

Le modèle PPR78

PPR78 est l'acronyme anglais de Predictive Peng-Robinson 1978. Ce modèle utilise l'équation d'état de PENG-ROBINSON dans sa version de 1978, les règles de mélange de VAN DER WAALS, et suppose que le coefficient d'interaction binaire k_{ij} est uniquement fonction de la température T . La méthode est rendue prédictive par le calcul de k_{ij} à partir d'une méthode de contributions de groupes. On donne ci-après les différentes équations du modèle (qui ont toutes déjà été présentées séparément auparavant).

L'équation d'état de PENG-ROBINSON s'écrit :

$$P(T, v, x) = \frac{R \cdot T}{v - b_m(x)} - \frac{a_m(T, x)}{v \cdot [v + b_m(x)] + b_m(x) \cdot [v - b_m(x)]} \quad (1)$$

où v est le volume molaire, x , la composition globale du fluide, P , sa pression.

Les paramètres a_m et b_m sont estimés à partir des règles de mélange de VAN DER WAALS :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_m(T, x) = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \\ b_m(x) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \end{array} \right. \quad (2)$$

n_c est le nombre de constituants présents dans le mélange. a_i et b_i désignent les paramètres du corps pur i de l'équation d'état de PENG-ROBINSON.

Ceux-ci sont calculés à partir des relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad \text{si } \omega \leq 0,491 \\ m = 0,379642 + 1,487503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 \quad \text{sinon.} \\ a_c = \Omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \\ b = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \\ \Omega_a \simeq 0,457235529 \\ \Omega_b \simeq 0,0777960739 \end{array} \right. \quad (3)$$

Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} , intervenant dans l'équation (2) est calculé à partir de la formule suivante :

$$k_{ij}(T) = \frac{E_{ij} - \left(\frac{\sqrt{a_i}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i \cdot a_j}}{b_i \cdot b_j}} \quad (4)$$

avec :

$$E_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{\ell=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) \cdot (\alpha_{i\ell} - \alpha_{j\ell}) A_{k\ell} \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{k\ell}}{A_{k\ell}} - 1 \right)}$$

On notera que la matrice des paramètres $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ est symétrique, autrement dit : $A_{k\ell} = A_{\ell k}$ et $B_{k\ell} = B_{\ell k}$. De plus $A_{kk} = B_{kk} = 0$. Ces groupes sont présentés dans le paragraphe suivant.

► Bilan :

Pour mettre en œuvre la méthode PPR78 de calcul des équilibres entre phases fluides, il suffit de disposer :

- de la température critique $T_{c,i}$, de la pression critique $P_{c,i}$ et du facteur acentrique ω_i des différents constituants du mélange ($i \in \llbracket 1;n_c \rrbracket$).
- de la valeur des paramètres d'interactions entre groupes $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ pour les groupes impliqués dans les molécules du mélange.

Remarque sur les règles de mélange du modèle PPR78 :

Les règles de mélange de VAN DER WAALS couplées à l'expression du k_{ij} découlent de l'utilisation des règles de mélange à compacité constante avec une fonction d'excès de type VAN LAAR.

Dans ce cas, les règles de mélange à compacité constante sont équivalentes à l'utilisation des règles de mélange de HURON-VIDAL :

★ Règles de mélange de HURON-VIDAL :

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i(T)}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E(T,x)}{C}$$

★ Règles de mélange à compacité constante :

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i(T)}{b_i} - E(T,x)$$

Pour combiner ces deux approches, il suffit de poser :

$$E(T,x) = \frac{g_{\infty}^E(T,x)}{C}$$

Le modèle de VAN LAAR s'écrivant :

$$E(T,x) = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot b_i \cdot b_j \cdot E_{ij}}{2 \sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j}$$

il suffit de multiplier les coefficients E_{ij} par la constante C pour obtenir l'expression de g_{∞}^E des règles de mélange de HURON-VIDAL.