraînent des conditions de production, de transport, de stockage et de raffinage adaptées au pétrole et aux produits qui en dérivent, d'où la nécessité d'une connaissance la plus exacte possible de leur composition.

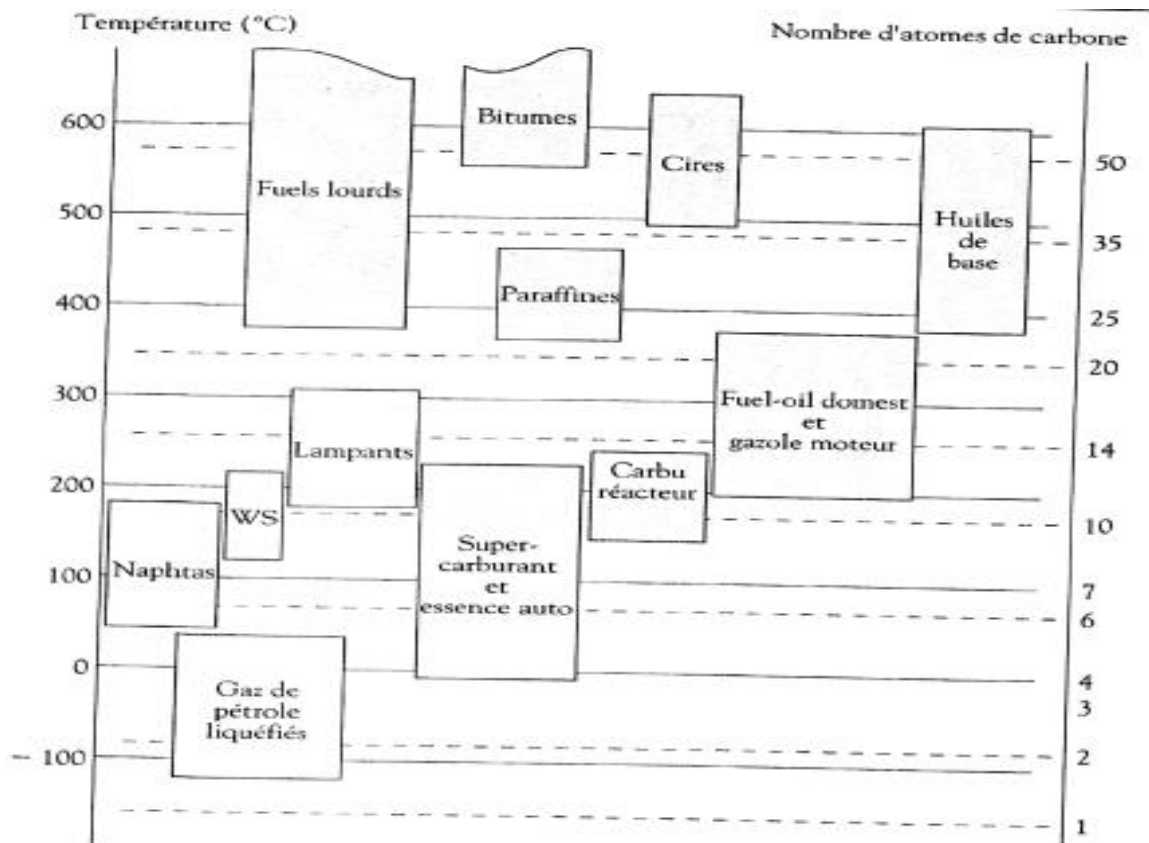


Figure I.1: principaux produits pétroliers, intervalles de température d'ébullition et de nombre d'atomes de carbone (Source: ENSPM-FI)

I.2 Analyse de la composition du Naphta

Le naphta (souvent appelé Naft dans la littérature plus ancienne) est en fait un terme générique appliqué à une fraction raffinée, partiellement raffinée ou non raffinée. Au sens strict du terme, au moins 10% du matériau doit distiller au-dessous de 175°C et au moins 95% du matériau doit distiller en dessous de 240°C (465°F) sous distillation

standardisée conditions (ASTM D86). Il est généralement utilisé comme précurseur de l'essence (ressemble à l'essence en termes d'intervalle d'ébullition et de nombre de carbone) ou d'une variété de solvants.

Le terme solvant pétrolier décrit les fractions d'hydrocarbures liquides obtenues à partir du pétrole et utilisées dans des procédés industriels et des formulations. Ces fractions sont également appelées naphta ou naphte industriel. Par définition, les solvants obtenus dans l'industrie pétrochimique tels que les alcools, les éthers et analogues. Une raffinerie est capable de produire des hydrocarbures d'un degré de pureté élevé et, à l'heure actuelle, des solvants pétroliers sont disponibles couvrant une large gamme de propriétés de solvant, y compris les qualités volatiles et à haut point d'ébullition.

I.3 Composition de naphta

Le naphta contient des quantités variables de paraffines, d'oléfines, de constituants naphténiques, et d'aromatiques et d'oléfines dans des proportions différentes en plus des isomères potentiels de paraffine qui existent dans l'intervalle d'ébullition du naphta. En conséquence, le naphta se divise principalement en deux types principaux: (1) le naphta aliphatique et (2) le naphta aromatique. Les deux types diffèrent de deux manières: premièrement, dans le type d'hydrocarbures constituant le solvant et, deuxièmement, dans les méthodes utilisées pour leur fabrication.[9]

Les solvants aliphatiques sont composés d'hydrocarbures paraffiniques et de cycloparaffines (naphtènes) et peuvent être obtenus directement à partir du pétrole brut par distillation. Le deuxième type de naphta contient des aromatiques, généralement du benzène substitué par un groupe alkyl et est très rarement obtenu à partir de pétrole en tant que produit de distillation directe.[4]

I.4 Fabrication de Naphta

En général, le naphta peut être préparé plusieurs méthodes, qui comprennent :

1. Le fractionnement de distillats de distillation directe, de craquage et de reformage, ou même le fractionnement du pétrole brut.
2. L'extraction par solvant.
3. L'hydrogénation de distillats craqués.
4. La polymérisation de composés insaturés (oléfines).
5. Les procédés d'alkylation.

En fait, le naphta peut être une combinaison de flux de produits provenant de plus d'un de ces processus.

La méthode la plus courante de préparation du naphta est la distillation. Selon la conception de l'unité de distillation, une ou deux vapeurs de naphta peuvent être produites.

Un seul naphta avec un point final d'environ 205 °C (400 °F) et similaire à l'essence de distillation directe ou cette même fraction divisée en un naphta léger et un naphte lourd. Le point final du naphta léger varie en fonction de la subdivision ultérieure du naphta en fractions d'ébullition plus étroites et peut être de l'ordre de 120 °C (250 °F).

Le naphte qui est soit naturellement inodore, soit a été traité jusqu'à ce qu'il soit inodore, est subdivisé en plusieurs fractions dans la colonne de distillation fractionnée.

Un arrangement typique consiste en des colonnes de distillation fractionnée primaire et secondaire et un extracteur. Le naphte lourd, par exemple, est chauffé par un appareil de chauffage à vapeur (heater) et passé dans la tour principale, qui est généralement utilisée sous vide. Le vide permet la vaporisation du naphta aux températures pouvant être obtenues du réchauffeur de vapeur.[5]

La tour primaire (distillation atmosphérique) sépare le naphte en trois parties:

1. Matériau à haut point d'ébullition qui est retiré comme produit de fond et envoyé à une unité de craquage.
2. Un produit à flux latéral ayant une plage d'ébullition étroite qui, après avoir traversé le stripper, peut convenir pour le solvant aliphatique.
3. Un produit suspendu qui est envoyé à la tour secondaire (distillation sous vide) où le produit de tête de la tour principale (distillation atmosphérique) est divisé en un produit de tête et un produit de fond dans la tour secondaire, qui fonctionne sous un vide partiel avec de la vapeur injectée dans le fond de la tour pour aider au fractionnement. Les produits de tête et de fond sont des solvants aliphatiques, ou si l'alimentation de la tour primaire est du naphta léger au lieu du naphta lourd, d'autres solvants aliphatiques de différentes plages d'ébullition sont produits.[15]

I.5 Propriétés et utilisations de naphta

Le naphta doit avoir un faible niveau d'odeur pour répondre aux spécifications d'utilisation (Pandey et al 2004), ce qui est liées à la composition chimique, en général, les hydrocarbures paraffiniques ont l'odeur la plus douce et les hydrocarbures aromatiques ont une odeur beaucoup plus forte. Le naphta contenant des proportions plus élevées de constituants aromatiques peut être jaune pâle. Habituellement, le naphta est incolore (blanc d'eau) et peut être testé pour le niveau de contaminants (ASTM D156, IP17).

Le naphta est utilisé comme carburant automobile, carburant pour moteur et jet-B (type naphta). De manière générale, le naphta est classé comme naphte léger et naphte lourd. Le naphte léger est utilisé comme solvant de caoutchouc et comme diluant de laque, tandis que le naphte lourd trouve son application comme solvant de vernis, naphte de teinturerie et naphta de propreté.

Plus spécifiquement, le naphta est précieux pour les solvants en raison de son bon pouvoir dissolvant. La gamme étendue de naphta disponible, allant du simple paraffine ordinaire aux types très aromatiques, et le degré variable de volatilité possible offrent des produits adaptés à de nombreux usages (Boenheim, Pearson 1973 Hadley et Turner 1973).

Les principales utilisations du naphta tombent dans les domaines généraux des solvants (diluants) pour les peintures, par exemple, (2) les solvants de nettoyage à sec, (3) les solvants pour l'asphalte fluidifié, (4) les solvants dans l'industrie du caoutchouc, et (5) les solvants pour les procédés d'extraction industrielle.

La térébenthine le solvant plus ancien pour les peintures a été presque entièrement remplacée par la découverte que le naphte de pétrole, moins cher et plus abondant, est tout aussi satisfaisant.

Les différences d'application sont légères: le naphta entraîne une diminution légèrement plus importante de la viscosité lorsqu'il est ajouté à certaines peintures que l'essence de térébenthine et selon l'intervalle d'ébullition peut également indiquer une différence de vitesse d'évaporation.[20]

***CHAPITRE II : L'INTENSIFICATION
DES PROCÉDES INDUSTRIELS***

Introduction

Ce chapitre est dédié d'une part aux différents concepts qui gravitent autour de la distillation et d'autre part met en évidence, le potentiel de l'intensification des procédés par voie de miniaturisation qui de nos jours est la technique d'intensification qui connaît le plus fort développement.

Dans la continuité, et en ce qui concerne le champ d'étude de cette thèse, à savoir le développement des micro-procédés de séparation en général et de la micro-distillation en particulier, nous avons présenté les exemples de réalisations les plus récentes en micro-distillation.[18]

II.1 L'intensification des procédés

Dans le contexte actuel de développement durable, l'intensification des procédés devient plus en plus importante pour satisfaire les normes environnementales et les contraintes économiques [6] ont donné la définition suivante de l'intensification des procédés :« L'intensification des procédés consiste à développer des nouveaux équipement sou des nouvelles techniques qui, comparées aux techniques couramment utilisées aujourd'hui, permettront de diminuer de façon conséquente le rapport taille des équipements/capacité de production, la consommation d'énergie et la formation de produits indésirables de façon à aboutir à une technologie plus sûre et moins coûteuse. ».

Ainsi les buts de l'intensification des procédés sont :

- diminution du coût des équipements et d'opération
- amélioration de la sécurité des équipements
- augmentation de la productivité
- diminution de la consommation énergétique
- diminution du coût d'opération
- préservation de l'environnement en diminuant la formation des sous-produits des réactions

L'intensification des procédés permet de très nombreuses et très diverses applications, que [6]regroupent dans deux catégories :

- Les équipements (hardware) spécifiques qui sont des appareils nouveaux développés pour atteindre les objectifs cités ci-dessus. Il s'agit des équipements mettant en œuvre des réactions chimiques (microréacteurs, réacteurs à disques rotatifs) ou des autres appareils comme les échangeurs de chaleurs compacts ou les mélangeurs statiques.
- Les méthodes (software) dédiées à l'intensification des procédés, qui sont des exploitations différentes d'équipements déjà existants. Il s'agit des réacteurs multifonctionnels (distillation réactive), des séparations hybrides (distillation extractive), des sources d'énergies alternatives (ultrasons) ou des diverses méthodes (fluides supercritiques).[28]

II. 2 Historique et définition de l'intensification des procédés

L'intensification des procédés consiste à développer de nouveaux appareils et techniques qui comparés aux procédés conventionnels, offrent des améliorations drastiques telles que [Moulijn, 2008] :

- la réduction de la taille des équipements,
- la diminution de la consommation d'énergie et de matières premières,
- la génération de moins de déchets, conduisant ainsi à des technologies moins coûteuses, plus sûres et plus durables.

Les premiers travaux sur l'intensification des procédés dans le monde industriel remontent à la fin des années 1970, lorsque l'ICI (*Imperial Chemical Industries, société britannique d'industries chimiques.*) a en premier mis en avant que le concept d'intensification est un moyen efficace permettant la réduction du coût en capital d'un système de production en développant la technologie HiGee (*acronyme anglais de "high gravity"*) permettant de séparer des mélanges en les soumettant à une force centrifuge, ce qui a permis d'intensifier les transferts tout en permettant de concentrer l'équivalent d'un grand nombre d'étages théoriques dans un petit volume.

Une application à très grande échelle de cette technologie a permis de remplacer des colonnes de séparation de 30 mètres de haut travaillant sous vide par des appareils rotatifs de 1,5 mètre de diamètre pour une même séparation. Cependant l'ordre de grandeur de cette réduction spectaculaire a suscité beaucoup de questions chez les spécialistes de la distillation l'un des pionniers de l'intensification des procédés, Ramshaw (1995), annonce des facteurs de réduction de 100 fois ou plus. D'après

Stankiewicz et Moulijn (2000), un facteur deux est considéré comme entrant dans le cadre de l'intensification des procédés.

L'accident industriel de l'usine Union Carbide à Bhopal (Inde) survenu la nuit du 3 décembre 1984 et répertorié aujourd'hui comme étant la plus importante catastrophe industrielle à ce jour (entre 20000 et 25000 pertes humaines selon les associations de victimes) a éveillé les consciences en mettant l'accent sur la nécessité de réduire les facteurs de risques en évitant la manipulation massive de produits intermédiaires dangereux, et en réduisant l'échelle des appareils aux points critiques du procédé (pression, température et toxicité des produits).

De nos jours, en plus d'être l'une des plus grandes tendances du génie des procédés, l'intensification des procédés est aussi incontestablement une préoccupation sociétale et environnementale.

L'intensification découle donc d'un besoin essentiel d'évolution du génie des procédés, particulièrement dans le contexte actuel de la mondialisation des échanges, d'une concurrence accrue et d'un réel souci lié au développement durable (Charpentier 2007, 2008). Il faut alors des procédés pouvant répondre à la fois aux exigences, à la perpétuelle augmentation du marché et au besoin sociétal de préservation des ressources.

L'idée de base de l'intensification des procédés ouvre donc la voie à de nombreuses et très diverses applications. Stankiewicz et Moulijn (2000) les classent selon deux axes : les méthodes et les équipements, ces derniers sont détaillés sur l'organigramme de la Figure.2.

- Les méthodes (software) : relevant de l'intensification des procédés représentent un champ d'étude beaucoup plus vaste, regroupant les réacteurs multifonctionnels (distillation réactive), les séparations hybrides (distillation membranaire.). les sources d'énergies alternatives (microondes) ou diverses méthodes de mesure et de contrôle.

L'utilisation des procédés hybrides et plus particulièrement les réacteurs multifonctionnels (Figure3) mettent en œuvre le plus souvent dans un même appareil, les étapes de réaction suivie de la séparation des produits.

Outre l'économie significative des coûts de fonctionnement et la réduction de la taille des installations, ces procédés présentent un avantage majeur qui consiste à surmonter

les limitations de l'équilibre thermodynamique en séparant les produits de la réaction au fur et à mesure de leur formation.

- **Les équipements (hardware) :** Une autre méthode d'intensification des procédés consiste à effectuer la structuration des procédés, en adaptant par exemple les dimensions géométriques du système aux temps caractéristiques des processus limitant. Les microréacteurs et les micro-contacteurs sont aujourd'hui les exemples les plus connus de cette voie d'intensification.[39]

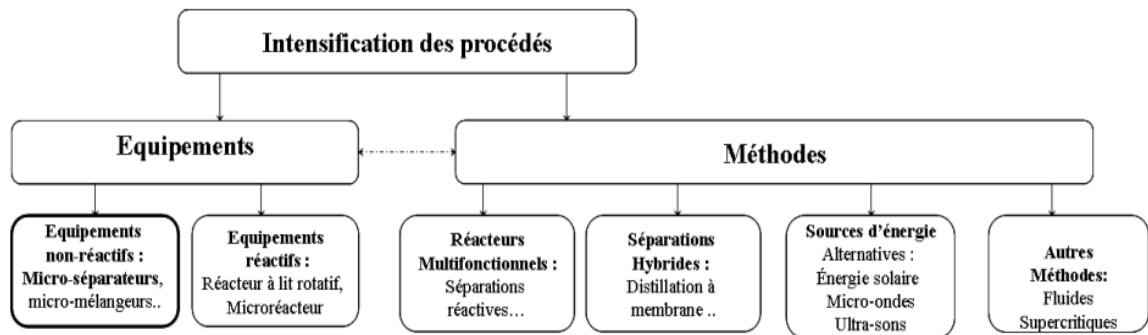


Figure II.2 : Intensification des procédés et ses composantes : Classification selon Stankiewicz et Moulijn (2000) suivant les méthodes et les équipements

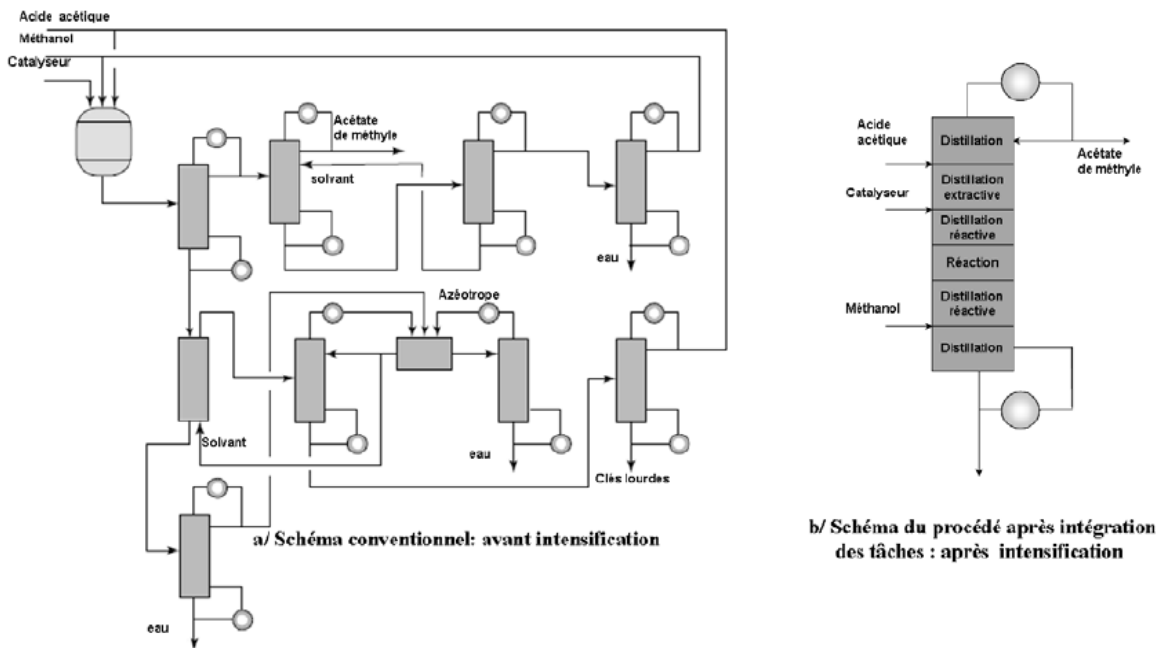


Figure II.1 : Production d'acétate de méthyle : (développé par Eastman Chemical Inc.

La présentation de ces équipements et de ces méthodes ne se veut pas exhaustive, mais elle permet de souligner le champ d'action considérable couvert par l'intensification des

procédés. La Figure.4 met en évidence l'intérêt de l'intensification sur l'occupation rationnelle de l'espace et de son influence positive sur l'environnement.

La substitution d'un procédé classique par un procédé intensifié n'est toutefois pas chose facile, car comme il sera exposé dans les parties suivantes, une importante somme de connaissances est souvent nécessaire dans le cas particulier de l'intensification par voie de micro-structuration des procédés.[40]

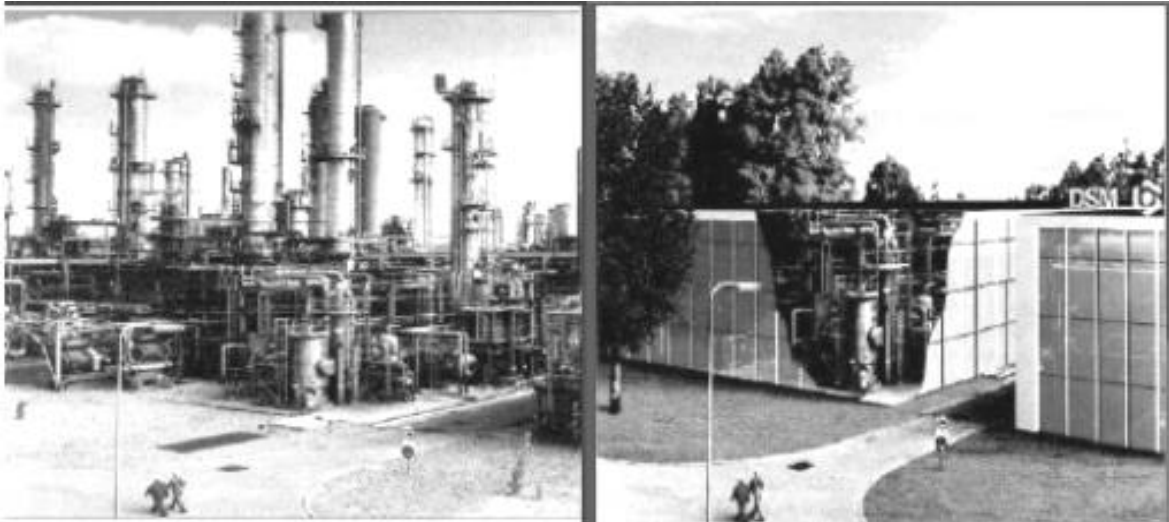


Figure II.2 :Représentation imagée de l'usine du futur : (DSM Inc)

II. 3 Intensification par le biais des « équipements »: Les micro-procédés

Dans un procédé macroscopique à l'image d'une colonne de distillation conventionnelle et de la plupart des procédés de séparations classiques, l'orientation verticale fait que la gravité est dominante par rapport aux effets de mouillabilité des supports, de tensions de surfaces ou de forces capillaires.

Pour les procédés miniaturisés (avec micro-canaux, micropores...), les forces capillaires jouent un rôle déterminant dans les processus de transferts tandis que l'effet de la gravité y est négligeable.

Du point de vue technologique et au vu de la quantité d'expériences emmagasinées au fil des années par le monde de la recherche et des industries chimiques, il paraît évident que les macro-procédés de séparations sont très matures en ce sens que ce sont des technologies bien cernées tant dans la science de conception que dans les procédures.

Toutefois, ces procédés de séparations consomment beaucoup d'énergie, les coûts de fabrication et d'entretien sont élevés, et ces équipements ont aussi l'inconvénient d'être volumineux, occupant ainsi beaucoup d'espace dans les usines.[10]

Par exemple, la distillation de mélanges à faibles volatilités relatives ou de mélanges azéotropiques demandent beaucoup d'énergie. D'ailleurs, aux Etats Unis, l'énergie consommée par les procédés de distillation est proche des 3% de la consommation totale en énergie du pays.

En 1998, on comptait environ 40 000 colonnes à distiller dans ce pays (Stichlmair, 1998). Sur l'énergie totale consommée dans le processus de raffinage du pétrole, les deux-tiers sont associées à la distillation des fractions légères et lourdes. Ceci montre bien la préoccupation des industriels à diminuer cette consommation et à se tourner vers de nouveaux concepts innovants sûrs respectant l'environnement tout assurant de meilleures rendements.

Le monde industriel a pris conscience que les concepts innovants d'intensification des procédés servent à augmenter l'efficacité énergétique et en ressources, ce qui mène naturellement à une fabrication de substances de meilleur marché pour la chimie lourde et fine, plus écologique ainsi qu'à de nouveaux produits à haute valeur ajoutée.[42]

II.3.1 Intérêts des micro-procédés

Les procédés miniaturisés sont caractérisés par des surfaces fonctionnelles structurées importantes et des volumes opérationnels faibles, ce qui leur confère un grand rapport surface/volume permettant ainsi de favoriser d'une manière significative les mélanges et les transferts de chaleur et/ou de matière. Ces procédés permettent par exemple, la production demande et sur site de substances intermédiaires présentant un danger potentiel lors de leur stockage ou de leur transport.

Les microréacteurs sont également utilisés pour les faibles temps caractéristiques qu'ils présentent. En effet, la manipulation de faibles quantités de fluide dans des petites géométries structurées permet un temps de mélange très court.

Il est plus facile de piloter le temps de contact entre les réactifs dans un micro-procédé que dans une macro-échelle. Cette propriété particulière des micro-procédés permet par exemple un meilleur contrôle de la température ou encore, d'augmenter la sélectivité de nombreuses réactions, lorsque des sous-produits apparaissent via des mécanismes de réactions consécutives compétitives.

Au vu du potentiel et des possibilités qu'offrent ces procédés innovants, les microréacteurs ont vu le jour. Ces procédés innovants permettent outre l'amélioration des rendements, d'avoir la capacité d'évacuer la chaleur, ce qui ouvre de nouvelles

voies de synthèse directes avec des réactions qui pour des raisons de sécurité étaient jusque là dangereuses à réaliser à l'échelle macroscopique.

De nos jours, un certain nombre d'opérations mettant en œuvre des réactions sont effectuées en discontinu (en cuve agitée). Dans certains cas, le temps nécessaire à la réaction est beaucoup plus long que la cinétique même des réactions mises en jeu à cause des processus de transferts de matière et de chaleur très lents. La principale cause étant que ces dispositifs disposent de faibles aires spécifiques. En remplaçant ce type d'équipements par un microréacteur, on peut aboutir grâce aux transferts rapides et intensifiés, à des temps de réactions plus rapides tout en augmentant le taux de conversion et parfois la sélectivité. Des réactions hautement exothermiques comme la fluoration directe des composés aromatique Jähnisch (2000), Obein (2006) ont pu être réalisées avec succès dans des microréacteurs.

La miniaturisation des procédés de séparation n'a pas évolué avec la même rapidité que celle des microréacteurs. La plupart des études effectuées sont limités à des réactions à une ou plusieurs étapes qui ne mettent pas en œuvre des procédés de séparations intermédiaires.[33]

II.3.2 Intensification de la distillation

La distillation rencontrée dans le milieu industriel, dite classique, est supposée adiabatique. Dit autrement, le flux énergétique apporté au bouilleur, en bas de la colonne est égal au flux récupéré en haut de colonne au condenseur.

Cette étude trouve son intérêt dans la fréquence de l'utilisation de la distillation. En effet, la distillation est la principale opération unitaire utilisée industriellement pour la purification des mélanges. Les domaines sont variés : raffinerie, chimie, pétrochimie, biochimie, en fonctionnement *batch* ou continu avec ou sans réaction chimique. Cependant, la génération de la phase vapeur nécessite un apport énergétique.

Une quantité qui est parfois importante et qui dépend de la nature des constituants, de leur quantité, des conditions thermodynamiques, de l'environnement et qui de nos jours peut être difficile à supporter par les entreprises. Car en effet, la distillation est

«énergivore».[38]

Prenons l'exemple des raffineries de pétrole, où l'énergie utilisée pour la séparation des différentes coupes souhaitées, représente à peu près 30% de l'énergie totale utilisée par la raffinerie elle-même.

II.3.3 Contraintes des micro- procédés

Dans un micro-procédé de distillation où de la chaleur est acheminée, la grande conductivité thermique du matériau (métal le plus souvent) peut induire une homogénéité thermique du système au détriment de la gestion des gradients thermiques indispensable à une séparation efficace des constituants.

Afin de stabiliser des films liquides très minces, des garnissages ou des plaques micro-structurés sont fabriqués. L'aire interfaciale et l'efficacité de transfert de matière entre les deux phases (liquide et vapeur) sont alors augmentées par rapport à un support classique.

A travers le peu de travaux publiés et du peu de brevets déposés (Hessel, 2008), les procédés de séparations miniaturisés sont toujours en marge dans les thèmes de recherche en micro-procédés.

Depuis une dizaine d'années, il n'y a que quelques micro-procédés de séparation qui ont connu un fort développement, parmi lesquels on peut citer : les séparations membranaires [(Wan (2001), Holladay (2002), Gielens (2004), Smitha (2005)], l'extraction liquide/liquide [(Turner (2000), Benz (2001), Löb (2006)] ou encore plus récemment la distillation de mélanges binaires [Sowata (2003), Tonkovich (2008), Wootton (2004), Sunberg (2008), Hartman (2009)].

Les principales contraintes des micro-procédés sont principalement relatives à leur compacité, ce qui peut conduire à des phénomènes de bouchage et d'encrassement, ceci limite la durée de vie de ces technologies.

La compacité des équipements peut aussi présenter d'autres inconvénients majeurs : La force motrice de gravité risque d'être très faible, ce qui fait que selon l'orientation de l'écoulement ou de l'équipement (verticale ou horizontale), l'influence des forces mises en jeu à savoir, la gravité, les tensions de surface et les forces capillaires ne seront pas les mêmes.

Il est bien connu, que réaliser une opération de distillation dans un système micro-fluidique est une chose difficile puisque les forces capillaires prédominent sur les forces de gravité. Ainsi de nouveaux processus et régimes apparaissent dans ce genre de micro-procédés et peuvent être plus complexes par rapport aux procédés conventionnels dans lesquels ces mêmes phénomènes peuvent être négligés.

En effet, vu les très faibles dimensions caractéristiques des canaux dans lesquels circule le liquide, des appareils micro-structurés (50-300 μm), l'hydrodynamique ainsi que les paramètres physico-chimiques liés aux phénomènes de transfert et de transport sont gouvernés par des effets surfaciques au lieu des effets volumiques dominants dans les procédés conventionnels.

Outre les inconvénients inhérents à la technologie, il faut noter que malgré toutes ces avancées technologiques en miniaturisation et en intensification des procédés, réduire les échelles n'est toujours pas un acte naturel chez un ingénieur en procédés.

L'intégration des appareils micro-structurés et leur acceptation dans le monde industriel ne fait toujours pas l'unanimité.

C'est pourquoi, il est aujourd'hui indispensable, afin de faciliter l'intégration des micro-procédés dans les usines, de proposer des outils de démonstration sur lesquels les industriels peuvent concrètement vérifier la faisabilité de leurs projets.[22]

***CHAPITRE III: SIMULATION BASEE
SUR ASPEN HYSYS ET ANALYSE DE
L'UNITE DE DISTILLATION DE
PETROLE BRUT DE MAREB***

Introduction

Aujourd'hui, la distillation du pétrole brut est un processus important dans presque toutes les raffineries. La distillation brute est le processus de séparation des hydrocarbures dans le pétrole brut en fonction de leur point d'ébullition.

L'optimisation du processus de séparation du pétrole brut est l'un des aspects importants dans les raffineries de nos jours en raison du coût élevé de l'énergie et de l'exigence de produits pétroliers de qualité. L'utilisation de simulations informatiques peut faire l'optimisation du processus. Le but de ce chapitre est de présenter et d'analyser la simulation d'unité de distillation de pétrole brut dans une raffinerie de pétrole de Mareb en utilisant Aspen HYSYS. HYSYS est utilisé comme outil de simulation.[11]

III. 1 Concepts de base du simulateur HYSYS

HYSYS est un simulateur de conception orientée-objets. Tout changement spécifié sur un élément est répercuté dans tout le modèle. C'est un logiciel de simulation interactif intégrant la gestion d'événements (Event driven) : C'est-à-dire qu'à tout moment, un accès instantané à l'information est possible, de même que toute nouvelle information est traitée sur demande et que les calculs qui en découlent s'effectuent de manière automatique. Deuxièmement, il allie le concept d'opérations modulaires à celui de résolution non-séquentielle. Non seulement toute nouvelle information est traitée dès son arrivée mais elle est propagée tout au long du Flowsheet.

III. 2 Avantages de l'utilisation d'Aspen HYSYS par rapport à la procédure de conception conventionnelle

1. Aspen HYSYS est un outil puissant pour la modélisation en régime permanent. Théoriquement, il est très difficile de trouver le bilan énergétique et le bilan massique dans l'unité de distillation du brut.
2. Le processus peut être facilement compris lors de la simulation en utilisant HYSYS
3. Aspen HYSYS peut être utilisé à la fois pour l'état stationnaire et pour la simulation dynamique d'un système de distillation de pétrole brut complexe.
4. Aspen HYSYS la flexibilité apportée par la conception combinée avec une précision parallèle et robustesse conduit à un modèle plus réaliste.

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

5. Le concept de modèle unique d'Aspen HYSYS augmente l'efficacité et l'efficacité d'une organisation.
6. Aspen HYSYS a sa caractéristique unique de sa base thermodynamique forte[2]

III. 3 Description du processus de distillation de Marab

III. 3.1 Champs et secteurs alimentant la raffinerie de Marab

Le champ Alef est considéré comme l'un des secteurs qui alimentent la raffinerie de Marab. Le Yémen a atteint l'âge du pétrole en 1984 lorsque des quantités commerciales ont été découvertes dans le secteur de 18 (Champ à Marab), produisant environ 8000 barils par jour. La production dans ce champ a commencé en septembre 1986 et les découvertes de pétrole dans d'autres champs du secteur ont atteint plus de 13 champs contenant du pétrole et du gaz. Les découvertes de pétrole et de gaz dans d'autres secteurs ont également augmenté pour atteindre le nombre de secteurs producteurs de pétrole au Yémen jusqu'à la fin de juin 2005, dont environ 11 représentent le nombre total de secteurs. Les secteurs productifs sont concentrés dans deux principaux bassins versants, à savoir le bassin de Marab-Shabouh et de Siyoun-Messila

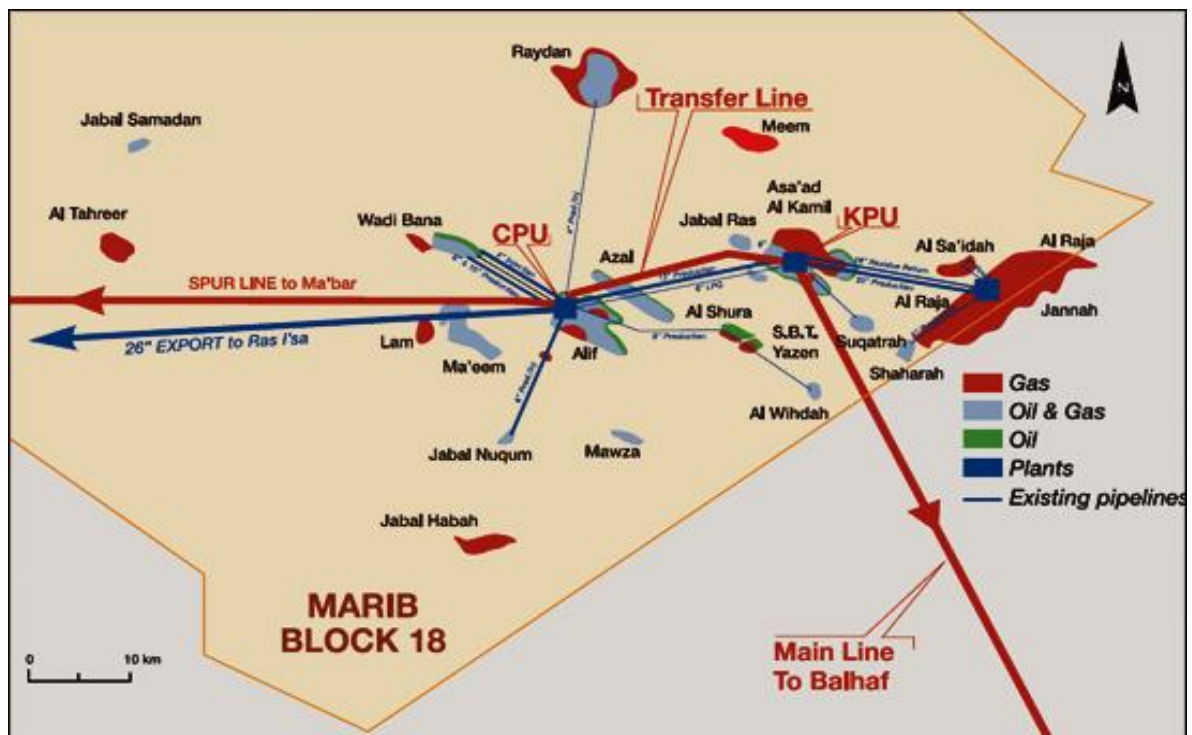


Figure III.1 :Champs de production à Marib

Le secteur pétrolier 18 était et reste l'un des secteurs pétroliers et gaziers les plus importants du Yémen et sa production nationale de pétrole et de gaz est la principale ressource du trésor public et une source importante de produits dérivés du pétrole et du

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

gaz. , en particulier que le gaz domestique de Safer est financé pour tous les gouvernorats de la République avec du gaz domestique sans exception.

La raffinerie de Marib est l'une des plus importantes installations de production de pétrole au Yémen, fondée en 1986 par Hunt Company avec une capacité de production de 10 000 barils / jour pour la production d'essence, de diesel. Afin de répondre aux besoins des opérations pétrolières et de répondre aux besoins de la consommation locale, et après la conclusion du contrat d'opération signé avec la société Hunt, remis au gouvernement yéménite en décembre 1995.

Cette unité de brut est conçue pour traiter 10000 BPD, Yémen brut à faible teneur en soufre dans la gamme générale de 39 à 41 API. Le processus de fractionnement produira quatre produits. Les rendements de cette charge brute sont:

léger. Naphta 991 BPD

Lourd. Naphta 2,300 BPD

Diesel 3,600 BPD

Gasoil 3,000 BPD

La plupart du temps, il y aura aussi une petite quantité de gaz produite qui sera ventilée à la torche.

Reportez-vous à la figure. 5 du dessin 262-D-101 pour obtenir des informations plus détaillées afin de mieux comprendre description de l'écoulement du processus qui suit.

Le pétrole brut est pompé vers l'unité par la pompe G-101A ou G-101B, qui se trouve sur une palette séparée située près des réservoirs de stockage de brut.

Le brut est préchauffé par échange avec du naphta lourd de E-107 dans E-103 puis avec un résidu partiellement refroidi dans E-104. À ce stade, la température brute devrait être de 88°C à 99 °C.

De l'eau douce est injectée dans le brut et mélangée à celle-ci en passant à travers une soupape réglée pour produire une chute de pression de 5 à 15 psi. L'eau douce est pompée à partir de TD-101 par G-107 A ou G107 B et préchauffée par échange avec la saumure du dessaleur D-101 dans E-109 avant mélangée avec le brut. L'eau, avec du sel dissous, est séparée dans le dessaleur, D-101. Cette saumure est refroidie par échange avec l'eau fraîche et rejetée par LC-123 dans le système d'évacuation des eaux usées.

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

Le brut sortant D-101 est préchauffé par échange avec le produit diesel dans E-105A, la pompe diesel dans E-105B et E-105C, et le résidu chaud dans E-I06A et E-106 B à une température de 226 -238 °C.

Le taux de charge brut de E-106B est contrôlé par FIC-I 01 et FIC-I 02, également pour chacun des éléments chauffants bruts F-101 et F-I02 où il est chauffé à environ 327 °C et partiellement vaporisé. Les températures de sortie brutes du réchauffeur sont contrôlées par TIC-I27 et TIC-I28 qui ajustent le débit de gaz combustible aux brûleurs en réinitialisant respectivement PC / PY-127 et PC / PY-128.

Le brut partiellement vaporisé provenant du réchauffeur brut entre dans la tour de fractionnement brut C-101, entre les plateaux 4 et 5. La partie non vaporisée est strippée à la vapeur sur les plateaux 1-4 dans le fond de la tour C-101 puis déchargée sur le contrôle de niveau par LC / LCY -105.

La vapeur d'extraction est introduite dans le bas de C-101 à travers Fl-130 contrôlée par HCY-I. Cette vapeur (contrôles flash pt.) enlève du résidu toute petite quantité de matériau plus léger qui peut être présent.

Le résidu s'écoule à travers E-106B et E-I06A et est ensuite pompé par G106A ou G-106B vers le refroidisseur d'air produit E-I 02. Le résidu quitte EO-I02 et passe au stockage.

La partie vaporisée du brut entrant dans la tour C-101 remonte à travers la cheminée et les plateaux de fractionnement de type 24 soupapes. Le carburant diesel et le naphte lourd sont produits comme produits de tirage latéraux et le naphta léger est pris en charge.

La quantité de reflux de naphta froid est contrôlée par TIC-TCV -108 à une vitesse permettant de maintenir la température de la vapeur au sommet de la tour de tête réglée. Cette température doit être initialement réglée à 110 °C, puis ajustée pour obtenir le point d'ébullition initial du produit de naphta lourd désiré.

La vapeur de tête est refroidie dans les condenseurs refroidis à l'air E-101A et E-101B et E-108, refroidisseur de compensation de gaz, et le produit condensé recueilli dans l'accumulateur de tête D-102. Toutes les vapeurs non condensées sont déchargées à travers le PIC / PCV-I 10 vers la torche.

Pendant les périodes où la température ambiante est basse et le refroidissement excessif se produit, la pression dans D-102 peut tomber très bas. Pour contrôler cette situation, il

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

y a une dérivation manuelle sur l'E-108 en contournant un certain débit autour du refroidisseur, E-I08, qui augmentera la température dans l'accumulateur de vapeur, D-I02. Les vapeurs d'eau dans le flux de tête seront condensées et se déposeront dans la botte du D-102 où elles seront recyclées en TD-I par LCI LCV-121 et utilisées comme produit de déshydratation.

Le naphta condensé est pompé vers le haut de la tour de distillation C-101 pour le reflux par la pompe G-102A ou G-102B. Le naphta léger est pompé par des pompes de charge de stabilisateur, G-110A ou B, à travers le LCL LCV-120 vers le stabilisateur.

Le naphte lourd est retiré du 23ème plateau de la colonne de distillation C-101. Le taux de retrait est fixé par FIC-III qui contrôle la vitesse d'alimentation de Stripper de naphta C102.

Les vapeurs strippées sont fournies par un rebouilleur de stripper de naphta E-107, qui est chauffé en utilisant le circuit de diesel. Les vapeurs provenant du haut de stripper de naphta sont renvoyées à la tour de fractionnement C-101. Le niveau de liquide est maintenu dans E-107 par LC / LCV-IIS.

Le diesel est retiré d'une cheminée de trappe totale située entre les plateaux 11 et 12 de la tour C-I01. Le produit diesel est amené à la section inférieure de Stripper de diesel C-102, sur le contrôle de niveau du plateau de cheminée LC / LV-12S.

La vapeur de stripping est introduite au fond de C-102 pour contrôler le point d'éclair du produit diesel. Les vapeurs provenant du haut de stripper sont renvoyées à la tour de fractionnement, C-101. Le produit diesel est pompé pour être stocké par G-10S à travers le produit diesel / échangeur brut, E-1 OSA, et le serpentin secondaire du refroidisseur d'air produit, E-I02.

Une quantité substantielle du matériau de tirage diesel s'écoule à chaud vers la pompe diesel à pompage GI04A ou B où une partie est utilisée pour fournir de la chaleur au rebouilleur E-107 de stripper de naphta, cette partie du flux est contrôlée par FIC / FC-116. Le flux de restant est échangé avec du brut dans E-IOSC. Le flux de pompage refroidi est retourné principalement au plateau 14 de C101 à FIC / FV-I07 et en partie au plateau II de C-101 à travers FIC / FV-106. Le flux de pompage dans le bac 11 est contrôlé pour ajuster le point final du flux de produit diesel.

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

Les chaudières à vapeur SB-1 et SB-2 ont été prévues pour fournir de la vapeur pour le chauffage et l'entraînement à la vapeur dans la tour de fractionnement ainsi que pour le stripper du naphta et du diesel.

Deux réchauffeurs de 16 MM BTU / h (F-101 et F-102) ont été fournis pour augmenter la température du brut avant d'entrer dans la zone éclair de la tour. Les appareils de chauffage sont munis de brûleurs qui sont alimentés par le gaz provenant de l'épurateur de gaz combustible D-103. Les appareils de chauffage sont équipés d'un système d'arrêt de sécurité.

Les conditions entraînant l'arrêt et les instruments effectuant l'arrêt sont énumérées comme suit: Le dessalage brut est réalisé en injectant et en mélangeant du brut à travers une vanne de mélange de type globe puis en déshydratant le brut par le principe de coalescence électrostatique, éliminant ainsi le sel qui a été dissous dans l'eau. Le processus de déshydratation électrique implique la création d'un champ électrique à haute tension à travers lequel le brut doit circuler. Ce champ électrique provoque la coalescence des petites gouttelettes d'eau en plus grosses particules qui se déposent plus rapidement, ce qui améliore la séparation de l'eau et du pétrole brut. Le mélange huile-eau pénètre dans le récipient par un collecteur de distribution situé sous les grilles électriques. Lorsque le mélange monte dans le champ à haute tension, l'eau est coalescée et se dépose au fond du récipient. Une interface huile-eau est maintenue par un instrument de contrôle de niveau qui actionne une vanne de régulation d'eau. Le brut traité s'écoule à travers la buse de sortie dans la partie supérieure du récipient et à travers l'unité.[17]

III. 4 Simulation de l'unité de distillation de pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange d'hydrocarbures de poids moléculaire léger à des composants de poids moléculaire élevé. Dans le raffinage du pétrole, on utilise habituellement des plages de points d'ébullition au lieu de fractions molaires. Les raffineries de pétrole brut sont un système complexe et non linéaire, utilisé pour le raffinage et la production de pétrole brut en produits finaux tels que l'essence, le naphta, le kérosène, le diesel et le gazole sous vide.

Aspen Technologies fournit l'outil Aspen Hysys qui est un outil de modélisation de processus complet utilisé par les plus grands producteurs, raffineries et sociétés d'ingénierie pétrolière et gazière du monde pour la simulation et l'optimisation des processus de conception et d'exploitation.

La modélisation d'un processus permet aux fabricants de comprendre le comportement du processus et de déterminer les conditions de fonctionnement optimales du processus pour un rendement élevé à faible coût.

Dans l'approche conventionnelle de l'unité de distillation du brut (CDU), nous utilisons le modèle physique -mathématique. Le comportement du système est complètement décrit par un langage mathématique. Dans la modélisation mathématique, les variables suivantes sont prises en compte: les variables de décision, les variables d'entrée, les variables d'état, les variables exogènes, les variables aléatoires et les variables de sortie.

Habituellement, en plusieurs étapes de traitement de séparation, dont les différentes phases et les différents composants jouent un rôle, nous devons opter pour une solution itérative de centaines d'équations. Les variables de conception doivent être spécifiées afin que nous puissions trouver les variables de sortie, ce qui est exactement égal au nombre de variables indépendantes.

Le nombre d'équations peut être trouvé à partir du modèle mathématique, qui est une méthode de stade théorique. Pour chaque étape, nous devons écrire le bilan massique de composants individuels ou de pseudo-composants, le bilan énergétique et l'équation d'équilibre vapeur-liquide peuvent être écrits ce qui crée le modèle mathématique

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

La figure 6 montre la configuration pratique de l'unité de distillation de pétrole brut Mareb. Dans des conditions pratiques de fonctionnement de la CDU, la principale exigence est que tous les produits distillés doivent satisfaire à la spécification suivante :

Lt. Naphtha 991 BPD

Hvy. Naphtha 2,300 BPD

Diesel 3,600 BPD

Fuel Oil 3,000 BPD

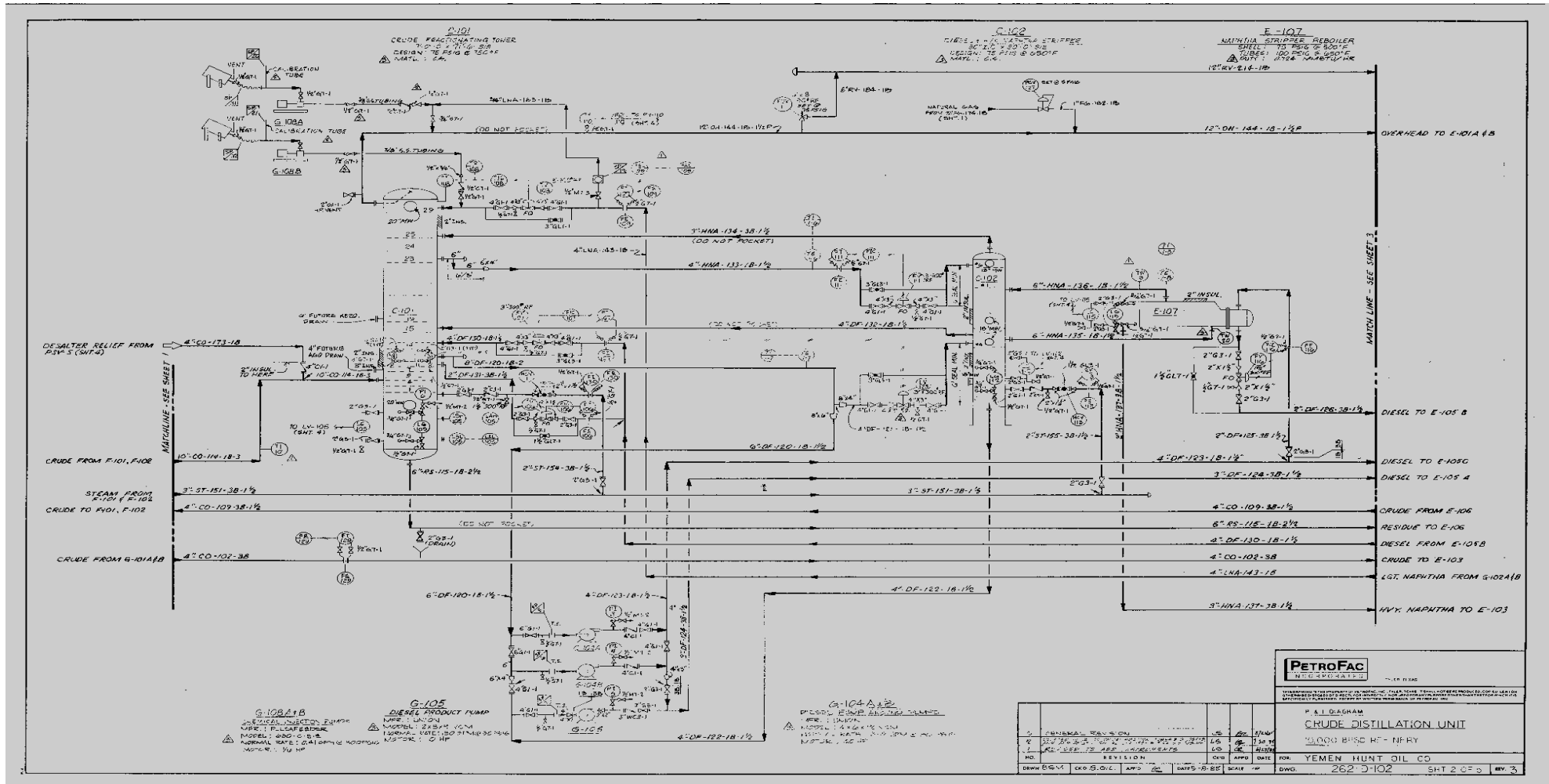


Figure III.3 : Configuration pratique d'une unité de distillation de pétrole brut Mareb

III. 5 Données d'entrée et caractérisation du pétrole brut

Le débit 985.3 Kg/h du pétrole brut rentre dans une colonne de distillation de 29 étages à une température 351,7°C et pression 3.22 bars. Après la distillation le pétrole brut on obtient :

Tableau III.1: Débit massique de la colonne atmosphérique

Produits	Débit (bbl/d)	Température (°C)	Pression (bar)
Heavy Naphta	2332	153	2.943
Light naphta	1068	76.06	2.875
Diesel	3588	284.4	3.067
Résidu	2951	482.2	3.192

La première étape pour une simulation réussie est le choix correct de la méthode thermodynamique qui sera utilisée dans les calculs des variables d'état et des propriétés physiques. L'équation d'état de Peng-Robinson est normalement acceptée pour les composés dans le courant de traitement de l'unité de distillation de pétrole brut. Le nombre d'étages théoriques d'une colonne existante est estimé, comme le produit du nombre réel d'étages et l'efficacité de la colonne. L'équation est applicable à tous les calculs de toutes les propriétés des fluides dans les processus de gaz naturel.

La deuxième étape est la caractérisation du pétrole brut et des données d'entrée. Les raffineries ont généralement une multiplicité de pétroles bruts. Les raffineries vont pour le mélange des pétroles bruts en raison de la disponibilité opérationnelle et d'alimentation.[11]

Les variables d'entrée sont généralement les propriétés du pétrole brut et les variables manipulées de la CDU telles que le taux de reflux, les débits de produit, etc. Les aliments bruts ne sont généralement pas d'origine mais peuvent varier de 2 à 10 types différents.

Habituellement, en utilisant ASPEN fait le mélange de pétrole brut. Paquet de simulation peut être utilisé pour caractériser les fluides de pétrole si des données de

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

laboratoire sont disponibles, également prêt à utiliser la base de données brute caractérisée sont disponibles.

La simulation partielle de l'unité de distillation de brut est représentée respectivement sur les tableaux et figures suivantes :

Tableau III.2 : Material Steam de brut d'ALIF

Stream Name	ALIF	Vapeur phase	Liquide
Vapeur/Phase FR	0.8915	0.8915	0.1085
Température(F)	665.0	665.0	665.0
Pression (psig)	32.00	3200	32.00
Molar Flow(kgmole/f)	310.0	276.5	33.65
Mass Flow(lb/hr)	*10 ⁺⁰⁰⁵ 1.197	*10 ⁺⁰⁰⁴ 8.821	3.148*10 ⁺⁰⁰⁴
Std ideal liq vol(brarrel/day)	9939	7598	2341
Molar enthalpy(kj/kgmole)	*10 ⁺⁰⁰⁵⁵ 2.067-	*10 ⁺⁰⁰⁵ -1.634	-5.626* 10 ⁺⁰⁰⁵
Molar Entropy(kj/kgmole.c)	669.5	543.3	1706
Heat Flow (kj/h)	-6.409 *10 ⁺⁰⁰⁷	-4516* 10 ⁺⁰⁰⁷	e0071.893-
Liq vol Flow@std cond (m3/h)	65.56	49.93	15.61

Tableau III.3 : Propriétés de brut d'ALIF

Stream Name	Alif	Vapeur Phase	Liquide Phase
Moléculaire Wight	174.1	151.5	339.8
Molar Densité [Kgmole/M ³]	7.457*10 ⁻⁰⁰²	6.592*10 ⁻⁰⁰²	1.819
Mass Density[Kg/M ³]	12.98	9.985	618.2
Act. Volume Flow[Barrel/Day]	6.312*10 ⁻⁰⁰⁵	6.312*10 ⁻⁰⁰⁵	3112
Mass Enthalpy[Kj/Kg]	-1114	-1067	-1267
Mass Entropy[Kj/Kg-C]	4.078	4.018	4.277
Heat Capacity[Kj/Kgmole-C]	503.4	429.1	1047
Mass Heat Capacity[Kj/Kg-C]	2.891	2.833	3.080

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

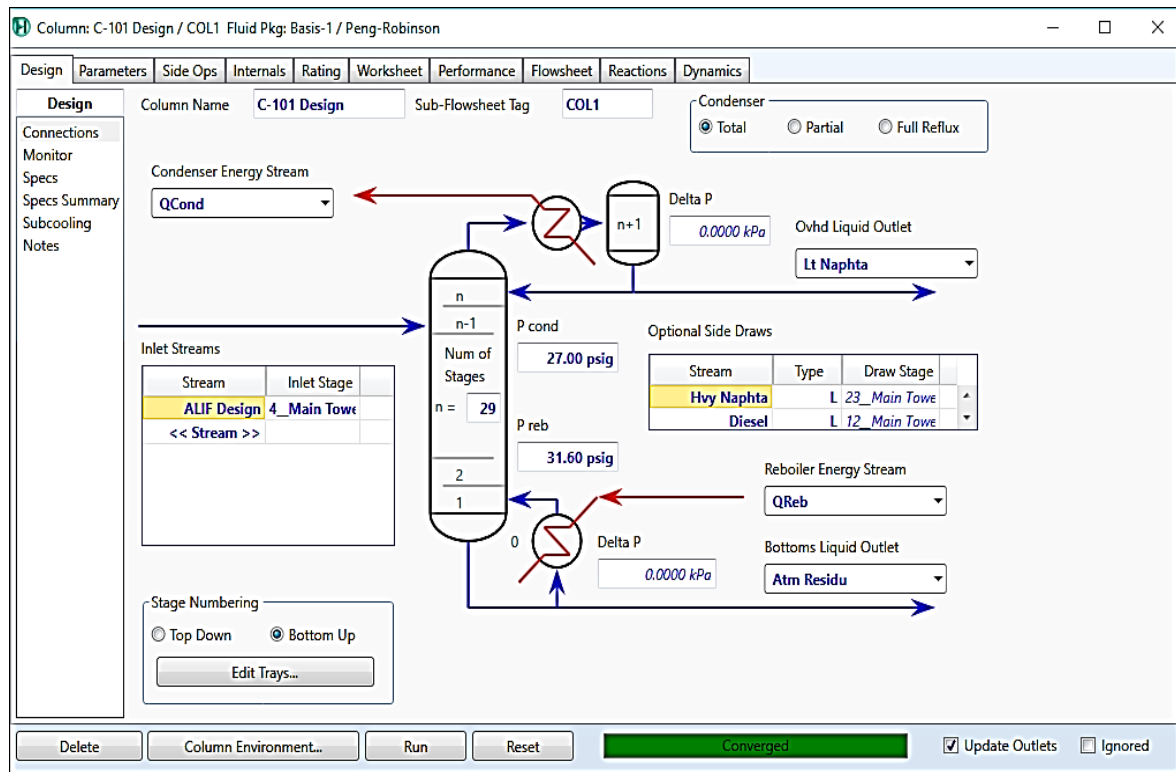


Figure III.4 : Colonne de distillation atmosphérique de Mareb

Tableau III.4: Résultats du léger naphta par Simulation de la distillation de Mareb

léger naphta		
Température	168.9	F
Pression	27.00	Psig
Api	80.94	
Sg (60/60)	0.6661	
Std Idealiq Vol Flow	1068	barrel/Day

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

Tableau III.5: Résulta de Lourd Naphta Par Simulation de La distillation de Mareb

Lourd naphta		
Température	307.3	F
Pression	27.99	Psig
Api	54.09	
Sg (60/60)	0.7624	
Std Idealiq Vol Flow	2332	barrel/Day

Tableau III.6: Résulta de Atm Résidu par Simulation de la distillation de Mareb

Atm residu		
Température	899.9	F
Pression	31.60	Psig
Api	22.01	
Sg (60/60)	0.9217	
Std Idealiq Vol Flow	2951	barrel/Day

Tableau III.7: Résulta de Diesel par Simulation de la distillation de Mareb

Diesel		
Température	543.9	F
Pression	29.97	Psig
Api	38.08	
Sg (60/60)	0.8344	
Std Idealiq Vol Flow	3588	barrel/Day

Chapitre III simulation basée sur hysys et analyse de l'unité de distillation de brut de mareb

Le logiciel de simulation est l'un des meilleurs outils pour une raffinerie de pétrole brut. Cela peut être utilisé pendant la conception même pendant toute la durée de vie de l'équipement.

Aspen Hysys permet de simuler facilement des systèmes de distillation de pétrole très complexes. L'objectif est atteint en utilisant Aspen, qui fournit la capacité de concevoir l'ensemble du processus avec précision.

Au cours de notre étude, on a calculé et simulé les paramètres de marche de la section distillation, pour cela on a fait une vérification afin de maintenir le rendement et les teneurs admises de Naphta dans le résidu et le distillat qui doivent être conforme aux normes exigées.

En guise de conclusion, on peut souligner que le fonctionnement de l'unité de distillation conventionnelle (sur le champ de Mareb) ne permet pas de satisfaire les

La colonne de rectification C101 peut fonctionner sous des conditions optimums en respectant tous les spécifications de Naphta exigées.

Pour l'analyse de l'unité de distillation du brut, les débits massiques simulées et expérimentales du Naphta, kérosène, Diesel et Résidu sont identique c.-à-d. le modèle choisi est validé et le logiciel de simulation peut être utilisé pour les études de performance et de processus d'intensification ultérieurement.[11]

***CHAPITRE IV* : PROCÉDE INTENSIF DE
SEPARATION DE FRACTIONS
LEGERES A PARTIR D'UNE CHARGE
D'HYDROCARBURES**

Introduction

Beaucoup de régions et de pays qui manquent de l'infrastructure nécessaire pour raffiner localement le pétrole brut en utilisant les méthodes conventionnelles. En effet, alors que l'exploration des gisements de pétrole pousse maintenant dans l'Yémen, le nord du Canada, l'Afrique et autres, les sources d'énergie nécessaires pour construire et entretenir l'infrastructure et la machinerie pour capturer ces gisements nécessitent souvent l'importation de pétrole raffiné. L'huile est abondamment présente à cet endroit. En conséquence, il est nécessaire de développer des procédés portables, robustes, efficaces et économes en énergie pour séparer les fractions d'hydrocarbures plus légères utilisables pour une utilisation locale ou sur site dans des zones autrement inaccessibles ou des zones dépourvues d'infrastructure appropriée.

L'invention proposée est de **Donald A et Shujuan Wang (East Dennis, MAA)** appliquée en 2017 par **NEXCRUDE TECHNOLOGIES United States** concerne un procédé de séparation facile de fractions légères d'hydrocarbures à partir des fractions plus lourdes de charges pétrolières d'hydrocarbures, qui utilise de nouvelles techniques de barbotage et de distillation inverse. La présente invention peut être utilisée pour la "distillation de tête" facile de pétrole brut extrait sur site. De plus, tandis que les fractions d'hydrocarbures plus lourdes peuvent être expédiées à des raffineries pour un traitement ultérieur, cette invention va également s'avérer utile pour une séparation rapide des fractions légères produites par des procédés de craquage hors site.

IV. 1 Description du procédé intensif de séparation (L'invention de Donald A et Shujuan Wang 2017)

Le procédé intensif de distillation proposé concerne le domaine du traitement et de la séparation d'un extrait d'huile brute contenant à la fois des fractions hydrocarbonées légères et lourdes sur site. De plus, alors que des fractions plus lourdes peuvent être expédiées vers des raffineries pour un traitement ultérieur (craquage).

La figure 13 représente schématiquement un mode de réalisation d'un appareil ou d'un système pour séparer des composants hydrocarbonés. Sauf indication contraire, les caractéristiques des dessins ne sont pas dessinées à l'échelle.

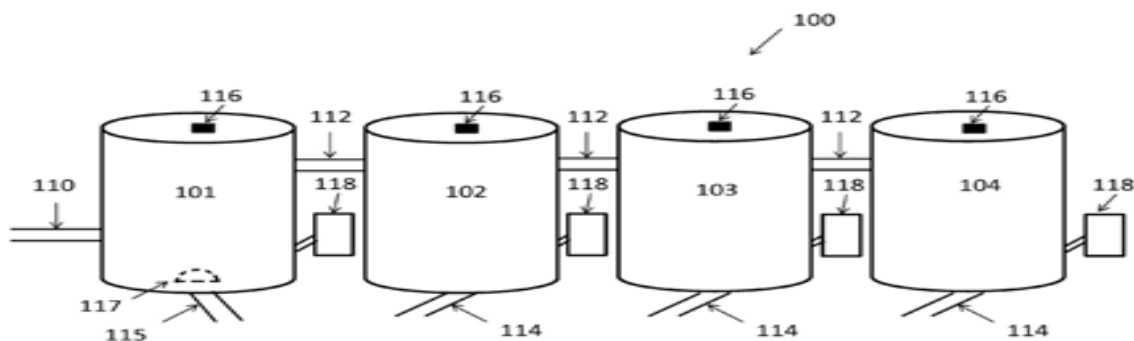


Figure IV.1 :représentation schématique d'un appareil de distillation permettant de séparer les fractions hydrocarbonées légères

101 : Module de vaporisation ; 102, 103 et 104 : Module de condensation ;

110 : Entrée d'alimentation ; 112 : Conduite de connexion ; 114 : Sortie de produit;

115 : Entrée de gaz de barbotage ; 116 : Régulateur de chaleur ;

117 : Soupape d'injection de gaz ; 118 : Système de vide/ pompe à pression

Dans le mode de réalisation représenté, quatre modules 101, 102, 103 et 104 sont connectés en série. Dans d'autres modes de réalisation, les modules formant le système peuvent varier en nombre. Par exemple, dans un mode de réalisation, le système est constitué de deux modules. Dans d'autres modes de réalisation, trois, cinq, six, sept, huit, neuf, dix ou plus modules peuvent être présents dans le système.

Le premier module 101 est un module de vaporisation formé d'une ou plusieurs parois de cuve, qui définissent un réservoir interne. La vaporisation est effectuée dans le réservoir interne. En particulier, la charge d'huile hydrocarbonée est introduite dans le premier module 101 via l'entrée de charge 110. La charge peut provenir d'un bac de stockage raccordé et / ou d'une source directe de charge du pétrole brut. Lorsqu'il est rempli d'un volume suffisant de charge d'huile hydrocarbonée, le premier module 101 est chauffé à une température T_1 pour produire une vapeur V_1 à partir de la charge, la température T_1 est suffisamment élevée pour vaporiser pratiquement tous les composants désirés, trouvés dans la charge d'alimentation. La température T_1 est supérieure au point d'ébullition de chaque composant souhaité.

Pour augmenter la vitesse et / ou diminuer la température du processus de vaporisation dans le premier module 101, la charge d'huile dans le premier module 101 est injectée avec un gaz sélectionné. Un gaz de barbotage peut être fourni, via l'entrée de gaz de

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

barbotage 115. Une soupape d'injection de gaz 117 est prévue dans le réservoir du premier module 101 et reliée à l'entrée de gaz de barbotage, la soupape d'injection de gaz 117 a une tête sphérique avec une pluralité de trous, ce qui fait que le gaz de barbotage est pulvérisé dans presque toutes les directions du premier module 101.

En variante, dans certains modes de réalisation, pour augmenter la vitesse et / ou diminuer la température du processus de vaporisation dans le premier module 101, la charge d'huile hydrocarbonée dans le premier module 101 est chauffée sous un vide partiel. Un système de vide 118 relié à chacun des modules est représenté schématiquement sur la figure 12.

La vapeur, V_1 , générée dans le premier module 101 est envoyée au second module 102, qui est maintenu à une température T_2 qui est plus froid que la température T_1 , tous les composants ayant un point d'ébullition entre T_1 et T_2 se condensent dans le second module 102, et les composants restants restent sous forme de vapeur. Le produit condensé, fraction 1 (F_1), se rassemble au fond du réservoir du deuxième module 102 et sort du module 102 via la sortie de produit 114 lorsque elle est ouverte par une soupape connectée à celle-ci.

La vapeur V_2 , qui comprend tous les composants ayant un point d'ébullition supérieur à T_2 , est transportée du second module 102 au troisième module 103. Dans le troisième module 103, le processus est répété à une température T_3 , qui est plus froid que T_1 et T_2 , tous les composants dans V_2 ayant un point d'ébullition entre T_2 et T_3 se condensent dans le troisième module 103 et produisent un produit fractionnaire condensé (F_2).

Le procédé produit également une vapeur, V_3 , qui comprend tous les composants ayant un point d'ébullition supérieur à T_3 . Ce processus peut être répété une ou plusieurs fois avec un nombre approprié de modules supplémentaires pour obtenir un nombre correspondant de fractions supplémentaires.

Comme on le voit sur la figure 12, les modules de l'appareil 100 sont connectés les uns aux autres en série, une conduite 112 relie deux modules entre eux de sorte que les réservoirs internes des deux modules sont en communication fluide (gazeuse). Une conduite 112 est représentée sur la figure 12, reliant le premier module 101 au second module 102; un autre conduit 112 relie le deuxième module 102 au troisième module 103; et un autre conduit 112 relie le troisième module 103 au quatrième module 104.

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

La connexion entre le conduit 112 et chaque module adjacent est étanche aux liquides et à l'air de sorte qu'aucun liquide ou vapeur ne s'échappe des réservoirs internes dans le milieu environnant.

La totalité ou une partie de la fonctionnalité de l'appareil 100 est automatisée. Par exemple, le premier module 101 (module de vaporisation) peut avoir un capteur de débit d'alimentation à son entrée 110 ou un capteur de volume dans le réservoir du premier module 101 pour surveiller la quantité de charge dans le premier module 101.

Le premier module 101 fonctionne de manière continue ou presque continue. La charge est vaporisée et la vapeur sort du premier module 101, une charge supplémentaire est introduite dans le premier module 101 par l'entrée d'alimentation 110 pour maintenir un volume presque constant dans le premier module 101.

Le régulateur de chaleur 116 du premier module 101 est configuré pour surveiller la température à l'intérieur du réservoir du premier module 101 et activer l'élément chauffant selon les besoins afin de maintenir la température à T_1 . Le régulateur de chaleur 116 du second module 102 est configuré pour maintenir la température à l'intérieur du réservoir du second module 102 à la température T_2 , au moins lorsque la vapeur d'hydrocarbure est prévue pour se condenser dans le second module 102. De même, le régulateur thermique du troisième module 103 est configuré pour maintenir la température à l'intérieur du réservoir du troisième module 103 à la température T_3 , au moins lorsque la vapeur d'hydrocarbure est prévue pour se condenser dans le troisième module 103. Le régulateur de chaleur 116 du quatrième module 104 est configuré pour maintenir la température dans le réservoir du quatrième module 104 à la température T_4 , au moins lorsque la vapeur d'hydrocarbure est prévue pour se condenser dans le quatrième module 104.

Un système de vide ou pompe à pression 118 est connecté à chaque module de l'appareil 100, un vide partiel est créé dans chaque module pour abaisser le point d'ébullition de chaque composant dans le système, et ainsi, abaisser les exigences de température du système. En plus les systèmes de vide 118 sont prévus pour maintenir de façon continue ou intermittente un différentiel de pression entre les divers modules, chaque module suivant a une pression interne inférieure à celle du module précédent. Sur la figure 12, le deuxième module 102 a une pression interne inférieure à celle du premier module 101, le troisième module 103 a une pression interne inférieure à celle du deuxième

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

module 102, et le quatrième module 104 a une pression interne inférieure que le troisième module 103. Une telle configuration facilite le transport de la vapeur d'un module à l'autre sans avoir besoin d'un système de pompage supplémentaire.

Une soupape est disposée à l'intérieur ou à proximité de chaque conduit 112. La soupape peut être automatisée ou commandée manuellement et comprend un état ouvert et un état fermé. La valve peut être fermée de manière réversible. En conséquence, les vannes sont fermées et chaque module est maintenu sous la forme d'un conteneur fermé tandis qu'un processus de vaporisation ou de condensation se produit dans le réservoir du module. Lorsqu'un certain temps s'est écoulé ou qu'une condition particulière a été atteinte, la soupape de conduit entre le présent module et le module suivant est ouverte, et en raison de la présence d'une pression plus faible dans le module suivant, de la vapeur est transporté passivement à travers le conduit le module suivant.

L'appareil 100 prévoit des économies d'énergie globales par rapport aux dispositifs classiques puisque chacun des modules 2, 3 et suivants ne chauffera pas en continu la charge d'alimentation restante (par exemple les composants indésirables et / ou les composants non-distillés de la charge), comme c'est le cas avec de nombreuses technologies de séparation. Dans l'appareil présentement décrit d'au moins seuls des composants vaporisés et / ou condensés sont présents dans chacun des modules de condensation.

L'énergie pour récupérer chaque produit est inférieure à la simple distillation car chaque module est doublé d'un échangeur afin de récupérer la chaleur rayonnante et de la renvoyer vers la première charge de module. Le processus est exécuté en continu dans certains modes de réalisation jusqu'à ce que le premier module doive être vidé de la charge résiduelle.

L'homme de l'art appréciera que ce qui précède soit un résumé et, par conséquent, contient nécessairement des simplifications et des omissions de détails. Les caractéristiques et avantages apparaîtront dans les enseignements qui suivent.

IV. 1.1 Système de vaporisation et refroidissement séquentielle

Dans ce procédé intensif, la vapeur d'hydrocarbures est refroidie séquentiellement jusqu'à des températures de consigne progressivement plus froides, chaque température

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

de consigne étant destinée à se condenser et à séparer un autre composant ou groupe de composants. Par rapport aux procédés conventionnels, ce procédé peut avantageusement produire: des rendements plus élevés de composants à point d'ébullition plus bas, et des produits hydrocarbonés séparés plus purs. Un produit hydrocarboné séparé est "pur" si les composants récupérés ont la même ou sensiblement la même plage d'ébullition définissant ce composant (c'est-à-dire que le diesel ayant un point d'ébullition de 180 ° à 360 ° C est considéré comme "pur").

Le procédé de cette invention comprennent également la distillation de composants choisis d'une charge d'alimentation de pétrole brut dans laquelle le distillat gazeux (vapeur d'hydrocarbure) comprend au moins deux composants différents qui sont sélectivement séparés par condensation dans des modules de température contrôlée, dans laquelle la charge est facultativement aspergé pendant l'étape de vaporisation, avec un gaz inerte.

IV. 1.1.1 Module de vaporisation

Le premier module est capable de chauffer une charge d'alimentation en huile de sorte qu'au moins deux composants différents de la charge d'huile soient convertis en une vapeur d'hydrocarbure (c'est-à-dire en phase gazeuse), ce dernier (c'est-à-dire le module de vaporisation) est couplé à un second module (c'est-à-dire un module de condensation) via une sortie de vapeur comportant une soupape de sortie de vapeur. De préférence, la sortie de vapeur est chauffée à une température telle que les au moins deux composants différents restent dans la phase gazeuse, ou seulement le composant avec le deuxième point d'ébullition le plus élevé et ceux bouillant au-dessous restent dans la phase gazeuse (c.-à-d. le point d'ébullition le plus élevé se condense hors de la phase gazeuse).

IV. 1.1.2 Module de condensation

Le second module (c'est-à-dire le module de condensation) est réglé à une température qui provoque la condensation d'au moins le composant ayant le point d'ébullition le plus élevé hors de la vapeur d'hydrocarbure.

IV. 1.2 Le barbotage

L'utilisation de barbotage réduit la température de distillation pour un composant sélectionné de la charge d'environ 0,1% à environ 10%. La distillation de la charge en

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

présence d'un barbotage est effectuée à une pression réduite, ce qui abaisse davantage la température de distillation d'un composant sélectionné et augmente l'efficacité énergétique globale du procédé. Il est envisagé que les économies d'énergie découlant des procédés de la présente invention vont d'environ 5% à environ 75% en fonction de la charge utilisée et d'autres facteurs.

Sans vouloir se limiter à une quelconque théorie, on pense que la combinaison d'un barbotage et d'une pression réduite permet la distillation d'un certain nombre de composants de charge à une température réduite, qui est plus économe en énergie par rapport à la distillation traditionnelle. La distillation de la charge comprenant des fractions plus lourdes ayant des températures d'ébullition plus élevées bénéficie en particulier d'un barbotage et d'une pression réduite pendant le processus de distillation.

Divers gaz de barbotage connus dans la technique peuvent être utilisés, le gaz de barbotage est un gaz non inerte, contenant de l'hydrogène, tel que, mais sans limitation, de l'eau, de la vapeur, de l'hydrogène pur, du méthane, éthane, du gaz naturel ou d'autres hydrocarbures gazeux. Des mélanges de deux ou plusieurs de ces gaz contenant de l'hydrogène peuvent être utilisés. En outre, des gaz ne contenant pas d'hydrogène, tels que dioxyde de carbone (CO₂), hélium (He), néon (Ne), argon (Ar) et xénon (Xe) peuvent être utilisés comme gaz diluants pour l'un quelconque des gaz contenant de l'hydrogène ou peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec des hydrocarbures liquides.

L'invention fournit un procédé de distillation dans lequel le pétrole brut et / ou les condensats sont aspergés de gaz à un débit d'environ 1 litre par minute jusqu'à 300 litres par minute.

Le gaz est de préférence chauffé à une température égale ou supérieure à la température de la charge d'hydrocarbures, de telle sorte que le gaz ne crée pas de puits (dissipateur) thermique lorsqu'il est introduit dans le module de distillation.

IV. 1.3 Processus de séparation

Le système proposé comprenant une série de modules, le module peut être chauffé à une température prédéterminée, entraînant la conversion d'un ou plusieurs composants de la charge en une vapeur d'hydrocarbure. La vapeur d'hydrocarbure produite par le premier module est transmise au second module. Les deuxièmes modules optionnels

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

successifs sont maintenus chacun à une température qui amène un condensat désiré à s'accumuler dans le (s) module (s), et le reste de la vapeur passe au module suivant. Chaque module successif est maintenu à une température inférieure à celle du module précédent, de sorte que chaque module recueille un composant différent de la charge sous forme de condensat. Par exemple, une première coupe du composant à plus haut point d'ébullition est condensée dans le second module pour récupérer un condensât dudit composant à plus haut point d'ébullition. De même, un troisième module, lorsqu'il est présent, est en communication fluidique avec le second module de sorte que la vapeur d'hydrocarbures restant dans le second module passe au troisième module. Dans le troisième module, une seconde coupe comprenant le second composant à plus haut point d'ébullition est condensée et récupérée sous la forme d'un condensât séparé.

Dans cette invention la distillation peut être contrôlée en chauffant initialement la charge hydrocarbonée à une température qui évapore sélectivement (c'est-à-dire se transforme en vapeur d'hydrocarbure) les composants de la charge de vaporisation à cette température.

Ces fractions (ou coupes) peuvent éventuellement être séparées ou réinjectées dans la charge d'huile pour une séparation supplémentaire. Les fractions d'hydrocarbures les plus légères sont séparées des fractions les plus lourdes en fonction du point d'ébullition de leurs constituants chimiques.

Le processus de séparation peut être exécuté de manière intermittente ou continue. En particulier, les différentes étapes du procédé peuvent se dérouler simultanément ou séquentiellement, de sorte qu'une charge hydrocarbonée peut éventuellement être amenée en continu au premier module (module de vaporisation) au fur et à mesure de la sortie des composants vaporisés d'hydrocarbures de ce module. Le module de vaporisation a une taille et une forme qui facilitent la vaporisation et la collecte des hydrocarbures gazeux (distillats). Le module de vaporisation comprend une soupape d'admission pour recevoir la charge d'huile et une soupape de sortie pour récupérer les distillats, la soupape de sortie peut être chauffée pour maintenir le distillat sous forme gazeuse. Facultativement, le module de vaporisation comprend en outre une ou plusieurs soupapes d'admission de gaz pour injecter un gaz inerte dans la charge d'hydrocarbures. Les soupapes d'admission de gaz permettent l'injection de gaz directement dans la charge et conduisent à une vitesse et une température élevées de manière à faciliter la vaporisation des composants de la charge ayant des points

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

d'ébullition inférieurs ou égaux à la température utilisée. L'introduction de gaz à haute énergie dans la charge a pour résultat que ces poches de gaz hydrocarbonés s'associent au gaz inerte à haute énergie et sont transportées dans le bouchon de gaz, fournissant ainsi un moyen plus efficace pour capturer le distillat hydrocarboné. Lorsque le distillat est transporté d'un module à l'autre, le gaz inerte sera également transporté. En conséquence, le gaz inerte s'accumule au sommet du module et ensuite est recyclé dans le premier module de vaporisation.

Le procédé d'injection de gaz est conçu pour créer un écoulement de bulles homogènes avec une région de transition sur toute la section inférieure du volume de pétrole brut qui englobe la surface de tous les éléments chauffants.

Il est envisagé que pendant la distillation, le chauffage à température accrue soit un processus cinétique et que la condensation soit un processus thermodynamique soumis à l'équilibre. Ainsi, le processus de distillation inverse sera plus économe en énergie puisque la séparation est basée sur la condensation, qui est plus facilement contrôlable car c'est un processus d'équilibre.

Tableau IV.1 : paramètres de fonctionnement du module

Paramètre de fonctionnement du module	Valeurs
températures de fonctionnement à l'intérieur du module	0 ° C à 1100 ° C
pression de fonctionnement à l'intérieur du module	-100 psi à 500 psi
pression d'injection de buse de gaz de fonctionnement à l'intérieur du module	1 psi à 100 psi
rapport hauteur / diamètre de module	2 à 5
orientation du courant d'injection de buse à gaz	0 ° à 45 °
vitesse de buse à gaz	0,25 à 25 pieds/seconde

Dans un aspect, l'invention propose un procédé dans lequel des coupes ou fractions peuvent être collectées en tant que procédé de séparation très rapide qui surmonte le pétrole brut. C'est-à-dire que plusieurs des fractions "légères" peuvent être rassemblées en une grande fraction. Une fraction typiquement recueillie de cette manière pourrait être une fraction constituée d'hydrocarbures qui bout d'environ -161 ° C à environ 200 ° C.

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

Les coupes ou fractions "légères" sont collectées dans environ 20 composants hydrocarbonés différents et séparés. Ces composants hydrocarbonés sont séparés, bien qu'ils possèdent des points d'ébullition très proches les uns des autres.

Tableau IV.2 :Un exemple d'une telle fraction séparée

Composition	Nombre de carbones	Point d'ébullition
GPL	C ₁ -C ₄	<15 ° C
ESSENCE	C ₅ -C ₉	15-180 ° C
KEROSENE	C ₁₀ -C ₁₄	180-250 ° C
GASOIL	C ₁₅ -C ₂₅	350-550 ° C
RESIDU	>C ₂₅	>500 ° C

La procédé de distillation dans lequel la distillation commence à très basse température. Par exemple, le pétrole brut est distillé initialement à environ 10 ° C, sous balayage d'azote gazeux. Après que ce temps s'est écoulé, de sorte que la fraction désirée a été vaporisée, condensée et recueillie, la distillation peut se dérouler à une température plus élevée et les opérations peuvent être répétées. Lesdites températures sont ensuite progressivement augmentées à une vitesse qui permet une séparation des fractions légères du pétrole brut dans un laps de temps possible. Le procédé diminue la quantité de fraction d'huile légère qui est contaminée par du soufre et d'autres impuretés.

L'invention permet des modules pour traiter des charges d'huile hydrocarbonée à partir d'une gamme de densité (API) comprenant: d'environ 44 ° API à 30 ° API, à environ 20 ° API, à 12 ° API, ou à 9 ° API.

IV. 2 Le procédé Intensif proposé pour les régions de l'Yémen

Le procédé intensif de distillation utilisant les procédés et l'appareil décrits ici est efficace pour séparer les fractions d'huiles hydrocarbonées légères. Illustrés ci-dessous sont des données prédictives pour un appareil typique.

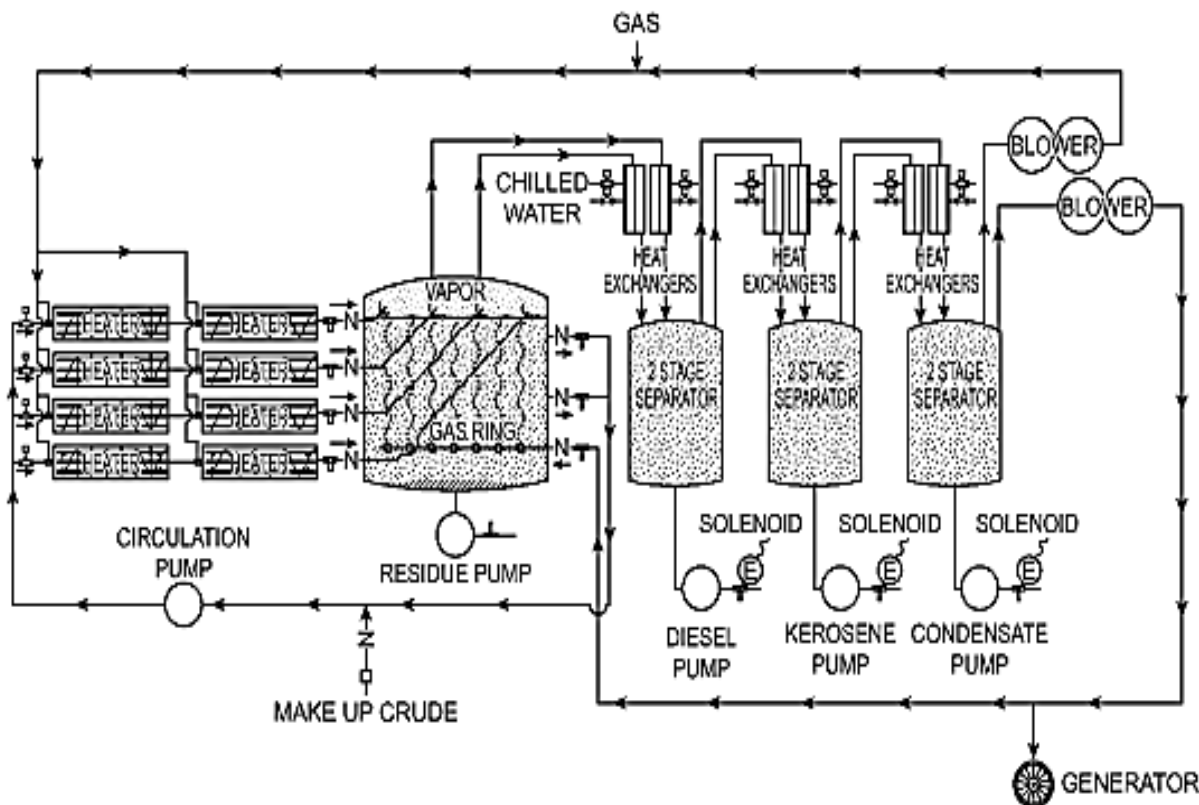


Figure IV.2 : Procédé Intensif proposé

Évaluation des gaz de barbotage. Dans cette expérience, le méthane, l'azote et le propane sont étudiés en tant que gaz de barbotage en raison de leurs disponibilités à une pression de 10 psi et à température ambiante. Le débit de gaz atteint jusqu'à 100 litres par heure à travers chaque entrée et le diamètre du trou à l'intérieur du module est égal à 5 cm. L'extrémité du distillat de l'entrée de gaz se présente sous la forme d'une sphère avec une multiplicité de trous; ce qui permet au gaz de sortir de la sphère et de se mélanger avec la charge dans toutes les directions possibles. La sphère est située approximativement entre un tiers et un demi de profondeur dans la phase liquide ou huileuse. Les chromatogrammes gazeux de la vapeur, retirés de la tête, révèlent qu'une partie significative, comme déterminée par l'étalon interne, de l'hydrocarbure léger est volatilisée par rapport aux mesures sans le barbotage. Une portion beaucoup plus petite, déterminée par l'étalon interne, d'hydrocarbure lourd est volatilisée.

Distillation d'une charge hydrocarbonée: L'huile brute est évaluée en tant que charge d'huile hydrocarbonée. La vaporisation est réalisée en chauffant l'huile brute à 450 ° C et en faisant barboter du méthane dans au moins le module de vaporisation. Dans cet exemple, le barbotage ne sera effectué que dans le module de vaporisation.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La technologie de distillation intensifiée a déjà fait ses preuves en tant qu'outil pour la séparation des hydrocarbures appartenant au secteur de raffinage. Au travers de l'étude présentée dans ce manuscrit, cette technologie a été le cœur d'une proposition de la miniaturisation industrielle et a permis de mettre en exergue la pertinence de l'utilisation de ces nouveaux équipements.

La distillation intensifiée proposée est une invention concerne un procédé et un appareil améliorés (barbotage et/ou distillation inverse) pour la séparation sélective et le traitement de pétrole brut, dans lesquels des rendements accrus de composants tels que l'essence, le naphtha, l'essence, le diesel et / ou le kérosène sont envisagés qui permettent un raffinage localisé d'une charge d'huile hydrocarbonée par rapport aux procédés standard utilisés par les raffineries de pétrole.

Dans ce manuscrit, l'appareil proposé est une série de modules, d'une taille et d'une conformation qui permettent aux modules d'être installés dans des zones éloignées pour récupérer le distillat d'hydrocarbures à partir d'une charge de pétrole brut peut être appelé "*micro-raffinerie*".

Cette étude offre plusieurs possibilités d'investigations, notamment, l'étude de l'influence de la pression, de la composition de l'alimentation sur la configuration et les paramètres opératoires des modules vaporisation et condensation.

A cet effet, la comparaison entre la distillation traditionnelle existante (unité de Mareb) et celle proposée (barbotage/ distillation inverse) citée comme suite :

- contrairement à la distillation classique où la séparation est basée sur le point d'ébullition de chaque composant, la distillation inverse de cette invention repose sur le point de condensation de chaque composant pour la séparation.
- la combinaison d'un barbotage et d'une pression réduite permet la distillation d'un certain nombre de composants de charge à une température réduite, qui est plus économe en énergie par rapport à la distillation traditionnelle.
- il est envisagé que pendant la distillation, le chauffage à température accrue soit un processus cinétique et que la condensation soit un processus thermodynamique soumis à l'équilibre. Ainsi, le processus de distillation inverse sera plus économe en énergie puisque la séparation est basée sur la

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

condensation, qui est plus facilement contrôlable car c'est un processus d'équilibre.

- le procédé peut être utilisé pour effectuer un craquage moléculaire d'une partie de la charge en utilisant une combinaison de températures plus élevées, de pressions plus élevées et / ou de plus de gaz énergétique. Le craquage moléculaire est facilité par une source d'hydrogène qui peut être fournie par le gaz non inerte injecté tel que l'hydrogène, l'eau, le méthane et d'autres hydrocarbures gazeux.
- Contrairement à la distillation conventionnelle où chaque composant est séparé dans une distillation à température graduée, la distillation inverse capture autant de composants distillés que possible dans un seul cycle de chauffage. Le distillat gazeux est ensuite transféré dans un second module chauffé pour la condensation.
- Le distillat est retenu dans chaque module pendant une période de temps pour permettre à l'élément ayant le point d'ébullition le plus élevé de se condenser, et chaque module possède un orifice de sortie pour collecter le condensât. En conséquence, contrairement à la distillation classique où la séparation est basée sur le point d'ébullition de chaque composant.
- il est faisable facilement ajuster la température et la pression de manière à condenser sélectivement des composants individuels du distillat.
- La taille de chacun des modules dépend de la quantité souhaitée de charge à traiter par ces procédés et est maintenue à pas plus de 1000 barils de charge de manière à permettre un transport et un assemblage aisés au point d'utilisation, les rendant ainsi "portables". Cela contraste avec une infrastructure de raffinerie fixe qui traite plusieurs fois plus de matières premières à un moment donné. Malgré son volume relativement faible, la nature continue du procédé permet de récupérer une quantité importante de distillat liquide.

Il est clair que beaucoup reste à faire pour développer cette méthode permettant de prendre en compte toute la complexité des phénomènes physico-chimiques à tous les niveaux : systèmes de phases, cinétiques, la description du transfert liquide-vapeur, transfert de chaleur et le mode opératoire des modules vaporisation et condensation.

En perspective de ce mémoire, plusieurs développements seraient nécessaires :

Chapitre IV simulation basée sur Aspen hysys et analyse de l'unité de distillation de pétrole brut de mareb

- Des simulations supplémentaires seraient nécessaires et doivent être validés avec des points expérimentaux à l'échelle pilote pour développer la conception de procédés de distillation inverse proposée et étudier la production des fractions légères.
- L'influence du processus cinétique (le chauffage à température) et du processus thermodynamique (la condensation) doit être également prise en compte au sein de la procédure de conception.

Les verrous scientifiques concernant ce système résident principalement dans la non disponibilité d'un modèle thermodynamique fiable capable de décrire le comportement du système dans le domaine entier de compositions. Raison pour laquelle nous sommes limités à la validation de l'approche de conception en premier temps sur un exemple académique théorique.

Finalement, il paraît prometteur de mettre l'effort sur le développement des procédés intensifs permettant d'élargir leurs domaines d'application. D'autres applications intéressantes peuvent être mises en évidence et montrer, encore plus, que ce procédé intensifié s'inscrit dans l'avenir. Les recherches menées en collaboration avec les industriels, qui fournissent la plate forme d'expériences (et la vision de l'industriel), et les universitaires, qui apportent leurs apports théoriques, enrichiront notre connaissance commune de ce procédé.

ANNEXES



US 20170260461A1

(19) **United States**
(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2017/0260461 A1**
Seccombe et al. (43) **Pub. Date: Sep. 14, 2017**

(54) **METHODS FOR SEPARATING LIGHT FRACTIONS FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK**
(71) Applicant: **NEXCRUDE TECHNOLOGIES, INC.**, East Dennis, MA (US)
(72) Inventors: **Donald A. Seccombe**, East Dennis, MA (US); **Shujuan Wang**, East Dennis, MA (US)
(21) Appl. No.: **15/505,041**
(22) PCT Filed: **Aug. 20, 2015**
(86) PCT No.: **PCT/US15/46156**
§ 371 (c)(1),
(2) Date: **Feb. 17, 2017**

Publication Classification
(51) **Int. Cl.**
C10G 31/06 (2006.01)
C10G 55/04 (2006.01)
C10G 53/02 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.**
CPC **C10G 31/06** (2013.01); **C10G 53/02** (2013.01); **C10G 55/04** (2013.01); **C10G 2300/1033** (2013.01); **C10G 2300/4068** (2013.01); **C10G 2300/4025** (2013.01); **C10G 2300/4006** (2013.01)

(57) **ABSTRACT**
A process for facile separation of lighter hydrocarbon fractions from the heavier fractions of hydrocarbon oil feedstocks is disclosed, which utilizes novel sparging and reverse distillation techniques. The present invention can be utilized for the facile “topping” of crude oil extracted on-site. Moreover, while heavier hydrocarbon fractions may be shipped to refineries for further processing, this invention will also prove useful for quick separation of light fractions produced by cracking processes off-site.

Related U.S. Application Data

(60) Provisional application No. 62/039,865, filed on Aug. 20, 2014.

Références bibliographiques

1. Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, 3rd Ed.; Chemical Industries Vol. 3; Marcel Dekker: New York, 1999.
2. Ubrich, O., et al., *Optimal feed profile for a second order reaction in a semi-batch reactor under safety constraints: Experimental study*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 1999. **12**(6): p. 485-493.
2. Habchi, C., et al., *Turbulent mixing and residence time distribution in novel multifunctional heat exchangers–reactors*. Chemical engineering and processing: process intensification, 2010. **49**(10): p. 1066-1075.
3. Anxionnaz, Z., *Etude de l'influence de la géométrie des canaux sur les performances d'un réacteur/échangeur*. 2009, Institut National polytechnique de Toulouse.
4. Kaci, H.M., et al., *Flow structure and heat transfer induced by embedded vorticity*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010. **53**(17-18): p. 3575-3584.
5. Li, H., C. Fasol, and L. Choplin, *Hydrodynamics and heat transfer of rheologically complex fluids in a Sulzer SMX static mixer*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(10): p. 1947-1955.
6. Stankiewicz, A.I. and J.A. Moulijn, *Process intensification: transforming chemical engineering*. Chemical engineering progress, 2000. **96**(1): p. 22-34.
7. Schembecker, G. and S. Tlatlik, *Process synthesis for reactive separations*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2003. **42**(3): p. 179-189.
8. Saito, S., T. Michishita, and S. Maeda, *Separation of meta-and para-xylene mixture by distillation accompanied by chemical reactions*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1971. **4**(1): p. 37-43.
9. Stein, E., A. Kienle, and K. Sundmacher, *Separation using coupled reactive distillation columns*. Chemical Engineering, 2000. **107**(13): p. 68-68.
10. Shoemaker, J. and E. Jones Jr, *Cumene by catalytic distillation*. 1987, National Petroleum Refiners Association, Washington, DC.

11. Siirola, J.J. *An industrial perspective on process synthesis*. in *AIChE Symposium Series*. 1995. New York, NY: American Institute of Chemical Engineers, 1971-c2002.
12. Krishna, R., *Reactive separations: more ways to skin a cat*. *Chemical Engineering Science*, 2002. **57**(9): p. 1491-1504.
13. Malone, M.F. and M.F. Doherty, *Reactive distillation*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000. **39**(11): p. 3953-3957.
14. Bessling, B., et al., *Investigations on the synthesis of methyl acetate in a heterogeneous reactive distillation process*. *Chemical engineering & technology*, 1998. **21**(5): p. 393-400.
15. Qi, Z., et al., *Reactive separation of isobutene from C4 crack fractions by catalytic distillation processes*. *Separation and Purification Technology*, 2002. **26**(2-3): p. 147-163.
16. Sundmacher, K. and A. Kienle, *Reactive distillation: status and future directions*. 2006: John Wiley & Sons.
17. Okasinski, M. and M. Doherty, *Prediction of heterogeneous reactive azeotropes in esterification systems*. *Chemical Engineering Science*, 2000. **55**(22): p. 5263-5271.
18. Tischmeyer, M. and W. Arlt, *Determination of binary vapor-liquid equilibria (VLE) of three fast reacting esterification systems*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004. **43**(3): p. 357-367.
19. Sundmacher, K. and U. Hoffmann, *Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model*. *Chemical Engineering Science*, 1996. **51**(10): p. 2359-2368.
20. Steyer, F., Z. Qi, and K. Sundmacher, *Synthesis of cyclohexanol by three-phase reactive distillation: influence of kinetics on phase equilibria*. *Chemical Engineering Science*, 2002. **57**(9): p. 1511-1520.
21. Cohen, J.D., et al., *Process for the production of nylon 6*. 2002, Google Patents.
22. Yatim, H., et al., *Dynamic simulation of a batch extractive distillation process*. *Computers & chemical engineering*, 1993. **17**: p. S57-S62.

23. Stéger, C., et al., *Feasibility of extractive distillation process variants in batch rectifier column*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2005. **44**(11): p. 1237-1256.
24. Varga, V., et al., *Separation of azeotropes in batch extractive stripper with intermediate entrainer*, in *Computer Aided Chemical Engineering*. 2006, Elsevier. p. 793-797.
25. Stéger, C., *Distillation discontinue extractive et réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire*. 2006.
26. Almeida-Rivera, C., P. Swinkels, and J. Grievink, *Designing reactive distillation processes: Present and future*. Computers & chemical engineering, 2004. **28**(10): p. 1997-2020.
27. Schreinemakers, F., *Einige Bemerkungen über Dampfdrucke Ternärer Gemische*. 1903: Engelmann.
28. Fien, G.-J.A. and Y. Liu, *Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: a review*. Industrial & engineering chemistry research, 1994. **33**(11): p. 2505-2522.
29. Doherty, M.F. and J. Perkins, *On the dynamics of distillation processes—I: The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures*. Chemical Engineering Science, 1978. **33**(3): p. 281-301.
30. Barbosa, D. and M.F. Doherty, *The simple distillation of homogeneous reactive mixtures*. Chemical Engineering Science, 1988. **43**(3): p. 541-550.
31. Bernot, C., M.F. Doherty, and M.F. Malone, *Feasibility and separation sequencing in multicomponent batch distillation*. Chemical Engineering Science, 1991. **46**(5-6): p. 1311-1326.
32. Van Dongen, D.B. and M.F. Doherty, *Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 1. Problem formulation for a single column*. Industrial & engineering chemistry fundamentals, 1985. **24**(4): p. 454-463.
33. Laroche, L., et al., *The curious behavior of homogeneous azeotropic distillation—implications for entrainer selection*. AIChE journal, 1992. **38**(9): p. 1309-1328.

34. Fidkowski, Z., M.F. Doherty, and M.F. Malone, *Feasibility of separations for distillation of nonideal ternary mixtures*. AIChE journal, 1993. **39**(8): p. 1303-1321.
35. Doherty, M.F. and G.A. Calderola, *Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations*. Industrial & engineering chemistry fundamentals, 1985. **24**(4): p. 474-485.
36. Jiménez, L. and J. Costa-López, *The production of butyl acetate and methanol via reactive and extractive distillation. II. Process modeling, dynamic simulation, and control strategy*. Industrial & engineering chemistry research, 2002. **41**(26): p. 6735-6744.
37. Bessling, B., G. Schembecker, and K. Simmrock, *Design of processes with reactive distillation line diagrams*. Industrial & engineering chemistry research, 1997. **36**(8): p. 3032-3042.
38. Espinosa, J., *On the integration of reaction and separation in a batch extractive distillation column with a middle vessel*. Industrial & engineering chemistry research, 2002. **41**(15): p. 3657-3668.
39. Guo, Z., M. Ghufuran, and J.W. Lee, *Feasible products in batch reactive distillation*. AIChE journal, 2003. **49**(12): p. 3161-3172.
40. Wang, L., et al., *A startup model for simulation of batch distillation starting from a cold state*. Computers & chemical engineering, 2003. **27**(10): p. 1485-1497.