

Bibliothèque thermodynamique des logiciels Fives ProSim

La modélisation d'un système physique repose sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés de corps purs et de binaires. Ces propriétés servent de base à la détermination des propriétés thermodynamiques, de transfert et des équilibres entre phases. Ainsi la qualité des résultats est directement liée aux données corps purs et binaires et aux modèles choisis pour représenter le comportement thermodynamique du système considéré. Le choix du modèle thermodynamique est principalement dicté par le souci de rigueur, de fiabilité et de validité dans le domaine opératoire considéré.

Deux types de méthodes existent pour calculer les équilibres entre phases :

- La première consiste à appliquer aux deux phases en présence des modèles différents : les fugacités en phase liquide sont calculées à partir d'un état de référence, qui est caractérisé par le corps pur dans les mêmes conditions d'état physique, de température et de pression, les lois des solutions idéales étant corrigées en utilisant un modèle d'enthalpie libre d'excès ou de coefficient d'activité (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC...). Les fugacités en phase vapeur sont quant à elles calculées par une équation d'état (Gaz parfait, SRK, PR...). Ces méthodes sont utilisées pour représenter l'hétérogénéité du système traité et sont classiquement appelées méthodes "**hétérogènes**". Leurs applications couvrent plutôt le domaine des basses pressions et il est important de noter qu'elles ne satisfont pas la continuité existant dans la zone critique entre l'état vapeur et l'état liquide.
- La seconde méthode regroupe les méthodes dites "**homogènes**" qui appliquent le même modèle, généralement une équation d'état, aux deux phases en présence, permettant ainsi d'assurer une continuité au point critique. Les équations d'état avec leurs règles de mélange classiques (SRK, PR, LKP...) font partie de cette deuxième catégorie. Cependant, le domaine d'application de ces modèles se limite aux systèmes apolaires.

En intégrant dans les règles de mélange des équations d'état les modèles d'enthalpie d'excès (modèles d'énergie libre de Gibbs), certains auteurs ont réussi à réunir ces deux approches. L'appellation classiquement attribuée à ce type de modèle est l'approche **combinée**. Il est à noter que des modèles spécifiques ont également été développés pour certains domaines d'application : solutions électrolytiques, acides forts, etc ...

Les calculs thermodynamiques nécessitent ainsi la définition d'un "profil thermodynamique", qui est complètement configurable dans le cas des logiciels utilisant la bibliothèque thermodynamique de Fives ProSim.

Le tableau ci-après présente la liste des modèles actuellement disponibles pour chacune des options du profil thermodynamique.

Option du profil thermodynamique	Modèles disponibles
<p>Approche thermodynamique</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Traitement par équation d'état : $K_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V}$ ▪ Traitement classique : $K_i = \frac{\gamma_i f_i^{0L}}{\Phi_i^V P}$
<p>Equations d'état</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ GAZ PARFAIT ▪ Equations d'état dérivées de la théorie de Van der Waals : <ul style="list-style-type: none"> ○ REDLICH-KWONG ○ SOAVE-REDLICH-KWONG ○ SOAVE-REDLICH-KWONG BOSTON MATHIAS ○ SOAVE-REDLICH-KWONG KABADI DANNER (1985) ○ SOAVE-REDLICH-KWONG KABADI DANNER (1988) ○ SOAVE-REDLICH-KWONG-TWU ○ SOAVE-REDLICH-KWONG TWU-NANCY TRANSLATE ○ PENG-ROBINSON ○ PENG-ROBINSON BOSTON MATHIAS ○ PENG-ROBINSON 78 ○ PENG-ROBINSON 78 BOSTON MATHIAS ○ PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA ○ PENG-ROBINSON TWU-NANCY TRANSLATE ○ Predictive PENG-ROBINSON 78 ○ SOREIDE-WHITSON ○ SOREIDE-WHITSON modifié CHABAB ○ HYDROGENE (Isomères) ▪ Equations d'état dérivées du développement du Viriel : <ul style="list-style-type: none"> ○ LEE-KESLER ○ LEE-KESLER-PLOCKER ○ BENEDICT-WEBB-RUBBIN-STARLING ▪ Autres : <ul style="list-style-type: none"> ○ GC-PPC-SAFT ○ CUBIC PLUS ASSOCIATION ○ SANCHEZ-LACOMBE ○ ASSOCIATION (acides carboxyliques) ○ HAYDEN-O'CONNELL ○ AGA8 ○ GERG-08 ○ NAKAMURA (équation d'état des sphères dures) ○ AEOS HF LEE-KIM ○ AEOS HF VISCO-KOFKE ○ EAU PURE (NBS/NRC steam tables (IAPS, 1984))
<p>Règles de mélange pour une équation d'état cubique <i>Les règles de mélange pour les équations d'état cubiques utilisées dans l'approche combinée sont particulièrement puissantes puisqu'elles permettent de traiter avec une approche homogène des systèmes contenant aussi bien des corps polaires que non polaires, et ce sans discontinuité au point critique.</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Standard (propre à l'équation d'état) ▪ MHV1 ▪ MHV2 ▪ PSRK ▪ VTPR ▪ UMR-PRU ▪ WONG-SANDLER

<p>Coefficients d'activité <i>Il est à noter que le calcul d'équilibre entre phases pour les systèmes liquide – liquide – vapeur conduit à un certain nombre de difficultés (apparition, disparition de phases,...) et nécessite généralement l'écriture de modules spécifiques (Flash, Colonne). Afin de pallier ces inconvénients, une stratégie a été adoptée dans la bibliothèque thermodynamique des logiciels Fives ProSim pour le calcul des constantes d'équilibre entre phases de tels systèmes : l'éventuelle démixtion de la phase liquide est prise en compte au niveau de la thermodynamique, offrant ainsi la possibilité de calculer une constante d'équilibre entre une phase liquide globale et une phase vapeur. Ainsi, l'utilisateur de cette bibliothèque dispose d'une option "prise en compte de la démixtion". La formulation mathématique de ces modèles est bien entendu identique à celle des modèles liquide – vapeur, seules les équations correspondant aux éventuels équilibres liquide – liquide étant rajoutées.</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Modèles non-prédictifs <ul style="list-style-type: none"> ○ IDEAL ○ MARGULES ○ SCATCHARD-HILDEBRAND ○ HANSEN ○ WILSON ○ WILSON compatible Dechema ○ NRTL ○ NRTL-SAC ○ UNIQUAC ○ FLORY-HUGGINS ○ COSMO-SAC-dsp ▪ Modèles prédictifs (notion de contribution de groupes) <ul style="list-style-type: none"> ○ UNIFAC original ○ UNIFAC modifié Dortmund ○ UNIFAC modifié LARSEN ○ UNIFAC modifié NIST ○ UNIFAC PSRK ○ UNIFAC VTPR ○ UNIFAC UMR-PRU ○ UNIFAC LLE ○ UNIFAC FORMALDEHYDE ○ UNIFAC-FV ▪ Systèmes électrolytiques : <ul style="list-style-type: none"> ○ EDWARDS ○ PITZER ○ MSE ○ E-NRTL ○ AMINES ET GAZ ACIDES ○ UNIQUAC Electrolyte SOUR WATER ○ UNIQUAC Electrolyte MULTISOLVENT ○ ULPDHS ○ ENGELS (acides forts)
<p>Fugacité liquide pur, état standard</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $f_i^{0L} = P_i^0$ (Pression de vapeur saturante) ▪ $f_i^{0L} = \Phi_i^{0V} P_i^0$ (STANDARD) ▪ $f_i^{0L} = \Phi_i^{0V} P_i^0 \Pi$ (Π : FACTEUR CORRECTIF DE POYNTING) ▪ CHAO-SEADER ▪ GRAYSON-STREED ▪ ENGELS ▪ Loi de HENRY avec correction de POYNTING ▪ Loi de HENRY multisolvants ▪ Loi de HENRY par Zimmerli ▪ SOUERS (isotopes H2)
<p>Propriétés de transfert</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Méthodes PURE ▪ Méthodes CLASSIQUES ▪ Modèle ELY-HANLEY (modèle TRAPP) ▪ Méthodes PETRO ▪ Méthodes POLYMERES ▪ Méthodes ELECTROLYTES ▪ Modèle HYDROGENE (Isomères)
<p>Volume molaire liquide</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ IDEAL

	<ul style="list-style-type: none"> ▪ EQUATION D'ETAT ▪ TRANSLATION DE VOLUME ▪ RACKETT ▪ RACKETT/CAMPBELL-THODOS ▪ API 6A2.22 ▪ COSTALD ▪ LEE-KESLER ▪ LEE-KESLER-PLOCKER ▪ BENEDIC-WEBB-RUBBIN-STARLING ▪ HELGESON ▪ NOVOTNY et SÖHNEL ▪ GC-PPC-SAFT
Calcul enthalpique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Base enthalpique : H= 0 pour état gaz parfait, 25°C, 1 atm et calcul des enthalpies liquides à partir des chaleurs spécifiques liquides ▪ Base enthalpique : H= 0 pour l'état liquide à 25°C, 1 atm ▪ Base enthalpique : H= 0 pour état gaz parfait, 25°C, 1 atm mais calcul des enthalpies par modèle LKP ▪ Base enthalpique : H= 0 pour état gaz parfait, 25°C, 1 atm mais calcul des enthalpies par modèle LK ▪ Base enthalpique : H= 0 pour état gaz parfait, 25°C, 1 atm mais calcul des enthalpies à partir des enthalpies de vaporisation de corps pur. ▪ Base enthalpique : $H = \Delta H_f^0$ pour état gaz parfait, 25°C, 1 atm ▪ Base enthalpique : $H = \Delta H_f^0$ pour état standard, 25°C, 1 atm et calcul des enthalpies à partir d'Helgeson ▪ Base enthalpique : $H = \Delta H_f^0$ pour état standard, 25°C, 1 atm et calcul des enthalpies à partir d'Helgeson + Hexcès

Estimation des propriétés de corps purs

Les logiciels Fives ProSim sont fournis avec une base de données de corps purs. Il s'agit d'une version enrichie de la base DIPPR avec les propriétés pour plus de 2 300 composants. Simulis Thermodynamics est intégré dans la plupart des logiciels Fives ProSim, agissant en tant que serveur de propriétés et de gestionnaire de base de données privées.

Pour les différentes propriétés de corps purs dépendantes de la température, outre la possibilité de régresser facilement à partir de valeurs expérimentales les coefficients des différentes expressions mathématiques offertes pour ces propriétés, des méthodes prédictives sont disponibles pour l'estimation des propriétés manquantes :

- *Pression de vapeur saturante* :
 - Lee-Kesler

- Riedel-Planck-Miller
- Gomez-Nieto-Thodos pour les corps non polaires
- Gomez-Nieto-Thodos pour les corps polaires
- Gomez-Nieto-Thodos pour les corps formant des liaisons hydrogènes
- *Chaleur spécifique liquide :*
 - Yuan-Stiel pour les corps non polaires
 - Yuan-Stiel pour les corps polaires
- *Chaleur spécifique gaz parfait :*
 - Harrison-Seaton
- *Enthalpie de vaporisation :*
 - Clausius-Clapeyron
 - Watson simple
 - Watson étendue
 - Watson améliorée Visvanath-Kuloor
- *Masse volumique liquide :*
 - Rackett simple
 - Rackett-Gunn-Yamada
 - Gunn-Yamada
 - API 6A2.22
 - Lee-Kesler
 - Rackett/Campbell-Thodos
- *Tension superficielle :*
 - MacLeod-Sudgen
 - Brock-Bird
 - Hakim
 - API 10A3.1
- *Viscosité liquide :*
 - Muzny
 - Letsou-Stiel-Gambill
 - Gambill
 - Twu
- *Viscosité gaz :*
 - Muzny
 - Chapman-Enskog
 - Stiel-Thodos pour les corps polaires
 - Stiel-Thodos pour les corps polaires formant des liaisons hydrogènes
 - Lucas
 - Chung
- *Conductivité thermique liquide :*
 - Sato-Riedel
 - Missenard
- *Conductivité thermique gaz :*
 - Stiel-Thodos
 - Roy-Thodos
 - Riazi-Faghri

Traitement des coupes pétrolières – Génération de pseudo constituants

Pour les mélanges complexes de type fraction pétrolière, il n'est pas toujours possible d'analyser avec précision leurs caractéristiques pour en déduire la nature et la composition de chaque constituant. Aussi, pour pouvoir représenter de tels mélanges, la notion de pseudo-constituant est introduite. Ces derniers jouent, au sein d'une coupe pétrolière, un rôle équivalent à celui d'un corps pur dans un mélange défini. Il est alors nécessaire, pour tout calcul thermodynamique, de connaître les propriétés intrinsèques de ces pseudo-

constituants. Ces calculs sont possibles grâce à l'utilisation de corrélations spécifiques ne nécessitant pas la connaissance de la structure chimique du pseudo-constituant. La génération des propriétés de pseudo-constituants peut être effectuée en fournissant pour chaque pseudo-constituant les données de base nécessaires pour les corrélations utilisées. Il convient donc de fournir au moins deux propriétés caractéristiques parmi les suivantes :

- température d'ébullition sous 1 atm,
- densité spécifique (SPGR) ou degré API,
- facteur de caractérisation de WATSON,
- masse molaire.

Les propriétés "générées" ainsi que les différentes corrélations disponibles, sont les suivantes :

- Masse Molaire :
 - TWU,
 - LEE-KESLER,
 - WINN,
 - RIAZI-DAUBERT,
 - CAVETT.
- Coordonnées Critiques :
 - TWU,
 - LEE-KESLER,
 - WINN,
 - RIAZI-DAUBERT,
 - CAVETT,
 - WATANASIRI – OWENS – STARLING.
- Volume critique :
 - TWU,
 - RIEDEL,
 - RIAZI-DAUBERT,
 - WATANASIRI – OWENS – STARLING.
- Facteur acentrique :
 - LEE-KESLER,
 - EDMINSTER,
 - WATANASIRI – OWENS – STARLING.
- Chaleur spécifique gaz parfait :
 - API Data Books,
 - LEE-KESLER sans utilisation du facteur acentrique
 - LEE-KESLER avec utilisation du facteur acentrique
 - CAVETT.
- Enthalpie de vaporisation :
 - RIAZI-DAUBERT (corrélation par défaut),
 - KISTIAKOWSKY.



Contact:

Fives ProSim SAS
Stratège Bâtiment A
51, rue Ampère
F-31670 LABEGE
France

<https://www.fives-group.com>

Tel.: +33 (0)5 62 88 24 30
fives-prosim.info@fivesgroup.com