

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique

Projet de Fin d'Etudes
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

Etude thermodynamique d'un gaz à condensat algérien

Dirigé par :

Pr. R.DERRICHE
Mr. S.DIFALLAH

Etudié par :

S.BOUAFFAD

Membres du jury :

Mr. C.E. CHITOUR,
Mme. F. SOUABI,
Mr. T. AHMED ZAID,
Mme. R. DERRICHE,
Mr. S.DIFALLAH

Professeur (E.N.P)
Professeur (E.N.P)
Professeur (E.N.P)
Professeur (E.N.P)
CRD-SH

Président
Examinatrice
Examineur
Rapporteuse
Rapporteur

Promotion: 2010

10, Avenue Hassen Badi BP 182 El-Harrach- Alger
Tél : 213 21 52 53 01 _ Fax : 213 21 52 29 73.

Remerciements

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Dieu pour m'avoir donné la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

Je remercie mes parents qui m'ont tout donné et qui veillent toujours à ma réussite.

Je remercie respectueusement Madame Ratiba DERRICHE, Professeur à l'ENSP d'avoir accepté de m'encadrer.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du département PVT du centre de recherche et de développement de Boumerdes : Hichem, Dahmane, Mr.Mouloudj, Hakim, Mohamed sghir, aussi Raouf et Massi et en particulier :

- *Mr.S.DIFALLAH pour m'avoir proposé ce sujet.*
- *Mr.OUADOU qui n'hésite jamais à mettre ses connaissances à la disposition des stagiaires.*
- *Mme F.AKKOUCHE à qui je dois toute la reconnaissance pour son aide précieuse, pour le temps qu'elle m'a consacré, pour son soutien moral, pour ses encouragements et pour ses conseils. Qu'elle trouve ici mes plus profonds remerciements.*

Je tiens à remercier, pour leur gentillesse et la qualité de leur enseignement, tous les enseignants du génie chimique, en particulier :

- *Le professeur C-E.CHITOUR pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*
- *Les professeurs : F.SOUAHI et T. AHMED ZAID pour avoir accepté d'être membres du jury.*

Dédicaces :

Je dédie ce travail

A mes merveilleux parents à qui je dois ce que je suis aujourd'hui ;

A ma chère et adorable sœur Amina ;

A mes frères Amine et Mehdi ;

A mes amies : Kahina , Nésrine , Faiza, Amina, Rajâa et Soumia ;

A tous mes amis .

Samah

Sommaire

	Page
Introduction.....	01
I. Partie théorique	
I. Classification des fluides des réservoirs.....	02
I.1.Huiles.....	03
I.1.1. Huiles à faible contraction.....	03
I.1.2. Huile à forte contraction.....	04
I.2. Gaz.....	04
I.2.1. Gaz sec.....	05
I.2.2. Gaz humide.....	06
I.2.3. Gaz à condensat.....	07
II. Condensation rétrograde.....	07
III. Echantillonnage.....	07
III.1 Echantillonnage de fond.....	07
III.1. Echantillonnage de surface.....	08
IV. Rappels thermodynamiques.....	09
IV.1.Equation d'état des gaz parfaits.....	09
IV.2. Gaz réels.....	09
IV.3. Facteur de compressibilité (Z).....	10
IV.4. Loi des états correspondants.....	10
IV.5. Facteur acentrique.....	11
IV.6. Potentiel chimique.....	11
IV.7. Fugacité.....	12
IV.7.1. Coefficient de fugacité.....	12
IV.7.2. Calcul de la fugacité pour un corps pur.....	12
IV.7.3. Calcul de fugacité pour les mélanges.....	13

IV.7.4. Variation de la fugacité avec la pression et la température.....	13
IV.7.5. Idéauté.....	14
IV.8. Equilibre liquide-vapeur.....	15
IV.8.1. Condition d'équilibre.....	15
IV.8.2. Calcul des équilibres liquide-vapeur.....	15
IV.8.2.1. Méthode hétérogène.....	15
IV.8.2.2. Méthode homogène.....	16
V. Les équations d'état.....	16
V.1. Equation d'état de Wan Der Waals.....	17
V.2. Equation d'état de Redlich-Kwong.....	18
V.3. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong.....	18
V.4. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong-Peneloux.....	19
V.5. Equation d'état de Ping-Robinson.....	20
V.6. Equation d'état SRK et PR généralisées.....	20
VI. Règles des mélanges appliquées aux équations d'état.....	21
VI.1. Règle des mélanges conventionnelle.....	21
VI.2 Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid	22
VII. Méthode de caractérisation des fractions pétrolières.....	22
II. Partie expérimentale	
I. Description de l'appareil requis pour une étude thermodynamique.....	24
II. Validation des échantillons de surface.....	26
II.1. Validation du gaz du séparateur.....	26
II.2. Validation du liquide du séparateur.....	27
III. Séparation flash.....	30
IV. Recombinaison.....	31
IV.1. Recombinaison mathématique.....	33
IV.2. Recombinaison physique.....	36

V. Etude thermodynamique du fluide de fond.....	38
V.1. Etude à masse constante (CCE).....	38
V.2. Etude à volume constant (CVD).....	43

III. Partie simulation

Introduction.....	50
I. Présentation du logiciel PVTsim.....	51
I.1. Méthodes de caractérisation, règles de mélanges et corrélations utilisées par le PVTsim.....	52
II. Calcul de la pression de rosée.....	56
III. Calcul du facteur de compressibilité (Z) et de la masse volumique.....	57
IV. Résultats de la simulation.....	58
V. Evaluation de l'écart entre l'expérience et la simulation.....	60
VI. Interprétation des résultats.....	63
Conclusion.....	64
Conclusion générale	65

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau II.1 : Validation du gaz du séparateur.....	27
Tableau II.2 : Validation du liquide du séparateur.....	29
Tableau II.3 : Composition molaire du gaz flash.....	32
Tableau II.4 : Composition massique du liquide flash.....	33
Tableau II.5 : Composition massique du liquide séparateur.....	34
Tableau II.6 : Composition molaire du fluide de fond.....	36
Tableau II.7 : Paramètres de calcul du GOR.....	37
Tableau II.8 : Recombinaison physique.....	38
Tableau II.9 : Résultats de l'étude à masse constante (V_r , ρ et Z).....	40
Tableau II.10 : % dépôts liquides pour la CCE.....	40
Tableau II.11 : Etude à volume constant (CVD)	45
Tableau II.12 : Résultats de l'étude à volume constant.....	45
Tableau II.13 : Composition molaire du complexe gazeux produit en surface.....	46
Tableau II.14 : Teneur en produits condensables	46
Tableau III.1 : Valeurs des T_c , P_c et ω des constituants légers.....	52
Tableau III.2 : Propriétés généralisées des fractions pétrolières C_7+	53
Tableau III.3 : Valeurs des coefficients c , d et e pour l'équation SRK.....	54
Tableau III.4 : Valeurs des coefficients c , d et e pour l'équation PR.....	54
Tableau III.5 : Coefficients d'interaction binaire donnés par Pederson et Coll.....	55
Tableau III.6 : Résultats de l'équation PR.....	58
Tableau III.7 : Résultats de l'équation SRK.....	59
Tableau III.8 : Résultats de l'équation SRK-P.....	59
Tableau III.9 : Ecart entre l'expérience et la simulation pour le volume relatif.....	60
Tableau III.10 : Ecart entre l'expérience et la simulation pour le facteur de compressibilité.....	61
Tableau III.11 : Ecart entre l'expérience et la simulation pour le % dépôts liquides.....	61

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure I.1 : Diagramme pression-température d'une huile à faible contraction.....	03
Figure I.2 : Diagramme pression-température d'une huile à forte contraction.....	04
Figure I.3 : Diagramme pression-température d'un gaz sec.....	05
Figure I.4 : Diagramme pression-température d'un gaz humide.....	05
Figure I.5 : Diagramme pression-température d'un gaz à condensat.....	06
Figure I.6 : La condensation rétrograde.....	07
Figure I.7 : Echantillonnage sur séparateur.....	09
Figure II.1 : Equipement de l'étude PVT.....	25
Figure II.2 : Courbe P-V de l'huile du séparateur	29
Figure II.3 : Schéma de la recombinaison mathématique.....	35
Figure II.4 : Variation du volume relatif en fonction de la pression (CCE)	41
Figure II.5 : Variation de la masse volumique en fonction de la pression (CCE)	41
Figure II.6 : Variation du facteur de compressibilité en fonction de la pression (CCE).....	42
Figure II.7 : Variation du % dépôts liquides en fonction de la pression (CCE)	43
Figure II.8 : Variation du facteur de compressibilité en fonction de la pression (CVD).....	47
Figure II.9 : Variation du facteur volumétrique (Bg) en fonction de la pression (CVD).....	47
Figure II.10 : Variation du % dépôts liquides en fonction de la pression (CVD)	48
Figure II.11 : Evolution de la composition du complexe gazeux en fonction de la pression..	49
Figure II.12 : Evolution de la teneur en produits condensables en fonction de la pression...	50
Figure III.1 : Ecart entre l'expérience et la simulation pour le volume.....	62
Figure III.2 :Ecart entre l'expérience et la simulation pour le facteur de compressibilité Z ..	62
Figure III.3 : Ecart entre l'expérience et la simulation pour le % dépôts liquides.....	63

Notations

a	paramètre d'attraction des équations d'état cubiques.
b	co-volume des équations d'état cubiques
B _o	facteur volumétrique de fond du fluide de réservoir
B _g	facteur volumétrique du gaz
c	paramètre de translation de volume de Peneloux
CCE	comportement éclairé à masse constante
CVD	comportement différentiel à volume constant
F	fugacité
G	enthalpie libre
GOR	Gas Oil Ratio
K _{ij}	coefficient d'interaction binaire
m	terme correctif des équations d'état cubique
MW	masse molaire
n	nombre de mole
P	pression
PNA	paraffines- naphthènes-aromatiques
PVT	Pression Volume Température
Q	quantité de chaleur
R	constante des gaz parfaits
Sh	facteur de contraction
T _s	température aux conditions standards
u	constante spécifique à chacune des équations d'état
v	variance
V	volume
w	constante spécifique à chacune des équations d'état
X	vecteur composition de la phase liquide
X _i	fraction molaire du composé i dans la phase liquide
Y	vecteur composition de la phase vapeur
Y _i	fraction molaire du composé i dans la phase vapeur
Z	facteur de compressibilité
Z _{RA}	facteur de compressibilité de Racket
z	vecteur composition de la charge
z _i	fraction du composé i dans la charge

Exposants

*	état de gaz parfait
L	liquide
V	vapeur

Symboles grecs

φ	coefficient de fugacité
η	indice de réfraction
μ	potentiel chimique
ρ	masse volumique
ω	facteur acentrique
Ω	constante spécifique de chaque équation d'état

ملخص

يتمثل هذا العمل في دراسة تطبيقية للخصائص الترموديناميكية والفيزيائية لغاز مكثف جزائري. سمحت لنا هذه الدراسة بقياس نقطة ظهور الفقاعات وكذلك تغيرات كل من الحجم، الكتلة الحجمية، عامل الإنضغاطية والودائع السائلة بدلالة الضغط.

إستعمال معادلات الحالة سمح بتقدير هذه الخصائص عن طريق استعمال برنامج العقل الإلكتروني PVT sim. أخيرا تمت مقارنة النتائج التطبيقية والنظرية.

الكلمات المفتاحية

غاز مكثف، التحقق من صحة، إعادة التركيب، دراسة ضغط-حجم-حرارة.

Résumé

Ce travail consiste en une étude expérimentale des propriétés thermodynamiques et physiques d'un gaz à condensat algérien. Cette étude nous a permis de déterminer le point de rosée et la variation du volume, de la masse volumique, du facteur de compressibilité et des dépôts liquides en fonction de la pression.

L'utilisation des équations d'état a permis l'estimation de ces propriétés par le biais du logiciel PVTsim.

Enfin les résultats expérimentaux et théoriques ont été comparés.

Mots clés

Gaz à condensat, validation, recombinaison, étude Pression-Volume-Température.

Abstract

This work consists on an experimental study of thermodynamic and physical proprieties of an algerian gas condensate. This study has allowed the measurement of the dew pressure and the variation of the volume, of the density, of the compressibility factor and of the liquid deposits in function of the pressure.

The use of equations of state has permitted the numerical calculation of these proprieties by the use of the software PVTsim.

Finally, the experimental and the theoretical results have been compared.

Key words

Gas condensate, validation, recombination, study Pressure-Volume-Temperature.

Introduction

Introduction générale

Lors de la découverte d'un champ d'hydrocarbures, on se préoccupe très vite d'obtenir des renseignements précis sur la nature du complexe du gisement et de connaître ses caractéristiques physico-chimiques et thermodynamiques (la pression de bulle ou de rosée, la température du gisement, le comportement volumétrique du complexe en fonction de la pression et de la température...etc.), afin d'estimer les réserves et de pouvoir dimensionner les installations de surface qui permettent une production optimale.

Nous nous sommes proposé dans le cadre de ce travail de faire une étude expérimentale des propriétés physique d'un gaz à condensat algérien. Cette étude est appelée communément "étude PVT".

Le présent travail est structuré en une introduction générale, trois parties que nous détaillerons et une conclusion générale :

1. Partie théorique : Dans cette partie nous commençons par une classification des fluides des réservoirs, nous expliquerons ensuite le phénomène de la condensation rétrograde, nous citerons les différents types d'échantillonnage et nous ferons quelques rappels thermodynamiques. Enfin nous terminons par les équations d'état cubiques.
2. Partie expérimentale : Dans cette partie, nous ferons dans un premier temps une description de l'appareil requis pour une étude PVT. Nous passerons ensuite à l'étude expérimentale qui comprend respectivement les étapes suivantes : La validation des échantillons de surface, la séparation flash, la recombinaison mathématique et physique et l'étude thermodynamique du fluide recombinaison ou fluide de fond.
3. Partie simulation : Lors de cette dernière partie, nous utiliserons les équations d'état SRK, SRK-P et PR pour la détermination de quelques propriétés obtenues auparavant par l'étude expérimentale. Nous comparerons ensuite les résultats de l'expérience et de la simulation.

I. Partie théorique

I. Classification des fluides des réservoirs [1]

Des règles simples permettent de définir la nature des mélanges d'hydrocarbures à partir des mesures de production effectuées au cours de l'essai initial du puits :

La densité permet de dire si on a affaire à une huile ou à un gaz à condensat. Si la densité du liquide est supérieure à 0.82 le liquide est en général coloré et correspond à une huile. Si la densité du liquide est inférieure à 0.82 il est assez souvent incolore ou peu coloré et provient de la condensation d'un gaz.

Le rapport gaz-liquide, qui est le volume de gaz mesuré dans les conditions de références, correspondant à l'unité de volume de liquide produit, permet de différencier les huiles des gaz :

- Pour des rapports inférieurs à 500 m³/m³, les mélanges d'hydrocarbures sont des huiles.

- Pour des rapports supérieurs à 1000 m³/m³, les mélanges d'hydrocarbures sont des gaz.

- Pour des rapports compris entre 500 et 1000 m³/m³ le fluide produit peut être soit une huile soit un gaz à condensat.

Bien qu'elles donnent une indication sur la nature du fluide produit les règles des données de production sont insuffisantes car elles ne tiennent pas compte des conditions de pression et de température du réservoir qui commandent les changements d'état du système. Ainsi, on a coutume de répartir les fluides en deux classes selon que leur température critique est supérieure ou inférieure à la température du réservoir : dans le premier cas, on a affaire à des huiles à gaz dissous et dans le second cas à des gaz. Les gaz eux-mêmes se subdivisent en trois groupes selon la valeur de leur température critique et selon qu'ils conduisent ou non à une production de liquide dans les conditions ambiantes de surface : on pourra donc avoir soit des gaz à condensat, soit des gaz humides, soit en fin des gaz secs.

I.1. Huiles

Conformément à la définition donnée plus haut, les huiles, ou liquides à gaz dissous, sont des systèmes dont la température critique est supérieure à la température d'équilibre dans le réservoir.

On distingue essentiellement deux types d'huiles selon le volume de liquide qu'elles donnent en surface par rapport au volume liquide du réservoir, la différence entre ces deux volumes traduit la contraction du liquide. On a donc affaire soit à des huiles dites à faible contraction soit à des huiles à forte contraction.

I.1.1 Huiles à faible contraction

La contraction d'une huile entre le gisement et la surface est principalement due à la libération du gaz dissous par suite du déclin de pression, la réduction de volume due à l'abaissement de température étant relativement négligeable. Les huiles à faible contraction sont donc des huiles contenant peu de gaz en solution et sont relativement riches en constituants lourds.

Leur température critique est élevée et leur point critique est en général situé à droite du maximum de pression de la courbe de saturation.

De telles huiles fournissent au bac de stockage plus de 80 % du liquide de fond. Elles contiennent moins de 100 volumes de gaz dissous par volume de liquide résiduel et leur densité est supérieure à 0,85 (° A.P.I, inférieur à 35).

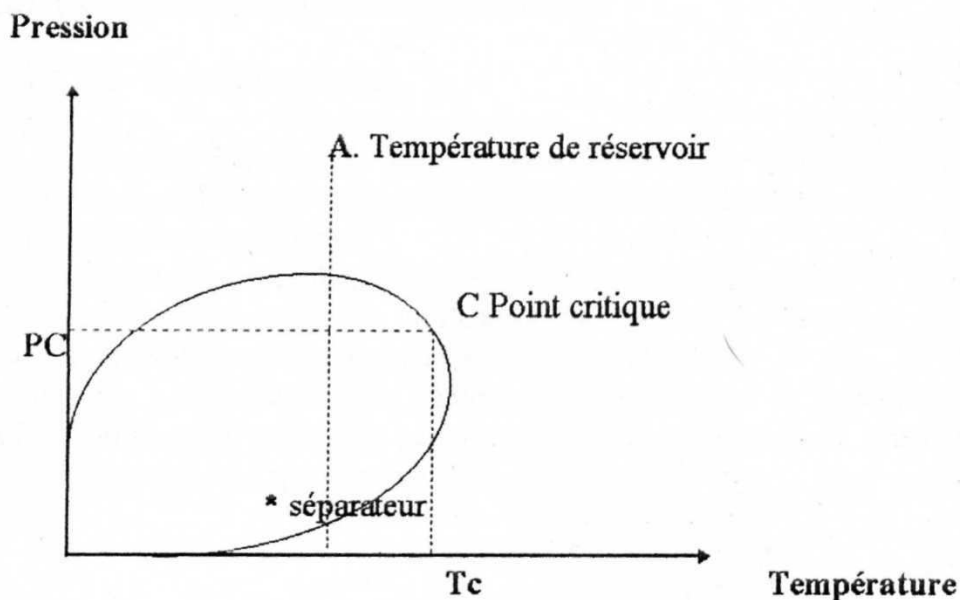


Figure I.1: Diagramme pression-température d'une huile à faible contraction [1]

I.1.2. Huiles à forte contraction :

Les huiles à forte contraction contiennent plus de gaz en solution que les huiles à faible contraction. Elles sont par conséquent plus riches en constituants volatils et de ce fait leur température critique est plus proche de la température du réservoir.

Le rendement minimal de ces huiles en surface est de l'ordre de 40 % du volume liquide initial du réservoir et elles contiennent plus de 200 volumes de gaz dissous par volume liquide. Leur densité est inférieure à 0,82 (° A.P.I, supérieur à 40). Qu'elles soient à faible ou

à forte contraction, les huiles peuvent se trouver initialement dans le réservoir à la pression de bulle: on dit alors qu'elles sont **saturées**. Le terme saturé est employé pour signifier que tout le gaz est maintenu en solution dans l'huile à la pression d'équilibre et que toute baisse de celle-ci entrainera une vaporisation.

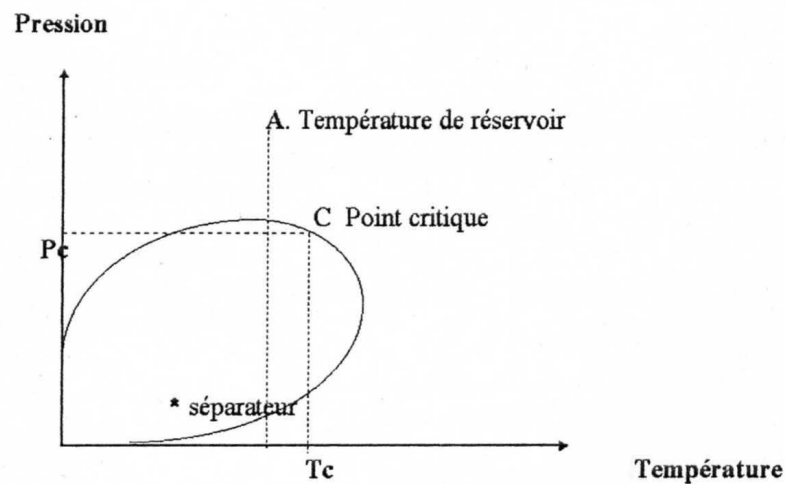


Figure I.2 : Diagramme pression-température d'une huile à forte contraction [1]

I.2.Gaz

La plus part des gaz des gisements représentent des mélanges composés principalement d'hydrocarbures saturés dont la température critique est inférieure à la température d'équilibre dans le réservoir. On distingue trois types de gaz naturels selon la valeur de leur température critique et qu'ils conduisent ou non à une production de liquide dans les conditions ambiantes de surface.

I.2.1. Gaz sec

C'est un gaz, qui ne produit de liquide ni dans les conditions de surface, ni dans le réservoir. Le constituant prépondérant est le méthane, il existe peu d'homologues supérieurs à l'éthane.

La température de gisement, ainsi que le point figuratif des conditions de production, sont situés à l'extérieur de la courbe de saturation.

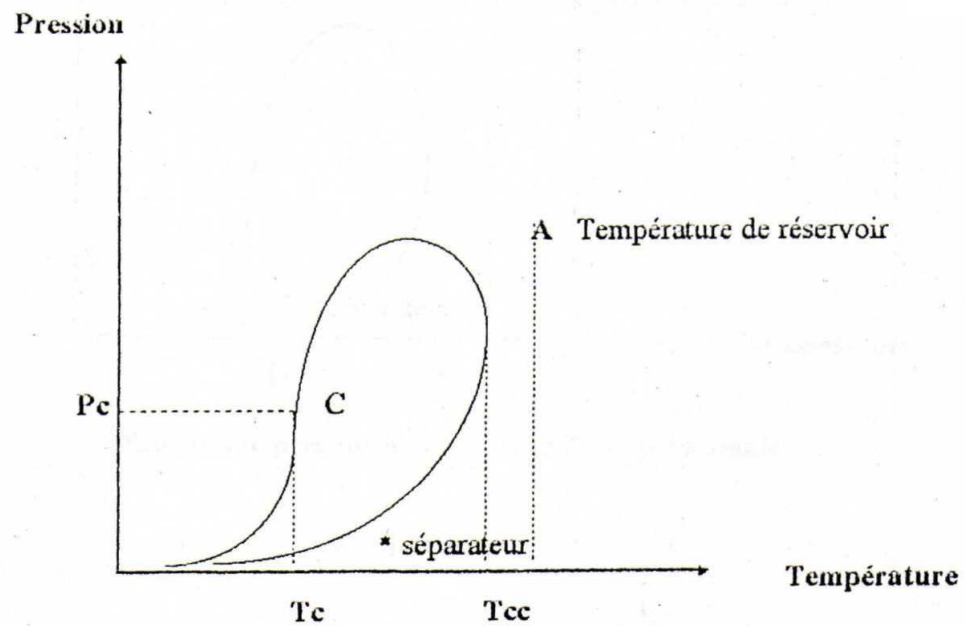


Figure I.3: Diagramme pression-température du gaz sec [1]

I.2.2. Gaz humide

Un gaz est dit humide, s'il est associé à une production de liquide dans les conditions ambiantes de surface, sans donner lieu à la condensation rétrograde dans le réservoir. Du point de vue composition, un gaz humide contient moins de constituants lourds qu'un système rétrograde. Le diagramme ci-dessous montre que la température de gisement, est située à l'extérieur de la courbe de saturation alors que le point figuratif des conditions de production, est situé à l'intérieur de celle-ci.

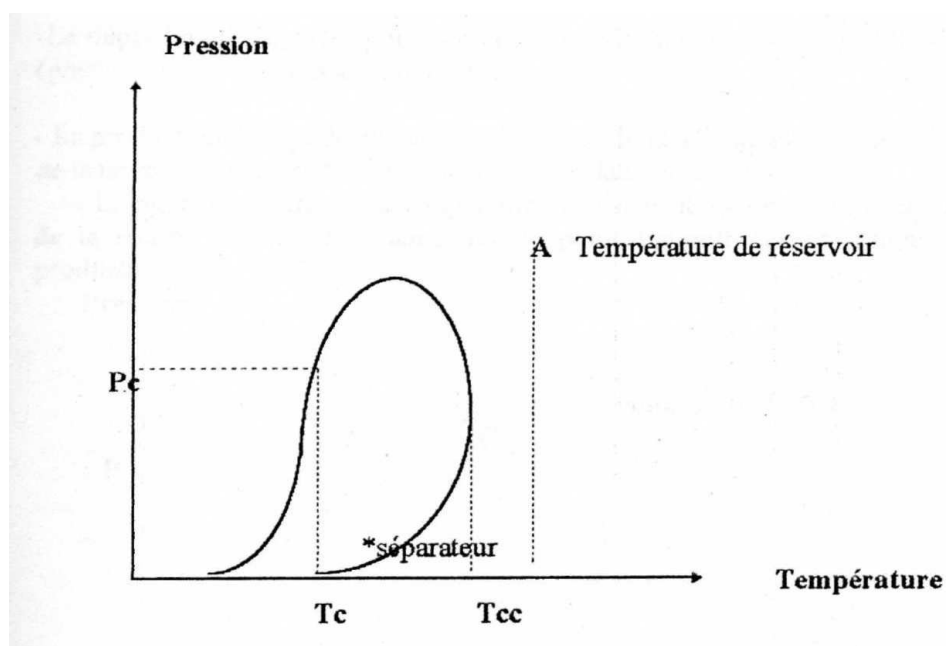


Figure I.4 : Diagramme pression-température d'un gaz humide [1]

I.2.3. Gaz à condensat

C'est un gaz, dont la température de gisement est comprise entre la température critique du mélange et la température maximale d'équilibre (circondentherme). De plus, la pression du réservoir est supérieure ou égale à la pression de saturation, lorsque la température d'équilibre dans le gisement est comprise entre la température critique et la température maximale d'existence de deux phases (T_{cc}), l'exploitation d'un gisement de gaz à condensat est caractérisée par deux phénomènes :

- Le dépôt liquide dans les pores de la roche, résultant du déclin de pression (phénomène de condensation rétrograde).
- La production de liquide en surface, par suite de la détente avec abaissement de la température entre le réservoir et les installations de production.

Le diagramme suivant montre que la température de gisement, est située à l'intérieure de la courbe de saturation ainsi que le point figuratif des conditions de production.

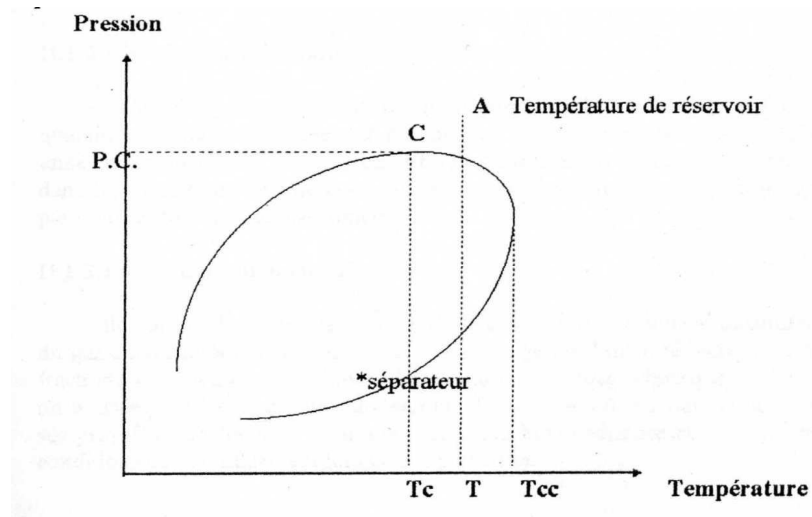


Figure I.5 : Diagramme pression-température d'un gaz à condensat [1]

II. Condensation rétrograde [2]

La condensation rétrograde est un phénomène que l'on rencontre assez souvent dans l'exploitation des gisements d'hydrocarbures.

Dans le but de mettre en évidence ce phénomène, on rappellera tout d'abord que pour liquéfier une substance pure, on peut opérer soit par accroissement isotherme de la pression soit par diminution isobare de la température.

Maintenant on suppose qu'on réalise une détente isotherme (voir figure ci-dessous). Si cette décompression (détente) a lieu à une température (T) comprise entre la température critique T_c et la température maximale d'équilibre T_{cc} , on observe qu'une fois le point de rosée atteint (point R), le liquide formé augmente de volume jusqu'au point M , on a donc provoqué la formation du liquide par détente, ce qui correspond au résultat inverse de celui obtenu dans le cas d'un corps pur. Ce phénomène a reçu le nom de condensation rétrograde. Si l'on poursuit la détente au-delà de M le comportement redevient normal, c.à.d. que le liquide se revaporise.

Pression

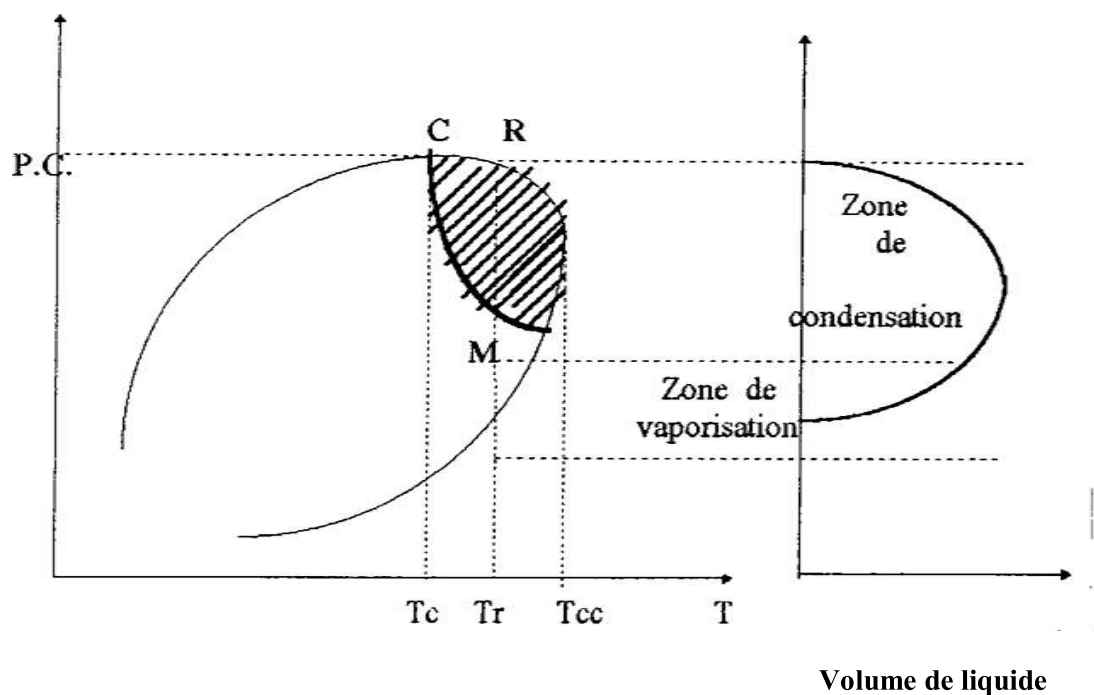


Figure I.6 : Condensation rétrograde [2]

III. Echantillonnage [1]

Pour les besoins des études de réservoir et de production, l'échantillonnage a pour objectif de prélever une quantité représentative de mélange de fluide, les techniques d'échantillonnage utilisées consistent à recueillir l'échantillon soit dans le puits (échantillonnage de fond), soit en surface, sur le séparateur.

III.1. Echantillonnage de fond

Il s'effectue au moyen d'appareils spéciaux descendant dans le puits au niveau de la couche ceux-ci recueillent un certain volume de fluide qui est ensuite amené en surface. Cet échantillonnage ne s'applique qu'aux huiles à gaz dissous.

III.2. Echantillonnage de surface

L'échantillonnage de surface sur séparateur consiste à collecter du gaz et du liquide qui sont ensuite mélangés au laboratoire dans le rapport de leurs débits afin de reconstituer l'effluent du puits.

Il existe deux méthodes de prélèvement de surface :

- La première, consiste à recueillir l'échantillon en tête du puits ou sur une ligne de production. Cette méthode s'applique dans le cas où le gaz est dissous dans le liquide, les gaz secs ou à faible teneur en liquide.
- La deuxième, après fractionnement du fluide dans un séparateur, on récupère un échantillon de chacune des phases en équilibre.

La procédure d'échantillonnage sur séparateur est la suivante :

Le prélèvement du liquide et du gaz s'effectue après une période suffisante pendant laquelle on aura vérifié que la production du puits est stabilisée. L'échantillonnage du liquide et du gaz devrait avoir lieu simultanément afin de respecter l'équilibre thermodynamique des phases en présence. Si les variations dans le temps des conditions de production du puits et de fractionnement dans le séparateur sont faibles, les deux prélèvements peuvent être effectués successivement à condition que la durée qui les sépare soit la plus courte possible.

Les points de prélèvement dépendent des aménagements propres à chaque séparateur mais, en générale on dispose pour le gaz d'une connexion sur le système de mesure de débit et pour le liquide d'un piquage sur la conduite à la sortie du séparateur.

Les données de production au moment de l'échantillonnage, qui conditionnent la reconstitution de l'effluent, doivent être soigneusement notées. Ainsi on mesure les débits de liquide et de gaz, le rapport gaz-liquide, les pressions et les températures. On relève par ailleurs d'autres informations qui permettront de préciser les proportions dans lesquelles le mélange de liquide et de gaz doit s'effectuer au laboratoire et d'apprécier la représentativité de l'effluent reconstitué.

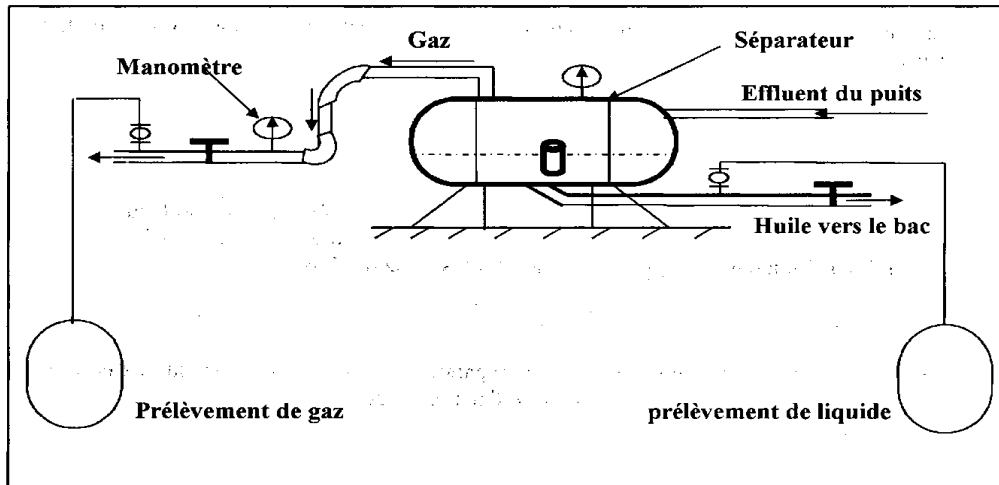


Figure I.7 : Echantillonnage sur séparateur [1]

IV. Rappels thermodynamiques

IV.1. Equation d'état des gaz parfaits [3]

La propriété caractéristique du gaz parfait est celle qui résulte des lois de :

- Boyle-Mariotte : pour une transformation isotherme, le produit du volume d'un gaz parfait par sa pression est constant, soit : $PV = C^{te}$. (IV.1)
- Gay-Lussac : pour une transformation isobare, le volume d'un gaz parfait est proportionnel à sa température, soit : $V/T = C^{te}$. (IV.2)
- Charles : pour une transformation isochore, la pression d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température, soit : $P/T = C^{te}$. (IV.3)

pour lesquelles le produit de la pression par le volume est une fonction de la température. Ces lois ont conduit à écrire l'équation d'état bien connue :

$$PV = nRT \quad (IV.4)$$

Où R est la constante des gaz parfaits et n : le nombre de moles.

IV.2. Gaz réels

L'équation d'état des gaz parfaits n'est pas adéquate pour représenter le comportement des gaz réels excepté à très basse pression ou à haute température. Par conséquent certains auteurs ont essayé de proposer une correction à la loi des gaz parfaits en introduisant un facteur correctif appelé le facteur de compressibilité. Ce dernier représente l'écart dans la prédiction du comportement par rapport aux gaz parfaits et il est donné par la relation suivante :

$$Z = PV/RT \quad (IV.5)$$

IV.3. Facteur de compressibilité

Le facteur de compressibilité à P et T donné d'un gaz naturel de composition connue peut être déterminé à l'état monophasique par l'intermédiaire de ses propriétés pseudo-réduites au moyen des abaques. Ces derniers ont été établis à l'aide de valeurs expérimentales de Z obtenues sur de nombreux gaz naturels.

Cette procédure de calcul, appliquée au facteur de compressibilité est appelée « loi des états correspondants ». Elle permet de déterminer le facteur de compressibilité avec une précision de l'ordre de 1 à 2%.

IV.4. Loi des états correspondants [1]

La similarité des courbes de compressibilité de la quasi-totalité des gaz réels a conduit à la recherche d'une loi générale permettant de déterminer la valeur de Z d'un gaz, quelque soit la nature de celui-ci, cette loi, dont les travaux de Vander Waals sont à l'origine, peut être formulée comme suit :

On appelle variables réduites, les valeurs de pression (P), de température (T), et le volume (V) rapportées aux conditions critiques. Ces variables réduites sont calculées à l'aide des rapports suivants :

$$V_r = V / V_c \quad , \quad P_r = P / P_c \quad , \quad T_r = T / T_c$$

Avec :

r : indice représentant une variable réduite.

c : indice représentant une variable critique.

Le calcul du facteur de compressibilité d'un gaz par la loi des états correspondants passe par l'utilisation des coordonnées critiques des constituants dont l'additivité donne les propriétés pseudo-critiques.

$$P_{pc} = \sum_{i=1}^n Y_i P_{ci} \quad , \quad T_{pc} = \sum_{i=1}^n Y_i T_{ci}$$

Avec :

P_{pc} : pression pseudo-critique du mélange gazeux.

T_{pc} : température pseudo-critique du mélange gazeux.

P_{ci} : pression critique du constituant i dans le mélange gazeux.

T_{ci} : température critique du constituant i dans le mélange gazeux.

Y_i : fraction molaire du constituant i dans le mélange gazeux.

n : nombre de constituants dans le mélange gazeux.

Pour une pression, température et composition donnée d'un gaz naturel, le facteur de compressibilité peut être déterminé au moyen d'abaques à l'aide des valeurs pseudo-réduites définies comme suit :

$$P_{pr} = P/P_{pc} \quad , \quad T_{pr} = T/T_{pc}$$

IV.5. Facteur acentrique

L'équilibre liquide-vapeur est très sensible à la non idéalité du comportement thermodynamique des molécules complexes, car il dépend directement des forces intermoléculaires. La première loi des états correspondants est assez bien vérifiée et la tension de vapeur réduite est voisine de 0,1 lorsque la température réduite est égale à 0,7 et le facteur acentrique est ainsi défini [4] :

$$\omega = -\log_{10} (P_r^{\text{sat}})_{T_r=0,7} - 1 \quad (\text{IV.6})$$

IV.6. Potentiel chimique

La condition de réversibilité d'un processus de changement de phase pour un mélange s'exprime par le fait que la différentielle isotherme et isobare de l'enthalpie libre G du système à l'équilibre est nulle. La contribution à cette grandeur de chaque composant « i » qui se transfère d'une phase à une autre constitue le potentiel chimique μ_i de ce composant [4] :

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{t, p, n_j} \quad (\text{IV.7})$$

à partir de cette définition, on peut formuler l'enthalpie libre du mélange par l'expression suivante :

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (\text{IV.8})$$

On dérive cette expression à pression et température constante, on obtient la relation de «GIBBS-DUHEM» :

$$\sum n_i (d \mu_i)_{t, p} = 0 \quad (\text{IV.9})$$

Au cours du processus de changement de phase.

Cette condition revêt une grande importance pratique, car elle permet de contrôler la cohérence des mesures expérimentales ou bien d'en limiter le nombre.

IV.7. Fugacité [3]

La notion de fugacité, notée F , a été introduite en 1923 par LEWIS pour représenter simplement l'enthalpie libre à l'aide donc d'une propriété auxiliaire, la fugacité, et ceci pour maintenir le même type de relation simple que pour les gaz parfaits. Ainsi pour les gaz parfaits les variations isothermes de l'enthalpie libre molaire sont $dG_T^* = RTd\ln P$, pour un fluide réel : $dG_T = RTd\ln F$.

Avec $F/P \rightarrow 1$ si $P \rightarrow 0$. La fugacité se présente donc comme une pression effective, c'est-à-dire la grandeur qu'il faut substituer à la pression pour conserver les expressions propres aux gaz parfaits.

IV.7.1. Coefficient de fugacité

Le coefficient de fugacité peut être défini comme étant le rapport entre la fugacité et la pression est qui est noté par ϕ .

$$\phi = F/P \quad (IV.10)$$

Pour un constituant i dans un mélange ϕ est défini par le rapport de la fugacité à la pression partielle du constituant i [3]:

$$\phi_i = F_i / Y_i P \quad (IV.11)$$

IV.7.2. Calcul de la fugacité pour un corps pur [3]

Le calcul de la fugacité en phase liquide nécessite la connaissance de deux propriétés thermodynamiques essentielles : la tension de vapeur ou pression de saturation qui dépend de la température et à un effet moindre de la pression. Les données volumétriques de la phase vapeur sont également nécessaires.

La relation reliant la fugacité aux propriétés du fluide est toujours valable il faut l'intégrer entre deux états : état de saturation et état liquide.

$$\ln \frac{F}{F^{sat}} = \int_{P^{sat}}^P \frac{V^l}{RT} dP = \frac{V^l (P - P^{sat})}{RT}, \text{ si on suppose que le volume molaire du constituant à l'état}$$

liquide varie peu avec la température. Pour connaître la fugacité il faut calculer la fugacité à la saturation. A la saturation, à l'équilibre, il y a égalité des fugacités coté gaz et coté liquide. $F^{sat(l)} = F^{sat(v)}$, donc le calcul se fait comme suit :

$$\ln \phi^{sat} = \ln \frac{F^{sat}}{P^{sat}} = \int_0^{P^{sat}} \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP, \text{ V étant le volume de la phase vapeur, donc en phase}$$

liquide :

$$F = P^{sat} \exp \left(\frac{V^l (P - P^{sat})}{RT} \right) \quad (IV.12)$$

IV.7.3. Calcul de la fugacité pour les mélanges [3]

De la même façon que pour le corps pur la fugacité d'un composé i dans un mélange noté F_i est définie par : $dG = RTdLnF_i$ à température constante avec : $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{F_i}{Y_i P} = 1$ et $\phi = \frac{F_i}{Y_i P}$

F et ϕ sont des propriétés intensives, toutefois en raison de leur définition, les variables extensives sont $nLnF$ et $nLn\phi$ au lieu de nF et $n\phi$. F_i et ϕ_i ne sont pas liés à F et ϕ en tant que propriétés molaires partielles. Le calcul de F et de ϕ se fait de la même manière que pour le corps pur, à partir d'équation d'état ou de données PVT du mélange.

F_i sera égale à F_i° lorsque $Y_i = 1$, fugacité du corps pur.

Si on intègre la relation $dG = nRTdLnF$ entre l'état réel et l'état parfait, on aurait :

$G - G^* = nRTLnF - nRTLnP$ et si on dérive cette expression par rapport à n_i à n_j constant on obtient

$\bar{G}_i - \bar{G}_i^* = RT \left(\frac{\partial (nLnF)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - RTLnP$; d'autre part on peut calculer $\bar{G}_i - G_i^*$ à partir de l'intégration de l'équation $d\bar{G}_i = RTdLnF_i$ donc $\bar{G}_i - G_i^* = RTLn \frac{F_i}{Y_i P}$ d'où l'égalité $Ln \frac{F_i}{Y_i} = \left(\frac{\partial (nLnF)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$; on constate que c'est $Ln \frac{F_i}{Y_i}$ qui est lié à $nLnF$ en tant que propriété molaire partielle ; de la même manière on peut montrer que $Ln\phi_i = \left(\frac{\partial (nLn\phi)}{\partial n_i} \right)$.

IV.7.4. Variation de la fugacité avec la pression et la température [5]

À partir de la définition du potentiel chimique, on peut démontrer la relation :

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \bar{V}_i \quad (IV.13)$$

\bar{V}_i est le volume molaire partiel du constituant i dans le mélange de volume V :

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (IV.14)$$

La grandeur \bar{V}_i est importante pour les calculs des équilibres faisant intervenir un modèle de l'état liquide, puisque la variation du coefficient d'activité avec la pression lui est directement liée.

La définition $(d \bar{G}_i)_{T, n_i, n_j} = RTdLnF_i$ conduit à une relation équivalente à (IV.13) pour la fugacité :

$$\left(\frac{\partial LnF_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (IV.15)$$

D'autre part l'influence de la température peut s'exprimer sous la forme :

$$\left(\frac{\partial \ln F_i}{\partial T}\right)_{P, n_i, n_j} = \frac{\bar{h}_i - h_i^0}{RT^2} \quad (\text{IV.16})$$

\bar{h}_i : enthalpie molaire partielle du constituant i dans le mélange.

h_i^0 : la grandeur correspondante à l'état gazeux parfait.

IV.7.5. Idéauté

Un mélange est idéal, si pour chaque constituant « i » d'un mélange à la pression P , la fugacité est proportionnelle à la fraction molaire « X_i » [5]:

$$F_i(T, P, X_i, \dots, X_p) = X_i F_i(T, P, X_i = 1) \quad (\text{IV.17})$$

L'enthalpie libre du mélange est alors donnée par :

$$\frac{G^{\text{Mid}}}{RT} = \sum X_i \ln X_i \quad (\text{IV.18})$$

G^{Mid} : enthalpie libre du système idéal.

Pour un mélange non idéal, l'activité est définie par le rapport :

$$a_i = \frac{F_i(T, P, X_1, \dots, X_p)}{F_i^0(T, P^0, X_i = 1)} \quad (\text{IV.19})$$

F_i^0 est la fugacité du constituant « i » pris dans un état de référence à une pression de référence P^0 et l'écart à l'idéauté est mesuré par le coefficient d'activité γ_i :

$$\gamma_i = \frac{a_i(T, P, X_1, \dots, X_p)}{X_i} \quad (\text{IV.20})$$

Il lui correspond l'enthalpie libre d'excès G^E définie par la différence entre l'enthalpie libre du mélange G^M et celle du système supposé idéal :

$$G^E = G^M - G^{\text{Mid}} \quad (\text{IV.21})$$

Soit :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \gamma_i \quad (\text{IV.22})$$

Comme pour la fugacité, on peut représenter la variation du coefficient d'activité avec la pression par :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T, n_i, n_j} = \bar{V}_i \quad (\text{IV.23})$$

Et appliquer la relation de GIBBS-DUHEM :

$$\sum_i X_i (d \ln \gamma_i)_{T, P} = 0 \quad (\text{IV.24})$$

IV.8. Equilibres liquide-vapeur

L'exploitation amène les hydrocarbures à l'état de mélange de deux phases, l'une liquide et l'autre vapeur. Cette décomposition peut avoir lieu dans la roche réservoir ou dans les installations de surface.

Le calcul des équilibres liquide – vapeur dans le réservoir est justifié par le fait que l'analyse PVT ne donne généralement pas la composition des phases en équilibres au cours de la détente.

IV.8.1. Condition d'équilibre [6]

L'échange de matière entre deux phases en équilibre thermodynamique est un processus réversible. A pression et température constantes, soit dn_i mole du constituant i qui est transféré de la phase liquide à la phase vapeur, on a :

$$(dG)_{T, P, n_j} = (i^v - i^l) dn_i \quad (\text{IV.25})$$

La condition d'équilibre se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant i dans chaque phase :

$$dG = 0 \Rightarrow i^v = i^l \quad (\text{IV.26})$$

IV.8.2. Calcul des équilibres liquides-vapeur

Les méthodes de calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges peuvent être classées en deux groupes [6] :

IV.8.2.1. Méthodes hétérogènes

Ces méthodes utilisent deux méthodes distinctes : l'une pour la phase liquide et l'autre pour la phase vapeur. La condition d'équilibre s'écrit :

$$X_i^l \cdot \gamma_i^l \cdot \phi_i^{\circ L} = X_i^v \cdot \phi_i^v \quad (\text{IV.27})$$

Où : γ_i^l : le coefficient d'activité du liquide.

$\phi_i^{\circ L}$: le coefficient de fugacité du liquide pur à l'état de référence.

ϕ_i^V : coefficient de fugacité en phase vapeur.

IV.8.2.2. Méthode homogènes

Le calcul ne fait intervenir qu'une seule équation d'état, valable pour les deux phases en équilibre ; la condition d'équilibre s'écrit :

$$X_i^L \cdot \phi_i^L = X_i^V \cdot \phi_i^V \quad (\text{IV.28})$$

Parmi ces méthodes, on peut distinguer deux groupes. Le premier vise à établir une équation précise, le nombre de paramètres mis en jeu est alors important.

Le deuxième groupe utilise des équations aussi simples que possible ne faisant intervenir dans leur résolution que le minimum de paramètres.

Le défaut majeur de cette méthode très simple est qu'elle représente mal les propriétés volumétriques des corps purs et à fortiori des mélanges, surtout en phase liquide et au voisinage du point critique.

V. Les équations d'état

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, fait l'objet de recherches par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. Et avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une très grande précision. Une équation d'état s'écrit sous la forme:

$$F(P, V, T, X) = 0 \quad (\text{V.1})$$

Où :

P : pression du système étudié ;

T : température du système ;

V : volume ;

X: vecteur composition.

La majorité de ces équations peuvent s'exprimer par:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+ubV+wb^2} \quad (\text{V.2})$$

La forme équivalente de l'équation (V.2) est l'équation d'état cubique, elle s'écrit sous la forme suivante [5]:

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (\text{V.3})$$

Avec :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

Les équations d'état ont connu un développement considérable ces dernières années, nous présentons quelques équations dans l'ordre chronologique de leur apparition.

V.1. Equation d'état de Van Der Waals [7]

L'équation d'état des gaz parfaits n'est utilisable que dans un faible domaine de pression et a été modifiée sous la forme proposée par Him:

$$(P + P')(V - b) = RT \quad (\text{V.4})$$

b : représente le volume réel occupé par la matière, appelé covolume ;

P' : est un terme correctif de pression du à l'attraction mutuelle des molécules, appelé pression interne.

Van Der Waals a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, d'où l'équation d'état de Van Der Waals (VDW):

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{V.5})$$

Ou :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{V.6})$$

Les constantes a et b dépendent du fluide considéré. Van Der Waals a remarqué que l'isotherme critique a une pente horizontale et a un point d'inflexion au point critique. Cette caractéristique se traduit mathématiquement par:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{V.7})$$

Les constants a et b sont déterminées comme suit pour les équations (V.5) et (V.6) :

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} = 0.42188 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{V.8})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0.125 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{V.9})$$

L'équation (V.5) peut s'écrire sous la forme cubique suivante :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (\text{V.10})$$

Les coefficients A et B sont donnés par les équations suivantes :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{V.11})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{V.12})$$

L'équation d'état VDW prédit le facteur de compressibilité critique $Z_c=0.375$. Cette valeur est relativement élevée par rapport à celle des fluides réels qui possèdent en général un facteur de compressibilité critique Z_c inférieur à 0.290.

V.2. Equation d'état de Redlich-Kwong [8]

Redlich-Kwong ont modifié le terme attractif de l'équation VDW. L'expression de l'équation de Redlich-Kwong (RK) est:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} \quad (\text{V.13})$$

De la même manière que pour l'équation VDW, les constantes a et b sont déterminées par le critère que doit vérifier toute équation d'état au point critique (équation V.7) :

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{V.14})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{V.15})$$

La fonction cubique de l'équation RK est la suivante :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{V.16})$$

L'apparition de l'équation d'état RK constitua, au début des années cinquante, une révolution pour le calcul des propriétés thermodynamiques des gaz, car, cette équation prédit le comportement de la phase gazeuse avec des faibles écarts, ce qui la fit adopter pour le calcul des installations de traitement de gaz. Cependant, d'importants écarts sont observés lors de la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide, ce qui ne lui permet pas de prédire les équilibres liquide-vapeur à la base de la majorité des opérations physiques de séparation (distillation, absorption, etc.).

V.3. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong [9]

Le succès de l'équation originelle de Redlich-Kwong a encouragé de nombreux chercheurs : c'est le cas de Wilson, Chaudron et Coll, et Soave, à améliorer sa précision et son extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide. L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation originelle de Redlich-Kwong, son expression est:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (\text{V.17})$$

Avec :

$$a = \Omega_{ac} \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{V.18})$$

$$\Omega_{ac} = 0.42748 \quad (\text{V.19})$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{V.20})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{V.21})$$

$$m = 0.479794 + 1.57588 \omega - 0.19207 \omega^2 + 0.0246 \omega^3 \quad (\text{V.22})$$

La forme cubique de l'équation SRK est:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{V.23})$$

La différence par rapport à l'équation RK est l'introduction d'un terme $\alpha(Tr)$, qui tient compte de l'influence de la température sur le coefficient a . l'influence de la nature de fluide est aussi prise en compte par l'intermédiaire de m qui est une fonction du facteur acentrique. L'introduction du terme correctif ($\alpha(Tr)$) a donné un grand essor à l'utilisation des équations d'état dans l'industrie des hydrocarbures. Cependant, l'équation d'état SRK prédit la densité liquide avec des écarts importants allant jusqu'à 27 % dans la région critique [9].

V.4. Equation d'état SRK-Peneloux [10]

Afin d'améliorer la capacité de l'équation d'état SRK à représenter les propriétés volumétriques, Peneloux et Rauzy (1982) ont utilisé une translation de volume pour la densité liquide à $T_r=0,7$. Avec la correction de volume, l'équation d'état SRK prend la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c)(v+b+1c)} \quad (\text{V.24})$$

Où c est une constante

Le volume molaire (\bar{v}) calculé par l'équation d'état originale SRK peut être considéré comme un "pseudo volume" qui peut être corrigé par une translation de volume le long de l'axe des volumes par :

$$v = \bar{v} - c \quad (\text{V.25})$$

Où v est le volume molaire correct.

Peneloux et Rauzy (1982) ont utilisé les constantes critiques et les densités données par l'American Petroleum Institute (1974) pour déterminer le facteur de compressibilité critique Z_c et c pour reproduire les densités de liquide saturé expérimentales à une température réduite $T_r=0,7$.

Pour les composés organiques définis et autres inorganiques, le paramètre c est obtenu à partir de l'équation suivante :

$$c = 0.40768 \frac{RT_c}{P_c} (0.29441 - Z_{RA}) \quad (\text{V.26})$$

Où Z_{RA} est le coefficient de compressibilité de Rackett :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (\text{V.27})$$

V.5. Equation d'état de Peng-Robinson [11]

L'équation d'état SRK présente certaines lacunes, la plus importante est l'incapacité de générer des valeurs satisfaisantes de la densité liquide, la déviation dans ce cas précis varie de 7% pour les températures réduites inférieures à 0,65 à 27% au voisinage du point critique. L'équation de Peng-Robinson (PR) a été proposée afin de palier aux insuffisances de l'équation de Soave-Redlich-Kwong lors de la prédiction de la densité liquide. L'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{V.28})$$

Avec :

$$a = \Omega_{ac} \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{V.29})$$

$$\Omega_{ac} = 0.457235 \quad (\text{V.30})$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{V.31})$$

$$b = 0.07796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{V.32})$$

$$m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992 \omega^2 \quad (\text{V.33})$$

La forme cubique de l'équation de PR est la suivante :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^3)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{V.34})$$

La modification de Peng-Robinson a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide dont les écarts varient entre 5% pour des températures réduites inférieures à 0.65 à 15% au voisinage du point critique.

L'équation PR a eu un succès aussi retentissant que l'équation SRK, aussi bien dans les applications scientifiques qu'industrielles.

V.6. Equations d'état SRK et PR généralisées [12]

TWU et coll. ont proposé d'exprimer la fonction α des équations d'état SRK et PR en fonction de la température réduite et du facteur acentrique :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (\text{V.35})$$

La variation de la fonction α en fonction de la température réduite est donnée par les équations suivantes :

$$\alpha = T_r^L e^{M(1-T_r^n)} \quad (\text{V.36})$$

Dans le cas de l'équation PR, nous avons :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.171813} e^{0.125283(1-T_r^{1.77634})} \quad (\text{V.37})$$

Pour l'équation SRK, nous avons :

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.607352} e^{0.511614(1-T_r^{2.20517})} \quad (\text{V.38})$$

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.201158} e^{0.141599(1-T_r^{2.29528})} \quad (\text{V.39})$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.660145} e^{0.500315(1-T_r^{2.63165})} \quad (\text{V.40})$$

La fonction α est linéaire en fonction du facteur acentrique, ce qui présente l'avantage de pouvoir l'extrapoler pour les hydrocarbures lourds, les fractions pétrolières ou les condensats. La nouvelle forme de la fonction α permet de reproduire de manière plus précise la tension de vapeur et présente l'avantage de reposer sur la loi des états correspondants.

VI. Règles des mélanges appliquées aux équations d'état cubiques [13]

Les différentes équations d'état données précédemment ont été développées à partir de la connaissance des propriétés PVT des corps purs. Dans le cas des mélanges de composition connue, il est nécessaire de faire appel à une règle dite règle de mélange permettant de calculer les propriétés moyennes du mélange. Ces règles de mélange varient d'un type d'équation à un autre et elles portent sur les paramètres "a" et "b".

VI.1. Règle de mélange conventionnelle

Pour le calcul des propriétés des mélanges, la règle de mélange la plus répandue est sans aucun doute la règle de mélange conventionnelle, qui permet de calculer les paramètres "a" et "b" du mélange.

Le terme "b" représente le volume de la molécule (pseudo-molécule), il est constitué des contributions des différents corps purs composant le mélange, les interactions entre les différentes molécules n'influent pas sur ce terme, et il s'exprime par :

$$b_m = \sum_{i=1}^n X_i b_i \quad (\text{VI.1})$$

Le terme "a" représente un terme d'énergie dû à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange, il est calculé par l'équation suivante :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j (a_{ii} a_{ij})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{VI.2})$$

Le terme "a" tient compte de l'interaction de la molécule i avec la molécule j, cette interaction est caractérisée par un coefficient d'interaction binaire. Ce coefficient est obtenu par régression des données expérimentales relatives au binaire i-j. Dans ce cas, l'existence

d'une autre molécule k est supposée ne pas interagir sur le binaire i-j et le système est supposé n'interagir que par paires.

Cette règle de mélange a eu un succès considérable du fait de simplicité. Cependant, elle n'est valable que pour des systèmes où les interactions sont nulles (mélanges d'hydrocarbures d'atomes de carbone voisins). Dans le cas de mélange de composés fortement polaires, cette règle n'est plus applicable et elle laisse la place à des règles plus sophistiquées.

VI.2. Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid

La règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid (1984) est basée sur le modèle de la composition locale. Ce modèle est basé sur le fait que la composition n'est pas uniforme au sein du mélange. Nous pouvons illustrer cela par le fait que dans un mélange A-B, si les molécules A sont Plus attirées par d'autres molécules A que par des molécules B, il s'ensuivra que la composition locale en A au voisinage d'une autre molécule A sera supérieure à la composition globale en A au sein du fluide, Panagiotopoulos-Reid proposent d'exprimer ce modèle par :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j \left[a_{ii} a_{jj}^{0,5} (1 - k_{ij}) + \frac{b_m}{VRT} (X_i \lambda_{ij} + X_j \lambda_{ji}) \right] \quad (\text{VI.3})$$

Avec: $\lambda_{ij} = -\lambda_{ji}$

VII. Méthode de caractérisation des fractions pétrolières [14]

Etant donné qu'une fraction pétrolière est un mélange complexe, sa caractérisation est nécessaire afin de lui appliquer une équation d'état. En fait les méthodes de caractérisation sont des procédures de modélisation de la fraction en un certain nombre de composés ou pseudo-composés qui représentent globalement les propriétés moyennes de la fraction pétrolière et dont les valeurs des coordonnées critiques et du facteur acentrique peuvent être estimées. Pour cela, Pedersen, Thomassen et Fredenslund proposent une méthode qui consiste à distinguer trois classes de composés :

1. Les composés définis : cette classe contient les composés analysables par des méthodes physiques d'analyses telle que la chromatographie en phase gazeuse (N₂ , CO₂ ,C₁ , C₂ , C₃ , iC₄, nC₄ , iC₅ , nC₅ et C₆).

2. Les fractions distillables : ces fractions sont issues de la distillation TBP. Les intervalles de distillation sont choisis de façon à ce que la majorité des hydrocarbures de même nombre d'atomes de carbone se retrouvent au sein d'une même fraction. Les fractions ainsi obtenues sont appelées fractions à nombre d'atomes de carbone défini. Leurs masses moléculaires et densité doivent être connues.

3. Le résidu : Cette fraction pétrolière lourde ne peut pas être distillée. Toutefois , sa masse moléculaire et sa densité peuvent être mesurées.

- Les composés définis possèdent des valeurs de température critique, de pression critique et de facteur acentrique connues, et donc aucune caractérisation n'est nécessaire.

- Dans le cas de composés distillables, il est possible de calculer les propriétés critiques et le facteur acentrique, à partir de la connaissance de la masse molaire et de la densité par le biais de corrélations empiriques. Ces corrélations sont appliquées séparément pour les composés paraffiniques, naphéniques et aromatiques, d'où la nécessité de la connaissance de la distribution PNA de chaque fraction distillée. Les propriétés critiques et le facteur acentrique de la fraction totale sont ensuite prises comme une moyenne molaire des propriétés des trois familles PNA.

- Dans le cas du résidu, la méthode de caractérisation est la suivante :

1. estimation de la distribution molaire, c'est à dire exprimer la fraction molaire en fonction du nombre d'atomes de carbone en considérant que le logarithme de la fraction molaire est linéaire en fonction de nombre d'atomes de carbone ;
2. estimation de la distribution de densité, c'est à dire exprimer la densité en fonction du nombre d'atomes de carbone en considérant que la densité est linéaire en fonction du logarithme du nombre d'atomes de carbone ;
3. estimation de la distribution de la température d'ébullition, c'est-à-dire la température d'ébullition en fonction du nombre d'atomes de carbone.
4. estimation de la distribution de la masse moléculaire, c'est-à-dire exprimer la masse moléculaire en fonction du nombre d'atomes de carbone, en considérant que $M = 14C - 1$;
5. calcul des T_c , P_c et ω des pseudo-composés résultants.

III. Partie expérimentale

I. Description de l'appareil requis pour une étude thermodynamique [15]

L'étude PVT désigne l'ensemble des mesures massiques et volumétriques ainsi que la détermination de la pression de saturation du mélange d'hydrocarbures, son GOR (rapport gaz sur huile de stockage) et l'analyse des phases liquide et gazeuse recueillies lors de la détente de ce mélange aux conditions standards (14,7Psia, 15°C).

L'équipement PVT destiné à l'étude thermodynamique des mélanges d'hydrocarbures comprend :

*Une étuve de type DBR

L'étuve est composée de thermoplongeur à ailettes, alimentés électriquement et situés à grand courant de recirculation fournissant un mélange d'air uniforme et une distribution efficace de la chaleur dans l'enceinte. La température de l'étuve est contrôlée à l'aide d'un microprocesseur en contact avec un senseur RTD. Le système de réfrigération complète l'ensemble permettant ainsi de réaliser l'essai dans les conditions ambiantes et même à des basses températures.

- Température maximale de service= +200°C.
- Température minimale de service= -35° C.

* Une cellule PVT- DBR à visibilité totale

La cellule PVT-DBR est un instrument en acier Inox de haute précision pour déterminer les propriétés physiques des équilibres (liquide/vapeur).

La pression maximale de service est de 10.000 Psi \pm 10 Psi avec un volume total de 132 cm³, avec une précision dans la lecture des volumes de 0.01 cm³. Température maximale de service est de 200°C \pm 0.1°C.

La cellule PVT- DBR compte de nombreux avantages tels que :

- Mesures directes des volumes des phases en contact.
- Présente une facilité d'entretien et de démontage dans le cas de nettoyage.
- Grande masse thermique offrant une stabilité de la température.
- Visibilité total de l'échantillon à travers des fenêtres.

* Une pompe volumétrique DBR à haute pression

La pompe volumétrique est contrôlée par un terminal RS 232 et le contrôle de logiciel fournit un maximum de flexibilité dans les modes opérationnels.

- Pression maximale de service : 10.000 Psi,
- Volume total = 500 cm³
- Débit maximal de déplacement = 100 cm³/h,
- Débit minimal de déplacement = 1 cm³/h,

* Un système vidéo CCD à haute résolution

Ce système est composé de deux parties principales:

Partie optique équipée de:

- Une lentille télescopique d'agrandissement élevée.
- Un tube d'extension optique, qui agit comme un microscope à grande distance par rapport à l'hublot de la cellule PVT- DBR.
- Un écran en couleur de haute résolution permet de visualiser et par-là de mesurer avec précision les volumes des phases en présence. La lecture des volumes est présentée sur un tableau de calibration du cathétomètre.

Partie mécanique composée d' :

- Un système motorisé linéaire dont l'usage permet de fixer la position de la caméra par rapport à l'interface du fluide ; celui-ci est muni d'un encodeur linéaire à haute résolution permettant de mesurer les volumes des phases en présence avec précision.

L'équipement est entièrement piloté par ordinateur, une fois l'échantillon transféré, la manipulation se résume en des consignes que l'on fixe puisque la pompe, la sonde de température ainsi que d'autres organes sont complètement et automatiquement contrôlés.

Le matériau requis est tout fluide d'hydrocarbures dont on aimerait connaître le comportement thermodynamique et aussi une eau de réservoir contenant du gaz dissous dont les conditions de production doivent être connues avec exactitude aussi bien que le type d'échantillon (fond ou surface), les conditions de prélèvement (séparation, tête de puits, échantillonneur de fond...etc.), les conditions de transport, toutes ces informations sont consignées dans des fiches d'échantillonnage spécialement conçues à cet effet.



Figure II.1 : Equipement pour étude PVT

II. Validation des échantillons de surface

Comme la validité d'une étude thermodynamique « PVT » dépend beaucoup de la représentativité de l'échantillonnage qui est la première et la plus importante des opérations en vue de la réalisation d'une étude PVT, il est donc primordial de contrôler et de valider les échantillons prélevés sur séparateur avant d'entreprendre l'expérimentation.

II.1. Validation du gaz du séparateur

La validation du gaz du séparateur porte sur la détermination de la pression d'ouverture de la bouteille et des paramètres suivants [15]:

a. La composition chimique

Elle indique les composés hydrocarbures et autres constituants de gaz et leur importance relative dans le mélange par l'intermédiaire de leur fraction volumique et moléculaire. Elle est obtenue par analyse chromatographique en phase gazeuse dont le mode opératoire est le suivant [16] :

- Colonne remplie (9 m de longueur, 2,1 mm de diamètre interne tapissé de chromosorb P d'une granulométrie de 80/100 mesh et imprégnée d'une huile silicone DC 200 à 28%).
- Température du four programmée de 70°C à 150°C à raison de 2°C/min.
- Température injecteur : 150°C.
- Détecteur TCD : température 180°C.
- Gaz vecteur : Hélium. Débit : 3 ml/min.
- Tubes en cuivre de 1/8 in de diamètre.

b. La masse molaire moyenne

La masse molaire moyenne d'un gaz du séparateur est calculée à partir de sa composition selon la formule suivante :

$$M = \sum_{i=0}^n Y_i * M_i$$

Où :

- M_i : la masse molaire du constituant i dans le mélange gazeux.
- Y_i : la fraction molaire de constituant i dans le mélange gazeux.
- n : nombre de constituant du gaz.

c. La densité

La densité du gaz séparateur est donnée par la formule suivant :

$$d = \frac{M}{28,966}$$

M : la masse moyenne du gaz séparateur 28.966 : la masse molaire de l'air

d. Le facteur de compressibilité du gaz séparateur

Le facteur de compressibilité d'un gaz à une pression et à une température donnée, est déterminé par la loi des états correspondant en ce basant sur les paramètres pseudo- réduits. Nous pouvons l'obtenir soit par lecture sur abaques soit à partir du logiciel PVTsim.

Les résultats de la validation du gaz du séparateur sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Validation du gaz du séparateur

Constituants	Yi (%Molaire)	Mi (g/mol)
N2	1,17	28,0113
CO2	1,59	44,01
C1	81,35	16,043
C2	10,31	30,07
C3	3,54	44,097
iC4	0,49	58,124
nC4	0,86	58,124
iC5	0,27	72,151
nC5	0,23	72,152
C6	0,13	86,178
C7	0,06	96
M (g/mol)	20,055	
d	0,692	
Z (45°C, 160 Psi)	0,961	

II.2. Validation de l'huile du séparateur

La validation de l'huile du séparateur consiste à déterminer :

1. La masse volumique.
2. La pression de saturation à la température de séparation.
3. Le volume relatif.

La procédure de l'étude est la suivante [15] :

* Nous procédons procède avant chaque étude PVT au nettoyage de la cellule d'étude, au changement des joints- d'étanchéité s'il ya lieu, à mettre l'ensemble sous vide, à la vérification des capteurs de pression et de température, au réglage du cathétomètre et au contrôle des tubings de transfert et de libération des fluides.

* Nous introduisons ensuite un volume de 70 cm³ (suffisant pour une étude dite CCE) dans la cellule d'étude ajustée aux conditions de température et de pression de l'étude. Ce dernier est

soumis à une déplétion. Le déclin de pression est obtenu par accroissement du volume offert au fluide. Cela implique:

- L'application d'une série d'équilibres thermodynamiques à différents paliers de pression.
- La détermination expérimentale des volumes occupés par le mélange dans les conditions d'équilibre.

Aucun fluide n'est ni injecté ni libéré de la cellule d'étude durant l'expérimentation d'où le nom d'étude à masse constante ou comportement éclair.

Les valeurs du volume du fluide dans la cellule et de la pression correspondante ont été relevées et notées pour chaque palier de pression.

La masse volumique initiale du liquide du séparateur est déterminée par :

$$\rho = \frac{\text{Masse rempli} - \text{Masse vide}}{\text{Volume du liquide}}$$

Le volume du fluide transféré est déterminé par une simple lecture sur le cathétomètre.

$$\rho = 0,771 \text{ g/cm}^3$$

Nous avons : $\rho = \frac{m}{V}$ d'où : $m = \rho V$; $m = 0,771 * 50,2$

$$m = 38,20 \text{ g}$$

Pour déterminer la masse volumique pour les différentes pressions, il suffit de faire à chaque fois le rapport m/v .

La pression de bulle a été déterminée par observation directe de la première bulle de gaz dégagée.

$$P_b = 170 \text{ psi}$$

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Validation du liquide du séparateur

Pression (psi)	volume (cm ³)	Volume Relatif	masse volumique (g/cm ³)
3000	50,2	0,970	0,771
2000	50,81	0,982	0,762
1500	50,99	0,985	0,759
1000	51,23	0,990	0,756
800	51,33	0,992	0,754
600	51,43	0,994	0,753
400	51,48	0,995	0,752
170	51,76	1,000	0,748
120	55,69	1,076	-
80	64,4	1,244	-
100	86,95	1,680	-

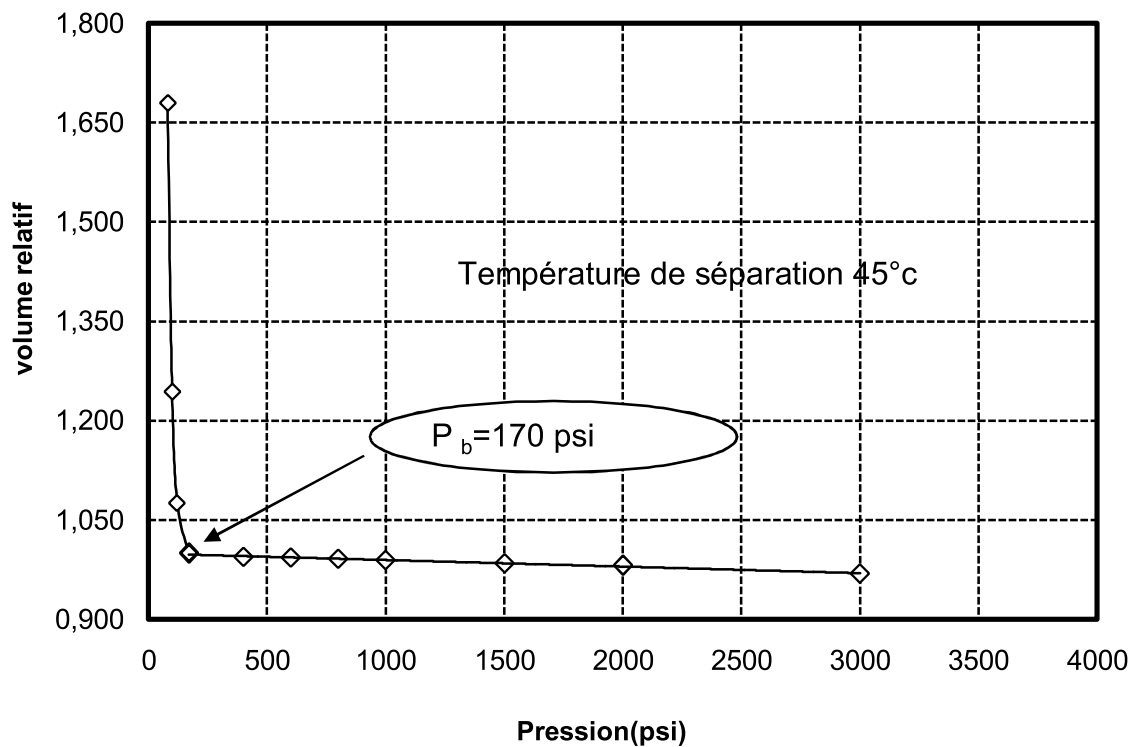


Figure II.2 : Courbe P-V du liquide du séparateur

Nous remarquons que dès que le gaz se libère, le déclin de pression diminue : c'est le changement de pente de l'isotherme qui définit la pression de bulle de l'huile qui est de 170 psi. Cette valeur correspond à la pression de séparation, ce qui permet de dire que cet échantillon est valide.

III. Séparation flash [15] :

Les essais de séparation consistent à simuler le processus de séparation du brut utilisé sur le champ en amenant l'huile d'un état initial (Pression et température de réservoir) à un état final (conditions standards) par l'intermédiaire d'un séparateur où l'équilibre liquide/vapeur est atteint parfaitement grâce à une pompe de circulation incorporée qui continue à faire circuler le gaz en faisant barboter dans le liquide jusqu'à ce que tous les condensables contenus dans le gaz se déposent dans le liquide.

La procédure de séparation de l'huile du séparateur s'effectue selon les étapes suivantes:

- 1- On place dans le séparateur le pycnomètre à l'huile après avoir déterminé la masse volumique de l'échantillon transféré dans ce pycnomètre ainsi que le pycnomètre à gaz et le piège pour le liquide.
- 2- On fait le vide dans le circuit à l'aide d'une pompe à vide.
- 3- On envoie un gaz vecteur (Hélium). Quand la pression sur l'afficheur sera égale à la pression atmosphérique, on ferme la bouteille.
- 4- On ouvre doucement la vanne supérieure du pycnomètre à l'huile jusqu'à l'ouverture total, ainsi l'expansion du gaz doit se poursuivre jusqu'à ce que le contrôleur de pression affiche la pression atmosphérique.
- 5- On ouvre la vanne inférieure du pycnomètre à l'huile.
- 6- On fait circuler le gaz produit dans le liquide flashé en actionnant la pompe de circulation pendant 10 à 15 minutes.
- 7- On arrête la pompe lorsque le volume de gaz affiché est stable.
- 8- On ferme les vannes des deux pycnomètres.
- 9- On débranche les deux pycnomètres.

Cette manipulation permet de calculer les paramètres suivants:

1) Le facteur de contraction de l'huile « F_c » ou shrinkage « sh »

La différence entre le volume à pression et température données et le volume au bac de stockage représente la contraction du liquide, cette contraction est due à la fois à la libération du gaz dissous provoquée par la détente à la pression atmosphérique et à la diminution de température. Le facteur prépondérant qui affecte la contraction du liquide est la libération du gaz dissous. Ce facteur est déterminé selon la formule suivante :

$$F_c = \frac{\text{Volume de l'huile (conditions standards)}}{\text{Volume de l'huile (P, T)}}$$

$$F_c = 0,954$$

2) Le rapport gaz-huile « GOR »

Le rapport gaz-huile est défini par le rapport du volume de gaz libéré au volume du liquide flash mesurés dans les conditions standards.

$$GOR = \frac{\text{Volume du gaz libéré (Cs)}}{\text{Volume du liquide (Cs)}}$$

$$GOR = 10$$

3) Le facteur de volume du liquide «B₀»

C'est le rapport du volume du liquide à une pression et une température données au volume de liquide au bac de stockage. Sa valeur est supérieure à l'unité, il est fonction de la pression, de la température, de la teneur en gaz dissous et des conditions de traitement de l'huile en surface.

$$B_0 = \frac{\text{Volume de l'huile (P, T)}}{\text{Volume de l'huile (conditions standards)}} = \frac{1}{F_c}$$

$$B_0 = 1,048$$

4) La densité du liquide de stockage

La mesure de la densité du liquide flashé (huile de stockage à 15°C) s'est faite à l'aide d'un densimètre électronique.

$$d_{15^\circ\text{C}} = 0,778$$

IV. Recombinaison

Après la détente flash, le liquide et le gaz piégés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer leur composition chimique qui nous a permis par la suite de déterminer la composition du liquide du séparateur et du fluide de fond.

Le mode opératoire de l'analyse chromatographique du gaz flash est le même que celui cité précédemment pour l'analyse du gaz du séparateur. Quant au mode opératoire de l'analyse chromatographique en phase gazeuse du liquide flash, il est comme suit [16]:

- Injecteur on-column.

- Volume injecté : 0,8 L.
- Pré-colonne : elle sert à homogénéiser l'échantillon, à éviter d'engorger la colonne et à éviter aussi le problème lié à la ségrégation (perte de la fraction légère).
- Colonne capillaire en silice fondu (50 m de longueur 0,32 mm de diamètre interne). Elle est couverte intérieurement d'une phase stationnaire apolaire 100% diméthylpolysiloxane avec une épaisseur du film de 0,4 μ m.
- Température initiale du four 35°C, isotherme initiale 5 min. température finale 310°C, isotherme finale 60 min.
- Détecteur à ionisation de flamme (FID) : température 225°C.
- Gaz vecteur : Hélium à débit constant de 1,5 ml/min.

La composition de l'effluent flash est donnée dans les tableaux II.3 et II.4.

Tableau II.3 : Composition molaire du gaz flash

Constituant	Y (%molaire)
Azote	2,72
Dioxyde de carbone	1,04
Méthane	20,99
Ethane	22,82
Propane	23,08
i-butane	5,59
n-butane	11,42
i-pentane	4,59
n-pentane	3,77
i-hexane	1,93
n-hexane	1,17
i-heptane	0,35
n-heptane	0,53

Tableau II.4 : Composition massique du liquide flash

Constituant	x_i (%Massique)
C2	0,111
C3	1,135
iC4	0,855
nC4	2,899
iC5	3,239
nC5	3,643
C6	10,289
C7	17,003
C8	13,021
C9	12,515
C10	8,438
C11	5,831
C12+	20,991

IV.1. Recombinaison mathématique

La recombinaison mathématique permet d'atteindre la composition molaire du liquide du séparateur à partir de la composition des effluents flash, de la masse volumique de stockage, du GOR et des masses molaires des constituants. Les calculs sont effectués par un programme en langage BASIC. L'algorithme construit est le suivant [15] :

Recombinaison mathématique

* Introduction des données

- GOR : Rapport gaz-liquide $[m^3/m^3]$
- ρ_h : Masse volumique du liquide de stockage $[g/cm^3]$
- Y_i : % molaire de la phase gazeuse ;
- x_i : % Massique de la phase liquide ;
- MM_i : Masse Molaire des constituants.

* Calcul de la masse molaire du gaz

$$MMg = \frac{\sum(Y_i * MM_i)}{100}$$

* Calcul de la concentration massique des constituants dans le gaz

$$y_i = \frac{Y_i * MM_i}{\sum Y_i * MM_i}$$

* Calcul de la masse molaire du liquide

$$MMh = \frac{100}{\sum X_i / MM_i}$$

* Calcul de la concentration molaire des constituants dans le liquide

$$X_i = \frac{x_i / MM_i}{\sum x_i / MM_i}$$

* Calcul de la concentration molaire des constituants dans le recombéné

$$z_i (mol) = \frac{X_i + \frac{GOR}{23.646} * \frac{MMh}{\rho h} * Y_i}{1 + \frac{GOR}{23.646} * \frac{MMh}{\rho h}}$$

* Calcul de la concentration massique des constituants dans le recombéné

$$W_i (mass) = \frac{x_i + \frac{GOR}{23.646} * \frac{MMg}{\rho h} * y_i}{1 + \frac{GOR}{23.646} * \frac{MMg}{\rho h}}$$

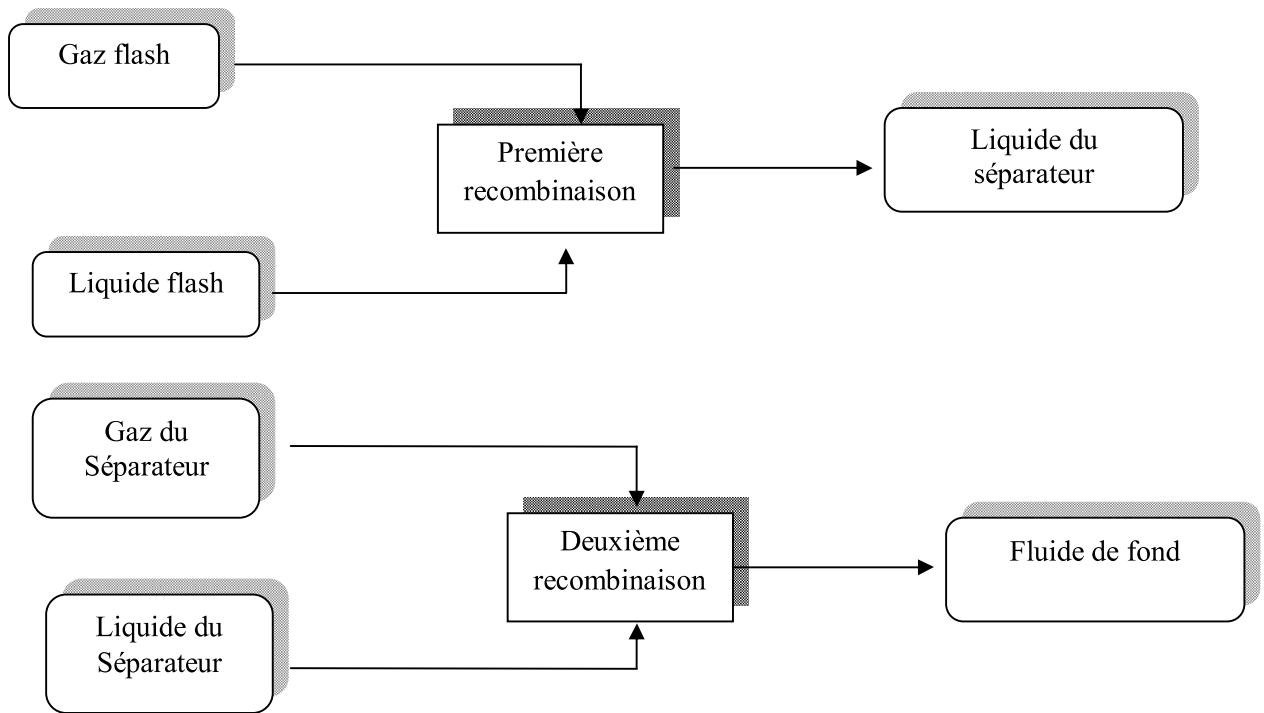


Figure II.3 : Schéma de la recombinaison mathématique

La composition du liquide du séparateur et la composition du fluide de fond sont données respectivement dans les tableaux II.5 et II.6.

Tableau II.5 : Composition du liquide du séparateur ($GOR_{labo} = 10$, $\rho = 0,771 \text{ g/cm}^3$)

Constituant	X_i (% molaire)
N2	0,69
CO2	0,264
C1	5,327
C2	6,091
C3	7,950
iC4	2,615
nC4	6,954
iC5	4,816
nC5	5,063
C6	10,497
C7	14,628
C8	9,897
C9	8,412
C10	5,121
C11	3,226
C12+	8,447

Tableau II.6 : Composition molaire du fluide de fond (GOR= 1391,843, $\rho= 0,748 \text{ g/cm}^3$)

Constituant	z_i (%Molaire)
N2	1,95
CO2	1,20
C1	61,28
C2	10,40
C3	6,71
iC4	1,07
nC4	2,72
iC5	1,08
nC5	1,24
C6	2,04
C7	2,18
C8	1,46
C9	1,33
C10	1,03
C11	0,76
C12+	3,55

IV.2. Recombinaison physique

La recombinaison physique nous permet d'avoir le fluide de fond à partir des échantillons de surface (du séparateur) à des proportions bien déterminées. Ces dernières sont déduites au moyen du $GOR_{\text{corrigé}}$ que nous calculons à partir des paramètres physiques fournis par l'étude du gaz et de l'huile du séparateur et des données du chantier par la formule suivante [15] :

$$GOR_{\text{corrigé}} = GOR_{\text{chantier}} * Fc * \sqrt{\frac{(d*z)_{\text{chantier}}}{(d*z)_{\text{laboratoire}}}}$$

- d_{chantier} : Densité du gaz déterminé sur chantier.
- Z_{chantier} : Facteur de compressibilité du gaz déterminé sur chantier.
- $d_{\text{laboratoire}}$: Densité du gaz déterminé au laboratoire.
- $Z_{\text{laboratoire}}$: Facteur de compressibilité du gaz estimé par simulation.
- Fc : Facteur de contraction de liquide séparateur (vol/vol).

Ces paramètres qui rentrent dans le calcul du GOR de recombinaison sont regroupés dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Paramètres du calcul du GOR

Pression de séparation (psi)	170
Température de séparation (°C)	45
Densité du gaz séparateur « chantier »	0.681
Densité du gaz séparateur « labo »	0.692
facteur de compressibilité Z « chantier »	0.993
facteur de compressibilité Z « labo »	0.961
GOR «chantier»	1447
Facteur de contraction «Fc »	0.954

$$\text{GOR}_{\text{corrigé}} = 1391,843$$

La procédure de la recombinaison physique est la suivante [15]:

Nous introduisons un volume de gaz (V_1) à une température (T_1) et une pression (P_1) dans une cellule de recombinaison. Ce volume de gaz occupe dans les conditions standards de température et de pression un volume de :

$$V_o(15^\circ\text{C}, 14.7 \text{ Psi}) = \frac{P_1 * V_1 * Z_0}{P_o * Z_1} * \frac{T_o}{T_1} = \frac{P_1 * V_1 * Z_0}{14.7 * Z_1} * \frac{288}{T_1}$$

- P_o : Pression atmosphérique (14.7 Psi)
- P_1 : Pression de transfert (3000 Psi)
- T_o : Température standard (288K)
- T_1 : Température de transfert (293.15 K)
- Z_0 : Facteur de compressibilité du gaz du séparateur aux conditions standards.
- Z_1 : Facteur de compressibilité du gaz du séparateur à 3000 Psi et 293,15K.

Ensuite, nous calculons Le volume d'huile qu'il faut ajouter à celui du gaz à la pression et la température de séparation. Le GOR corrigé permet de déduire ce volume pris dans les conditions normales selon la formule suivante :

$$V_{\text{huile}} = \frac{V_0 (\text{gaz})}{GOR \text{ recombinaison}}$$

Nous augmentons la pression du gaz dans la cellule de recombinaison jusqu'à 3000 Psi pour s'assurer que le gaz sera complètement dissous, à ce niveau là, nous déterminons le volume d'huile qu'il faudrait ajouter à ce volume de gaz à 3000 Psi et 23.3°C en le multipliant par le volume relatif « Vr » pour obtenir le fluide de gisement selon la formule suivante :

$$Vh = Vh(Cs) * Vr$$

Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.8 : Recombinaison physique

P₁ (psi)	3000
V₁ (cm³)	327
T₀ (K)	288.15
Z₀	1
T₁ (K)	293.15
P₀ (psi)	14,7
Z₁	0.939
V_r à 3000 Psi	0.970
V₀ (cm³)	116025.7
V_{liq} (cm³)	83.36
V_{liq} à 3000 psi (cm³)	80,86

Nous mélangeons donc 327cm³ de gaz du séparateur avec 80,86 cm³ de liquide du séparateur pour obtenir l'échantillon représentatif du fluide de gisement sur lequel s'effectue l'étude PVT.

V. Etude thermodynamique du fluide de fond

V.1 Etude à masse constante (CCE)

Elle a pour but de reproduire à la température du gisement le processus de détente du gaz dans les zones du réservoir où il n'y a pas d'écoulement de fluide (détente éclair intervenant à la limite de la zone d'influence du puits) [1].

L'isotherme en variables P-V est tracée point par point en réalisant des équilibres du gaz à la température du réservoir dans une cellule de mesure de la même façon que pour la validation du liquide du séparateur. L'équilibre initial correspond généralement à une pression supérieure ou égale à celle du gisement. L'expérience se poursuit jusqu'à ce que le fluide occupe la totalité du volume de la cellule [15].

Nous observons que dès que nous avons des dépôts liquides, le déclin de pression par accroissement de volume diminue : c'est le changement de pente de l'isotherme qui définit la pression de rosée du gaz.

Il est à noter que pendant l'expérience aucun retrait de matière n'est effectué : la masse et la composition du système restent donc constantes.

Cette étude nous permet donc de déterminer **le point de rosée** dans le réservoir et aussi :

La masse volumique

La masse volumique de l'effluent de fond lors du processus de détente isotherme est déterminée de la même manière que pour le liquide du séparateur :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Le facteur de compressibilité

Le facteur de compressibilité (Z) du complexe gazeux est déterminé à partir de la relation suivante :

$$Z = \frac{PV}{RTn}$$

n : nombre de mole de l'effluent $n = \frac{m}{M}$

m : la masse introduite initialement.

M : la masse molaire de l'effluent connue à partir de sa composition.

La quantité de gazoline déposée dans la cellule

L'exploitation d'un gisement de gaz à condensat est caractérisée par le dépôt dans les pores de la roche du liquide résultant du déclin isotherme de la pression.

Ces dépôts ne sont pas récupérables car ils se forment à de faibles pressions. Pour pouvoir les récupérer il faut un grand apport en énergie pour augmenter la pression et les faire monter en surface, donc ils représentent des pertes. Le pourcentage des dépôts liquides est donné par [15] :

$$\% \text{dépôt liquide} = \frac{V}{V_r}$$

Avec :

V : volume des dépôts correspondant à une pression donnée inférieure à la pression de rosée.

V_r : volume au point de rosée.

Les résultats de cette étude sont donnés dans les tableaux II.9 et II.10 et illustrés par les figures II.4, II.5, II.6 et II.7.

Tableau II.9 : Résultats de l'étude à masse constante (Vr, ρ et Z)

Pression (psi)	Volume (cm³)	Vr	ρ (g/cm³)	Z
7000	32,8	0,887	0,460	1,284
6500	32,89	0,889	0,459	1,195
6000	33,95	0,918	0,444	1,139
5500	35,05	0,948	0,431	1,078
5000	36,33	0,982	0,415	1,015
4730	36,98	1,000	0,408	0,978
4500	37,7	1,019	0,400	0,948
4000	39,7	1,074	0,380	0,888
3500	43,05	1,164	0,351	0,842
3000	47,9	1,295	0,315	0,803
2500	55,75	1,508	0,271	0,779
2000	68,75	1,859	0,219	0,769
1800	76,54	2,070	0,197	0,770
1600	86,25	2,332	0,175	0,771
1000	138,15	3,736	0,109	0,772

Tableau II.10 : % dépôts liquides pour l'étude à masse constante

Pression (psi)	Volume (cm³)	% dépôts
4730	36,98	0,00
4500	37,7	5,84
4000	39,7	16,90
3500	43,05	26,83
3000	47,9	30,15
2500	55,75	30,02
2000	68,75	27,74
1800	76,54	26,55
1600	86,25	25,53
1000	138,15	22,85

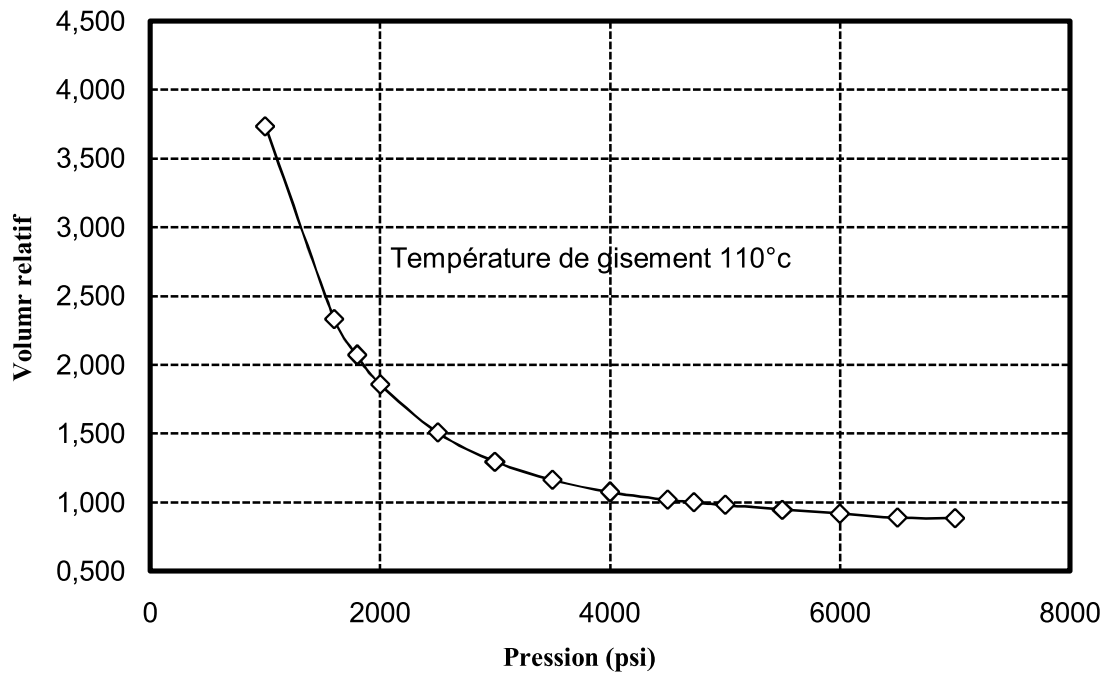


Figure II.4: Variation du volume relatif en fonction de la pression pour la CCE

Nous remarquons sur la figure II.4 qu'au cours de la détente, le volume du recombéné connaît une augmentation plus importante à partir de la pression de rosée (4730 psi) du fait que le recombéné est allégé de ses composants lourds.

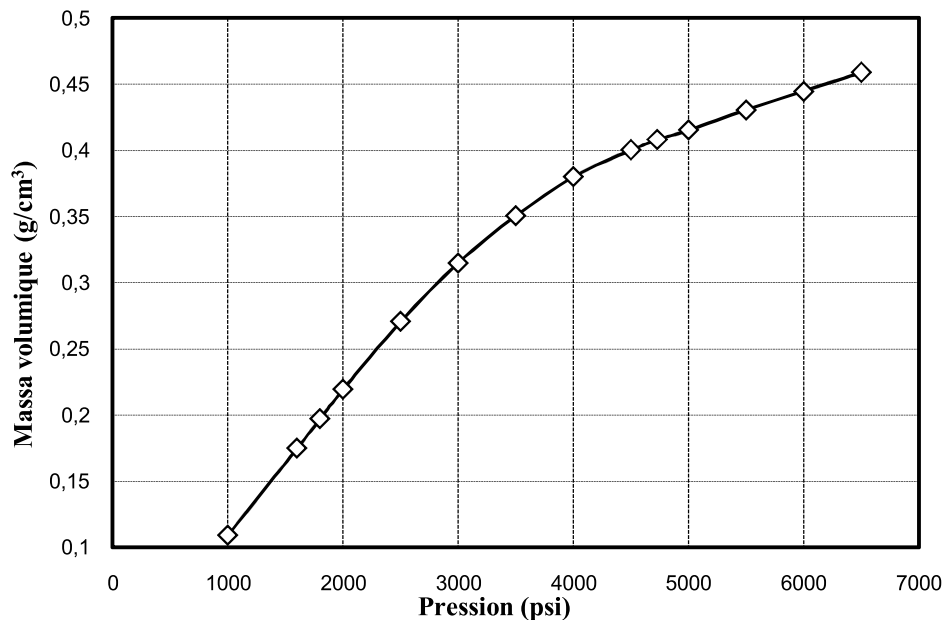


Figure II.5 : Variation de la masse volumique en fonction de la pression

Nous constatons que la masse volumique diminue lors de la détente. Cela s'explique par le fait que la masse reste constante pendant que le volume augmente.

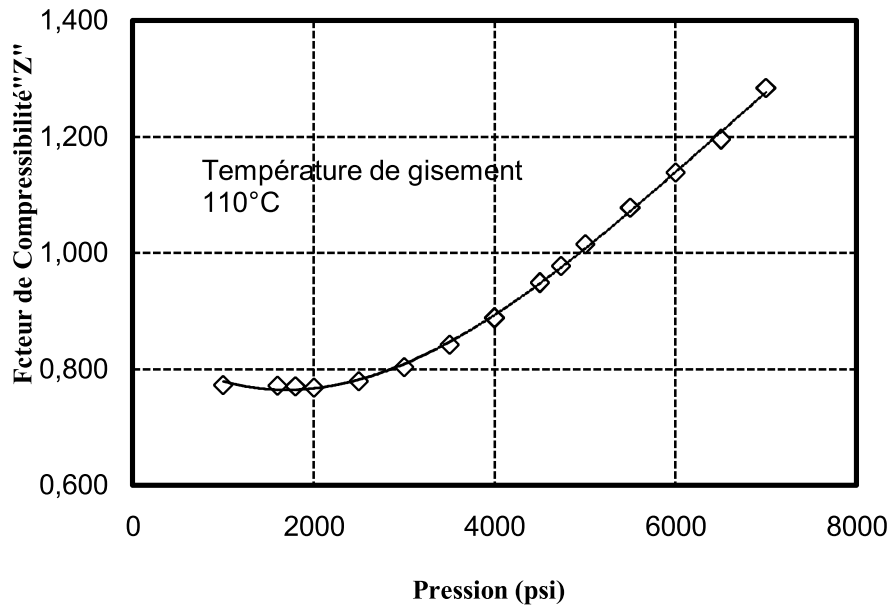


Figure II.6 : Variation du facteur de compressibilité en fonction de la pression pour la CCE

La figure II.6 montre que la courbe du facteur de compressibilité en fonction de la pression à T constante a une forme parabolique et présente un minimum. En augmentant la pression progressivement le facteur Z commence à diminuer jusqu'à ce qu'il atteigne un minimum. C'est la prédominance de la pression dans l'équation d'état qui à partir de ce moment, va régir ce gaz. Le facteur de compressibilité devient proportionnel à la pression au-delà de ce minimum.

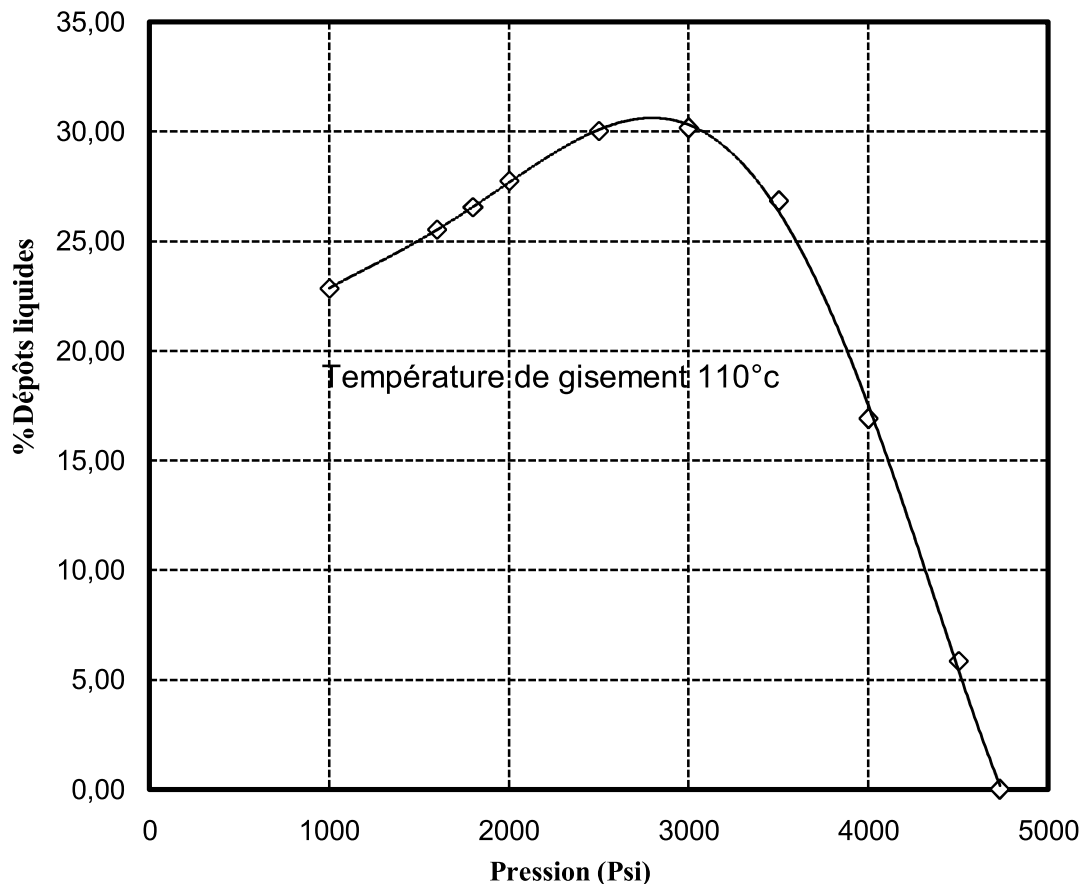


Figure II.7: variation du % dépôts liquides en fonction de la pression

La figure II.7 met en évidence le phénomène de la condensation rétrograde. En effet, lorsque la pression diminue, le volume des dépôts liquides augmentent jusqu'à une pression de 3000 psi qui correspond à P_{max} après laquelle le volume des dépôts liquides commence à diminuer.

V.2. Etude a volume constant (CVD)

Il s'agit de simuler une détente isotherme du puits, lorsque celui-ci est en production par libération de gaz, afin de suivre l'évolution des différents paramètres thermodynamiques du fluide de fond et la composition au cours du processus de décompression du gisement.

Cette étude est réalisée avec conservation du volume de l'effluent de gisement. Elle nous permet de réaliser les opérations suivantes :

- Détermination du facteur de compressibilité (Z).
- Détermination du volume factor du gaz libéré (B_g).
- Détermination des % dépôts liquides.
- Détermination de la composition molaire du complexe gazeux récupéré à la surface.
- Détermination des C_{3+} , C_{4+} , et C_{5+} .

Le facteur de compressibilité (Z)

Connaissant le volume des gaz libérés aux conditions ambiantes, nous pouvons alors déterminer Z aux conditions de cellule ou de gisement.

$$Z = \frac{T_a Z_a}{P_a T V_a} P V$$

Où l'indice a représente les conditions ambiantes.

Le Facteur volumétrique (Bg) du gaz libéré

$$Bg = \frac{\text{volume du gaz libéré aux conditions de cellule}}{\text{volume du gaz aux conditions standards}}$$

La quantité de gazoline déposée dans la cellule

Comme dans le cas de l'étude à masse constante, après vérification du point de rosée, nous avons poursuivi l'étude à volume constant pour les pressions inférieures à celle du point de rosée. Nous avons ainsi mesuré à chaque palier le volume des dépôts liquides à l'intérieure de la cellule.

$$\% \text{dépôt liquide} = \frac{V}{V_r} \cdot 100$$

La teneur en produits condensables

La teneur en condensables d'un gaz s'exprime en masse de produits récupérables à l'état liquide par unité de volume de gaz dans les conditions standards. Elle se calcule à partir de la composition du gaz.

Les composés qu'on considère comme condensables regroupent le propane et les homologues supérieurs (C3+, C4+, C5+).

Remarque : le composé C3+ regroupe tous les homologues supérieurs au propane.

$$C_n^+ (\text{g/cm}^3) = \frac{\sum_{i=n}^m (Y_i M_i)}{23,63} 1000$$

Avec: Y_i : fraction molaire du complexe gazeux.

M_i : masse molaire du constituant i du complexe gazeux.

23,63 : volume (en litre) occupé par une mole aux conditions standards.

$n= 3, 4, 5$.

Les résultats de cette étude sont donnés dans les tableaux II.11, II.12, II.13 et II.14 et illustrés par les figures II.8, II.9, II.10, II.11 et II.12.

Tableau II.11 : Etude à volume constant ($T_{\text{fond}} = 110^{\circ}\text{C}$)

Pression (psi)	Volume (cm^3)	Volume des dépôts (cm^3)	Volume du gaz libéré (cm^3) à P et T	T ambiante ($^{\circ}\text{C}$)	V gaz libéré à T ambiante (cm^3)	V gaz (cm^3) à 15°C
4730	49,7	-	-	-	-	-
4000	53,3	8,4	3,31	19,3	841	828,63
3500	56,6	11,6	5,96	19,8	1396	1373,11
3000	56,69	12,45	6,05	20	1243	1221,79
2500	59,14	12,35	8,53	21	1458	1428,24
2000	61,8	11,72	9,75	20,6	1305	1280,11
1500	65,37	10,65	14,38	20,7	1400	1372,83
1000	75,49	9,95	23,45	20,6	1461,6	1433,72

Tableau II.12 : Résultats de l'étude à volume constant ($T_{\text{fond}} = 110^{\circ}\text{C}$)

Pression (psi)	Z	Bg	% dépôts liquides
4730	0,978	-	-
4000	0,841	0,399	16,90
3500	0,800	0,434	23,34
3000	0,783	0,495	25,05
2500	0,788	0,597	24,85
2000	0,805	0,762	23,58
1800	0,832	1,047	21,43
1000	0,870	1,636	20,02

Tableau II.13 : Composition molaire du complexe gazeux produit en surface

Pression (psi)	4500	4000	3500	3000	2500	2000	1500	1000
Constituant	Yi (% molaire)							
N2	0,85	0,8	0,81	1,08	1,74	1,88	0,72	0,99
CO2	1,48	1,52	1,5	1,52	1,54	1,29	1,55	1,56
C1	80,4	80,91	81,19	81,05	81,03	81,38	82,19	82,04
C2	8,27	8,35	8,36	8,47	8,19	8,13	8,47	8,52
C3	3,17	3,2	3,21	3,26	3,13	3,22	3,18	3,24
C4	1,71	1,74	1,74	1,76	1,74	1,78	1,71	1,75
C5	0,78	0,77	0,76	0,77	0,79	0,73	0,69	0,7
C6	0,61	0,51	0,46	0,52	0,54	0,45	0,46	0,44
C7+	2,73	2,2	1,97	1,57	1,3	1,13	1,03	0,8

Tableau II.14 : Teneur en produits condensables

Pression (psi)	C3+ (g/cm³)	C4+ (g/cm³)	C5+ (g/cm³)
4500	326,953	270,679	229,597
4000	294,644	232,86	189,769
3500	272,265	212,276	169,329
3000	253,155	192,272	148,87
2500	233,033	174,529	131,178
2000	219,898	159,832	115,852
1500	208,098	148,66	107,165
1000	185,432	134,983	91,711

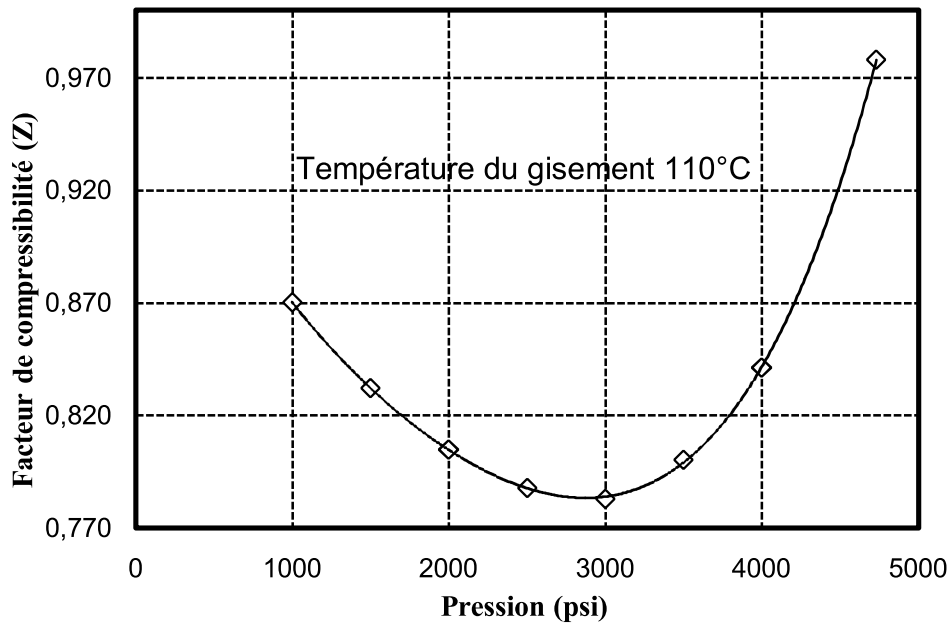


Figure II.8: variation du facteur de compressibilité en fonction de la pression pour la CVD

La figure II.8 montre que la courbe du facteur de compressibilité en fonction de la pression à T constante ne change pas par rapport au comportement à masse constante ; elle a une forme parabolique et présente un minimum. Toujours en augmentant la pression progressivement le facteur Z commence à diminuer jusqu'à ce qu'il atteigne un minimum. Le facteur de compressibilité devient proportionnel à la pression au-delà de ce minimum. C'est l'allure représentative de tous les gaz réels.

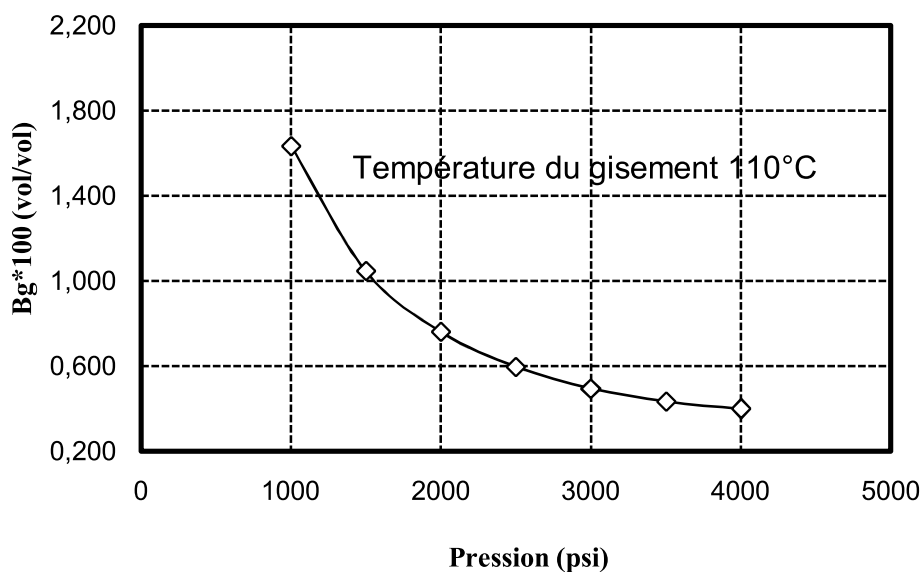


Figure II.9: variation du facteur volumétrique (Bg) en fonction de la pression

Nous constatons que le volume factor des gaz libérés (Bg) augmente avec la diminution de la pression. Cela est dû à la libération de gaz qui est à chaque fois plus importante au cours du processus de détente.

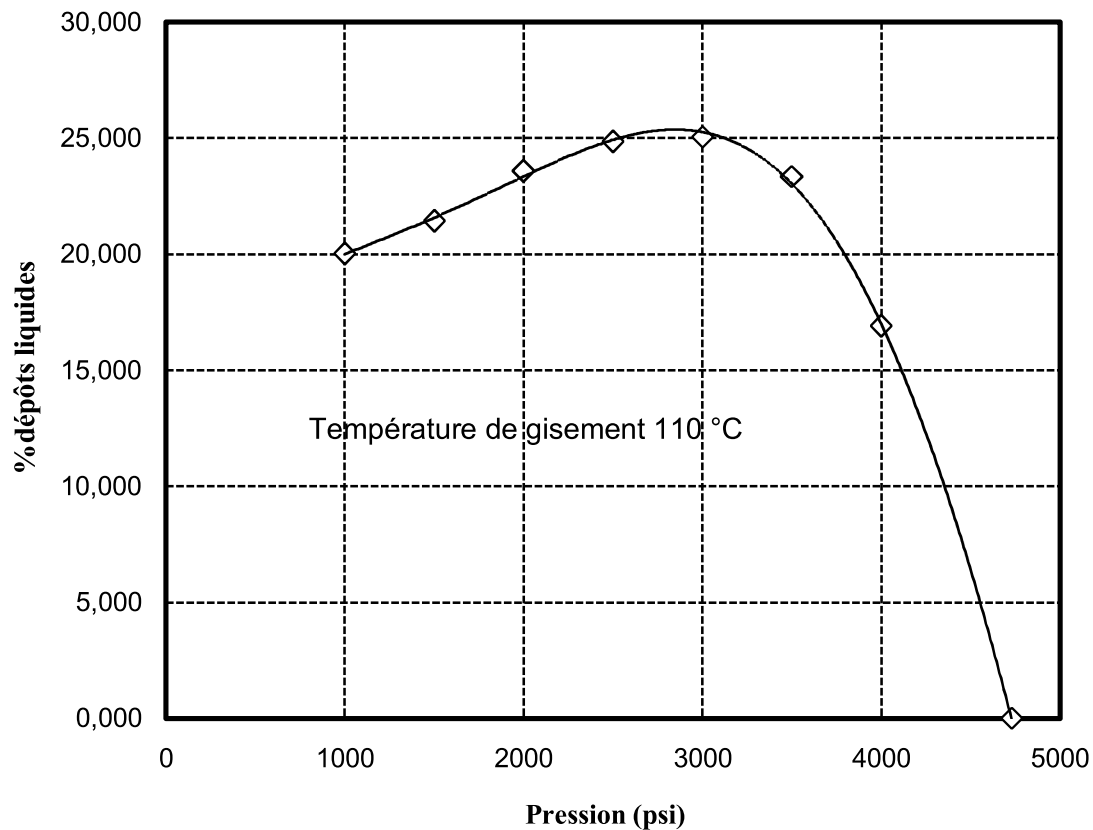


Figure II.10: variation des % dépôts liquides en fonction de la pression pour la CVD

la figure II.10 montre qu'en diminuant la pression par retrait du gaz, le volume du liquide rétrograde augmente jusqu'à une pression maximal ($P= 3000$ psi) pour laquelle le phénomène redevient normal, c'est-à-dire si on continue à détendre le phénomène de vaporisation réapparaît.

Nous remarquons que le maximum ici (25,05%) est inférieur à celui du comportement à masse constante (30,15%).

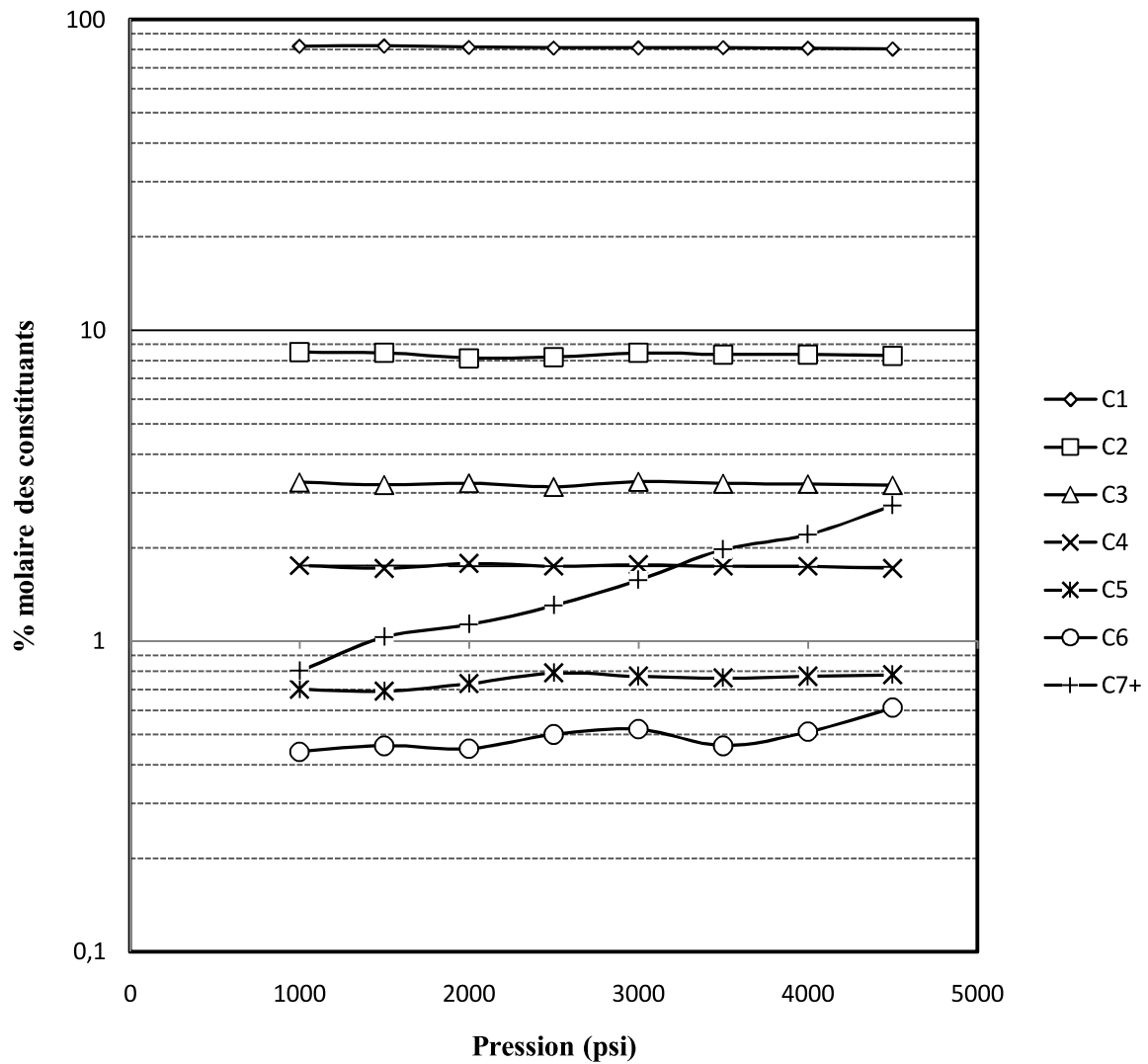


Figure II.11: évolution de la composition du complexe gazeux en fonction de la pression

La figure II.11 montre une très faible variation pour le méthane et ses homologues supérieurs (C1, C2, C3, C4) qui se traduit par une légère diminution au cours de la détente. Pour ce qui est des constituants lourds (C5, C6, C7+) la diminution est fort remarquable lors de la détente.

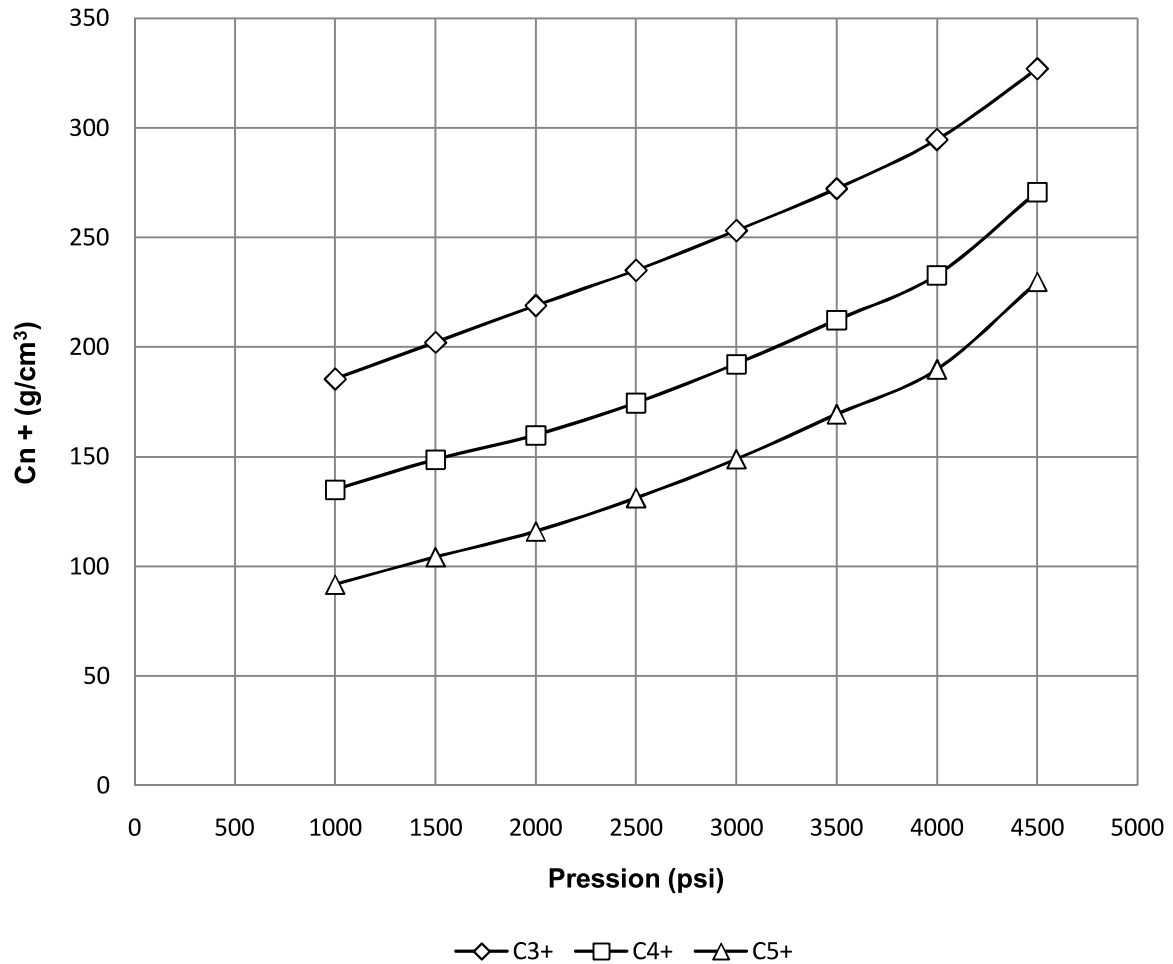


Figure II.12 : évolution de la teneur en produits condensables en fonction de la pression

Nous constatons que les quantités des C3+, C4+ et C5+ augmente quand la pression augmente.

III. Partie simulation

Introduction

La mise en œuvre des procédés, dans le domaine de génie chimique et de l'industrie pétrolière en générale, nécessite le dimensionnement des équipements, la simulation des procédés ainsi que leur optimisation.

Ces opérations reposent sur la connaissance des caractéristiques physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges.

La plupart de ces propriétés peuvent être fournies par l'expérience, cependant, les manipulations sont souvent longues, coûteuses et complexes, c'est pourquoi on a souvent recours à d'autres méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques telles que les corrélations empiriques ou encore les équations d'état. Ces approches appelées méthodes numériques ont connu un développement considérable avec l'introduction de l'outil informatique, ce qui a permis l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes qui permettent une prédiction précise de ces propriétés.

Dans cette partie de notre travail, nous avons appliqué ces méthodes numériques pour le calcul des propriétés thermodynamiques et physiques du fluide recombinaison dont la mesure expérimentale a été effectuée auparavant. A cet effet, un logiciel de simulation portant le nom de PVTsim a été utilisé.

I. Présentation du logiciel PVTsim

Ce logiciel comporte plusieurs programmes prédictifs qui permettent de simuler le comportement PVT des hydrocarbures et de calculer leurs propriétés physiques à différentes pressions et températures (densité, viscosité, tension superficielle, conductivité thermique, vitesse de son...).

Pour effectuer ces calculs, le logiciel utilise différentes équations d'état, corrélations et algorithmes proposés par plusieurs chercheurs.

Pour exécuter ces calculs, le logiciel PVTsim nécessite les données suivantes :

La température et/ou la pression, et la composition de mélange à étudier jusqu'au moins la fraction C7+.

I.1. Méthode de caractérisation, règle de mélange et corrélations utilisées par PVTsim [15]

L'application des équations d'état pour le calcul des propriétés thermodynamiques et physiques des hydrocarbures nécessite la définition d'une règle de mélange, d'une méthode de caractérisation et d'un algorithme permettant le calcul de la propriété considérée.

- La règle de mélange utilisée par défaut est la règle de mélange conventionnelle.
- La méthode de caractérisation utilisée est celle de Pedersen, Thomassen et Fredenslund.
- La composition du recombinaison utilisée dans les calculs est celle obtenue par analyse CPG.
- Dans le PVT sim, les composés : N₂, CO₂, C₁, C₂, C₃, iC₄, nC₄, iC₅, nC₅ et le C₆ sont considérés comme des composés définis, le C₆ est considéré comme un nC₆ pur. Leurs T_c, P_c et ω sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Valeurs des T_c, P_c et ω des constituants légers [15]

Constituants	T _c (Kelvin)	P _c (atm)	ω
N ₂	126,2	33,5	0,040
CO ₂	304,2	72,8	0,225
H ₂ S	373,2	88,2	0,100
C ₁	190,6	45,4	0,008
C ₂	305,4	48,2	0,098
C ₃	396,8	41,9	0,152
iC ₄	408,1	36,0	0,176
nC ₄	425,2	37,5	0,193
iC ₅	460,4	33,4	0,227
nC ₅	469,5	33,3	0,251
nC ₆	507,4	29,3	0,296

- Les propriétés physiques des fractions **C7+** utilisées sont celles données par Katz et Firoozabadi, elles sont données dans le tableau suivant III.2.

Tableau III.2 : Propriétés généralisées des fractions pétrolières C₇₊ [17].

Groupe d'hydrocarbure	T _{eb} moyenne (°C)	Masse volumique (g/cm ³)	Masse molaire (g/mole)
C ₇	91.9	0.722	96
C ₈	116.7	0.745	107
C ₉	142.2	0.764	121
C ₁₀	165.8	0.778	134
C ₁₁	187.2	0.789	147
C ₁₂	208.3	0.800	161
C ₁₃	227.2	0.811	175
C ₁₄	246.4	0.822	190
C ₁₅	266	0.832	206
C ₁₆	283	0.839	222
C ₁₇	300	0.847	237
C ₁₈	313	0.852	251
C ₁₉	325	0.857	263
C ₂₀	338	0.862	275

- T_c, P_c et ω des fractions **C7+** sont obtenus à partir de la masse molaire MW et de la masse volumique ρ par les corrélations empiriques suivantes :

$$T_c = c_1 p + c_2 \ln MW + c_3 MW + c_4 / MW$$

$$\ln P_c = d_1 + d_2 \rho^{d_5} + d_3 / MW + d_4 / MW^2$$

$$m = e_1 + e_2 MW + e_3 \rho + e_4 MW^2$$

$$m = 0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega^2$$

Tableau III.3 : Valeurs des coefficients c, d et e pour l'équation d'état SRK [14]

Indice	1	2	3	4	5
Coefficient					
c	$1.63212 \cdot 10^2$	86.052	$4.3475 \cdot 10^{-1}$	$-1.8774 \cdot 10^3$	-
d	$-1.3408 \cdot 10^{-1}$	2.5019	$2.0846 \cdot 10^2$	$-3.9872 \cdot 10^3$	1
e	$7.4310 \cdot 10^{-1}$	$4.8122 \cdot 10^{-3}$	$9.6707 \cdot 10^{-3}$	$-3.7184 \cdot 10^{-6}$	-

Indice	1	2	3	4	5
Coefficient					
c	7.3404 10	90.7356	$6.1874 \cdot 10^{-1}$	$-2.0593 \cdot 10^3$	-
d	$7.2846 \cdot 10^{-2}$	2.1881	$1.6391 \cdot 10^2$	$-4.0434 \cdot 10^3$	1/3
e	$3.7377 \cdot 10^{-1}$	$5.4927 \cdot 10^{-3}$	$1.1793 \cdot 10^{-2}$	$-4.9305 \cdot 10^{-6}$	-

Tableau III.4 : Valeurs des coefficients c, d et e pour l'équation d'état PR

• La distribution PNA (en % molaire) des fractions C7+ est estimée par la méthode de Nes et Westerns [15]. Cette méthode exige la connaissance de l'indice de réfraction n , de la masse volumique ρ et de la masse molaire MW de chaque fraction.

$$v = 2.51 (n - 1.4750) - \rho + 0.8510$$

$$w = p - 0.850 - 1.11 (n - 1.4750)$$

$$\%A = 430v + 3660/MW \quad \text{pour } v > 0$$

$$\%A = 670v + 3660/MW \quad \text{pour } v < 0$$

$$R = 820w + 10000/MW \quad \text{pour } w > 0$$

$$R = 1440w + 10600/MW \quad \text{pour } w < 0$$

$$\%N = R - \%A$$

$$\%P = 100 - R$$

L'indice de réfraction n de chaque fraction C7+ est calculé à partir de la masse volumique ρ , et de la température d'ébullition T_B en utilisant la corrélation de Riazi et Daubert [18] suivante:

$$n = \left[\frac{1+2I}{1-I} \right]^{0,5}$$

I est un facteur de caractérisation qui est donné par la corrélation suivante :

$$I = 0,3773 T_B^{-0,02269} \rho^{0,9182}$$

• Les coefficients d'interaction binaire sont considérés comme nuls dans le cas d'interactions d'hydrocarbures. Dans le cas des interactions d'hydrocarbures avec des non-hydrocarbures, les valeurs utilisées de ces coefficients sont celles données par Pedersen et coll.

Les coefficients d'interactions binaires des fractions C7+, avec les non-hydrocarbures sont égaux à ceux du C₆.

Tableau III.5 : Coefficients d'interaction binaire donnés par Pedersen et Coll [14].

Pair de composé	N ₂	CO ₂	H ₂ S
N ₂	0.00	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00	0.12
H ₂ S	0.00	0.12	0.00
C ₁	0.02	0.12	0.08
C ₂	0.06	0.15	0.07
C ₃	0.08	0.15	0.07
i-C ₄	0.08	0.15	0.06
n-C ₄	0.08	0.15	0.06
i-C ₅	0.08	0.15	0.06
n-C ₅	0.08	0.15	0.06
n-C ₆	0.08	0.15	0.05

• Le mélange caractérisé peut être constitué de plus de 80 composés et pseudo-composés alors que dans les opérations de simulation le PVT-Sim peut traiter un maximum de 60 composés, par conséquent, une réduction de nombre de composés est accomplie par une action de groupage.

Le PVT-Sim utilise par défaut un groupage basé sur la masse où chaque groupe de pseudo-composés contient la même masse, dont T_c, P_c et ω sont calculés comme une moyenne massique des valeurs de ces propriétés correspondantes aux fractions individuelles à même nombre de carbone. Si le K^{ème} pseudo-composé contient les fractions à même nombre de carbone M jusqu'à L, ses T_c, P_c et ω sont obtenus par les relations :

$$T_{ck} = \frac{\sum_{i=M}^L z_i MW_i T_{ci}}{\sum_{i=M}^L MW_i}$$

$$P_{ck} = \frac{\sum_{i=M}^L z_i MW_i P_{ci}}{\sum_{i=M}^L z_i MW_i}$$

$$\omega_k = \frac{\sum_{i=M}^L z_i MW_i \omega_i}{\sum_{i=M}^L z_i MW_i}$$

Où : z_i : la fraction molaire.

MW_i : la masse molaire de la fraction à même nombre de carbone i .

Cette procédure assure que tous les segments d'hydrocarbures de la fraction C7 + auront la même importance.

II. Calcul de la pression de rosée [19]

La procédure de calcul de la pression de rosée utilisée par le PVTsim est la suivante :

La pression de saturation à la température spécifiée est initialement supposée égale à 600 atmosphères.

Un estimé initial de la composition de la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur au point de rosée est calculé à partir de la relation :

$$X_i = z_i \Phi_i^v \quad (i= 1, 2,3,...N) \quad (II.1)$$

Où : z_i : la fraction molaire du composé i dans l'alimentation.

Φ_i^v : le coefficient de fugacité du composé i à la température spécifiée et à la pression considérée

N : le nombre de composés.

En comparant l'équation (II.1) avec l'équation d'équilibre suivante :

$$X_i \Phi_i^l = Y_i \Phi_i^v \quad (II.2)$$

Nous pouvons voir que dans l'équation (VI.1), la composition de la phase vapeur est remplacée par la composition de l'alimentation, et que la phase liquide est supposée être un fluide idéal (les coefficients de fugacité Φ_i^l sont supposés égaux à 1).

- Cette dernière supposition est abandonnée à l'itération suivante où les coefficients de fugacité de la phase liquide sont calculés à partir des équations d'état par la relation (V.7.1) (voir partie théorique).

- Une nouvelle estimation de la composition de la phase liquide est calculée à partir de l'équation (II.2) avec une forme légèrement réarrangée :

$$X_i = z_i \frac{\Phi_i^V}{\Phi_i^L} \quad (i = 1, 2, 3 \dots N) \quad (II.3)$$

• Ce calcul alterné des coefficients de fugacité de la phase liquide à partir de l'équation (II.4) et de la composition à partir de l'équation (II.3) est continué jusqu'à la convergence.

$$\ln \Phi_i = \ln \frac{F_i}{X_i P} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - A \left(\frac{b_i}{b_m} - \delta_i \right) * Q \quad (II.4)$$

$$\text{Avec : } T \frac{\partial a_m}{\partial T} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_{cj} T_{rj})^{0,5} (1 - k_{ij})$$

$$\frac{b_i}{b_m} = \frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum_{j=1}^N X_j T_{cj}/P_{cj}} \quad , \quad \delta_i = \frac{2a_i^{0,5}}{a_m} \sum_{j=1}^N X_j a_j^{0,5} (1 - k_{ij})$$

$$Q = \begin{cases} \frac{-2}{B\sqrt{q}} \left(\arctg \left(\frac{2Z+uB}{\sqrt{q}B} \right) - \frac{\pi}{2} \right) \quad , \quad q > 0 \\ \frac{1}{B\sqrt{-q}} \ln \left(\frac{2Z+(u-\sqrt{-q})B}{2Z+(u+\sqrt{-q})B} \right) \quad , \quad q < 0 \text{ (cas des équations PR et SRK)} \\ \frac{-1}{Z+uB/2} \quad , \quad q=0 \text{ (cas de l'équation VDW)} \end{cases}$$

$$\text{Où } q = 4w - u^2$$

Les propriétés thermodynamiques des corps purs sont obtenues en remplaçant dans les expressions précédentes b_i/b_m par 1, δ_i par 2, b_m par b et a_m par a .

- Il est ensuite vérifié que la somme des fractions molaires de la phase liquide est égale à 1. Si cette somme est inférieure à 1 la valeur de la pression est diminuée.
- En utilisant la nouvelle pression de saturation, le processus itératif est à nouveau exécuté et une nouvelle composition de la phase liquide est déterminée.
- La pression de saturation (de rosée) sera localisée quand la somme des fractions molaires de la phase liquide sera égale à 1.

III. Calcul du facteur de compressibilité (Z), du volume (V) et de la masse volumique (ρ) [15]

Le facteur de compressibilité à une certaine pression et température est calculé à partir des équations d'état selon la procédure suivante :

- Connaissant la pression et la température, l'équation cubique :

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0$$

qui représente une forme générale des équations d'état est résolue et la valeur de Z correspondante à la phase gazeuse est déterminée.

- Le volume molaire est ensuite calculé par la relation suivante :

$$V = ZRT/P$$

- Enfin, la masse volumique est calculée par application de la relation suivante :

$$\rho = \frac{V}{M}$$

M représente la masse molaire moyenne du fluide recombinaison ($M = \sum_i z_i M_i$).

IV. Résultats de la simulation

Nous avons utilisé les trois équations d'état SRK, SRK-Peneloux et PR pour le calcul du volume relatif (V_r), du facteur de compressibilité (Z) et des %dépôts liquides pour le comportement à masse constante à la température du gisement ($T = 110^\circ \text{C}$) et aux pressions étudiées expérimentalement. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants :

Tableau III.6 : résultats de l'équation PR

Pression (psi)	V_r	% dépôts liquides	Z
7000	0,8902	-	1,3322
6500	0,9084	-	1,2622
6000	0,9292	-	1,1918
5500	0,9534	-	1,1210
5000	0,9821	-	1,0498
4730	1,000	0,00	1,0112
4500	1,0215	15,24	-
4000	1,0829	32,94	-
3500	1,1740	38,36	-
3000	1,3108	39,08	-
2500	1,5228	37,97	-
2000	1,8690	35,94	-
1500	2,4887	33,29	-
1000	3,8041	29,91	-

Tableau III.7 : résultats de l'équation SRK

Pression	Vr	% dépôts liquides	Z
7000	0,8865	-	1,2265
6500	0,9051	-	1,1628
6000	0,9266	-	1,0988
5500	0,9516	-	1,0344
5000	0,9814	-	0,9698
4730	1,0000	0,00	0,9349
4500	1,0214	4,95	-
4000	1,0809	17,34	-
3500	1,1703	28,50	-
3000	1,3090	33,80	-
2500	1,5289	35,01	-
2000	1,8936	34,13	-
1500	2,5529	32,06	-
1000	3,9635	29,00	-

Tableau III.8 : résultats de l'équation SRK-P

Pression (psi)	Vr	% dépôts liquides	Z
7000	0,8905	-	1,2763
6500	0,9084	-	1,2091
6000	0,9291	-	1,1415
5500	0,9533	-	1,0735
5000	0,9820	-	1,0054
4730	1,000	0,00	0,9685
4500	1,0206	5,85	-
4000	1,0781	16,96	-
3500	1,1643	27,74	-
3000	1,2982	32,72	-
2500	1,5106	32,66	-
2000	1,8626	32,55	-
1500	2,4989	30,30	-
1000	3,8605	27,12	-

V. Evaluation de l'écart entre l'expérience et la simulation

Nous avons utilisé le logiciel PVTsim pour illustrer les écarts entre les valeurs expérimentales et celles de la simulation. Cet écart est défini comme suit :

$$\Delta (\%) = \left| \frac{e_{\text{expérience}} - e_{\text{simulation}}}{e_{\text{expérience}}} \right| * 100 \quad e \text{ étant un paramètre quelconque}$$

Les résultats de ce calcul sont donnés dans les tableaux VI.9, VI.10 et VI.11 et illustrés par les figures VI.1, VI.2 et VI.3.

Tableau III.9 : Ecart entre l'expérience et la simulation pour le volume relatif

Pression	écart		
	SRK	SRK-P	PR
7000	0,36	0,39	0,06
6500	2,18	2,18	1,81
6000	1,22	1,21	0,94
5500	0,57	0,56	0,38
5000	0,01	0,00	0,06
4730	0,00	0,00	0,00
4500	0,25	0,16	0,24
4000	0,83	0,38	0,64
3500	0,85	0,03	0,54
3000	1,22	0,25	1,08
2500	0,98	0,17	1,39
2000	0,54	0,19	1,86
1000	1,82	3,33	6,09
écart moyen	0,83	0,68	1,14

Tableau III.10 : Ecart entre l'expérience et la simulation pour le facteur de compressibilité (Z)

Pression	écart		
	SRK	SRK-P	PR
7000	3,75	0,60	4,48
6500	5,62	1,18	2,69
6000	4,64	0,22	3,53
5500	3,99	0,42	4,04
5000	3,43	0,95	4,45
4730	3,39	0,97	4,41
Ecart moyen	4,14	0,26	3,93

Tableau III.11 : Ecart entre l'expérience et la simulation pour les % dépôts liquides

Pression	écart		
	SRK	SRK-P	PR
4500	160,96	0,17	15,24
4000	94,91	0,36	2,6
3500	42,97	3,39	6,22
3000	29,62	8,52	12,11
2500	26,48	8,79	16,62
2000	29,56	17,34	23,04
1000	30,90	18,69	26,91
Ecart moyen	59,34	8,18	10,32

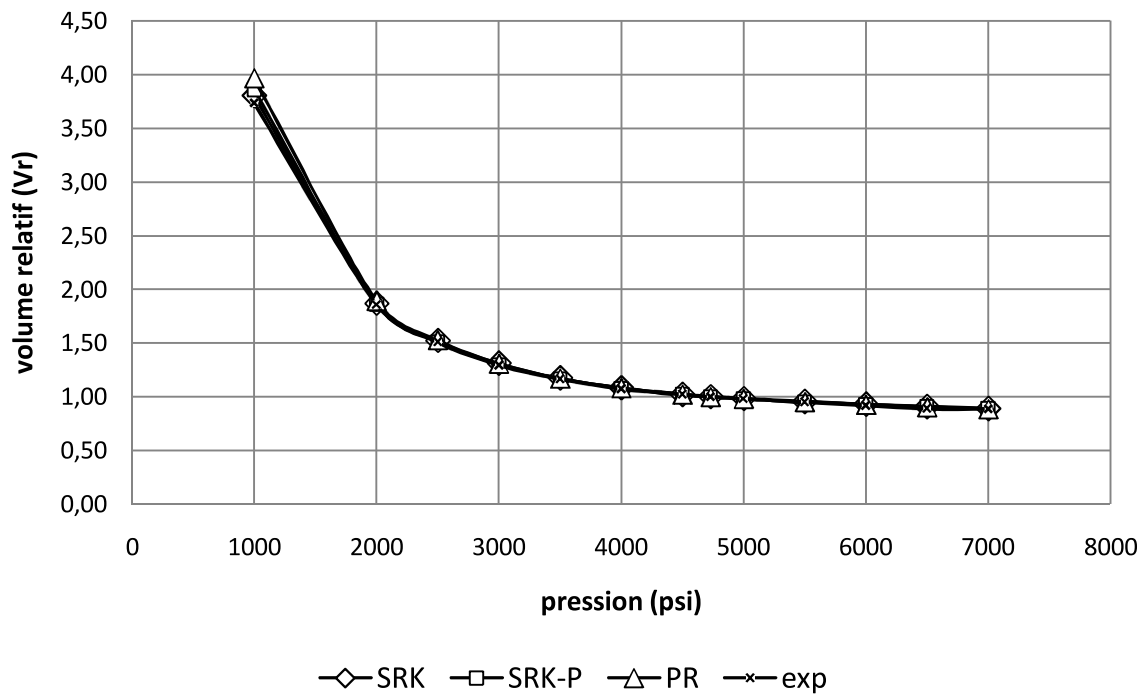


Figure III.1 : l'écart entre l'expérience et la simulation pour le volume

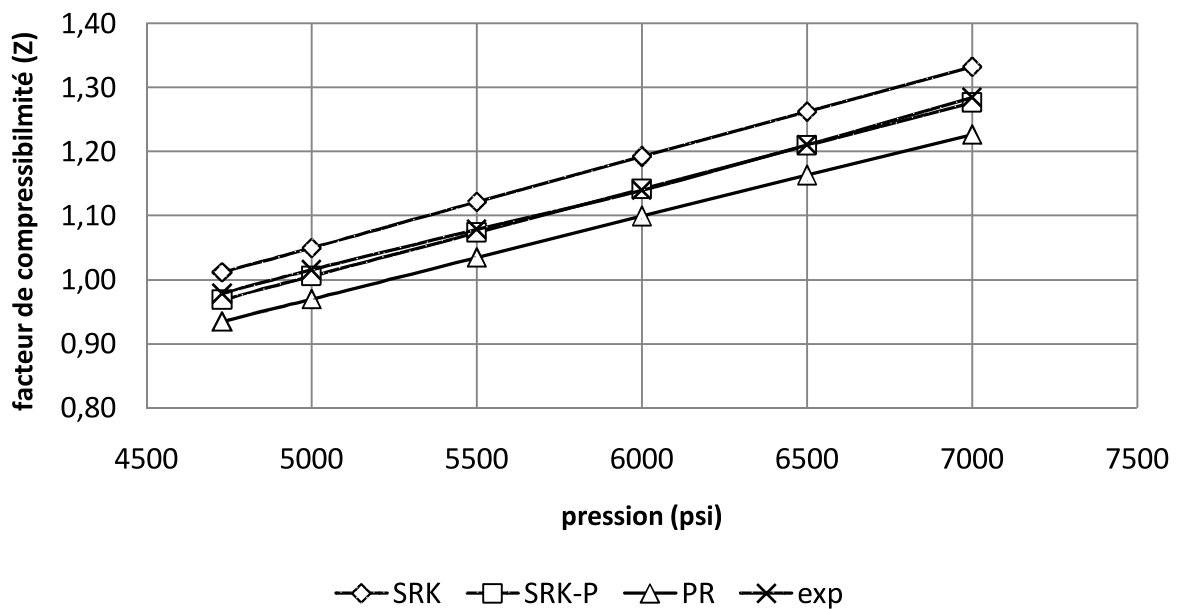


Figure III.2 : l'écart entre l'expérience et la simulation pour le facteur de compressibilité (Z)

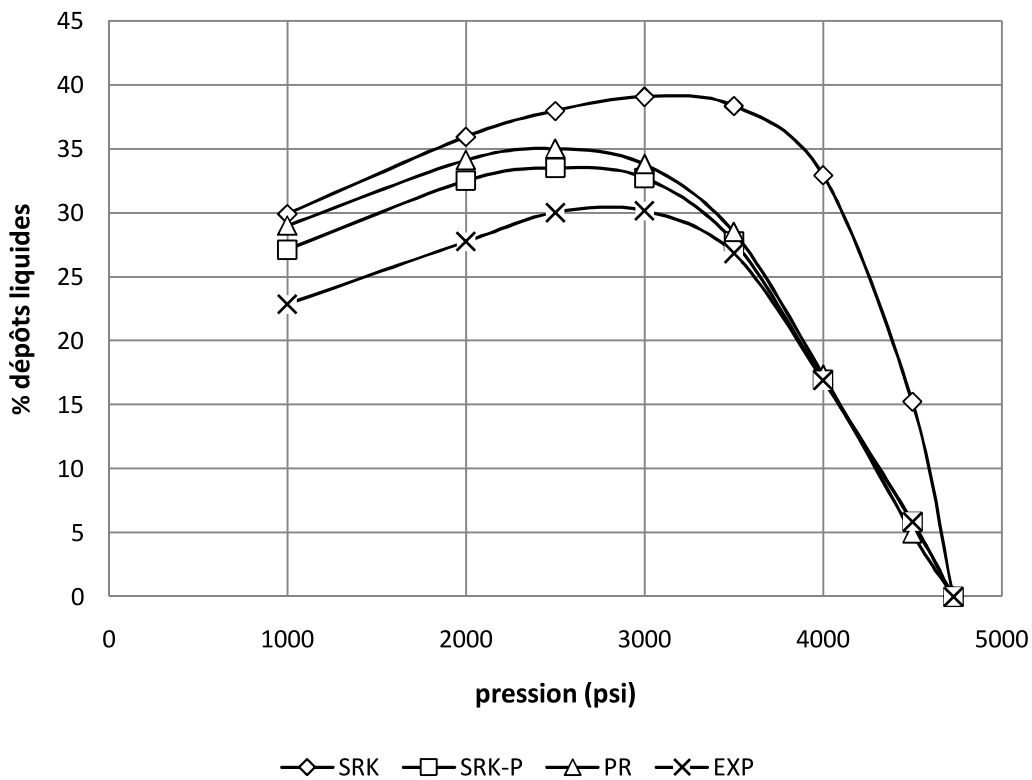


Figure III.3 : l'écart entre l'expérience et la simulation pour le % dépôts liquides

VI. Interprétation des résultats de la simulation

Figure III.1

Nous constatons que les trois équations d'état (SRK, SRK-P ET PR) donnent le même résultat pour la pression de rosée. De cela, nous pouvons dire que la correction apportée par Peneloux à l'équation SRK n'influe pas sur la prédiction de celle-ci de la pression de rosée.

Pour le volume, les équations SRK et SRK-P donnent presque les mêmes valeurs pour des pressions supérieures à la pression de rosée. Pour les pressions inférieures à la pression de rosée c'est l'équation de SRK-P qui donne les résultats les plus proches de ceux obtenus expérimentalement avec un écart moyen de 0,68% contre 0,83% pour l'équation SRK et 1,14 % pour l'équation PR.

Figure III.2

La figure montre que les écarts moyens varient de 0,26% pour l'équation SRK-P à

4,14% pour l'équation SRK. Les meilleurs résultats sont ceux obtenus par l'équation SRK-P. donc, la correction apportée par Peneloux a bien joué son rôle dans l'amélioration de la prédiction du facteur de compressibilité. En effet, l'écart moyen est passé de 4,14% pour l'équation SRK à 0,26% pour l'équation SRK-PENELOUX.

Figure III.3

Nous constatons que les trois équations d'état (SRK, SRK-P et PR) ne donnent pas une bonne prédiction des % dépôts liquides. Elles présentent des écarts moyens supérieurs à la valeur tolérée pour une étude PVT qui est de 4%. Néanmoins les valeurs prises en considération sont l'expérimentales.

VII. Conclusion

Les résultats de la simulation nous montre combien il est fondamentale de recourir à une validation des modèles sur la base de valeurs de références obtenues expérimentalement.

En effet, toutes les équations d'états donnent des résultats, mais c'est la comparaison avec les résultats expérimentaux qui nous permet de savoir que c'est l'équation SRK-P qui est la plus fiable pour une étude PVT du gaz à condensat algérien.

Conclusion

Conclusion générale

La première partie de ce travail a porté sur l'étude expérimentale d'un échantillon séparateur d'un gaz à condensat algérien par l'utilisation d'un appareil d'étude de comportement PVT.

Cette étude montre que :

- Pour une meilleure prédiction des propriétés thermodynamiques des effluents de gisement, la détermination la plus précise des paramètres physiques s'impose (poids moléculaire, densité, facteur de compressibilité, composition...)
- La composition des gaz produits est riche en fractions lourdes pour une pression de 4500 psi
- La récupération des produits condensables C₃₊, C₄₊ et C₅₊ est maximale pour une pression de 4500 psi
- Du point de vue composition, il est intéressant de voir que seules les fractions lourdes (C₅, C₆, C₇₊) du complexe gazeux récupéré en surface sont affectées par la chute de pression.
- le dépôt liquide est maximal pour une pression de 3000 psi. Après cette pression le dépôt liquide diminue, ceci s'explique par le phénomène de condensation rétrograde.

La seconde partie de cette étude a consisté à utiliser des méthodes numériques pour l'estimation des propriétés thermodynamiques et physiques déterminées expérimentalement. En effet, trois équations d'état ont été utilisées à savoir l'équation Soave-Rdlich-Kwong, l'équation Peng-Robinson et l'équation SRK-Peneloux. Par comparaison aux résultats expérimentaux, nous avons constaté que c'est l'équation SRK-P qui est la plus fiable pour une étude PVT de gaz à condensat algérien. Nous constatons également que malgré le nombre assez important d'expériences consacrées à l'étude PVT, on ne dispose pas encore d'un modèle théorique fiable pour prédire la quantité des dépôts liquides.

Le domaine d'étude des équations d'état et de leurs applications reste un domaine vaste. La réalisation d'autres études expérimentales sur des hydrocarbures va contribuer à la création d'une banque de données qui sera sûrement la base de développement de plusieurs approches visant à améliorer la performance de ces équations à prédire les différentes propriétés physiques et thermodynamiques de ces mélanges complexes.

Bibliographie

1. **J-F GRAVIER**, « propriétés des fluides de gisement » Tome 02. Edition Technip (1986).
2. **A.ROJEY, B.Durand, C, JAFFRET, S. JULLIAN, M.VALAIS ;** LE GAZ NATUREL, PRODUCTION TRAITEMENT TRANSPORT(1994).
3. **R.DERRICHE**, cours de thermodynamique 3^{ème} année, 2005.
4. **Soave, G.**, Chem. Eng. Sci., 27.1197 (1972).
6. **Riazi, M. R. et Daubert, T. E.**, Prediction of the composition of petroleum fractions, Ind. Eng. Chem. Process.Des. Dev., 19, 1980b, pp. 289-294.
7. **Twu, C, H. et Cunningham J.R.**, Fluid Phase Equilibria, 49-59,105 (1995).
8. **Van Der Waals**, Thèse de Doctorat, LEIDEN (1873).
9. **Redlich, O. et Kwong J.N.S.**, Chem. Rev., 44.233 (1949).
10. **Huron, M. J., Vidal, J.**, New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. Fluid Phase Equilibria, 3 (1979) 255-271.
11. **Peneloux, A., Rauzy, E. et Frèze, R.**, A Consistent Correlation for Redlich-Kwong-Soave Volume, Fluid Phase Equilibria, 8, 1982pp. 7-23.
12. **Peng, D. Y. et Robinson D. B. ,** A New Two Constant Equation of State, Ind.Eng.Fundum., No. 1,59-64 (1976).
13. **Panagiotopoulos, A.Z. et Reid R. C.**, Equation of State Theories and application. ACS Symposium Series 300, 571, American Chemical Society, Washington DC, (1986).
14. **Pederson, K. S., Fredenslund, A. et Thomassen, P.**, Proprieties of Oils and Natural Gases. Gulf Publishing Compny. Houston. Texas. 1989.
15. **Manuel du logiciel PVT and phase behaviour simulation system.**
16. **DJEMA.H et BOUHELAL.S**, caractérisation des fractions légères et lourdes et leur influence sur la composition d'une huile sous pression. Projet de fin d'étude, option :génie chimique.
17. **Katz, D. K. et Firoozabadi, A.**, Predicting Phase Behaviour of Condensate/Crude-Oil System Using Methane Interaction Coefficients. Journal of petroleum Technology, November (1978).
18. **A. BENAHMED;** Thèse de doctorat : propriétés thermodynamiques d'un pétrole brut en présence du gaz carbonique.

- 19. Aboulyakdane, H.**, Etude thermodynamique expérimentale et théorique pour la prévision des propriétés PVT d'une huile HBNS. Projet de fin d'étude, Dept Génie chimique, E.N.P. (2001).
- 20. Westerns, H. A. et Nes, K.**, Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsevier, New York, (1951).
- 21. R. SIMONET** ; thèse de doctorat: Une nouvelle équation d'état pour le calcul des propriétés thermodynamiques.
- 22. CHITOUR, C.E.**, Thermodynamique des fluides réels. Edition O.P.U. 1998.
- 23. BOUHNKA.L. et BRAHIMI. L.**, Etude PVT et performance du gaz à condensat avec établissement des cartes iso-richesses. Projet de fin d'étude, option : forage/production, IAP (1997).
- 24. Boufadene, K. et Bouguerra, L.**, Application des équations d'état pour l'étude des équilibres de phase des pétroles bruts algériens. Projet de fin d'étude, Dept Génie chimique, E.N.P. (1996).
- 25. J.H.HILDEBRAND; R.L.SCOTT**; « Regular solutions», Prentice Hall, Inc, (1962).