

#### UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des hydrocarbures, des énergies renouvelables, des sciences de la terre et de l'univers



Département : Production professionnelle

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Hydrocarbures

Option : Production professionnelle.

## THEME

## CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES (PVT) DES HUILES DE CHAMP HMD PAR LES EQUATIONS D'ETAT

Présenté par :

-Abdeldjalil Benhoumar

-Imen Mechaal

-Salah-Eddine Bouainah

Soutenu publiquement devant le jury:

M. S. TLILI M<sup>me</sup>S. HADJADJ M. A. MAMANOU M. L. BOUHENIKA M.A.A M.A.A M.A.A I. E PRESIDENTUKMOEXAMINATEURUKMOPROMOTEURUKMOCO- PROMOTEURSONATRACH

Année universitaire 2015/2016

#### Remerciements

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à *Dieu* le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour terminer ce travail.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre directeur de mémoire, monsieur *Abdellatif Mamanou* maitre assistant 'A' à l'*université de Kasdi Merbah* pour l'aide compétente qu'il nous a apporté, pour sa patience et son encouragement à finir ce mémoire. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance nous ont beaucoup appris, et son œil critique nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à notre co-encadreur, monsieur *Lyes Bouhenika* ingénieur en réservoir engineering à *Sonatrach* pour *ses conseils et son soutien* et surtout pour nous avoir offert la chance de travailler sur ce sujet.

Nous voulons aussi remercier les membres de jury, madame *Hadjadj Souad* et monsieur *Telili Salah*, avec nos profondes gratitudes d'avoir accepter de juger notre travail.

Nous remercions tout particulièrement avec une grande émotion nos familles pour leurs soutiens morals et leurs aides, ainsi que toutes les personnes qui nous ont soutenu et qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

Et enfin, nous nous excusons à toutes les personnes que nous avons oublié de les citer.

Imen, salah-eddine et Abed eljalil.

#### Résumé

La caractérisation des propriétés des fluides est très importante dans l'industrie pétrolière. Les tests de laboratoire ne peuvent pas caractériser tous les échantillons dans toutes les conditions, pour cette raison, les équations d'état (*EOS*) sont généralement utilisées pour améliorer la prédiction des propriétés des fluides pétroliers.

L'objectif de ce présent travail est de caractériser les propriétés *PVT* des huiles de *HMD* en utilisant un modèle d'*EOS* implémenté sur un logiciel de simulation *Eclipse PVTi* conçu par *Shlumberger*. D'après notre étude, nous avons constaté que l'équation d'état de *Soave-Redlich-Kwong* à trois paramètres est l'équation la plus adaptés à la caractérisation des huiles de HMD, les résultats obtenus par ce modèle après régression sont en parfait accord avec travaux précédents.

Mots clés : Caractérisation, fluide pétrolier, Equation d'état (EOS), propriétés PVT, Eclipse PVTi, Soave-Redlich-Kwong, HMD

#### Abstract

The characterization of fluid properties is important in the petroleum industry. Laboratory tests can not characterize all samples in all conditions; therefore, the equations of state (EOS) are generally used to improve the prediction of petroleum fluids properties.

The aim of the present work is to characterize the PVT properties of HMD oil using an EOS model implemented on Eclipse PVTi simulation software developed by Schlumberger. In our study, we found that the three parameters Soave-Redlich-Kwong equation is the most suitable to the characterization of HMD oil, the results obtained by this model after regression are in perfect agreement with previous works.

Keywords: Characterization, petroleum fluid, Equation of state (EOS), PVT properties, Eclipse PVTi, Soave-Redlich-Kwong, HMD.

#### ملخص:

توصيف خصائص السوائل مهم في الصناعة النفطية. الفحوصات المخبرية لا يمكنها أن توصيف جميع العينات في جميع الظروف، لهذا السبب، يتم استخدام معادلة الحالة ( م.ح.) لتحسين التنبؤ بخصائص السوائل البترولية.

الهدف من هذا العمل هو وصف خصائص PVT لزيوت منطقة حاسي مسعود باستخدام نموذج EOS تنفذ على برامج المحاكاة Eclipse PVTi من تصميم شركة شلمبرجير. في در استنا، وجدنا أن معادلة الحالة ل سوافي ريدلش-كوق ذات المعلمات الثلاث هي المعادلة الأنسب لتوصيف الزيوت لمنطقة حاسي مسعود ، والنتائج التي تم الحصول عليها عن طريق هذا النموذج بعد التصحيح في اتفاق تام مع الأعمال السابقة.

الكلمات الدلالية: توصيف ، السوائل البترولية، معادلة الحالة (م.ح.) ، خصائص PVT ، PVT ، Eclipse PVTi ، سوافي-ريدش-كوونغ، حاسي مسعود.

## DEDICACE

Je dédie ce travail

## A la mémoire de mon cher père Abdelhak

Qui représente pour moi le pilier de tous mes efforts et qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. J'espère que j'aie répondu aux espoirs que tu as fondé en moi.

## A ma très chère mère Saida

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je te porte, ni la profonde gratitude que je te témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

## A mon très cher mari Abdellatif

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour. Tes sacrifices, ton soutien moral, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.

## A mes sœurs Miada, Nada, Douaà et Ranime

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Merci pour votre soutien et votre amour qui m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle.

## A mes frères Loutfi Sami et Aimen Mensour

Mes anges gardiens et mes fidèles accompagnants dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse.

## A toute la famille Mechaal et Mamanou

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. A mon cousin Abd eldjalil et mon collègue Salah

A mes chères amies Hadjer, Ibtissem, Nesrine et Zehour et à tous mes

amis

Imen Mechaal.

Je dédie ce modeste travail à ma chère **Maman** qui joue le rôle d'une mère et d'un père et qui ma soutenu et contribué pleinement dans l'aboutissement et la réussite de mon parcours scolaire.

Je dédie également ce travail à la mémoire de mon défunt père **Abdelhak** que Dieu ait son âme et l'accueille en Son Vaste Paradis.

Je dédie aussi ce modeste travail à mon benjamine sœur **Safaa** que je chéris tant.

Mes dédicaces s'adressent également à mes chers frères **Kheir Eddine** et **Seif Eddine** et à tous les membres de ma famille surtout mes grand mères et Grand pères .A ma tante **Seyssa**,.

Aussi, je dédie ce travail à tous mes chers amis sur tout: Mes camarades de chambre, :Souisi Sid-Ali et Chouli Rédha ; A mes amis :Kheir Eddine, Mohamed dellouche, Djaber, Lamine Abdellouch, Youcef, Abdelmonaam, Chouaib Sifour, Bader Eddine Boutaleb, Souhil et Ahmed Fanchoucha, Danoune Nadjib, Taher Boulaassal, Taher Ikni et Souadak Youcef ; Sans oublier mes voisins surtout Genoune Moussa.

A la fin je dédie très chaleureusement cette mémoire a mes amis : **Medjitena** Salah-Eddine, Benhoumar Abdeljalil ; Latrache Abdelghafour et Teniba Imad.

BOUAINAH SALAH-EDDINE

## DEDICACE

Je dédie ce travail

#### A mes très chers parents Nouar et Zahra

Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour vos attachements, j'apporte à vous beaucoup d'affection et de reconnaissance. Je vous dédie ce modeste travail en témoignage de mon grand amour et ma gratitude infinie.

#### A mes sœurs Nawal, Samia et Kamar

Loin de vous, votre soutien et votre encouragement m'ont toujours donné de la force pour prospérer dans cette vie.

## A mes frères Ali et Imad

Je vous prie de trouver dans ce travail l'expression de mon estime et mon sincère attachement.

### A toute la famille Ben houmar

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

#### A ma cousine imen et mon ami Salah-Eddine Bouainah

A mes amis Maki, Yacin, Bachir, Amir, Faycel, Nihad, Sarah, Nada , Kenza, Reda, Hicham, Salah, Ammar, Nour, Walid et à tous ceux que j'aime bien...

A Toute l'équipe de notre groupement : GSA

Abed Eljalil Ben houmar.

## Sommaire

Résumé.	
Liste des figures et tableaux	
Nomenclature.	
Introduction Générale.	01
Chapitre I: Composition, classification et comportement des fluides pétroliers	
Introduction	03
I.1. Les constituants des fluides de réservoir	03
I.1.1 Les paraffine	03
I.1.2 Les naphtènes	04
I.1.3 Les aromatiques	04
I.2.Comportement des phases des hydrocarbures	04
I.2.1 Mono-composant	05
I.2.1.a Diagramme pression-température	05
I.2.1.b Diagramme pression-volume	05
I.2.2 Multi-composants (mélange).	06
I.2.2.a Diagramme pression-température	06
I.2.2.b Diagramme pression-volume	07
I.3 Classification des fluides de réservoir.	07
I.3.1 Classification à partir des données de production.	08
I.3.2 Classification à partir de la composition de l'effluent.	09
I.3.3 Classification à l'aide du diagramme P, T.	09
I.3.3.a Black Oil	10
I.3.3.b Huile volatile	11
I.3.3.c Gaz à condensat	12
I.3.3.d Gaz humide	12
I.3.3.e Gaz sec	13
conclusion	14

Chapitre II : Les propriétés des fluides pétroliers et les tests laboratoire	de
Introduction	15
II.1 Généralité sur les propriétés du pétrole et du gaz.	15
II.1.1 Pression de bulle	16
II.1.2 Facteur de volume de formation $FVF(B_o)$	16
II.1.3 Rapport gaz-huile de solution $(R_s)$	17
II.1.4 Rapport gaz-huile produit GOR « Gaz Oil Ratio »	18
II.1.5 Masse volumique $\rho$ ( <i>Density</i> ).	18
II.1.6 Densité (Specifique gravity).	19
II.1.7 Compressibilité d'huile C <sub>o</sub>	19
II.1.8 Viscosité	19
II.2 Echantillonnage pour les tests de laboratoire	20
II.3 Les tests de laboratoire	21
II.3.1 Analyse compositionnelle du système	21
II.3.2 Etude à masse constant (CCE)	21
II.3.3 Test de Libération (vaporisation) Différentielle	22
II.3.4 Test de séparateur	23
Conclusion	23
Chapitre III : Les équations d'état	
Introduction	24
III.1 Les équations d'état	24
III.1.1 L'équation d'état de Van der Waals	25
III.1.2 L'équation d'état de <i>Redlich-Kwong</i>	31
III.1.3 L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong et ses modifications	32
III.1.4 L'équation d'état de Peng-Robinson	37
Conclusion	39
Chapitre IV : Simulation des données PVT	
Introduction	40
IV.1 Sélection de l'échantillon et préparation des données	40
IV.1.1 Composition du fluide	41
IV.2 Résultats de la simulation	43

IV.3 Calage d'une équation d'état par la régression	45
IV.3.1 Calage da la pression de saturation	45
IV.3.1.1 La procédure de la régression	45
IV.3.1.2 Calage des données du test de Libération Différentielle (Dl)	47
IV.4 L'enveloppe de phase pour le puits MD363	51
IV.5 Application du modèle callé	52
Conclusion	54
Conclusion générale	55
Recommandations	56
Références	

## Liste des figures

Figure.I.1 : Diagramme de pression-température pour un corps pur.

Figure.I.2 : Diagramme pression-volume pour un corps pur (diagramme de *Clapeyron*).

Figure.I.3 : Diagramme de pression-température pour deux corps et le mélange.

Figure.I.4 : Diagramme de pression-volume pour deux corps et le mélange.

Figure.I.5 : Les différents types des fluides de réservoir.

Figure.I.6 : Courbe de contraction de liquide.

Figure.I.7 : Diagramme de phase pour le *Black Oil*.

Figure.I.8 : Diagramme de phase pour les huiles volatiles.

Figure.I.9 : Courbe de contraction du volume de liquide.

Figure.I.10 : Diagramme de phase pour le gaz à condensat.

Figure.I.11 : Diagramme de phase pour le gaz humide.

Figure.I.12 : Diagramme de phase pour le gaz sec.

Figure.II.1: La courbe de facteur de formation d'huile.

Figure.II.2: La courbe de rapport gaz-huile de solution ( $R_s$ ).

Figure.II.3: La courbe de rapport gaz-huile produit.

Figure.II.4. La courbe masse volumique (density).

Figure.II.5: La courbe de viscosité.

Figure.II.6: Test d'étude à composition constante(*CCE*).

Figure II.7: Test de libération différentielle (*DL*).

Figure.II.8: Séparation à trois étages.

Figure III.1 : Relation volume / pression idéalisée pour un composant pur.

Figure III.2 : Diagramme Pression / volume pour un composant pur.

Figure.IV.1: Résultat de simulation de l'experience DL.

Figure.IV.2: Résultat de simulation de l'experience CCE.

Figure.IV.3: Résultat de simulation de la pression de saturation.

Figure.IV.4 : Sélection de paramètre *d'EOS* pour régression.

Figure.IV.5 :Callage par le paramètre Volume Shift

Figure.IV.6: Densité du liquide (méthode CCE), avant régression.

Figure.IV.7: Densité du liquide (méthode CCE), après régression.

Figure.IV.8: Volume Relatif (méthode CCE) avant régression.

Figure.IV.9: Volume Relatif (méthode CCE) après régression.

Figure.IV.10: GOR (méthode DL) avant régression.

Figure.IV.11: GOR (méthode *DL*) après régression.

Figure.IV.12: Facteur Z de vapeur (méthode *DL*) avant calage.

Figure.IV.13: Facteur Z de vapeur (méthode *DL*) après calage.

Figure.IV.14: Masse volumique de liquide avant régression (DL).

Figure.V.15: Masse volumique de liquide après régression (*DL*).

Figure.V.16: FVF de gaz avant après (DL).

Figure.V.16: L'enveloppe de phase pour le puits *MD363*.

## Liste des tableaux

- Tableau.I.1 : Classification à partir des données de production.
- Tableau.II.1. Les propriétés du pétrole et du gaz.
- Tableau.IV.1: Les données du puits MD363.
- Tableau.IV.2 : Composition du fluide.
- Tableau.IV.3: Résultats de test CCE.
- Tableau.IV.4: Résultats de test DL.
- Tableau.IV.5 : Résultat du calage de la pression de saturation.
- Tableau.IV.6 : Données générées par simulation test (CCE).
- Tableau.IV.7 : Données réelles test (CCE).
- Tableau.IV.8 : Données générées par simulations test (DL).
- Tableau.IV.9 : Données réelles test (DL).

## Nomenclatures

Symbole	Désignation	Unité	
PVT	pression volume température		
G N	gaz naturel		
НC	hydrocarbures		
API	Degré API d'huile ; Degré API = 141.5/(131.5-d)		
Р	pression	Psia	
P <sub>b</sub>	Pression de bulle	Psia	
Pc	Pression critique	Psia	
Т	Température	F°	
T <sub>c</sub>	Température critique	F°	
V	Volume	m <sup>3</sup>	
R <sub>s</sub>	Rapport gaz/huile de dissolution	scf/STB	
GOR	GOR=Vgaz (std)/Vliquide(STB)	scf/STB	
Bo	Facteur de volume de formation de l'huile	bbl/STB	
Bg	Facteur de volume de formation de gaz	scf/STB	
Co	Compressibilité d'huile		
d	Densité d'huile à 60 F° (15,6 °C)	-	
Z	Facteur de compressibilité	-	
scf	Standard cubic feet	Scf	
STB	Stock Tank Barrel	STB	
γ <sub>o</sub>	Spécifique gravité de l'huile (eau=1)	-	

# INTRODUCTION GENERALE

#### Introduction générale

Dans le domaine pétrolier la thermodynamique est considérée comme la science la plus importante. Elle est largement appliquée à : l'évaluation et la simulation de réservoir pétrolier, la conception des installations de production de pétrole et de gaz, les stratégies de production, l'estimation des réserves ainsi que la caractérisation des fluides pétroliers. Cette dernière fait l'objet de plusieurs recherches dans les dernières décennies.

Dans ce cadre, la connaissance des quelques paramètres thermodynamiques comme : la pression et la température du fluide, le *GOR*, le facteur volumétrique de formation, le facteur de compressibilité et la masse volumique...etc., est d'une importance primordiale.

Pratiquement, on peut déterminer les propriétés *PVT* par les essaies effectués au laboratoire sur des échantillons représentatifs des huiles, collectés du fond de puits ou de la surface. Ces essais sont relativement couteux et demandent un temps considérable. Cependant, il est possible de prévoir ces propriétés en faisant recours à une méthode rapide, fiable, plus économique et qui donne une description correcte et précise des fluides pétroliers réels. Cette méthode consiste à la caractérisation des propriétés des fluides en utilisant les équations d'état dites en anglais *EOS* (*Equations Of State*).

Notre présent travail entre dans ce contexte. Son objectif principal est la caractérisation des propriétés des huiles de champs de *HMD* en utilisant la simulation numérique avec un logiciel appelé *Eclipse PVTi*, basé sur les *EOS*. Notre contribution, consiste à la correction des résultats de la simulation en choisissant l'*EOS* adéquate vérifiant le décalage minimal entre les deux modèles : numérique et analytique. Pour se faire, nous nous sommes proposés de structurer notre étude en une introduction générale, quatre chapitres que nous détaillerons et une conclusion générale.

Un rappel sur la composition, la classification et le comportement des fluides des réservoirs pétroliers sera présenté dans le premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés des fluides pétroliers et aux tests effectués au laboratoire.

Le troisième chapitre est consacré à l'explication des différentes équations d'état cubiques utilisées dans la simulation.

Dans le quatrième chapitre, nous exposons les résultats de la simulation numériques en choisissant l'équation d'état adéquate qui vérifie l'écart minimal entre les données calculées et celles observées.

Nous achèverons ce travail par une conclusion générale et nous proposerons quelques recommandations.



#### Introduction

Les pétroles bruts et les G.N sont les formes les plus courantes des mélanges d'hydrocarbures que l'on extrait du sous-sol. Ces mélanges peuvent exister à l'état solide, liquide ou gazeux selon les conditions de p et T sous lesquels ils se trouvent. Les phases liquides et gazeuses sous lesquelles les mélanges d'hydrocarbures sont le plus souvent exploités sont très souvent associées : la production d'un pétrole brut est souvent accompagnée par une production de gaz et vice-versa [1].

- Pour le Pétrole brut, il est pratiquement impossible d'établir sa composition détaillée qui ferait apparaître tous ses constituants. On fait donc appel à certaines propriétés physiques (couleur, odeur, densité, viscosité, indice de réfraction, ...etc.) pour différencier les huiles produites.
- Pour les G.N, au stade final de leur exploitation, ils sont caractérisés essentiellement par 3 propriétés : densité, pouvoir calorifique et composition chimique (nature des composés et leur fraction molaire ou volumique).

#### I.1 Les constituants des fluides de réservoir :

Les fluides de réservoir pétroliers sont des mélanges à plusieurs composants constitués principalement des hydrocarbures. Le méthane ( $CH_4$ ) est l'élément commun le plus simple de tous les hydrocarbures. Par ailleurs, les hydrocarbures avec sept atomes de carbone et plus sont appelés les composants  $C_{7+}$  et leur entité est dite la fraction  $C_{7+}$  [2]. Un composant particulier de  $C_{7+}$  peut être classé sous l'une des catégories suivantes :

#### I.1.1 Les paraffines :

Un composé paraffiné est constitué de segments d'hydrocarbures du type  $C, CH, CH_2$  ou  $CH_3$ . Les atomes de carbone sont reliés par des liaisons simples.

Les paraffines sont divisées en paraffines normales (n-paraffines) et iso-paraffines (iparaffines). Dans un « n-paraffine », les atomes de carbone forment des chaînes droites, tandis qu'un « i-paraffine » contient au moins une chaîne latérale. Parfois, les paraffines sont également appelées alcanes.

#### I.1.2 Les naphtènes :

Ces composés sont semblables aux paraffines dans le sens où ils sont construits par les mêmes types de segments d'hydrocarbures, mais la différence consiste à la présence d'une ou plusieurs structures cycliques dans les naphtènes. Les segments dans les structures cycliques (par exemple, $CH_2$ ) sont reliés par des liaisons simples. La plupart des structures cycliques naphténiques contiennent six atomes de carbone, mais les composés naphténiques ayant cinq ou sept atomes de carbone reliés à des structures cycliques sont souvent présents dans les fluides du réservoir.

#### I.1.3 Les aromatiques:

Semblables aux naphtènes, les aromatiques contiennent une ou plusieurs structures cycliques, mais les atomes de carbone dans un composé aromatique sont reliés par des liaisons aromatiques doublées. Le Benzène (*C*6*H*6) est le composé aromatique le plus simple, on peut trouver aussi des composés aromatiques polycycliques avec deux ou plusieurs structures cycliques dans les fluides des réservoirs pétroliers. Les pourcentages des composants paraffinés (P), naphténiques (N) et aromatiques (A) d'un fluide de réservoir sont souvent désignés sous le nom de : la distribution 'PNA'.

Les fluides de réservoir peuvent également contenir des composés inorganiques, dont l'azote  $(N_2)$ , le dioxyde de carbone  $(CO_2)$  et le sulfure d'hydrogène  $(H_2S)$  sont les plus fréquents. L'eau  $(H_2O)$  est un autre constituant important du fluide de réservoir, sa miscibilité avec les hydrocarbures est limitée, elle se trouve généralement dans une zone séparée située sous les zones de gaz et d'huile.

#### I.2 Comportement des phases des hydrocarbures:

Une phase est la partie homogène d'un système qui est physiquement différent et séparer des autres systèmes par des limites bien définies. Bien que la phase des substances soit contrôlée par la pression et la température il suffit juste de changer cette dernière pour que la substance passe d'une phase à l'autre, ce changement est dit le comportement des phases [1] [3].

Les systèmes des hydrocarbures trouvés dans les réservoirs montrent un comportement multiphasique sur intervalles des pressions et des températures très larges. Les phases les plus importantes apparues dans le domaine des hydrocarbures sont : la phase liquide, comme le brut et le condensat et la phase gazeuse comme le gaz naturel. Les conditions sous lesquelles ces phases existent ayant une grande importance. La détermination mathématique ou expérimentale de ces conditions est convenablement exprimée sous différents types des diagrammes appelés : diagrammes des phases.

L'objectif de ce chapitre est d'exprimer les principes de base de comportement des phases et d'illustrer comment utiliser les diagrammes des phases pour décrire et caractériser le comportement volumétrique d'un mono-composants et d'un multi-composants.

#### I.2.1 Mono-composant :

Le système le plus simple des hydrocarbures est celui qui contient un seul composant. Il est constitué des molécules identiques.

#### I.2.1.a Diagramme pression-température :

Si on représente, en coordonnées p et T, les points de bulle et de rosée, on trouve qu'ils sont confondus pour chaque température puisque les pressions de bulle et de rosée sont les mêmes. L'état diphasique est donc aussi représenté par la courbe de saturation qui s'arrête au point critique (Pc, Tc) comme il représente la figure I.1.



Figure I.1: Diagramme de pression-température pour un corps pur.

#### I.2.1.b Diagramme pression-volume :

On observe successivement dans le diagramme de Clapeyron :

- Une décroissance rapide de la pression tant que le corps pur reste en phase liquide : les liquides sont peu compressibles.
- L'apparition d'une phase vapeur (point B sur la Fig. I.2) : point de bulle.
- L'augmentation de la phase vapeur et la diminution de la phase liquide et la pression reste constante.
- la disparition de la dernière goutte de liquide (point R sur la figure) : point de rosée.

- une décroissance relativement lente de la pression: les vapeurs sont compressibles.



Figure.I.2: diagramme pression-volume pour un corps pur (diagramme de Clapeyron).

On peut répéter l'expérience pour des températures inférieures et supérieures à T, jusqu'à une température  $T_c$  (température critique) au-dessus de laquelle le corps pur est toujours monophasique, quelle que soit la pression. Les différents points de bulle constituent la courbe de bulle, les différents points de rosée constituent la courbe de rosée. Ces deux courbes s'appellent la courbe de saturation.

#### I.2.2 Multi-composants (mélange) :

#### I.2.2.a Diagramme pression-température :

On trace la courbe de saturation d'un mélange à la forme d'une enveloppe, constitue de deux branches, courbe de bulle et de rosée. Le point critique se situe soit à gauche soit à droite du maximum de la courbe de saturation, T et p de ce point sont différentes de la pression et à la température maximale d'existence des deux phases ( $T_{cc}$ ,  $p_{cc}$ ) comme il représente la Fig. I.3.



Figure I.3: Diagramme de pression-température pour deux corps et le mélange.

#### I.2.2.b Diagramme pression-volume :

On observe successivement sur le diagramme dans la figure I.4 :

- Une décroissance rapide de la pression en phase liquide.
- L'apparition d'une phase vapeur point  $B_1$ ; point de bulle.
- L'augmentation de la phase vapeur et la diminution de la phase liquide, la pression diminue, mais moins rapidement qu'en phase liquide seule.
- La disparition de la dernière goutte de liquide au point de rosée  $R_1$ .



Figure I.4: Diagramme de pression-volume pour deux corps et le mélange.

#### I.3 Classification des fluides de réservoir :

Pour distinguer les mélanges naturels des hydrocarbures on peut utiliser la classification courante, basée sur les propriétés physiques élémentaires : on dira alors qu'il s'agit soit d'une huile, soit d'un gaz ; Mais il s'avère que dans la majorité des cas l'exploitation des huiles entraîne la production de gaz et *vice-versa* et celle de gaz entraine la production de l'huile. Donc, le problème qui se pose, c'est de savoir l'origine de la production de liquide, c'est-à-dire l'état dans lequel se trouve dans le gisement et ses propriétés du fond.

Donc les mélange des hydrocarbures peuvent être classés selon :

- Les données de production.
- La composition de l'effluent.
- Diagramme *p*, *T* (pression-température).

#### I.3.1 Classification à partir des données de production :

La nature de mélange des hydrocarbures peut être définie à partir des mesures de production effectuées au cours de l'essai initial du puits [4].

• La densité (gravité API) permet de savoir s'il s'agit d'une huile ou d'un condensat.

Si la densité supérieure à 0.8 (*API* < 45), le liquide est généralement coloré et correspond à une huile.

Dans le cas contraire le liquide est assez souvent incolore, il provient d'une condensation rétrograde d'un gaz.

 le rapport gaz /liquide, qui est le volume du gaz mesuré dans les conditions de référence correspond à l'unité de volume de liquide produit, permet de différencier les huiles et les gaz.

Types de	GOR	d	API	Rs	Bo	Couleur
gisement	[cf/b]			[scf/STB]	[bbl/STB]	
Black oil	100-2500	0,83-	15-40	200 - 700		brune à vert-
(Fig.I.7)		0,88				foncé.
Huile	3000	0,78-	< 35	< 200	< 1,2	Noir ou
volatile		0,83				profondémet
(Fig.I.8)						coloré
Gaz –	5-100	0,7-	50<	8000 -	-	blanc d'eau ou
Condensat		0,78		70.000		légèrement
(Fig.I.10)						coloré
Gaz	100	0,7-	60<	60000 -	-	blanc d'eau.
humide		0,78		100000		
(Fig.I.11)						
Gaz secs	-	-	-	>100000	-	-
(Fig.I.12)						
				1		

Le tableau I.1 résume la classification des différents fluides pétroliers :

Tableau I.1: Classification à partir des données de production.

#### I.3.2. Classification à partir de la composition de l'effluent :

La composition chimique peut aussi fournir une indication intéressante sur le type de fluide en équilibre dans le réservoir. La taille des molécules des hydrocarbures est extrêmement différenciée, les molécules de petites tailles se sont celles qui constituent les corps qui sont à l'état gazeux dans les conditions atmosphériques de pression et de température. Les molécules de plus grandes tailles se trouvent dans les liquides.

#### **I.3.3.**Classification à l'aide du diagramme *p*, T :

Les données de production, la densité, le rapport gaz-liquide et la composition chimique de l'effluent ainsi que sa couleur, nous donnent une indication sur la nature du fluide produit mais elles sont insuffisantes car elles ne tiennent pas compte des conditions du réservoir qui commandent les changements d'état du système. En conséquence, les différents mélanges existants dans le gisement seront classés d'après la position du point (p, T) représentatif des conditions initiales du réservoir et celles de leur production en surface par rapport à la courbe de saturation du mélange qui définira le type du fluide [5] [6].

Si la température du fluide est supérieure à sa température d'équilibre dans le réservoir, le fluide de gisement est une huile à gaz dissous dans le cas contraire, il y a du gaz libre. On a coutume de répartir les fluides de réservoir en 5 types : *Black Oil* riche en constituants lourds, Huile volatile, Gaz à condensat, Gaz humide et Gaz sec, cela est montré sur la figure I.5.



Figure I.5: Les différents types des fluides de réservoir.

#### a-Black Oil :

Le diagramme de phase dans ce cas est caractérisé par des lignes iso-volume pratiquement étroitement espacées près de la courbe de rosée (Fig.I.7). En dehors des basses pressions, la courbe de contraction de liquide est une ligne droite, la Fig.I.6 montre les caractéristiques de contraction de ce type de pétrole brut.



Figure I.6: Courbe de contraction de liquide.

Le *Black Oil* contient peu de gaz en solution et relativement riche en constituants lourds. Sa température critique est donc élevée et son point critique est généralement situé à droite du Cricondenbar ( $P_{ct}$ ).



Figure.I.7: Diagramme de phase pour le Black Oil.

#### **b-Huile volatile :**

Ce pétrole contient plus de gaz en solution que le cas précédent. Il est donc plus riche en constituants volatils (de ce fait  $T_c$  est plus faible et donc plus proche de  $T_r$ ). Les lignes iso-volume dans le diagramme de phase (Fig. I.8) sont très rapprochées près de la courbe de bulle mais très espacées ailleurs (pour de faibles pressions).



Figure I.8: Diagramme de phase pour les huiles volatiles.

Ce pétrole brut est généralement caractérisé par une contraction importante du volume de liquide dès que la pression est inférieure à celle du point de bulle (Fig.I.9).



Figure I.9: courbe de contraction du volume de liquide.

#### c-Gaz à condensat :

La région hachurée sur la figure I.10 représente la zone de condensation rétrograde où la phase liquide est obtenue par détente (abaissement de p) du mélange gazeux : si P<sub>r</sub> est réduite (à  $T_r = Cste$ ), la première goutte de liquide apparait au point 2 (à la traversée de la courbe de rosée), puis la proportion de liquide augmente (avec la chute de pression) jusqu'à atteindre une valeur maximale de 30% (pour l'exemple ici donné). Au-delà de cette valeur maximale, qui marque la fin de la condensation rétrograde, l'abaissement de p conduit alors à une vaporisation progressive de la fraction liquide jusqu'au moment où la courbe de rosée est à nouveau traversée où le mélange redevient entièrement gazeux.



Figure I.10: Diagramme de phase pour le gaz à condensat.

Pour qu'il y ait une condensation rétrograde, il faut que la température du réservoir  $(T_r)$  soit comprise entre la température critique  $(T_c)$  du mélange et sa température maximale de condensation  $(T_{ct})$   $(T_c < T_r < T_{cT})$ . Pour la pression du réservoir  $(p_r)$ , elle est souvent proche de la pression de rosée (point 2), ce qui amène très vite une condensation d'hydrocarbures dès la mise en production du réservoir.

#### d-Gaz humide :

Un gaz est dit humide s'il y a une production de la phase liquide en surface, sans qu'il y ait condensation rétrograde dans le gisement (Fig.I.11). Dans ce cas,  $(T_r > T_{ct})$ : T<sub>r</sub> ne traverse pas la zone diphasique et donc il n'apparait pas de phase liquide dans le réservoir lorsque la pression baisse en cours de production (déplétion du gisement). Par contre il se forme une phase liquide en surface dont les conditions  $(T_s, p_s)$  sont situées à l'intérieur du domaine liquide-vapeur.

Du point de vue compositionnel, un gaz humide contient moins de constituants lourds qu'un gaz à condensat (donc sa  $T_c$  est plus faible et sa zone diphasique est moins développée). Notons que si les conditions en surface restent fixées au cours de l'exploitation du gisement, la fraction liquide produite en surface reste constante et la composition de l'effluent n'évolue pas au cours du temps.



Figure I.11: Diagramme de phase pour le gaz humide.

#### e-Gaz sec :

Un gaz sec ne produit pas de liquide ni dans les conditions de surface ni dans les conditions de réservoir. L'isotherme correspondant à la température du réservoir  $(T_r)$  et le point représentatif des conditions de production en surface  $(T_s)$  sont, par conséquent, tous deux situés à l'extérieur de la courbe de saturation du gaz (mélange hydrocarbures) (Fig.I.12).



Figure I.12: Diagramme de phase pour le gaz sec.

#### Conclusion

Les fluides de réservoir sont répartis en deux classes selon que leur température critique est supérieure ou inferieure à la température du réservoir : dans le premier cas on aura affaire à des huiles à gaz dessous et dans le second cas à des gaz. Les gaz à leur tour se subdivisent en 3 groupes selon la valeur de leur température critique et selon la production de liquide dans les conditions de surface, on distingue donc : gaz à condensat, gaz humide et gaz sec.



#### Introduction

Pour caractériser un fluide de réservoir il est important de savoir ses propriétés physiques et chimiques. La nature gazeuse ou liquide de ces fluides implique l'introduction de la thermodynamique pour la détermination de leurs propriétés telles que : la masse volumique, la composition des fluides et les fractions pétrolières ainsi que les paramètres *PVT*.

Les tests effectués au laboratoire sur les propriétés *PVT* et le comportement de phase des fluides de réservoir sont nécessaires pour caractériser ces fluides et évaluer leurs performances volumétriques aux différents niveaux de pression. Le nombre des tests à réaliser au laboratoire est déterminé par la qualité et la quantité des informations nécessaires pour les études.

Dans ce chapitre, on va tout d'abord exposer les propriétés essentielles des fluides pétroliers, ensuite, on va expliquer les différents tests réalisés au laboratoire.

#### II.1 Généralité sur les propriétés du pétrole et du gaz:

Le pétrole est un mélange complexe constitue principalement des hydrocarbures et contenant le soufre, l'azote, l'oxygène, et l'hélium en tant que constituants mineurs. Les propriétés physiques et chimiques de pétrole brut varient considérablement et dépendent de la concentration des divers types des hydrocarbures et des constituants mineurs [7] [8].

Les mélanges d'hydrocarbures exploités de sous-sol peuvent exister à l'état solide, liquide ou gazeux selon les conditions de pression et de température dans les réservoirs ou dans les équipements de production par lesquels ils transitent. Ces mélanges sont constitués des phases liquides et gazeuses.

Une description précise des propriétés physiques de pétrole brut est d'importance considérable dans les domaines de la science appliquée et théorique et particulièrement dans la solution des problèmes de technologie de réservoir de pétrole. Les propriétés les plus importantes sont :

- Degré de gravité du fluide du réservoir.
- Densité du gaz de solution.
- Densité d'huile.
- Solubilité de gaz.
- Pression de bulle.
- Facteur de volume de formation de pétrole.

- Coefficient isotherme de compressibilité de pétroles bruts sous-saturé.
- Propriétés d'huile sous-saturée.
- Facteur de volume total de formation.
- Viscosité de pétrole brut.

Le tableau II.1 expose les propriétés utilisées pour la caractérisation des fluides pétroliers.

Propriétés PVT	Pour l'huile	Pour le gaz
Pression	Pression de bulle (P <sub>b</sub> )	-
Solubilité en gaz	R <sub>S</sub> , GOR	-
Facteur de volume de formation, FVF	$B_o$ à la pression de bulle ( $B_{ob}$ ),	Bg
	Totale (B <sub>t</sub> )	
Coefficient de compressibilité isotherme	Co	-
Masse volumique (Density)	ρο	$ ho_g$
densité (Spécifique gravité)	γ <sub>o</sub>	γ <sub>g</sub>
Viscosité	Sous saturation $(\mu_o)$ , saturé $(\mu_{ob})$	$\mu_{g}$
	, Morte ( $\mu_{om}$ )	
Masse moléculaire apparente	-	Ma
Coefficient de compressibilité isotherme	-	Cg
Volume spécifique	-	V
Facteur de compressibilité	-	Z

Tableau II.1 : Les propriétés du pétrole et du gaz.

#### **II.1.1 Pression de bulle :**

La pression de bulle  $(P_b)$  est la pression à laquelle la première bulle du gaz s'évolue.

#### II.1.2 Facteur de volume de formation $FVF(B_0)$ :

Ce facteur est le rapport de volume de l'huile, de gaz ou de l'eau aux conditions de réservoir au volume de même nature aux conditions de surface. En pratique, les *FVF* s'écrivent  $B_o$  pour les huiles et  $B_g$  pour les gaz. Le facteur de formation d'huile se calcule par la relation suivante :

$$B_o = \frac{Volume \ d'huile \ au \ condition \ de \ fond}{Volume \ d'huileau \ condition \ de \ surface}$$

Le  $B_o$  est toujours supérieure à 1, car dans les conditions des réservoirs l'huile peut dissoudre plus de gaz que dans un état standard. La figure II.2 montre la courbe de facteur de formation d'huile.



Figure II.1: La courbe de facteur de formation d'huile.

#### II.1.3 Rapport gaz-huile de solution $(R_s)$ :

Le rapport de gaz-huile de solution (ou dissous) est le nombre des mètres cubes standard de gaz qui se dissout dans un baril courant de réservoir d'huile quand tous les deux sont rendu vers le bas au réservoir à la pression de réservoir et à la température régnante. Les  $B_o$  et les  $R_s$  varient beaucoup suivant les types d'huile : légère, moyenne et lourd. Il est nommé solution *GOR* (unités-gaz [scf/stb], huile, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]). La figure II.3 montre que:

- $R_{s:}$  Reste constant pour  $P > P_b$  (la pression de bulle).
- $R_{s}$ : diminué avec la diminution de pression.



Figure.II.2: La courbe de rapport gaz-huile de solution ( $R_s$ ).

#### II.1.4 Rapport gaz-huile produit GOR « Gaz Oil Ratio » :

C'est le rapport entre le volume de gaz et le volume d'huile produit. Pour  $p < p_b$ , le gaz se produit en surface est la combinaison du gaz qui était dissout dans l'huile dans les conditions réservoir devient un gaz libre. La figure II.4 montre La courbe de rapport gaz-huile produit.



Figure II.3: La courbe de rapport gaz-huile produit.

#### II.1.5 Masse volumique $\rho$ (*Density*) :

La densité d'huile est définie comme le rapport de masse d'huile sur le volume [lb/ft<sup>3</sup>], la figure II.4 montre cette relation.



 $\rho = m/v \tag{II-1}$ 

Figure II.4 : La courbe masse volumique (Density).

#### II.1.6 Densité (Specifique Gravity) :

La densité d'une huile est le rapport de sa masse volumique par celle de l'eau, chacune d'elles étant mesurées à une température donnée; On peut dire qu'elle est aussi la masse d'une unité de volume. Dans l'industrie de pétrole on a admis d'utiliser la même température 15,6°C ou 60°F pour l'eau et pour l'huile et la pression atmosphérique. La densité de brute varie de 0,7 pour les condensats légers à des valeurs quelques peu supérieurs à l'unité pour les bitumes.

$$\gamma_o = \rho_o / \rho_w \qquad (II - 2)$$

Où:

- $\gamma_o$ : La densité d'huile
- $\rho_o$  : La masse volumique d'huile
- $\rho_w$  : La masse volumique d'eau

L'industrie américaine utilise la gravité API qui est en fonction de la densité :

Densité=141,5/ (131,5+degré API) 
$$(II - 3)$$

#### II.1.7 Compressibilité d'huile C<sub>o</sub> :

La compressibilité est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. C'est une valeur très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels. Elle se définit comme :

$$C_o = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{II-4}$$

Où :

*C*<sub>*o*</sub> : Compressibilité d'huile.

V : Volume.

T : Température.

#### II.1.8 Viscosité :

Elle caractérise l'aptitude de fluide à s'opposer au déplacement. Elle diminue lorsque la température augmente. A la pression et à la température atmosphérique, elle varie de 1 Cp pour des huiles et condensats légers à plusieurs milliers centpoises pour certaines huiles lourdes de densité voisine de l'unité.

La viscosité peut être mesurée sur site entre 21,1°C (70°F) et 98,9°C (210°F) dans différents appareils et elle peut aussi être corrélée avec d'autres propriétés à l'aide des relations empiriques La figure II.5 montre la courbe de viscosité.



Figure II.5: la courbe de viscosité.

#### II.2 Échantillonnage pour les tests de laboratoire :

Le but du l'échantillonnage est d'obtenir une quantité suffisante de fluide sous pression, qui représente la totalité de fluide de réservoir trouvée initialement dans la formation. Les propriétés thermodynamiques des HC sont déterminées expérimentalement sur des échantillons représentatifs le plutôt possible durant la vie de production d'un réservoir, de préférence avant que la pression de gisement chute au-dessous de sa pression initiale [1]. Deux types d'échantillonnage peuvent être mis en œuvre :

- Echantillonnage de fond.
- Echantillonnage de surface.

Dans le premier cas, l'échantillon est recueilli au fond du puits, cette méthode est appliquée à l'échantillonnage d'un effluent monophasique.

L'échantillonnage de surface est réalisé soit au niveau de la tête de puits producteur (l'échantillon représente le mélange brut), soit au niveau de séparateur (échantillons de gaz et de liquide séparés).
# II.3 Les tests de laboratoire :

Les tests *PVT* les plus utilisés au laboratoire pour la caractérisation de fluide et le *matching* des équations d'état sont :

- Analyse compositionnelle du système.
- Etude à masse constante (*CCE*).
- Test de Libération différentielle (*DL*).
- Test de séparateur.

### II.3.1 Analyse compositionnelle du système :

Elle est généralement exécutée sur tous les échantillons des fluides de réservoir pour donner leurs compositions [1] [9]. Les données obtenues incluent :

- Les constituants des échantillons de fluide.
- La fraction molaire de chaque constituant.
- La fraction massique de chaque constituant.
- La fraction molaire, la densité et la masse moléculaire de  $C_{7+}$ .

## II.3.2 Etude à masse constant (CCE) :

C'est un processus de séparation (gaz-huile) dans lequel le gaz et l'huile sont toujours en contact durant ce test. La figure II.6 résume le déroulement du test *CCE*.



Figure II.6 : Test d'étude à composition constante(*CCE*).

Le *CCE* est exécuté sur les huiles lourdes, les huiles volatiles et les gaz rétrograde pour déterminer :

- La compressibilité des fluides.
- la masse volumique.
- le volume total.
- le volume de liquide.
- la pression de bulle ou la pression de rosé.
- Coefficient de compressibilité *C*.
- Facteur de compressibilité *Z*.

**Volume relatif** : au-dessus de la pression de saturation, le volume de cellule est mesuré par rapport au volume à la pression de saturation.

$$V_{rel} = \frac{V}{V_{sat}} \tag{III-1}$$

Où :  $V_{rel}$ : Volume relative.

*V* : Volume de la cellule.

 $V_{sat}$ : Volume à la pression de saturation.

### II.3.3 Test de Libération (vaporisation) Différentielle (DL):

Dans ce processus, le gaz en solution est libéré d'un échantillon d'huile pendant une diminution de pression et enlevé continuellement. Ce test est réalisé au début dans les conditions de réservoir (T et p), mais en dernier stage il est fait dans les conditions standards. Le test DL est résumé sur la figure II.7.



Figure II.7 : Test de Libération Différentielle (DL).

Le test de libération différentielle est réalisé pour déterminer :

- Le facteur volumétrique de formation (*FVF*).
- La solubilité différentielle de gaz  $(R_s)$ .
- Le facteur volumétrique de fond différentiel d'huile (*B<sub>od</sub>*).
- Les propriétés du gaz libéré : la composition du gaz, le facteur de compressibilité (*Z*) et la densité de gaz.

#### III.3.4.Test de séparateur :

Les tests de séparation sont utilisés pour obtenir la pression optimale pour maximiser la production d'huile dans les bacs de stockage. Les résultats de ce test sont combinés avec les essais de libération différentiels et permet d'obtenir :

- La composition des gaz produits,
- La densité des huiles dans les bacs de stockage,
- Le facteur volumétrique de formation (*FVF*),
- Le rapport gaz-huile (*GOR*).

Le test de séparateur est représenté dans la figure II.8.



Figure II.8 : séparation à trois étages.

## Conclusion

Les informations obtenues des tests de laboratoire constituent une base des données intéressantes qui peuvent être exploitée dans plusieurs domaines notamment dans la caractérisation des fluides de réservoirs pétroliers, ce qui nous importe dans ce présent travail.



## **Introduction :**

L'utilisation des équations d'état pour décrire et prévoir les propriétés thermodynamiques des fluides pétroliers dans le réservoir fait l'objet de plusieurs recherches depuis plus d'un siècle.

Le développement des *EOS* a commencé en 1873 par l'équation de *Van der Waals*, ce dernier a pris en considération le volume propre des molécules et les interactions intramoléculaires et a développé une nouvelle équation portant son nom. Cette équation a constituée la base des études menées par plusieurs savants, on cite : *Redlich, Kwong, Soave, Peng* et *Robinson* qui ont développé ce qu'on appelle la famille des équations de *Van der Waals* dites aussi : les équations d'état cubiques [1] [5].

Dans ce présent travail, on s'intéresse aux quatre équations d'état qui sont : *Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong* et *Peng-Robinson* en raison de leurs simplicités et leurs capacités de décrire le comportement de phase des hydrocarbures.

# III.1 Les équations d'état :

Une équation d'état (*EOS*) est une expression analytique reliant la pressionp, la température T, le volume V et la quantité de matière n pour un corps pur ou un mélange. [5] :

$$f(T, P, v, n) = 0$$
 (III - 1)

Une description spécifique de la relation entre ces paramètres thermodynamiques *PVT* pour un fluide réel est indispensable pour déterminer :

- Le comportement volumétrique de phase pour les mélanges constituant le gaz.
- L'évolution des fonctions thermodynamiques avec la pression et la température.
- Les équilibres liquides-vapeurs.
- La prédiction des performances des opérations de séparation en surface. [2] [3].

L'avantage principal d'utiliser les équations d'états est de pouvoir corréler les données expérimentales des équilibres de phases et de prévoir leur comportement c.-à-d. la même *EOS* peut être utilisée pour modéliser le comportement de toutes les phases. Il existe plusieurs types d'équations regroupées en trois catégories principales [5]:

• Les modèles issus de l'équation du Viriel.

- Les modèles issus de l'équation de Van der Waals.
- Les modèles issus d'une approche moléculaire (SAFT).

L'équation d'état la plus simple est l'équation des gaz parfaits, exprimée mathématiquement comme :

$$p = \frac{RT}{V} \tag{III-2}$$

Où :

- *p* : Pression du système étudié.
- *R* : La constante universelle des gaz.
- *T* : Température du système étudié.
- *V* : Volume molaire.

L'expression mathématique de l'équation (III - 2) est basée sur les hypothèses suivantes [1] [2]:

- Les dimensions des molécules sont négligeables par rapport aux distances intermoléculaires.
- L'énergie potentielle d'interaction est nulle puisque les forces répulsives et attractives entre les molécules et les parois du récipient sont nulles.
- L'énergie interne se présente exclusivement sous forme d'énergie cinétique d'agitation thermique.
- L'équation précédente n'est applicable qu'à des pressions faibles (subatmosphériques).

Dans ce qui suit, on va exposer les équations d'état les plus utilisées dans le domaine pétrolier, notamment les équations d'état cubiques développées de celle de *Van der Waals*.

#### III.1.1 L'équation d'état de Van der Waals :

Dans le développement de l'équation d'état des gaz parfaits, deux hypothèses ont été faites :

- 1. Le volume des molécules de gaz est négligeable par rapport au volume du récipient et à la distance entre les molécules.
- Il n'y a pas de forces attractives ou répulsives entre les molécules ou les parois du récipient.

*Van der Waals* (1873) a tenté d'éliminer ces deux hypothèses dans l'élaboration d'une équation d'état empirique pour les gaz réels [1] [10]. Dans son essai d'éliminer la première hypothèse, il a fait remarquer que les molécules de gaz occupent une fraction significative du volume à des pressions plus élevées ; et supposant que le volume des molécules désigné par le paramètre *b* soit soustrait du volume molaire réel *V* dans l'équation (*III* – 2) pour donner :

$$p = \frac{RT}{V - b}$$

Où :

*b* : Le covolume est considéré comme reflétant de volume des molécules.

*V* : Représente le volume réel en  $ft^3$  par 1 mole de gaz.

Pour éliminer la deuxième hypothèse, *Van der Waals* a soustrait un rapport correctif noté par  $a'_{V^2}$  de l'équation précédente pour tenir compte aux forces attractives entre les molécules. Dans une forme mathématique, *Van der Waals* a proposé l'expression suivante :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{III} - 3)$$

Où : a : paramètre d'attraction et b : paramètre de répulsion.

Les deux paramètres a et b sont constantes, ils caractérisent les propriétés moléculaires pour les corps purs.

Aux basses pressions, le volume de la phase gazeuse est grand comparant au volume des molécules. Le paramètre *b* devient négligeable par rapport à *V* et au terme attractif des forces  $a'_{V^2}$  ce dernier devient insignifiant; Par conséquent, l'équation de *Van der Waals* se réduit à l'équation des gaz parfaits  $p = \frac{RT}{V}$ .

A une pression élevée, soit  $P \rightarrow \infty$ , le volume, *V* devient très faible et approche la valeur de *b*, qui est le volume moléculaire réel, mathématiquement donnée par :

$$\lim_{p\to\infty}V(p)=b$$

L'équation de *Van der Waals* ou toute autre équation d'état peut être exprimée d'une manière plus généralisée comme suit:

$$p = p_{répulsion} - p_{attraction} \qquad (III - 4)$$

où le terme de pression de répulsion  $p_{répulsion}$ , est représentée par RT/(V-b) et le terme de pression d'attraction  $p_{attraction}$ , est décrit par  $a_{V2}$ .

Pour déterminer les valeurs des deux constantes, *a* et *b*, pour toute substance pure, *Van der Waals* a observé que l'isotherme critique a une pente horizontale et un point d'inflexion au point critique, comme le montre la figure III. 1. Cette observation peut être exprimée mathématiquement comme suit:



Figure III.1 : Relation volume / pression idéalisée pour un composant pur.

En Différenciant l'équation (III - 3) par rapport au volume au point critique on obtient les résultats :

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_{T_c,p_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \qquad (III - 6)$$
$$\left[\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right]_{T_c,p_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} + \frac{6a}{V_c^4} = 0 \qquad (III - 7)$$

La résolution simultanée des équations (III - 6) et (III - 3) pour les paramètres a et b donne :

$$b = \left(\frac{1}{3}\right)V_c \qquad (III - 8)$$
$$a = \left(\frac{8}{9}\right)RV_cT_c \qquad (III - 9)$$

L'équation (III - 8) suggère que le volume des molécules *b* est environ de 0,333 du volume critique  $V_c$  de la substance. Des études expérimentales montrent que le covolume *b* est dans la gamme entre 0,24 et 0,28 du volume critique.

En appliquant l'équation(III - 5) au point critique (en remplaçant $T = T_c$ ,  $p = p_c$ , et  $V = V_c$ ) et en combinant les équations (III - 8) et (III - 9) on obtient :

$$p_c V_c = (0,375) R T_c \tag{III-10}$$

L'équation (III - 10) montre que quel que soit le type de la substance, l'équation d'état de Van der Waals produit un facteur critique universel de compressibilité du gaz  $Z_c$  de 0,375. Des études expérimentales montrent que les valeurs de  $Z_c$  pour les substances sont comprises entre 0,23 et 0,31. L'équation (III - 10) peut être combinée avec les équations (III - 8) et (III - 9) pour donner des expressions plus commodes pour calculer les paramètres *a* et *b* pour donner :

$$a = \Omega_{a} \frac{R^{2} T_{c}^{2}}{p_{c}}$$
(III - 11)  
$$b = \Omega_{b} \frac{R T_{c}}{p_{c}}$$
(III - 12)

Où :

R: Constante de gaz, 10,73 *psia-ft*<sup>3</sup> / *lb-mole* ° R.

*p<sub>c</sub>*: Pression critique, *psi*.

 $T_c$ : Température critique, ° *R*.  $\Omega_a$ : 0.421875.  $\Omega_b$ : 0,125.

L'équation(III - 3) peut aussi être exprimée sous une forme cubique en termes de volume V comme suit:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

En réarrangeant :

$$V^{3} - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^{2} + \left(\frac{a}{p}\right)V - \left(\frac{ab}{p}\right) = 0 \qquad (III - 13)$$

L'équation (III - 13) est habituellement appelée équation d'état cubique de *Van der Waals* à deux paramètres. Le terme à deux paramètres se réfère aux paramètres *a* et *b*. Le terme équation d'état cubique de implique une équation que, si étendu, contiendrait des termes de volume pour les premières, secondes et troisièmes puissances.

L'équation (III - 13) peut avoir une caractéristique très importante, c'est qu'elle décrit le phénomène de condensation liquide et le passage du la phase gazeuse à la phase liquide lorsque le gaz est comprimé. Cette caractéristique importante de *EOS* de *Van der Waals* est discuté prochainement, et représenté conjointement sur la figure III.2.

Considérons une substance pure avec un comportement P - V comme représenté sur figure III.2, on suppose que la substance est maintenue à une température constante T en dessous de sa température critique  $T_c$ ; A cette température, l'équation (III - 13) a trois racines réelles (en volumes) pour chaque pression p spécifiée. Une solution typique de l'équation (III - 13) à une température constante T est représentée graphiquement par l'isotherme en pointillés, la courbe de température constante (DWEZB) sur la figure III.2 : les trois valeurs de V sont les intersections B, E et D sur la ligne horizontale, ce qui correspond à une valeur fixe de la pression, cette ligne calculée en pointillés (DWEZB) apparaît alors pour donner une transition continue de la phase gazeuse à la phase liquide, mais en réalité, la transition est brutale et discontinue, avec l'existence à la fois de liquide et de vapeur le long de la ligne droite horizontale DB. L'examen de la solution graphique de l'équation (III - 13) montre que la plus grande racine (en volume), indiquée par le point D correspond au volume de la vapeur saturée, tandis que le plus petit volume positif, indiqué par le point *B*, correspond au volume du liquide saturé. La troisième racine, point *E*, n'a pas de signification physique. On notera que ces valeurs deviennent identiques lorsque la température se rapproche de la température critique  $T_c$  de la substance.



Figure III.2 : diagramme Pression / volume pour un composant pur.

L'équation (III - 13) peut être exprimée sous une forme plus pratique en terme de facteur de compressibilité Z remplaçant le volume molaire V par ZRT/p:

$$Z^{3} - (1+B)Z^{2} + AZ - AB = 0 (III - 14)$$

Avec :

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} \qquad (III - 15)$$
$$B = \frac{bp}{RT} \qquad (III - 16)$$

L'équation (III - 14) donne une seul racine réelle dans la région d'une seul phase et trois racines réelles dans la région à deux phases (où la pression du système est égale à la pression de vapeur de la substance). Dans la région à deux phases, la plus grande racine positive correspond au facteur de compressibilité de la phase vapeur  $Z_V$ , tandis que la plus petite racine positive correspond à celle de la phase liquide  $Z_L$ . Une application pratique importante de l'équation (III - 14)est le calcul de la densité.

#### III.1.2 L'équation d'état de Redlich-Kwong :

*Redlich* et *Kwong* (1949) ont démontré que par un ajustement simple de terme de pression d'attraction  $a'_{V^2}$  de l'équation de *Van der Waals* et de la température du système, ils peuvent considérablement améliorer la prédiction des propriétés physiques et volumétriques de la phase vapeur [1] [11]. *Redlich* et *Kwong* ont remplacé le terme de pression d'attraction par un terme généralisé de dépendance de température, comme indiqué dans la l'équation suivante:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}}$$
(III - 17)

Où T =la Température du système en ° R.

*Redlich* et *Kwong* ont noté que lorsque la pression du système devient très grande, soit  $p \rightarrow \infty$ , le volume molaire *V* de la substance se réduit à environ 26% de son volume critique  $V_c$ , quelle que soit la température du système. En conséquence, ils ont construit l'équation (*III* – 17) pour satisfaire à la condition suivante:

$$b = 0.26V_c \qquad (III - 18)$$

En imposant les conditions de point critique (qu'elles sont exprimées par l'équation (III - 5)) dans l'équation (III - 17), on obtient :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial p}{\partial V} \end{bmatrix}_{T_c, p_c} = 0$$
$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \end{bmatrix}_{T_c, p_c} = 0$$
$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2, 5}}{p_c} \qquad (III - 19)$$
$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{p_c} \qquad (III - 20)$$

Ou :  $\Omega_a = 0.42747$  et  $\Omega_b = 0.08664$ 

En combinant les équations (III - 20) et (III - 18) on aura :

$$0.26V_c = \Omega_{\rm b} \frac{RT_c}{p_c}$$

Ou bien :

$$p_c V_c = 0,3333.RT_c$$
 (III - 21)

L'équation (III - 21) montre que l'*EOS* de *Redlich-Kwong* produit le facteur critique universel de compressibilité  $Z_c$  de 0,333 pour toutes les substances. Comme indiqué précédemment, la compressibilité critique du gaz varie de 0,23 à 0,31 pour la plupart des substances.

Par remplacement du volume molaire V dans l'équation (III - 17) par ZRT / p et par réarrangement on obtient :

$$Z^{3} - Z^{2} + (A - B - B^{2})Z - AB = 0$$
 (III - 22)

Avec :

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2,5}}$$
 (III - 23)

$$B = \frac{bp}{RT} \tag{III-24}$$

Comme dans le l'équation d'état de *Van der Waals*, l'équation(III - 22) admet une racine réelle dans la région d'une seule phase (région de phase gazeuse ou en région de phase liquide) et trois racines réelles dans la région à deux phases. Dans ce dernier cas, la plus grande base correspond au facteur de compressibilité de la phase gazeuse  $Z_V$  tandis que la plus petite racine positive correspond à celle du liquide $Z_L$ .

#### **III.1.3** L'équation d'état de *Soave-Redlich-Kwong* et ses modifications :

L'une des étapes les plus importantes dans le développement des équations d'état cubiques était le rapport de *Soave* (1972) qui a effectué une modification dans l'évaluation du paramètre *a* dans le terme de la pression d'attraction dans l'équation d'état de *Redlich-Kwong* (équation (*III* – 17)). *Soave* a remplacé le terme  $\binom{a}{T^{0.5}}$  dans l'équation (*III* – 17) par un terme généralisé dépendant de la température, notée  $a\alpha(T)$  pour donner :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V+b)}$$
(III - 25)

Où  $\alpha(T)$  est un facteur sans dimension, qui devient égale à l'unité lorsque la température réduite  $T_r = 1$ ; donc  $\alpha(T_c) = 1$  lorsque  $T/T_c = 1$ . *Soave* a utilisé des pressions de vapeur des composants purs pour développer une expression généralisée pour le paramètre de correction de température  $\alpha(T)$  [1]. A des températures du système autre que la température critique, le paramètre de correction  $\alpha(T)$  est défini par la relation suivante:

$$\alpha (T) = \left[m + \left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2 \qquad (III - 26)$$

Soave a corrélé le paramètre m avec le facteur acentrique  $\omega$  pour donner :

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \qquad (III - 27)$$

 $T_r$ : Température réduite  $T/T_r$ .

 $\omega$ : Facteur acentrique de la substance.

T: Température du système, ° R.

Par souci de simplicité et de commodité, le terme  $\alpha(T)$  (dépendant de la température (T)) est remplacé par le symbole  $\alpha$ .

Pour tout composant pur, les constantes *a* et *b* dans l'équation (III - 25) se calculent par imposition des contraintes de point critique de *Van der Waals* (équation(III - 5)), dans l'équation (III - 25) et par résolution des deux équations résultantes:

$$a = \Omega_{a} \frac{R^{2} T_{c}^{2}}{p_{c}}$$
(III - 28)  
$$b = \Omega_{b} \frac{R T_{c}}{p_{c}}$$
(III - 29)

Où  $\Omega_a$  et  $\Omega_b$  sont les paramètres des composants purs adimensionnels de *Soave-Redlich-Kwong (SRK)* et qui ont les valeurs suivantes:

$$\Omega_{a} = 0.42747$$

 $\Omega_{\rm b} = 0.08664$ 

*Edmister* et *Lee* (1986) ont montré que les deux paramètres *a* et *b* peuvent être déterminés par une méthode plus pratique pour l'isotherme critique :

$$(V - V_c)^3 = V^3 - [3V_c]V^2 + [3V_c^2]V - V_c^3 = 0 (III - 30)$$

L'équation (III - 25) peut également être exprimée dans une forme cubique, pour donner :

$$V^{3} - \left[3\frac{RT}{p}\right]V^{2} + \left[\frac{a\alpha}{p} - \frac{bRT}{p} - b^{2}\right]V - \left[\frac{(a\alpha)b}{p}\right] = 0 \qquad (III - 31)$$

Au point critique, les équations (III - 30) et (III - 31) sont identiques lorsque :  $\alpha = 1$ . Assimilation des coefficients du volume V des deux équations donne :

$$3V_c = \frac{RT_c}{p_c} \qquad (III - 32)$$
$$3V_c^2 = \frac{a\alpha}{p_c} - \frac{bRT_c}{p_c} - b^2 \qquad (III - 33)$$
$$V_c^3 = \frac{ab}{p_c} \qquad (III - 34)$$

La résolution de ces équations simultanément pour les paramètres a et b donne des relations identiques à celles données par les équations (III - 28) et (III - 29). En réarrangeant l'équation(III - 32) on obtient :

$$p_c V_c = \frac{1}{3} R T_c$$

Ceci indique que l'équation d'état de SRK donne un facteur critique de compressibilité du gaz  $Z_c$  de 0,333. A noter que la combinaison de l'équation (III – 29) avec (III – 32) donne une valeur de co-volume de 26% du volume critique, soit  $b = 0.26V_c$ .

L'introduction du facteur de compressibilité Z dans l'équation en remplaçant le volume molaire V par (ZRT/p) donne :

$$Z^{3} - Z^{2} + (A - B - B^{2})Z - AB = 0 \qquad (III - 35)$$
$$A = \frac{(a\alpha)p}{R^{2}T^{2}} \qquad (III - 36)$$
$$B = \frac{bp}{RT} \qquad (III - 37)$$

Pour utiliser l'équation (III - 35) avec des mélanges, les règles de mélange sont nécessaires pour déterminer les termes  $a\alpha$  et b. Soave a adopté les règles suivantes pour les mélanges :

(III - 37)

$$(a\alpha)_m = \sum_i \sum_j \left[ x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} \left( 1 - k_{ij} \right) \right] \qquad (III - 38)$$

$$b_m = \sum_i [x_i b_i] \tag{III-39}$$

Avec :

$$A = \frac{(a\alpha)_m p}{(RT)^2} \tag{III} - 40)$$

$$B = \frac{b_m p}{RT} \tag{III-41}$$

Le paramètre  $k_{ij}$  est un facteur de correction déterminé empiriquement appelé « coefficient d'interaction binaire », destiné à caractériser un système binaire constitué par des composants *i* et *j* dans le mélange d'hydrocarbures.

Ces coefficients des interactions binaires sont utilisés pour modéliser l'interaction intermoléculaire par l'ajustement empirique du terme  $(a\alpha)_m$  qui est représenté mathématiquement par l'équation(III - 38). Elles dépendent de la différence de taille moléculaire des composants dans un système binaire, et ils sont caractérisés par les propriétés suivantes:

• L'interaction entre les composants des hydrocarbures augmente simultanément avec l'augmentation de la différence relative entre leurs poids moléculaires:

$$k_{i,j+1} > k_{i,j}$$

• Les composants des hydrocarbures de même poids moléculaire ont un coefficient d'interaction binaire de zéro:

$$k_{i,j} = 0$$

• La matrice des coefficients d'interaction binaire est symétrique :

$$k_{i,j} = k_{j,i}$$

*Slot-Petersen (1987)* et *Vidal et Daubert (1978)* ont présenté le contexte théorique de la signification du coefficient d'interaction et des techniques pour la détermination de leurs valeurs.

En résolvant l'équation (III - 30) pour le facteur de compressibilité  $Z_l$  de la phase liquide, la composition du liquide  $x_i$  est utilisée pour calculer les coefficients A et B des équations (III - 40) et (III - 41) à l'aide des règles de mélange telles que décrit par les équations (III - 38) et (III - 39). Pour la détermination du facteur de compressibilité de la phase gazeuse  $Z_v$ , on utilise le procédé décrit précédemment en remplaçant  $x_i$  par la composition de la phase gazeuse  $y_i$ .

Il convient à ce moment de présenter et définir le concept de la fugacité et le coefficient de fugacité du composant. La fugacité f est une mesure de l'énergie de Gibbs molaire pour les gaz réels. Il est évident à partir de la définition que la fugacité a les unités de pression. Mathématiquement, la fugacité pour un composant pur est définie comme suite :

$$f^{0} = p \exp\left[\int_{0}^{p} \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp\right]$$
 (III - 42)

Où :

 $f^0$ : Fugacité du composant pur, *psia* 

p: Pression, psia

Z: Facteur de compressibilité

Le rapport entre la fugacité et la pression f/p est appelé le coefficient de fugacité

 $\Phi$ , et calculé à partir de l'équation (III – 42) comme suite :

$$\frac{f^0}{p} = \Phi = \exp\left[\int_0^p \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp\right]$$

*Soave* a appliqué cette relation généralisée à l'équation (III - 25) pour déterminer le coefficient de fugacité du composant pur pour donner :

$$\ln\left(\frac{f^{0}}{p}\right) = \ln(\Phi) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left[\frac{Z + B}{Z}\right]$$
(111 - 43)

Physiquement, la fugacité du composant *i* dans une phase par rapport à la fugacité du composant dans une deuxième phase est une mesure de la possibilité de transfert du composant entre les phases. La phase avec la fugacité du composant inférieure accepte le composant de la phase avec une fugacité du composant supérieure. L'égalité des fugacités d'un composant dans les deux phases se traduit par un transfert net nul. Un transfert de zéro pour tous les composants implique un système d'hydrocarbure en équilibre thermodynamique. Par conséquent, la condition de l'équilibre thermodynamique peut être exprimée mathématiquement par :

$$f_i^v = f_i^l \quad , \ 1 \le i \le n \tag{III-44}$$

Où :

 $f_i^v$  = fugacité du composant *i* dans la phase gazeuse, *psia*.  $f_i^l$  = fugacité du composant *i* dans la phase liquide, *psia*.

n = nombre des composants dans le système.

Pour améliorer les prédictions de la pression de vapeur pour les composants purs par l'*EOS* de *SRK*, *Groboski* et *Daubert* (1978) ont proposé une nouvelle expression pour le calcul de paramètre m de l'équation (*III* – 27). La relation proposée, qui est issue de l'analyse des nombreuses données expérimentales pour les hydrocarbures purs, a la forme suivante [12]:

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \qquad (III - 45)$$

Où :  $\omega$ : Facteur acentrique

#### III.1.4 L'équation d'état de Peng-Robinson:

*Peng* et *Robinson* (1976) ont mené une étude approfondie pour évaluer l'utilisation de l'équation d'état de *SRK* pour prédire le comportement de l'état naturel des systèmes d'hydrocarbures [1][13].

Ils ont montré la nécessité d'une amélioration de la capacité de l'équation d'état pour prévoir la densité de liquide et d'autres propriétés des fluides, en particulier au voisinage de la zone critique. *Peng* et *Robinson* (*PR*) ont proposé l'expression suivante :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{(V+b)^2 - cb^2}$$

Où a, b et  $\alpha$  ont les mêmes significations dans l'*EOS* de *SRK* et le paramètre c est un nombre entier optimisé en analysant les valeurs des termes  $Z_c$  et  $b/V_c$  tel qu'il est obtenu à partir de l'équation. Il est généralement admet que  $Z_c$  devrait être proche de 0,28 et  $b/V_c$  devrait être approximativement 0.26. Une valeur optimisée de c = 2 donne  $Z_c = 0.307$  et  $b/V_c = 0.253$ . Sur la base de cette valeur de c, *Peng* et *Robinson* ont proposé l'équation d'état suivante (communément appelée *PR EOS*):

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b) + b(V-b)}$$
(III - 46)

En imposant les conditions de point critique (équation(III - 5)) sur l'équation (III - 46), la résolution pour les paramètres *a* et *b* donne :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$
(III - 47)  
$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{p_c}$$
(III - 48)

Où :

$$\Omega_a = 0.45724$$

 $\Omega_b = 0.07780$ 

Cette équation prédit un facteur universel critique de compressibilité du gaz,  $Z_c$  de 0,307 comparant à 0,333 pour L'*EOS* de *SRK*. *Peng* et *Robinson* ont également adopté l'approche de *Soave* pour le calcul de paramètres  $\alpha$ :

$$\alpha = \left[1 + m\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2 \tag{III-49}$$

 $Ou: m = 0.3796 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2$ 

*Peng* et *Robinson* (1978) ont proposé l'expression modifiée suivante pour *m* qui est recommandé pour les composants les plus lourds avec des valeurs de facteur acentriques  $\omega > 0.49$ :

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3 \qquad (III - 50)$$

Réarrangeant l'équation (III - 46) dans la formule de facteur de compressibilité :

$$Z^{3} + (B - I)Z^{2} + (A - 3B^{2} - 2B)Z - (AB - B^{2} - B^{3}) = 0 \qquad (III - 51)$$

Où *A* et *B* sont donnés par les équations (III - 36) et (III - 37) pour les composants purs et par les équations (III - 40) et (III - 41) pour les mélanges dont :

$$A = \frac{(a\alpha)_m p}{(RT)^2}$$
(III - 52)  
$$B = \frac{b_m p}{RT}$$
(III - 53)

Avec :

$$(a\alpha)_{m} = \sum_{i} \sum_{j} \left[ x_{i} x_{j} \sqrt{a_{i} a_{j} \alpha_{i} \alpha_{j}} \left( I - k_{ij} \right) \right]$$
(III - 54)  
$$b_{m} = \sum_{i} \left[ x_{i} b_{i} \right]$$
(III - 55)

# Conclusion

L'étude des modèles thermodynamiques nous a conduit à conclure que les équations d'état cubiques de *Soave-Redlich-Kwong* à trois paramètres et de *Peng-Robinson* sont les meilleures pour prédire le comportement des équilibres liquide-vapeur. Elles sont fréquemment utilisées dans le domaine pétrolier.



## Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes étapes suivis dans la simulation des propriétés *PVT* des fluides pétroliers de champ de *HMD*. Les échantillons sont prélevés de puits *MD*363 situé au sud de champ.

La caractérisation du fluide a été développée en utilisant le logiciel *Eclipse* incorporant un programme compositionnel dit *PVTi* basé sur les équations d'état, utilisé pour caractériser un ensemble des échantillons de fluide et calculer leurs propriétés physiques (densité, viscosité,  $B_o$ ,  $B_g$  ...etc) aux différentes pressions et températures.

Le travail est basé sur l'utilisation des données obtenues par des tests en laboratoire (*DL*,*CCE*...etc) et des données calculées par le simulateur pour un échantillon défini par sa composition chimique et la fraction molaire de chaque constituant. Les prédictions des *EOS* sont généralement différentes des données de laboratoire de mesure. La majorité de cette erreur peut éventuellement être liée à la description incomplète de fluide.

Avant toute utilisation d'*EOS* dans une étude de simulation, nous devons sélectionner une équation d'état qui est en mesure d'obtenir une bonne adéquation entre les résultats des *EOS* et toutes les données des tests *PVT*.

Dans le simulateur, une analyse comparative a été faite entre les propriétés *PVT* observées (résultat des tests *CCE*, *DL*....etc.) et celles calculées par simulation numériques. Les courbes représentatives des caractéristiques *PVT* obtenues par les deux techniques sont tracées conjointement pour permettant la comparaison entre les deux différentes méthodes.

## IV.1 Sélection de l'échantillon et préparation des données :

Notre étude est appliquée sur le puits *MD*363 situé au sud de champ de Hassi Messaoud. Avant de commencer la simulation, des tests doivent être effectués pour vérifier la cohérence et la qualité des données mesurées, pour assurer qu'elles sont représentatives pour l'huile produite (la composition chimique des fluides et leur fraction molaire).

Nous avons vérifié que la somme de la composition est égale à 100 %, les variables dépendantes de la pression, et les unités sont cohérentes et aussi un modèle judicieux de fluide est employé. Nous avons comparé aussi les données *PVT* de ce puits avec d'autres puits dans le même champ.

La première étape lors de la généralisation des propriétés *PVT* est de choisir l'équation d'état à utiliser parmi les 5 équations qui représentent la base des données de *PVTi (Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Redlich-Kwong, Zudkevitch-Joffe, Schmidt-Wenzel)* pour décrire les propriétés des fluides pour tous les procédés de laboratoire. Le tableau IV.1 résume les résultats des tests de laboratoire pris en considération dans la sélection du puits à étudier. On utilise seulement l'étude à composition constante (*CCE*) et la libération différentielle (*DL*) dans cette étude.

Type d'échantillonnage	Fond du puits
Pression de réservoir	475 Bar
Température de réservoir	120 °C
pression de saturation	148 Bar
La densité de l'huile à la pression de saturation	620 Kg/cm <sup>3</sup>
Flash GOR	$111.59 m^3/m^3$
Solution GOR	$170.932 m^3/m^3$

Tableau IV.1: Les données du puits MD363.

# IV.1.1 Comopsition du fluide :

Les résultats de test de chromatographie réalisé sur un échantillon du fond de puits au niveau de laboratoire sont résumés dans le tableau suivant :

Composants	Fraction molaire (%)	Masse moléculaire
N <sub>2</sub>	2.19	
<i>CO</i> <sub>2</sub>	1.63	
<i>C</i> <sub>1</sub>	28.99	
<i>C</i> <sub>2</sub>	11.12	
<i>C</i> <sub>3</sub>	9.13	
$i - C_4$	1.24	
$n-C_4$	4.77	
$i - C_5$	1.23	
$n-C_5$	2.52	
<i>C</i> <sub>6</sub>	3.23	
C <sub>7+</sub>	33.95	209

Tableau IV.2 : Composition du fluide.

Le logiciel *PVTi* permet à l'utilisateur d'introduire des données supplémentaires sur des échantillons caractérisés, dans le cas ou ces données n'existent pas dans sa base des données. Dans notre cas, nous avons introduit la masse moléculaire de  $C_{7+}$  (Voir le tableau IV.2). Pour les autres constituants, leurs données sont définies par le simulateur *PVTi* par défaut. D'autre part, les résultats des tests : d'étude à masse constante (*CCE*) et de libération (vaporisation) différentielle (*DL*) sont résumés respectivement dans les tableaux IV.3 et IV.4.

$P(kg/cm^2)$	V <sub>r</sub>	Masse volumique $(kg/cm^3)$
500	0.917	676
450	0.926	669
400	0.936	662
350	0.948	654
300	0.957	648
250	0.969	640
200	0.983	631
150	0.999	620
148	1	620
140	1.035	
130	1.077	
120	1.133	

Tableau IV.3 : résultats de test CCE.

р	V <sub>r</sub>	Masse	Rs	Z (gaz)	Bg	Bo
( <i>Kg/cm</i> <sup>2</sup> )		volumique (Kg/cm <sup>3</sup> )				
148	1	620	170.932			1.664
140	0.979	627	161.186	0.819	0.01027	1.629
120	0.934	642	137.957	0.823	0.01044	1.554
100	0.893	657	118.016	0.841	0.01302	1.486
80	0.856	670	98.347	0.851	0.01569	1.424
60	0.817	686	79.084	0.869	0.02148	1.359
40	0.778	701	58.658	0.885	0.03292	1.295
1	0.556	865	0	1		0.925

Tableau IV.4 : résultats de test *DL*.

## IV.2 Résultats de la simulation :

Dans notre modèle *EOS*, et après plusieurs essais des équations existants sur le *PVTi*, on a choisi l'équation d'états de *Soave-Redlich-Kwong* à 3 paramètres car elle donne des bons résultats contrairement aux autres équations. Lorsque on finit la saisie de ces données dans le *PVTi*, la simulation est automatiquement exécutée, donc les résultats sont immédiatement disponibles. Les résultats obtenus sont en fonction de notre modèle *EOS* choisi.

Lorsque la simulation est terminée, le programme affiche un rapport détaillant le déroulement de l'opération. La fenêtre d'affichage principale de programme montrant les résultats exposés sur les figures IV.1, IV.2 et IV.3 :

N	Output Display - PVTi			
	File Edit			
	🚅 🖬   🐰 🗈 💅			
	Expt DL1 : Differe	ential Libera	tion	
Ľ	Specified temperature	e	Deg C	120.0000
	Relative Oil Saturate	ed Volume (Bo	(Pbub))	1.5114
	GOR calc. is Gas Vol Oil Rel Vol calc. is	at STC/Stock Stage Vol oi	Tank Oil Vol 1∕Stock Tank	l Oil Vol
		GOR		Total RelVol
	BARSA Point	Observed	Calculated	Calculated
	148.000 147.751 - Psat 140.000 120.000 80.000 60.000 40.000 1.013 @ Tres 1.013 @ Tstd	170.9320 161.1860 137.9570 118.0160 98.3470 79.0840 58.6580	130.5495 130.5495 124.6862 109.7640 95.2373 81.0275 67.0169 52.9679	$\begin{array}{c} 1.5113\\ 1.5114\\ 1.5508\\ 1.6819\\ 1.8765\\ 2.1844\\ 2.7238\\ 3.8540\\ 177.3856\\ 131.5495\end{array}$

Figure IV.1: résultat de simulation de l'experience DL.

Output Display - F	VTi			
File Edit				
🖙 🖬   🐰 🗎 😒	5			
Expt CCE1 :	Constant Co	mposition E	xpansion	
Soave-Redlich Lohrenz-Bray- Density units Specific volu Viscosity uni Surface Tensi	-Kwong (3-F Clark Viscosi are me units are ts are on units are	arm) on ZI ty Correlat KG/M M3/K CPOI DYNE	ion 3 G-ML SE 5/CM	
Specified tem	perature	Deg	с	120.0000
Liq Sat calc.	is Vol oil∕V	ol Fluid at	Sat. Vol	
		Rel Volume		Vap Mole Frn
Pressure In BARSA Po	serted int Obse	rved Cal	culated	Calculated
$\begin{array}{c} 500.000\\ 450.000\\ 400.000\\ 350.000\\ 250.000\\ 250.000\\ 200.000\\ 156.684\\ -150.000\\ 148.000\\ 140.000\\ 140.000\\ 130.000\\ 130.000\\ \end{array}$	Psat	0.9170 0.9260 0.9260 0.9480 0.9570 0.9690 0.9830 0.9830 0.9990 1.0000 1.0350 1.0770 1.1330	$\begin{array}{c} 0.9026\\ 0.9116\\ 0.9218\\ 0.9334\\ 0.9467\\ 0.9622\\ 0.9807\\ 1.0000\\ 1.0225\\ 1.0298\\ 1.0615\\ 1.1083\\ 1.1683\\ 1.1683\\ 1.1683\\ 1.1683\\ 1.083\\ $	0.0267 0.0346 0.0659 0.1042

Figure IV.2: résultat de simulation de l'experience CCE.

Output Display - PVTi	
File Edit	
🚔 🖬 🐰 🛍 💅	
Expt BUBBLE1 : Bubble Point Pressure Calculation	
Soave-Redlich-Kwong (3-Parm) on ZI Lohrenz-Bray-Clark Viscosity Correlation	
Specified temperature Deg C Calculated bubble point pressure BARSA Observed bubble point pressure BARSA	120.0000 156.6842 148.0000

Figure IV.3: résultat de simulation de la pression de saturation.

On note que les résultats obtenus par la simulation sont légèrment décalés par raport aux résultats observés au laboratoire . Ce décalage entre les données calculées et les données observées est dû aux :

- L'erreur humaine lors de l'exécution des expériences de laboratoire.
- Le modèle (l'équation d'état que nous avons choisi) nécesite une correction.

Donc une régression de l'équation d'état utilisée dans notre modèle *EOS* est nécessaire pour caller entre les données calculées et les données observées.

## IV.3 Calage d'une équation d'état par la régression :

Pour effectuer une régression nous devons spécifier:

- Les expériences qui seront utilisées dans la régression.
- La pondération (weighting) pour les observations associées à ces expériences.
- Les paramètres (variables) de l'équation d'état à régresser
  (OmégaA, OmégaB, P<sub>c</sub>, T<sub>c</sub> Z<sub>c</sub> ...etc).
- Les propriétés de la fraction  $C_{7+}$ .

Généralement, les variables utilisées sont comme suit :

- *T<sub>c</sub>*, *P<sub>c</sub>*, *OmégaA* et *OmégaB* pour caller la pression de saturation de la fraction *C*<sub>7+</sub>.
- Le volume shift permet de caller le facteur Z et la densité.

#### IV.3.1 Calage de la pression de saturation :

Dans cette partie, nous n'utilisons pas les données de test de libération différentielle (DL) dans la régression. Par ailleurs, nous avons choisi d'utiliser uniquement le point de bulle, et les données obtenues par le *CCE*.

Pour obtenir un meilleur résultat, nous avons commencé par la régression de la pression de saturation tout en sélectionnant un ensemble minimal de variables.

### IV.3.1.1 La procédure de la régression:

Tout d'abord, on a augmenté le poids de la pression de saturation à 10 (pour faire une pondération), c'est un critère très important pour le calage.

On a choisi de modifier : OmégaA, OmégaB,  $T_c$  et  $P_c$  de la fraction  $C_{7+}$ , puisque la pression de saturation est très sensible à ces paramètres. La figure IV.4 montre la fenetre des paramètres à modifier dans le logiciel.

S	Select EOS parameters for regression						X			
	Compon	ent-based regress	ion variables:							
	Mnem	Omega_A	Omega_B	Porit	Tcrit	VcritV	ZcritV	AcenFac	Sshft	H
	CO2									
	C1									
	C2									
	C3									
	IC4									
	NC4									
	IC5									
	NC5									
	C6									
	C7+	1	1	1	1					•
	•									•

Figure IV.4 : sélection de paramètre d'*EOS* pour la régression.

Le tableau IV.5 montre l'influence du changement des paramètres :  $P_c$ ,  $T_c$ , OmégaA, et OmégaB sur la valeur calculée de la pression de saturation. La valeur calculée :  $(147.75kg/cm^2)$  est très proche de la valeur observée  $(148kg/cm^2)$ .

Observations	Avant calage	Observé	Calculé
Pression de saturation ( <i>Bar</i> )	156	148	147.75
Densité de Liquide ( <i>kg/cm</i> <sup>3</sup> )	651	620	618.39

Tableau IV.5 : Résultat du calage de la pression de saturation.

# IV.3.2 Calage des données du test de Libération Différentielle (DL) :

Nous utilisons les résultats de test DL pour caler les paramètres suivants : le GOR, la masse volumique, le facteur Z de la vapeur et le FVF de gaz.

Le paramètre *volume shift* peut dépendre ou non de  $T_c$  et  $P_c$  donc leurs effets ne peuvent pas être analysés séparément. Dans le cas où le calage ne donne pas des résultats satisfaisants, le *volume shift* est pris indépendant de  $(T_c, P_c)$  Comme le montre la figure IV.5 :

Volume Shifts					
Volume Shifts -					
Component	sShifts	cShifts (m3 /kg-mole)	1		
N2	0.042639144	0.0011419637	4		
CO2	0.15116384	0.0044918176			
C1	0.026800405	0.00079919948			
C2	0.077015074	0.0034695221			
C3	0.10857523	0.0061657039			
IC4	0.12758172	0.0093057538			
NC4	0.13708496	0.010009178			
IC5	0.15233708	0.013490991			
NC5	0.16641596	0.015118191			
C6	0.19457372	0.021385362 -	1		
•		•			
Enter cSh	ift (dimensioned shifts	5)			
Options					
Volume shift ty	pes				
Independent <> Dependent					
OK Cancel Help					

Figure IV.5 : calage par le paramètre volume shift.

Après l'exécution de la régression sur les expériences *CCE* et *DL* par le *PVTi*, le simulateur nous a donné les différences entre les données mesurées et calculées pour chaque paramètre, avant et après le calage du modèle de l'*EOS*; Les résultats sont illustrés sur les courbes sur les figures de IV.6-IV.16 suivants:



Figure IV.6 : Densité du liquide (méthode *CCE*) avant la régression.



Figure IV.7 : Densité du liquide (méthode CCE) après la régression.



Figure IV.8 : Volume Relatif (méthode *CCE*) avant la régression.



Figure IV.9 : Volume Relatif (méthode *CCE*) après la régression.



Figure IV.10 : GOR (méthode DL) avant la régression.



Figure IV.11 : GOR (méthode DL) après la régression.



Figure IV.12 : Facteur Z de vapeur (méthode DL) avant le calage.



Figure IV.13 : Facteur Z de vapeur (méthode DL) après le calage.



Figure IV.14 : Masse volumique de liquide (méthode DL) avant la régression.



Figure IV.15: Masse volumique de liquide (méthode DL) après la régression.



Figure IV.16 : FVF de gaz (méthode DL) avant et après la régression.

#### IV.4 L'enveloppe de phase pour le puits MD363 :

L'échantillon d'huile analysé dans cette étude contient dans ses fractions molaires plus de 20% de l'heptane et des composés plus lourds constituant le *Black Oil* dans les fluide de réservoir.

Son enveloppe de phase, par conséquent, est la plus large de tous les types de fluides de réservoir, avec sa température critique au-dessus de la température du réservoir  $(T_c = 628 \text{ C}^\circ \text{ par rapport à } T_{res} = 120 \text{ C}^\circ)$ . Le diagramme de phase de cet échantillon est tracé en utilisant le logiciel *Eclipse PVTi* comme il est montré dans la

figure IV.16, ce diagramme représente la pression (en Bar) en fonction de la température (en C°), l'ensemble des points de rosé constitue la ligne de rosée (en rouge) et l'ensemble des points de bulle constitue la ligne de bulle (en vert), les deux ensembles constituent la courbe de saturation.



Figure IV.17 L'enveloppe de phase pour le puits MD363.

### IV.5 Application du modèle callé:

Une fois le calage entre les données calculées et les données observées est réalisé, les résultats de régression peuvent être utilisés dans la simulation de réservoir.

Toujours dans le cadre de notre étude, on prend un autre puits (OMM67) et pour le même modèle (*Soave-Redlich-Kwong* à 3 paramètres) mais cette fois on prend en considération les variables de la fraction C<sub>7+</sub>qu'on a déjà changées (OmégaA, OmégaB,  $p_c$ ,  $T_c$  et le volume shift), et on les utilise comme 'user' dans le simulateur c.-à-d. on utilise notre variables générés par la simulation précédente dans le *PVTi* 

pour ce puits (et les autres puits sur le champs de HMD) sans les faire calculer à nouveau.

Par suite, on a défini notre échantillon dans le simulateur (la composition de fluide et la fraction molaire pour chaque constituant, la pression de réservoir, la pression de saturation et la température de réservoir). Les tableaux suivants montrent les résultats de simulation des tests (*DL et CCE*) générés par *PVTi* avec les tests réels faits en laboratoire :

Pression (Bar)	volume relative	Masse volumique (kg/cm <sup>3</sup> )
550	0.9192	700.616
500.585	0.9242	693.7755
450.197	0.9279	685.6671
400.796	0.9356	680.2563
354.395	0.9421	673.5018
302.994	0.9492	665.3527
251.953	0.9571	655.7466
200.191	0.9659	649.6043
150.79	0.9758	644.8242
142.389	0.987	639.2721
135.988	1	635.7655
128.49	1.053	
118.993	1.1239	
109.495	1.2214	

Pression (Bar)	volume relative	Masse volumique (kg/cm <sup>3</sup> )
550	0.911	697
500	0.918	691
450	0.927	684
400	0.936	677
350	0.945	671
300	0.956	664
250	0.967	656
200	0.98	648
150	0.995	638
140	0.998	635
136	1	634
130	1.032	
120	1.08	
110	1.134	

Tableau IV.6 : données générées.

Pression	Facteur	GOR
(Bar)	Z	m3/m3
135.988		130.336
128.49	0.8747	128.765
109.495	0.8801	105.96
90.998	0.8886	79.6272
71.998	0.9015	69.3276
51.003	0.9214	49
30.505	0.9524	38.362
1	1.0035	0

Tableau IV.8 : données générées.

Pression	Facteur	GOR
(Bar)	Z	$m^3/m^3$
136		138.286
130	0.881	133.762
110	0.878	115.603
90	0.882	98.54
70	0.89	81.342
50	0.903	63.905
30	0.922	43.286
1	1	0

Tableau IV.9 : données réelles(DL).

# Conclusion

Nous avons réalisé notre étude sur un échantillon représentatif de puits *MD*363 dont la somme de sa composition est égale à 100 %.

Par ailleurs, l'analyse comparative de simulation entre les propriétés *PVT* observées (résultat des tests *CCE*, *DL*....etc.) et celles calculées, nous a permet de choisir le modèle d'équation d'état cubique le plus adapté pour la caractérisation des huiles à savoir : *EOS* de *Soave-Redlich-Kwong* à trois paramètres.

Le modèle de *Soave-Redlich-Kwong* à trois paramètres corrigé par régression a été appliqué sur un autre puits *OMM67*. Les résultats obtenus sont satisfaisants ce qui confirme le bon choix modèle.
## CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS

## **Conclusion générale:**

L'utilisation de l'analyse PVT dans la prospection pétrolière nécessite principalement un ensemble des données expérimentales, fournit par les tests de laboratoire. Ces tests consomment énormément de temps et demandent le déplacement des échantillons au laboratoire ce qui peut altérer leurs propriétés. Cependant, il est possible d'utiliser une méthode très fiable qui consiste à un modèle basé sur les équations d'état.

Notre travail avait pour but de caractériser les propriétés thermodynamiques des fluides pétroliers de champ de Hassi Messaoud par un modèle basé sur les équations d'état et de préciser laquelle parmi ces équations est la plus adaptée aux fluides de ce champ. Par ailleurs, afin de minimiser le temps de prédiction, Nous avons opté pour la simulation numérique avec le logiciel *Eclipse PVTi*.

En terme de notre travail, nous avons conclu que :

- L'étude des modèles thermodynamiques nous a conduit à choisir la meilleure équation d'état pour prédire le comportement des fluides pétroliers de *HMD* à savoir : l'équation d'état cubique de *Soave-Redlich-Kwong* à trois paramètres.
- La simulation numérique à l'aide de logiciel *PVTi* a donné des résultats en bonne concordance avec la littérature et en accord avec des travaux précédents. Néanmoins, nous avons introduit quelques corrections en utilisant la méthode de régression.
- Les résultats obtenus par ce modèle ont été réglés pour correspondre aux données *PVT* expérimentales fournit par l'étude à composition constante (*CCE*) et le test de libération différentielle (*DL*), utilisées pour calculer les différentes propriétés telles que la pression de saturation, le *GOR*, le facteur de compressibilité et le *RS*.....etc.
- Le modèle d'équation d'état cubique de *Soave-Redlich-Kwong* à trois paramètres corrigé par régression a été appliqué sur un autre puits *OMM67*. Les résultats de simulation des propriétés *GOR*, volumique relatif, facteur Z, masse volumique, pour différentes pressions sont très proches aux résultats expérimentaux.

## **Recommandations :**

D'Après ses résultats, il est apprécié de recommander pour les travaux futurs :

- Généraliser l'étude pour caractériser d'autres propriétés *PVT* telles que la compressibilité et la viscosité.
- Elargir cette étude à d'autres régions.
- Modéliser les propriétés *PVT* par d'autres modèles et comparer les résultats obtenus par les différentes méthodes.