



HAL
open science

Etude expérimentale et numérique de la combustion in-situ d'huiles lourdes

Alexandre Lapene

► **To cite this version:**

Alexandre Lapene. Etude expérimentale et numérique de la combustion in-situ d'huiles lourdes. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2010. Français. NNT: 2010INPT0014 . tel-04272178

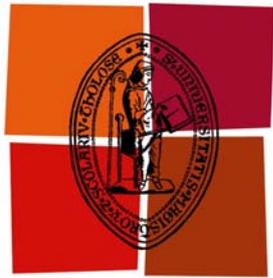
HAL Id: tel-04272178

<https://theses.hal.science/tel-04272178v1>

Submitted on 6 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Spécialité : *Énergétique et transferts*

Présentée et soutenue par

Alexandre LAPENE

Le 16 mars 2010

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE DE LA COMBUSTION IN-SITU D'HUILES LOURDES

JURY

Henri BERTIN	<i>Directeur de Recherches, TREFLE Bordeaux</i>	<i>Rapporteur</i>
Gehard SCHÄFER	<i>Professeur d'Université, LHYGE Strasbourg</i>	<i>Rapporteur</i>
Brahim AMAZIANE	<i>Maître de Conférences HDR, LMA Pau</i>	<i>Examineur</i>
Dan Vladimir NICHITA	<i>Directeur de Recherches, LFC Pau</i>	<i>Examineur</i>
Arjan KAMP	<i>Directeur CHLOE Pau</i>	<i>Examineur</i>
Bernard CORRE	<i>R&D TOTAL SA Pau</i>	<i>Examineur</i>
Michel QUINTARD	<i>Directeur de Recherches, IMFT Toulouse</i>	<i>Directeur de thèse</i>
Gérald DEBENEST	<i>Maître de Conférences, IMFT Toulouse</i>	<i>Directeur de thèse</i>

École doctorale : *Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés*

Unité de recherche : *Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse*

Directeurs de Thèse : *M. Quintard, G. Debenest*

Thèse financée par *TOTAL S.A.* dans le cadre d'une bourse CIFRE



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir bien voulu évaluer mon travail, et particulièrement les rapporteurs, Henri Bertin et Gehard Schäfer, d'avoir consacré beaucoup de temps à la lecture du manuscrit.

Les travaux de recherche présentés dans ce document se sont déroulés à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) et ont été financés par TOTAL S.A. Je tiens donc tout naturellement à remercier l'ensemble des personnes de ces deux organismes qui ont rendu ce travail possible. Je pense plus précisément à Suzy Bernard (IMFT), la gestionnaire du groupe GEMP et Christiane Lafitte-Fitou (TOTAL), la gestionnaire du projet huiles lourdes. Je remercie également Pierre Montaud (TOTAL), responsable du projet.

Mes remerciements les plus chaleureux iront naturellement à mes deux encadrants de thèse Michel Quintard et Gérard Debenest. Ils ont su me transmettre le goût de la recherche dès notre première collaboration, pendant mon stage de master recherche. Ils m'ont guidé d'une main de maître tout au long de cette thèse à travers des conseils toujours avisés et justes, mais en me laissant libre de mes choix. Bien au-delà de leurs qualités professionnelles, je tiens à souligner leurs qualités humaines. Malgré un emploi de temps souvent chargé, Michel a toujours eu sa porte ouverte. J'ai eu l'immense chance de profiter des sorties spéléo et ainsi partager des moments de convivialité uniques, qui mêlaient à la fois, sport, nature et épicurisme : les plaisirs les plus simples sont souvent les meilleurs. Gérard a toujours été présent. Il est l'exemple le plus complet de l'encadrant au service de l'étudiant. Il s'est toujours arrangé pour que mes travaux se déroulent dans les meilleures conditions et tout ceci avec une bonne humeur et une gentillesse exemplaire. Michel et Gérard ont mis la barre très haute et j'espère retravailler avec eux de nouveau.

J'ai eu la chance d'être suivi par un comité de pilotage très actif. Je remercie Arjan Kamp (CHLOE) pour sa participation très active. D'une grande culture scientifique, il a toujours été à l'écoute et a su enrichir le projet avec beaucoup d'intelligence. Il a été un très bon relais entre le monde universitaire et industriel. J'ai aussi très apprécié ces qualités humaines. Je remercie également Bernard Corre (R&D TOTAL). Très à l'écoute, il a toujours su enrichir le débat de manière constructive grâce à réflexion scientifique très pragmatique. Francis Luck (Direction scientifique, TOTAL) a suivi la thèse pour la direction scientifique. Malgré ces nombreuses occupations, il a toujours répondu présent à nos invitations et nous a très bien accueilli à plusieurs reprises. Sa culture scientifique a été un apport non-négligeable à nos travaux. Je le remercie pour tout et pour sa contribution à la correction du manuscrit.

Pour la partie expérimentale de cette thèse, j'ai eu l'immense chance d'aller faire des expériences à L'Université de Stanford. J'ai été accueilli par Tony Kavscek dans l'équipe SUPRI-A. J'exprime ma profonde reconnaissance à Tony pour son accueil et sa gentillesse. Cette expérience n'aurait pas été la

même sans Louis Castanier. Louis m'a fait profiter de son inestimable connaissance de la combustion in-situ. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec lui sur les expériences de tubes et cellules cinétiques. Il a toujours été disponible et sa perpétuelle bonne humeur et son humour ont rendu le travail très agréable. Dès le premier jour, il m'a accueilli avec beaucoup de gentillesse et a toujours été présent pour me rendre service quand j'en avais besoin. Bien au-delà du travail scientifique, cette rencontre a été très importante pour moi. Il me tarde déjà de retravailler avec lui. J'ai aussi fait d'autres belles rencontres en Californie : Jean, Mo, Hervé, Hélène, Bolivia, Céline, Silviu, Denis,...

Je souhaite également témoigner ma reconnaissance à Dan Nichita. Nous avons collaboré ensemble sur les aspects thermodynamiques. Dan est un modèle de rigueur et il m'a appris beaucoup à ce sujet. C'est aussi quelqu'un de très sympathique et j'espère que nous pourrions encore creuser ensemble les problèmes de flash free-water.

De nombreux stagiaires ont travaillé sur cette thèse. Je remercie, dans l'ordre chronologique, Rolando Arispe, André Antolinos, Pierre Horgue et Yohann Legac. Encore merci pour votre aide !

Comment ne pas remercier mes collègues de bureau ! ? Le bureau 214, très atypique de par sa forme, a accueilli de nombreuses personnes. Arnaud, spécialiste à la fois des déchets organiques, de COMSOL et du cinéma, offre, comme son background le laisse présager, des sujets de discussions divers et variés. Antoine spécialiste des moustiques et du nettoyage de sillons, n'en n'est pas de reste. Plus sérieusement, je vous remercie tous les deux pour votre bonne humeur et gentillesse. D'ailleurs, je les recommande pour collocation professionnelle. Je ne pourrais pas parler du bureau 214 sans parler de Damien. À mon arrivée, sa thèse était déjà bien entamée. J'ai alors pu profiter de son expérience et de ses nombreux conseils toujours très avisés. Je me suis en particulier inspiré de son sang froid. Même dans les moments les plus critiques, son travail n'a jamais été bâclé et a toujours été rigoureux et de qualité. Les moments passés avec lui font partie des meilleurs moments à l'IMFT. Je me souviens encore des nombreux fous rires, des débats, toujours très pointus et objectifs, inspirés par notre site de notation préféré, sans parler de freekick... C'est aujourd'hui un très bon ami. Merci Damien pour ces bons moments et ceux à venir.

Les journées du groupe GEMP sont très bien rythmées : 11h38 rassemblement pour le repas du midi, 11h44 départ pour l'IUFM et 11h50 arrivée, les jours de grèves pimantant la journée. L'après-midi : 16h35 mail de pause, avec la mention "5 min" pour préciser qu'il ne faut pas courir vers la salle de pause dès la lecture du mail et 16h40 pause café avec discussions. Toutes ces journées trépidantes ont été l'occasion, après plus de quatre ans passés dans le laboratoire, de rencontrer de nouvelles personnes avec qui j'ai partagé de très bons moments. Pour cela, je remercie Mehdi, Laurent, Yvan, Ian, Fabien, Pauline, Romain, Dom, David, Florent, Vincent, Cyrien, Loïc, Marion, Haishan, Hossein (×2) et Clément. Une mention spéciale à Stéphanie, pour ton courage, seule contre tous ces hommes, et surtout pour ta gentillesse. J'en oublie, sûrement les meilleurs, et je m'en excuse.

Les week-end et autres temps libres sont aussi l'occasion de revoir les collègues que l'on a pas assez vu en semaine et que l'on peut encore supporter. Je pense particulièrement à Yohan. J'ai eu la chance de partager quelques bons moments avec lui. J'apprécie beaucoup son état d'esprit et nous partageons un amour pour les bonnes choses (bouffe, pinard et bières) qui ne pouvait que nous rassembler. Parfois nous faisons aussi du sport pour éliminer ! Merci Yohan pour ces bons moments.

Finalement, ces années de thèse ont surtout été l'occasion de rencontrer des personnes dont les qua-

lités humaines rendent les compétences scientifiques et techniques encore plus appréciables.

Bien évidemment, les remerciement du coeur vont à ma famille. Je remercie Mireille, Joël, Béryl, Sven et Marion pour leur gentillesse et leur soutien. Je suis extrêmement reconnaissant envers mes parents, qui m'ont toujours mis dans les meilleures conditions pour réussir. Merci pour votre soutien de tous les instants. Je pense aussi très fortement à mon frère Cyril, à ma soeur Carine et à leur grande famille.

Enfin, pour conclure ces remerciements, je remercie Milène pour toutes ces merveilleuses journées, pour son aide et son amour quotidien et surtout pour m'avoir donné un magnifique enfant qui illumine mes journées. Merci Milène et Loris.

Résumé

Ce travail de thèse, réalisé en collaboration avec l'IMFT et TOTAL, traite de la modélisation de la combustion in-situ appliquée à une huile lourde Vénézuélienne.

Il a été initié suite à une observation simple : même si le procédé est étudié depuis plusieurs décennies, on ne peut pas encore le modéliser correctement.

Des résultats expérimentaux, issus d'expérience à l'échelle du laboratoire (tubes à combustions), ne sont pas reproductibles avec des outils numériques commerciaux de types simulateurs réservoirs thermiques.

Par conséquent, et face à ce constat, nous avons été contraint d'explorer plusieurs pistes pour améliorer la modélisation du procédé :

- La chimie et les méthodes de détermination de mécanismes réactionnels.
- La description thermodynamique d'une huile lourde et le calcul d'équilibre triphasique.
- Le transport de masse et de chaleur dans un milieu poreux, en situation multiphasique, réactive et miscible.
- La conception d'un modèle mathématique et numérique d'un modèle complet.

Nous pensons que le problème pluridisciplinaire et fortement complexe peut trouver une réponse si l'ensemble des mécanismes et leurs liens sont traités de façon adéquate.

Une campagne expérimentale (expériences de cellules cinétiques), portant sur l'étude des effets de l'eau sur les réactions chimiques de l'huile, a permis de mettre en évidence des effets inattendus et nouveaux. Ces données, complétées par des expériences de types tubes à combustion, fournissent une importante base de données expérimentale.

Pour modéliser les expériences de cellules cinétiques, nous avons tout d'abord développé un nouvel outil de simulation directe, reposant sur une description compositionnelle de l'huile où les comportements de toutes les phases sont prédits par les équations d'états. Le calcul d'équilibre est fait grâce à un flash diphasique. Afin de déterminer un mécanisme réactionnel paramétré, nous avons couplé ce dernier outil à un algorithme génétique.

Finalement, dans le but de simuler les expériences de tubes à combustion, un nouveau simulateur compositionnel, triphasique, thermique et réactif a été développé. Il est spécialement adapté à la simulation de ce genre d'expérience. Le calcul d'équilibre de phase est réalisé grâce à un nouvel outil développé pour l'occasion. Ce dernier repose sur l'hypothèse free water et repose sur une formulation originale et novatrice.

Abstract

The study of this PhD, realized jointly with IMFT and TOTAL, deals with modeling of in-situ combustion applied to a Venezuelan heavy oil.

It has begun with a relatively simple observation: even if the process has been extensively studied since some decades, we cannot correctly model it. Experiment data provided by lab scale experiments (combustion tubes) mismatches numerical results obtained from commercial thermal simulator, especially for wet experiments.

The need to better understand the process related to this issue forced us to explore multiple tracks for various scientific fields. Thus, one can cite:

- The chemistry and methods of reduction of reactive mechanisms.
- The thermodynamic description of the heavy oil and the calculations of three-phase equilibrium.
- Heat and mass transport in multiphase, reactive and miscible porous medium.
- Mathematical and numerical design of a full model.

The problem exceedingly complex can find a complete and consistent answer if one takes into account the whole mechanisms and links between them. We have followed this way in order to determine a robust reactive scheme using both theoretical numerical and experimental developments.

A whole set of kinetic cell manipulations was conducted to better understand and discriminate the effects of water on chemistry on a certain type of heavy oils. New interactions and effects on steam on heavy oil combustion have been discovered and studied. These manipulations, supplemented by a set of some combustion tubes provide a large set of experimental data. This will compose our base case that we will try to match later using some new tools devised during this study.

To model kinetic experiments, we firstly developed a new simulation tool based on a compositional description and a full equation of state formulation. Equilibrium calculation is made by a two-phase flash. To determine consistent kinetic parameters, we used a genetic algorithm coupled with the new tool.

Finally, in order to validate the kinetic model and simulate combustion tube experiment, a new three-phase compositional simulator has been developed. It is especially fitted to take into account characteristic of the experimental device. Three-phase equilibrium calculation is computed by a new free-water three-phase flash which has been developed with a new formulation.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	xvi
Introduction	1
Les réserves non-conventionnelles	1
Les méthodes d'extraction d'huiles lourdes	3
La combustion in-situ	5
Combustion sèche	5
Combustion humide	6
Problématique, pistes et stratégie	8
Organisation du manuscrit	9
1 Modélisation de la combustion in-situ	1
1.1 Modélisation générale des écoulements en milieux poreux multiphasiques et réactifs . .	1
1.1.1 Différentes échelles et méthodes de modélisation	2
1.1.1.1 Micro-échelle	2
1.1.1.2 Échelle de Darcy et milieu poreux effectif	3
1.1.2 Le changement d'échelle spécifique à la modélisation de la combustion in-situ .	4
1.1.2.1 Conservation de la quantité de mouvement	5
1.1.2.1.a Description microscopique	5
1.1.2.1.b Passage à l'échelle de Darcy	5
1.1.2.2 Conservation de masse	6
1.1.2.2.a Description microscopique	6
1.1.2.2.b Passage à l'échelle de Darcy	8
1.1.2.3 Conservation de l'énergie	13
1.1.2.3.a Description microscopique	13
1.1.2.3.b Passage à l'échelle de Darcy	13

1.1.3	Modélisation du transport de masse et de chaleur à l'échelle de Darcy, appliquée à la combustion in-situ, dans la littérature pétrolière	14
1.1.3.1	Modèles type Darcy généralisé avec phases non-miscibles	14
1.1.3.1.a	Pression capillaire	15
1.1.3.1.b	Perméabilité relative	16
1.1.3.1.c	Relation pression-saturation	19
1.1.3.1.d	Modèle complet	19
1.1.3.2	Modèle Black-oil	19
1.1.3.3	Modèle compositionnel	21
1.1.3.4	Modèles non-équilibre local	23
1.1.4	Propriétés et caractérisation de la propagation d'un front de combustion en milieu poreux	24
1.2	Modélisation et caractérisation des réactions chimiques	27
1.2.1	Outils expérimentaux	28
1.2.1.1	Expériences à la petite échelle	28
1.2.1.2	Expériences à la moyenne échelle	31
1.2.1.3	Expériences à la grande échelle	35
1.2.2	Types de réactions	36
1.2.2.1	Réactions LTO	37
1.2.2.2	Réactions HTO et déposition du fuel	37
1.2.2.3	Effets de l'eau sur les réactions chimiques	38
1.2.3	Mécanismes réactionnels et pseudocomposants	38
1.2.3.1	Choix de pseudo-composants dans les différents mécanismes réactionnels	38
1.2.3.1.a	La décomposition SARA	38
1.2.3.1.b	La décomposition atomique	40
1.2.3.2	Mécanismes réactionnels dans la littérature	40
1.2.3.3	Bilan	44
1.3	Discussion, choix, pistes et stratégie	45
2	Approche expérimentale	49
2.1	Les expériences de "cellules cinétiques"	49
2.1.1	Dispositif expérimental et protocole	49
2.1.1.1	Dispositif expérimental	49
2.1.1.2	Préparation de l'expérience	50
2.1.1.3	Déroulement de l'expérience	51
2.1.2	Résultats	52
2.1.2.1	Expérience de référence	54
2.1.2.2	Test de répétabilité	57
2.1.2.3	Expériences avec injection de vapeur	57
2.1.2.4	Expériences avec injection partielle de vapeur	61

2.1.2.5	Expériences avec un échantillon pyrolysé	63
2.1.3	Conclusion	63
2.2	Les expériences de "tubes à combustion"	66
2.2.1	Dispositif expérimental et protocole	66
2.2.1.1	Dispositif expérimental	66
2.2.1.2	Préparation de l'expérience et le protocole expérimental	68
2.2.2	Résultats	68
2.2.2.1	Expériences sèches	68
2.2.2.2	Expériences humides	73
2.2.2.3	Analyse qualitative post-expérimentale de l'échantillon	77
2.2.3	Conclusion	77
3	Modélisation thermodynamique: méthodologie et application à une huile lourde	81
3.1	Description thermodynamique d'une huile	82
3.1.1	Analyse expérimentale	82
3.1.1.1	Chromatographie gazeuse	82
3.1.1.2	True Boiling Point Distillation	83
3.1.1.3	Exploitation des résultats	83
3.1.2	Méthodes de caractérisation des fractions C_{7+}	83
3.1.2.1	La méthode de Riazi et Daubert	85
3.1.2.2	La méthode de Lee et Kesler	86
3.1.2.3	La méthode de Twu	87
3.1.2.4	La méthode d'Edmister	88
3.1.2.5	La méthode de Ahmed	89
3.1.2.6	Évaluation des différentes lois	89
3.1.3	Lumping	89
3.1.3.1	Regroupement des fractions	90
3.1.3.2	Propriétés équivalentes des fractions	90
3.2	Comportement des phases: équations d'état et règles de mélange	91
3.2.1	Equations d'état	91
3.2.1.1	Loi des gaz parfaits	91
3.2.1.2	L'équation d'état de Van Der Waals	92
3.2.1.3	L'équation d'état de Soave, Redlich et Kwong (SRK)	93
3.2.1.4	L'équation d'état de Peng Robinson (PR)	94
3.2.1.5	Forme générale des équations d'état cubiques	94
3.2.2	Comparaisons des différentes équations d'état	95
3.2.3	Correction de volume	95
3.2.4	Les règles de mélange pour les mélanges multiconstituants	97
3.3	Expression théorique du calcul d'équilibre de phases	98
3.3.1	Relations fondamentales de thermodynamique	98
3.3.1.1	Définition des potentiels chimiques à partir de la fonction de Gibbs	98

3.3.1.2	Expression de la fonction de Gibbs en fonction des potentiels chimiques	99
3.3.1.3	Relation de Gibbs-Duhem	99
3.3.2	Equilibre thermodynamique dans un système hétérogène	100
3.3.2.1	Conditions de l'équilibre	100
3.3.2.2	Variance d'un système chimique, règle des phases	101
3.3.2.3	Potentiel Chimique d'un corps pur	101
3.3.2.3.a	Gaz parfait	101
3.3.2.3.b	Liquide	102
3.3.2.3.c	Fluide réel	103
3.3.2.4	Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange	103
3.3.2.4.a	Mélange gazeux idéal	103
3.3.2.4.b	Mélange liquide	103
3.3.2.4.c	Solution idéale, loi de Raoult	104
3.3.2.4.d	Solution idéale diluée, loi de Henry	104
3.3.2.4.e	Mélange réel	105
3.3.2.5	Expression du coefficient de fugacité d'un composant	105
3.4	Calcul de l'équilibre de phase par les méthodes classiques: le flash diphasique et triphasique	106
3.4.1	Flash diphasique	106
3.4.1.1	Système d'équations régissant le problème du flash diphasique	107
3.4.1.2	Résolution par la méthode de substitution itérative	108
3.4.1.2.a	Etude mathématique de l'équation de Rachford-Rice et résolution de l'équation	109
3.4.1.2.b	Algorithme de résolution	111
3.4.1.2.c	Test de Stabilité	111
3.4.1.2.d	Flash négatif	115
3.4.1.3	Résolution par la méthode de Newton	116
3.4.2	Flash triphasique	117
3.4.2.1	Système d'équations régissant le problème du flash triphasique	117
3.4.2.2	Résolution par la méthode de substitution itérative	117
3.4.2.2.a	Étude du système d'équations de type Rachford-Rice et résolution	118
3.4.2.2.b	Algorithme de résolution	119
3.4.2.2.c	Test de stabilité et flash négatif	120
3.4.2.3	Résolution par la méthode de Newton	120
3.5	Flash triphasique free-water en utilisant une nouvelle équation de Rachford-Rice modifiée	120
3.5.1	Equation de Rachford-Rice modifiée	121
3.5.1.1	Construction de l'équation	121
3.5.1.2	Analyse mathématique de l'équation	124
3.5.2	Algorithme pour la résolution du flash triphasique free-water	126
3.5.3	Résultats	128

3.5.3.1	Mélange de eau/n-butane/1-butène	128
3.5.3.2	Mélange eau/benzène/toluène	128
3.5.3.3	Mélange eau/azote/C ₁₀ /C ₂₀	129
3.5.3.4	Mélange d'eau et d'un fluide complexe type réservoir	130
3.5.3.5	Mélange d'eau et d'huile extra-lourde	134
3.5.4	Conclusion	135
3.6	Caractérisation de l'huile lourde de Zuata pour la modélisation de la combustion in-situ .	136
3.6.1	Données expérimentales de l'huile de Zuata	136
3.6.1.1	Composition	137
3.6.1.2	Densité	138
3.6.1.3	Viscosité	138
3.6.2	Exploitation des résultats expérimentaux	138
3.6.2.1	Extension de la composition	138
3.6.2.2	Évaluation de la masse molaire, température d'ébullition et gravité spécifique	140
3.6.2.2.a	Évaluation de la masse molaire	140
3.6.2.2.b	Évaluation de la température d'ébullition et de la gravité spé- cifique	141
3.6.2.3	Calcul des propriétés critiques et du facteur acentrique	142
3.6.2.4	Ajustement des propriétés de la fraction C ₅₀₊	142
3.6.2.5	Détermination des corrections de volumes	143
3.6.2.5.a	Prédiction de la densité d'un liquide	144
3.6.2.5.b	Loi de translation de volume	144
3.6.2.5.c	Évaluation de la loi par confrontation aux résultats expérimentaux	146
3.6.3	Lumping de la composition	146
3.6.4	Conclusion	148
4	Modélisation numérique	153
4.1	Modélisation numérique de la combustion in-situ	153
4.1.1	Méthode générale de résolution pour ce type de problème	153
4.1.1.1	Formulation générale et notions de variables principales	153
4.1.1.2	Discrétisation du problème	154
4.1.1.3	Résolution du système non-linéaire: méthode de Newton	155
4.1.2	Mise en place du modèle mathématique général	156
4.1.2.1	Lois de conservations	156
4.1.2.1.a	Équations de conservation de la masse	157
4.1.2.1.b	Équations de conservation de la quantité de mouvement	157
4.1.2.1.c	Équation de conservation de l'énergie	157
4.1.2.2	Réduction de la dimension du système à résoudre: vers l'expression des variables principales	158
4.1.3	Mise en place du modèle mathématique final	160

4.1.3.1	Système d'équations de conservations	160
4.1.3.1.a	Equation de conservation totale de la masse dans le système . .	160
4.1.3.1.b	Équation de conservation totale de la masse d'un constituant i dans le système	161
4.1.3.1.c	Équation de conservation totale de l'énergie dans le système . .	161
4.1.3.2	Expression des variables secondaires	165
4.1.3.2.a	Fractions molaires et fractions de phases par le flash free-water triphasique	165
4.1.3.2.b	Calcul des masses molaires des phases	168
4.1.3.2.c	Masse volumiques des phases	168
4.1.3.2.d	Fractions massiques des constituants dans chaque phase	169
4.1.3.2.e	Densité molaire globale et saturations des phases	169
4.1.3.2.f	Viscosité des fluides	169
4.1.3.2.g	Porosité, perméabilité relative et intrinsèque du milieu poreux .	173
4.1.3.2.h	Tenseurs de diffusion-dispersion effectif pour chaque consti- tuant dans chaque phase	175
4.1.3.2.i	Conductivités thermiques effectives des phases	177
4.1.3.2.j	Capacité calorifique thermique massique des constituants gazeux	179
4.1.3.2.k	Capacités calorifiques thermique massique des constitutants liquides	181
4.1.3.2.l	Enthalpie de vaporisation	182
4.1.3.2.m	Termes sources liés aux réactions chimiques	182
4.1.4	Résolution numérique du problème	183
4.1.4.1	Discrétisation spatiale	184
4.1.4.1.a	Maillage et méthode de discrétisation	184
4.1.4.1.b	Termes d'accumulation	185
4.1.4.1.c	Termes diffusifs	185
4.1.4.1.d	Termes advectifs	186
4.1.4.2	Résolution temporelle	188
4.1.4.2.a	Résolution totalement explicite	189
4.1.4.2.b	Résolution totalement implicite ou Fully Implicit Method (FIM)	189
4.1.4.2.c	Résolution hybride	190
4.1.4.3	Traitement des termes réactifs	192
4.1.4.4	Conditions aux limites	194
4.1.4.5	Algorithme général	195
4.1.5	Post traitement des données	195
4.2	Modélisation des expériences de cellules cinétiques	196
4.2.1	Spécificités du modèle	196
4.2.2	Expériences numériques	196
4.2.2.1	Validation du lumping de l'huile de Zuata	196

4.2.2.2	Tests en situation expérimentale	197
4.2.2.2.a	Évaluation qualitative du code de calcul	198
4.2.2.2.b	Influence de la méthode de calcul d'équilibre thermodynamique	200
4.2.2.2.c	Influence du maillage	201
4.2.2.2.d	Bilans sur les différents tests	202
4.3	Modélisation des tubes à combustion	203
4.3.1	Spécificités du modèle	203
4.3.2	Expériences numériques	204
4.3.2.1	Évaluation qualitative du code de calcul	206
4.3.2.2	Influence du maillage	209
4.3.2.2.a	Influence du nombre de blocs dans la direction radiale	209
4.3.2.2.b	Influence du nombre de blocs dans la direction longitudinale	211
4.3.2.3	Mise en évidence des effets de pertes thermiques	213
4.3.2.4	Test sur un mécanisme réactionnel plus complexe	215
4.4	Conclusion	217
5	Modélisation des réactions chimiques: détermination d'un mécanisme réactionnel et des paramètres cinétiques	219
5.1	Méthode de détermination des paramètres cinétiques	220
5.1.1	Nature des paramètres optimisés	220
5.1.2	Construction de la fonction objectif	221
5.1.3	Choix de l'algorithme d'optimisation	223
5.1.3.1	Méthodes exactes	223
5.1.3.2	Méthodes metaheuristiques	223
5.2	L'algorithme génétique	225
5.2.1	Introduction	225
5.2.1.1	Définitions et notions principales	225
5.2.1.2	Description d'un algorithme simple	225
5.2.2	La sélection	226
5.2.2.1	La roulette	226
5.2.2.2	La sélection par rang	227
5.2.2.3	Le tournoi	227
5.2.2.4	L'élitisme	227
5.2.2.5	Choix et application à la fonction objectif du problème	227
5.2.3	Croisement et mutation	228
5.2.3.1	Codage binaire ou réel	229
5.2.3.2	Croisement	230
5.2.3.3	Mutation	231
5.2.4	Amélioration de la convergence	231
5.2.4.1	Exploration dynamique	232
5.2.4.2	Probabilité dynamique de mutation	232

5.2.5	Algorithme final	233
5.3	Résultats	233
5.3.1	Détermination de la réaction de pyrolyse	234
5.3.1.1	Hypothèses	234
5.3.1.2	Comparaison et résultats	235
5.3.2	Détermination de la réaction de combustion du coke	236
5.3.2.1	Hypothèses	236
5.3.2.2	Comparaison et résultats	238
5.3.3	Détermination du mécanisme réactionnel complet: expérience sèche	239
5.3.3.1	Hypothèses	239
5.3.3.2	Comparaison et résultats	242
5.3.4	Détermination du mécanisme réactionnel complet: expérience humide	247
5.4	Conclusion	249
	Conclusions et perspectives	251
	Bibliographie	254

Introduction

Le pétrole est un élément majeur de notre société depuis la révolution industrielle de 1896 et l'avènement des moteurs à explosion. Le 11 juillet 2008, le prix du baril de pétrole atteignait les 147,50\$. Au début des années 90, celui-ci "flirtait" avec les 20\$/baril. En 2009, le cour moyen s'établissait à environ 60\$/baril. Cette simple revue des cours suffit à constater à quel point le marché pétrolier est instable. En effet, la combinaison d'une demande accrue directement liée à l'augmentation de la population mondiale, à l'industrialisation de pays dits "émergents" et de la faible capacité d'augmentation de production font que le marché est extrêmement tendu. De plus, il n'existe actuellement aucune forme d'énergie alternative qui pourrait se substituer complètement au pétrole. Les opérateurs de production, autrement dit les compagnies pétrolières sont donc confrontées à un défi permanent pour maintenir voire accroître leur production bien que les réserves s'amenuisent. La capacité maximale de production dans le temps, ce que les anglo-saxons appellent le "peak oil", pourrait être très proche. Certaines prédictions pessimistes le voient arriver dès l'année 2010 [1] alors que d'autres plus optimistes tablent sur une apogée en 2030 [2].

Les réserves non-conventionnelles

Face à ce challenge, les compagnies pétrolières doivent pouvoir envisager toutes les solutions afin de pouvoir répondre à la demande alors que les réserves les plus accessibles et facilement exploitables sont épuisées ou vont l'être d'ici peu. Ainsi, les réserves dites non-conventionnelles, jugées inintéressantes car trop coûteuses à l'exploitation il y a encore quelques années, ne le sont plus aujourd'hui en partie grâce à un prix du baril de pétrole beaucoup plus élevé que par le passé. Ces réserves d'huiles non-conventionnelles représentent les trois quarts des réserves mondiales actuelles comme il est indiqué à la figure 1.

Selon le *Energy Agency's Oil Market Report*, les hydrocarbures non-conventionnels sont :

- les huiles lourdes et extra-lourdes,
- les schistes bitumineux,
- les sables bitumineux et leurs dérivés,
- les produits issus de la gazéification du charbon,
- les produits issus de la biomasse et
- les produits liquides issus d'une transformation chimique du gaz naturel.

Les huiles lourdes, extra-lourdes et bitumes sont caractérisés par une viscosité élevée et une forte densité par comparaison aux huiles conventionnelles. La figure 2 montre la classification d'un hydrocarbure en fonction de sa gravité API selon le *Canadian Centre For Energy*. D'autres classifications toujours

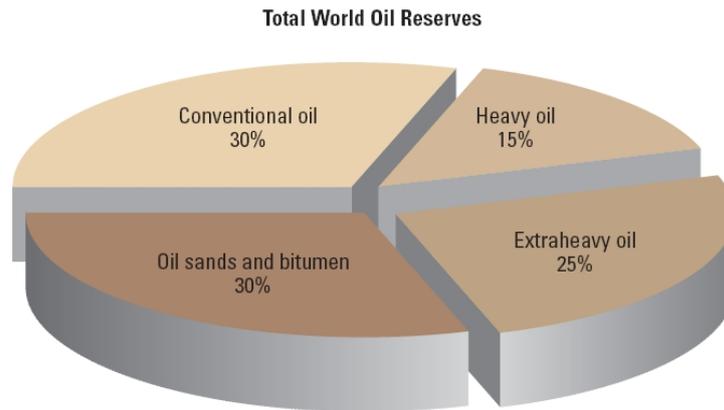


FIG. 1 – Les réserves de pétrole dans le monde (Source : Alboudwarej et al., 2006 [3])

fonctions de la gravité API existent mais diffèrent de peu par rapport à celle-ci. La gravité API définie

API Gravity

LIGHT OIL	45.4°
MEDIUM	31.1° 30.2°
HEAVY	22.3° 21.5°
EXTRA-HEAVY	10.0° 6.5° 0.1°

FIG. 2 – Classification des huiles en fonction de leur gravité API (Source : Petroleum Communication Foundation / Canadian Centre for Energy Information)

par le *American Petroleum Institute* (API) est une unité standard qui permet de mesurer la densité relative d'une huile par rapport à la densité de l'eau. L'expression arbitraire de la gravité API est la suivante :

$$\text{API Gravity} = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad (1)$$

où SG représente la gravité spécifique de l'huile définie comme :

$$SG = \frac{\rho_{\text{huile}}}{\rho_{\text{eau}}} \Bigg|_{\text{Conditions Standards}} \quad (2)$$

Les conditions standards sont la pression atmosphérique et une température de 15.55°C.

Plus généralement, les huiles légères aussi appelées "huiles conventionnelles" ont une gravité API supérieure à 22° et une viscosité comprise entre 1cP et 100cP qui est l'ordre de grandeur de la viscosité des huiles végétales telles que l'huile d'olive (90cP) et l'huile de ricin (3.4cP). Les huiles lourdes mais non extra-lourdes ont une gravité API comprise entre 22° et 10° et une viscosité toujours inférieure 100cP. Les huiles extra-lourdes, sont des huiles lourdes ayant un degré API inférieur à 10° et une viscosité pouvant varier entre 100cP et 10000cP, cette dernière valeur correspondant à l'ordre de grandeur de la viscosité du miel à température ambiante. Les bitumes naturels aussi appelés sables bitumineux, partagent les mêmes caractéristiques que les huiles lourdes mais ils sont plus denses et visqueux, avec une viscosité supérieure à 10000cP.

Par comparaison avec les huiles conventionnelles, les huiles non-conventionnelles ne peuvent pas être pompées car elle ne s'écoulent qu'insuffisamment ou pas du tout. Elles ne sont donc pas récupérables dans leur état par une méthode de récupération ordinaire.

Les méthodes d'extraction d'huiles lourdes.

Il existe de nombreuses méthodes de production qui peuvent être classées en deux grandes familles : les méthodes minières et les méthodes de production par puits.

La méthode minière. La méthode minière la plus répandue est celle de minage à ciel ouvert, majoritairement utilisée pour l'extraction des sables bitumineux, par exemple au Canada. La technique consiste à excaver le sol pour en extraire le mélange de roche et d'hydrocarbure. Ce mélange est ensuite traité dans le but de ne conserver que les hydrocarbures. Cette dernière étape est la plus difficile du point de vue technologique. On estime le coût total de la méthode entre 32\$ et 39\$ par baril [4].

Les méthodes de récupération assistée Si les ressources se situent à une profondeur trop importante, typiquement à plus de 100m et que les conditions géologiques le permettent, d'autres méthodes que le minage doivent être envisagées. Ces méthodes font partie de la famille des méthodes de récupération assistée ou *Enhanced Oil Recovery* (EOR) en anglais. Les méthodes de récupération assistée sont décrites comme un groupe de techniques utilisées dans le but d'extraire de l'huile du sous-sol jusqu'à la surface en injectant une substance qui n'est pas originellement présente dans le réservoir avec ou sans introduction de chaleur externe [5]. Le point commun entre toutes ces technologies est de vouloir abaisser la viscosité de l'huile pour qu'elle s'écoule plus facilement. On aura aussi quelques techniques qui chercheront à diminuer la tension superficielle de l'huile par adjonction de surfactants mais cet objectif est très souvent concomitant avec l'abaissement de la viscosité.

Cold Production et Waterflooding Si la viscosité de l'huile n'est pas trop importante, et que la température du réservoir permet à l'huile d'être mobile, les méthodes de *Cold Production* avec injections chimiques peuvent être appliquées. Ainsi, l'adjonction de diluants tels que des naphthas, huiles légères ou solvants est souvent nécessaire pour faciliter l'écoulement. L'injection d'eau (*Waterflooding*) permet aussi de maintenir la pression. Le coût de production au Canada est estimé entre 13\$ et 16\$ par baril [4].

VAPEX Une nouvelle méthode encore en cours de développement dénommée VAPEX pour *Vapor Assisted Petroleum EXtraction* utilise aussi l'injection de solvant. Deux puits horizontaux sont disposés très proches. Le premier sert à l'injection d'un solvant constitué de propane, butane, naphta et méthane. Ainsi, le solvant mélangé à l'hydrocarbure à récupérer s'écoule jusqu'au second puit. Cependant, le VAPEX est un procédé lent et n'est pas encore économiquement rentable.

Steam Injection et Steamflood Parmi la grande famille des méthodes de récupération assistée, les méthodes thermiques occupent une large place. L'injection cyclique de vapeur (*Cyclic Steam Simulation* ou CSS) est souvent utilisée pour la récupération d'huile lourde dans les réservoirs qui peuvent supporter de grandes pressions sans se fracturer. La vapeur va ici jouer un rôle de transporteur de chaleur et va ainsi chauffer l'huile qui verra sa viscosité diminuer. Toujours au Canada, le coût de production est estimé entre 18\$ et 21\$ [4]. Une variante de ce procédé est le *Steamflood*. Il diffère de l'injection cyclique de par la configuration des puits producteurs.

SAGD Le SAGD pour *Steam Assisted Gravity Drainage* est une technique d'injection de vapeur plus récente que les précédentes. Elle a la particularité de pouvoir être appliquée à des champs beaucoup plus profonds que n'autorisent les autres méthodes d'injection de vapeur. Une configuration en deux puits est utilisée. Le coût de production au Canada est estimé entre 16\$ et 18\$ par baril [4]. On peut aussi rencontrer des méthodes hybrides qui mêleront l'injection d'un gaz chaud et l'injection de solvants. Dans ce cas, le but est d'optimiser le processus afin d'économiser l'eau et les solvants tout en réduisant les émissions.

La combustion in-situ Pour toutes les techniques présentées précédemment, la diminution de la viscosité est le résultat d'un apport extérieur : de solvant, de chaleur ou bien des deux. L'idée de la combustion in-situ est d'utiliser un apport de chaleur endogène. L'huile est un composant réactif avec un pouvoir calorifique important, c'est d'ailleurs pour cette raison qu'on l'exploite. Le principe de la combustion in-situ est précisément la réalisation d'un processus de combustion au sein même d'une formation imprégnée de brut, en brûlant une partie de l'huile en place afin de faciliter l'écoulement des fractions non brûlées. La combustion est généralement amorcée grâce à un dispositif d'allumage qui permet de porter les abords d'un puit à un niveau thermique suffisant ; le phénomène se propage ensuite de manière autonome grâce à l'injection continue d'air par un ou plusieurs puits. La température atteinte au niveau du front de combustion est généralement supérieure à la température de saturation de vapeur d'eau : elle est le plus souvent de 400°C à 600°C. La combustion in-situ est encore considérée comme non aboutie bien qu'elle ait été appliquée sur champs depuis les années 50. A part dans des situations exceptionnelles comme le champ de Bellevue en Louisiane ou les champs de Suplacu en Roumanie, la technique n'a pu être utilisée avec succès. En effet, le front de combustion s'avère très difficile à contrôler et ceci peut entraîner des problèmes de "breakthrough" prématurés, autrement dit, l'oxygène mêlé avec des gaz inflammables arrive jusqu'au puits producteur, ce qui constitue un danger très important. Les dangers, combinés au fait que la production peut être hasardeuse, ont fait que les opérateurs n'ont pas apprécié cette technique. Néanmoins, elle comporte de nombreux avantages :

- il n'y a pas besoin d'apporter de sources de chaleur externes mise à part pour l'allumage,

- l'huile subit un "upgrading" naturel pendant le processus et
- le taux de récupération est bien plus élevé que les autres méthodes de type EOR.

Ces aspects positifs font que les compagnies pétrolières s'intéressent de nouveau à ce procédé après l'avoir délaissé depuis le début des années 1980, faute de résultats probants. Aujourd'hui, les moyens de calcul sont très largement supérieurs et laissent entrevoir la possibilité d'arriver à modéliser correctement ce processus afin de mieux le comprendre et finalement le contrôler.

Combustion in-situ

On distingue deux type de combustion in-situ : la combustion sèche ou *Dry Combustion* et la combustion humide ou *Wet Combustion*. Dans le premier cas, uniquement de l'oxygène et de l'azote sont injectés. Dans le second, de l'eau liquide est co-injectée.

Combustion sèche

Le processus de combustion in-situ est très complexe. Sous les effets conjugués du dégagement de chaleur des réactions chimiques, des phénomènes de transport de matière et des changements de phases, plusieurs fronts et zones caractéristiques apparaissent. Le front le plus évident est le front de combustion, spatialement détectable par un maximum de température directement lié à la présence des réactions chimiques. Cette zone est très mince, de l'ordre du centimètre [6, 7]. De part et d'autre de ce front, plusieurs zones caractéristiques peuvent être remarquées. En régime établi, Burger et al. [8] proposent de distinguer quatre zones numérotées d'amont en aval, comme indiqué en figure 3.

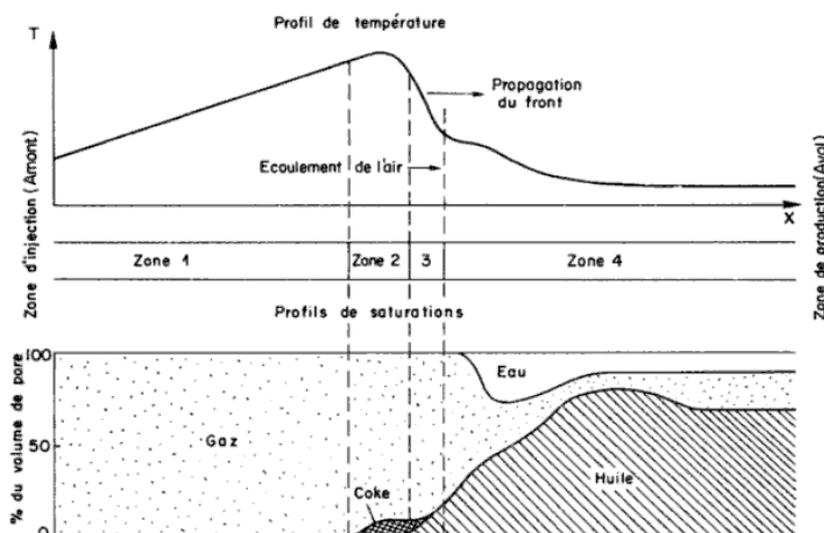


FIG. 3 – Combustion in-situ : profils de température et de saturations (Source : Burger et al., 1984 [8])

Zone 1 : Cette zone est la zone brûlée. La combustion a déjà eu lieu et a laissé une roche quasi vierge de toute matière organique. L'air injecté s'échauffe au contact de cette matrice qui a accumulé une grande partie de la chaleur de combustion. Ainsi, une partie de cette chaleur "perdue" est transportée vers la zone de combustion et vers l'huile non encore brûlée. N'oublions pas à ce stade que le but du procédé est de

chauffer l'huile en place grâce à l'énergie dégagée par les réactions chimiques. La conséquence de ces échanges thermiques est l'abaissement de la température en allant vers la face d'entrée.

Zone 2 : C'est la zone de combustion. L'oxygène est consommé par les réactions chimiques. C'est précisément ici que se situe le front de combustion et, par conséquent, la température la plus élevée. La vitesse du front de combustion va dépendre en grande partie de la quantité de réactif en place et du débit d'oxygène injecté : plus il y aura de réactif, moins le front avancera vite et plus le débit d'injection d'oxygène sera élevé, plus le front avancera rapidement. Le réactif est ici appelé improprement "coke". Littéralement, le coke est plutôt un dérivé du charbon obtenu par distillation de la houille dans un four. Dans les premières études sur la combustion des huiles, on considérait que le réactif qui brûlait pendant les réactions d'oxydation était un composé exclusivement carboné. Cette hypothèse permettait de faire un lien avec les études sur l'oxydation du charbon ou du coke et simplifiait les modèles, d'où la confusion possible qui a pu s'installer avec le mot "coke". Vossoughi et El-Shoubary [9] définissent le coke comme une entité solide ou semi-liquide qui se dépose à la surface du grain et qui peut éventuellement être brûlée pendant la combustion in-situ. Cependant, l'appellation historique utilisée en combustion in-situ a été conservée malgré son inexactitude et la définition édictée par Vossoughi et El-Shoubary est celle qui définit le mieux ce terme dans le vocabulaire habituellement usité par les spécialistes de la combustion in-situ. Il a été prouvé que ce combustible était hydrocarboné. Bousaid et Ramey [10] ont trouvé que le coke pouvait avoir un ratio H/C de 1.65 pour l'huile qu'ils étudiaient. Le problème de cette définition du coke est qu'elle englobe grossièrement tout ce qui brûlera lors des réactions d'oxydation, donc sans distinction de réaction ou de composant. Nous reviendrons plus en détail dans la section 1.2 sur les réactions et les réactifs mis en jeu dans la combustion in-situ.

Zone 3 : C'est la zone de déposition du fuel. Les fractions lourdes qui n'ont été ni déplacées, ni vaporisées sont disponibles pour être oxydées en zone 2. C'est ici que l'on trouvera les premières traces d'huile à proprement parler.

Zone 4 : Lorsque la température est suffisamment basse, il ne se produit plus d'altération chimique notable. Cette zone est balayée par les gaz effluents et par les liquides déplacés. Dans la région la plus proche des zones réactionnelles, les fractions les plus légères de l'huile, ainsi que l'eau, se vaporisent et se condensent successivement. Dans la région où les températures sont inférieures à la température de condensation de l'eau, on observe une zone dont la saturation en eau est supérieure à la saturation initiale du gisement : c'est le banc d'eau ou plateau de vapeur. Celui-ci pousse une zone à saturation en huile supérieure à la saturation initiale en huile. Au delà du banc d'huile, le massif retrouve progressivement ses caractéristiques initiales.

Combustion humide

Il a été mis en évidence que la chaleur emmagasinée dans la matrice, qui ne servirait pas à chauffer l'huile en aval du front de combustion serait perdue par conduction vers le milieu environnant si aucune intervention extérieure n'était effectuée. L'intervention extérieure proposée est la co-injection d'eau liquide dans le puits injecteur. Après une période de démarrage du processus en combustion sèche dans le

but de chauffer un volume suffisant du milieu, l'eau liquide est injectée. Celle-ci traverse la zone brûlée chaude, voit sa température augmenter jusqu'à sa température d'ébullition et s'évapore. La différence entre l'enthalpie de l'eau à l'état liquide et celle à l'état gazeux étant importante, cette transformation va prélever de la chaleur au milieu. La vapeur surchauffée va traverser le front de combustion et se recondenser plus loin quand la température sera suffisamment basse. La recondensation permettra d'amener de la chaleur au milieu. En régime établi, Burger et al. [8] proposent de distinguer cinq zones numérotées d'amont en aval, comme il est montré en figure 4. Les différences par zone par rapport au cas sec sont

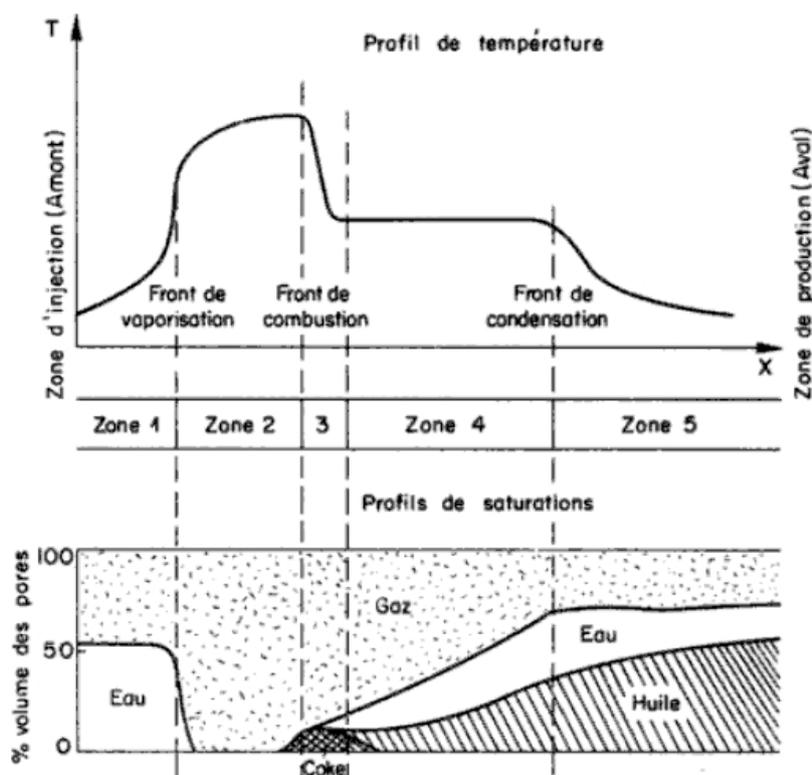


FIG. 4 – Combustion in-situ : profils de température et de saturations (Source : Burger et al., 1984 [8])

énoncées ci-dessous.

Zone 1 : L'eau injectée sous forme vapeur s'évapore quand elle atteint une zone où la température est assez élevée pour autoriser son évaporation. On a donc un écoulement diphasique eau-gaz. L'évaporation affecte directement le profil de température qui se voit creusé au niveau du front de vaporisation.

Zone 2 : Si la quantité d'eau injectée n'est pas trop importante, l'eau se trouve à l'état vapeur dans cette zone. Le front de vaporisation se situe à la frontière entre la première zone et celle-ci, région dans laquelle le gradient de température est très important.

Zone 3 : C'est la zone de combustion. Elle est similaire à la zone 2 du cas sec si ce n'est que la présence plus importante d'eau à l'état gazeux peut influencer voire modifier les réactions d'oxydation.

Zone 4 : La température dans cette zone est peu différente de la température de saturation de l'eau à la pression du réservoir. Il se produit une recondensation progressive de la vapeur d'eau qui impacte sur le profil de température. Par ailleurs, les fractions les plus légères de l'huile s'évaporent. Si le niveau de température, directement lié à la pression du réservoir le permet, des réactions d'oxydation peuvent avoir lieu. On peut noter que cette zone est beaucoup plus large que celle équivalente au cas sec, c'est à dire la zone 3. La quantité d'huile non brûlée encore en place sera alors plus importante et par conséquent la quantité d'huile récupérée sera probablement supérieure au cas sec.

Zone 5 : Cette zone est substantiellement équivalente à la zone 4 du cas sec. Cependant, la saturation d'huile et d'eau sont plus importantes. L'huile n'étant pas très mobile à cette température, les pertes de charges peuvent être plus importantes que dans le cas sec.

La description en zones présentée ici est assez simpliste, par exemple en ce qui concerne les réactions chimiques et la déposition du fuel. Mais elle a l'avantage de présenter les principaux phénomènes, mécanismes et couplages qui peuvent se produire pendant le procédé. On gardera néanmoins à l'esprit que les phénomènes sont beaucoup plus complexes.

Problématique, pistes et stratégie

A travers la description phénoménologique de la combustion in-situ exposée dans la section précédente, on peut aisément se rendre compte de la difficulté à modéliser voire même à décrire un tel procédé. D'un point de vue scientifique, la compréhension des divers mécanismes physico-chimiques en jeu font appel à diverses branches de la science :

- la chimie organique pour tout ce qui est lié aux réactions chimiques que subit l'huile,
- la thermodynamique pour la description du comportement et des propriétés de l'huile, et pour les changements de phases et
- la mécanique des fluides et l'énergétique pour tous les aspects liés aux transferts de masses et de chaleur.

En outre, le pétrole, et en particulier les bruts lourds, sont des fluides très complexes, composés d'une multitude de composants est très difficilement caractérisables.

Le procédé global est le résultat d'un couplage entre les divers mécanismes. Prenons, par exemple, l'évolution de la viscosité de l'huile au cours du temps à un endroit donné du réservoir. On peut, dans une première approche, considérer que la viscosité dépendra uniquement de la température et de la composition. Cette viscosité évoluera donc en fonction de la variation de la température, elle même dépendante des transferts de chaleur dans le milieu et des réactions exothermiques. La même viscosité évoluera aussi en fonction de la composition de l'huile qui dépendra des réactions chimiques qui consommeront des constituants de celle-ci et des diverses évaporations liées à l'état thermodynamique du système. Par ce simple exemple sur l'évolution d'un paramètre clef du procédé, on met en évidence la complexité et les forts couplages mis en jeu dans la combustion in-situ.

L'injection d'eau liquide dans le procédé de combustion humide rend encore plus difficile la modélisation car l'eau subit de nombreux changements de phase qui ont un impact énergétique important. Cependant, ce procédé reste très intéressant du point de vue de la récupération et donc pour l'opérateur industriel.

TOTAL S.A. s'intéresse maintenant depuis de nombreuses années à la combustion in-situ. Comme on l'a vu au préalable, ce procédé peut s'avérer très avantageux pour la récupération d'huiles lourdes. Des efforts ont été menés en Recherche & Développement dans le but de mieux maîtriser le processus. L'idée principale, commune à beaucoup de compagnies, est d'arriver à simuler correctement la combustion in-situ en s'appuyant sur des expériences à l'échelle du laboratoire. Dans les années 2000, des expériences de combustion in-situ en tubes à combustion ont été menées au Centre Scientifique et Technique Jean Feger (CSTJF). Des tentatives de simulations numériques, grâce au logiciel de simulation STARS[©], basées sur ces expériences ont été effectuées principalement par rapport à une expérience sèche et une autre humide. Ces simulations s'appuyaient aussi sur des résultats d'études cinétiques à plus petite échelle qui ont permis de caractériser les diverses réactions chimiques.

Les résultats des comparaisons sont mitigés :

- Ils sont satisfaisants en ce qui concerne l'expérience sèche. Les indicateurs que sont l'évolution de la température et des concentrations de gaz en sortie sont correctement reproduits. Néanmoins, de nombreux paramètres ont été ajustés pour arriver à ce résultat ; parmi ceux-ci, les paramètres cinétiques. Ces derniers proviennent initialement d'expériences de cinétique chimique (cellules cinétiques) spécialement conçues pour l'étude de la combustion des huiles. Ainsi, on peut se poser plusieurs questions telles que : L'expérience cinétique a-t-elle été bien menée ? Les résultats sont-ils bien exploités ? Peut-on se contenter d'une unique expérience pour qualifier et valider un modèle.
- Les résultats sont mauvais pour l'expérience humide car aucunes des grandeurs n'est correctement représentée et ce malgré des tentatives d'ajustement des paramètres. Plusieurs hypothèses peuvent être émises : Est-ce que les effets de l'eau sont bien pris en compte dans le logiciel de simulation utilisé ? Est-ce que l'eau a des effets encore ignorés sur la physico-chimie ou les phénomènes de transport ?

Face à ces nombreuses interrogations et dans le but de mener un travail de fond sur le sujet, des travaux de recherche ont été menés dans le cadre de cette thèse. Les résultats et la démarche sont exposés dans ce manuscrit.

Organisation du manuscrit

Le manuscrit est organisé en cinq parties.

La première partie est consacrée à l'existant sur la modélisation de la combustion in-situ au sens large. Nous nous intéresserons aux travaux déjà réalisés sur la modélisation générale des écoulements en milieu poreux réactif, pour ensuite regarder les aspects liés à la modélisation des réactions chimiques, pour enfin, en s'appuyant sur ce qui aura été présenté, présenter nos axes de recherche.

Le deuxième chapitre permettra de développer l'ensemble des travaux expérimentaux qui ont été réalisés durant cette thèse. Des résultats novateurs, grâce à des expériences cinétiques et un protocole original, nous ont permis de mettre en exergue des interactions inattendues. Une autre série d'expériences, à plus grande échelle, a aussi été réalisée.

La troisième partie sera totalement dédiée à la modélisation thermodynamique du problème au sens large. Nous développerons les méthodes qui ont été utilisées pour décrire l'huile extra lourde étudiée et

présenterons une nouvelle méthode de calcul d'équilibre thermodynamique en présence d'eau.

Dans le quatrième volet, deux nouveaux outils numériques seront présentés. Une description détaillée et commentée de nos choix de modélisation et numériques sera faite. Les deux outils seront confrontés à des cas tests réalistes.

Enfin, la modélisation des réactions chimiques sera exposée dans le dernier chapitre. Grâce à un outil d'optimisation, de type algorithme génétique, que nous avons élaboré, nous essaierons de déterminer les paramètres cinétiques et un mécanisme réactionnel qui permettrait de reproduire les observations expérimentales du deuxième chapitre.

Nous concluons en rappelant les avancées qui ont été réalisées grâce à ce travail de thèses et présenterons les nombreuses perspectives qu'il ouvre.

Chapitre 1

Modélisation de la combustion in-situ

La modélisation de la combustion in-situ est une tâche ardue, ne serait-ce que par le nombre de disciplines scientifiques auxquelles il faut faire appel pour caractériser l'ensemble des phénomènes. Dans l'introduction, nous avons fait une description phénoménologique des divers mécanismes physico-chimiques entrant en jeu, les aspects liés aux phénomènes de transferts dans les milieux poreux, ceux liés aux réactions chimiques et enfin ceux liés aux divers changements de phases. Nous proposons ici de faire un état des lieux des travaux passés sur :

- la modélisation des écoulements en milieux poreux multiphasiques et réactifs dans la première partie et
- la modélisation et caractérisation des réactions chimiques dans la seconde partie.

Nous concluons par une discussion sur les différents couplages, la stratégie et les orientations de modélisation que nous avons choisies.

1.1 Modélisation générale des écoulements en milieux poreux multiphasiques et réactifs

D'un point de vue général, le problème des écoulements réactifs en milieu poreux multiphasique est rencontré dans de nombreux domaines d'applications. On peut citer par exemple les applications suivantes :

- formations de dendrites dans la solidification des métaux en sidérurgie [11]
- formation des bassins karstiques [12]
- transports de polluants partiellement miscibles en hydrogéologie [13, 14]
- dissolutions de roches par un acide [15, 16]
- gestion et traitements des déchets [17, 18]

Pour tous ces problèmes, mêmes si les champs d'études sont fortement hétéroclites, d'un point de vue de la modélisation les techniques sont similaires et limitées, et la modélisation pourra être réalisée à différentes échelles en fonction du problème. Il en est de même pour la combustion in-situ, c'est pourquoi nous allons décrire les différentes étapes et échelles associées nous permettant d'obtenir le modèle mathématique décrivant la combustion in-situ.

1.1.1 Différentes échelles et méthodes de modélisation

1.1.1.1 Micro-échelle

L'objectif est d'obtenir un modèle mathématique permettant de décrire les transferts réactifs couplés de masse et de chaleur. Ce modèle doit intégrer l'ensemble des aspects évoqués en introduction. L'approche la plus commune consiste à obtenir et à résoudre un système d'équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et de chaleur décrivant les transferts considérés. Or, ces équations ne sont valables que pour les phases continues. La matrice poreuse constituée de roche peut être hétérogène et est occupée par différentes phases (gaz, huile, eau, etc...). De ce fait, d'un point de vue conceptuel, la distinction des phases continues gaz, liquides et solides ne peut se faire qu'à l'échelle du pore si l'on considère que les différentes phases peuvent être décrites de manière continue.

Partant de ce constat, l'idéal pour décrire ce genre de système est d'écrire les équations de conservations et les différentes relations aux interfaces entre phases à l'échelle du pore et de résoudre le problème mathématique ainsi obtenu.

Cette résolution, complexe, ne peut se faire que par la voie numérique et donc la simulation numérique. Malheureusement, ce type de simulation est extrêmement coûteux en terme de ressources informatiques car cette approche nécessite la connaissance fine de la structure des différentes phases. Sur un système réel, elle est d'ailleurs le plus souvent impossible par manque de caractérisation complète de la géométrie du milieu.

Dans la littérature, peu d'auteurs ont tenté de faire de la simulation numérique à cette échelle sur des problèmes similaires. En 1985, Ohlemiller et al. [19] donnent une description détaillée des phénomènes physiques et chimiques des processus impliqués dans la combustion en lit fixe d'un combustible solide. Ils proposent un modèle mathématique complet prenant en compte tous les mécanismes de transport et tous les effets chimiques à l'échelle d'un grain. Ils estiment que le problème complet n'est pas traitable. Lu et Yortsos (2000) [20] présentent des simulations numériques où le milieu poreux a été représenté par des réseaux de tubes capillaires. Le travail est effectué à l'échelle du pore pour des solides non connectés avec une approche locale du transport. Cependant, de nombreux couplages et phénomènes sont modélisés à l'échelle supérieure ce qui n'en fait pas de réelles simulations à l'échelle microscopique. En 2002, Redl [21] tend vers cet objectif. Il utilise une approche Lattice-Boltzmann en trois dimensions. Il résout le problème de transport dans chaque phase. En 2005, Debenest et al. [22] adoptent une approche originale qui est basée sur une description tridimensionnelle à la micro-échelle. Ainsi, ils produisent des simulations directes sur des milieux poreux modèles constitués d'empilements de sphères.

Dans tous ces travaux, le milieu poreux est toujours un milieu modèle et le problème beaucoup plus simple que le problème de modélisation de la combustion in-situ ; les simulations numériques très consommatrices de ressources informatiques ne sont faites que sur de très petits domaines de calcul, typiquement quelques diamètres de pores. Notre problème étant plus complexe, et fortement couplé, nous ne pourrions le traiter qu'à l'échelle intermédiaire dite de Darcy. La présentation de cette approche et sa justification est faite dans la section suivante.

1.1.1.2 Échelle de Darcy et milieu poreux effectif

Les méthodes de changement d'échelle sont une voie possible pour apporter une réponse à notre problème. Le but de l'ensemble de ces méthodes de changement d'échelles est d'obtenir un modèle macroscopique à l'échelle dite de Darcy décrivant le comportement moyen du système considéré.

Une telle approche ne peut s'appliquer qu'à des systèmes où les problèmes sont découplés [23, 24]. Sur la figure 1.1, les différentes échelles qui interviennent lors du processus de modélisation sont représentées depuis l'échelle du champ (quelques kilomètres) jusqu'à l'échelle du pore (quelques millimètres), en passant par l'échelle de Darcy (quelques centimètres).

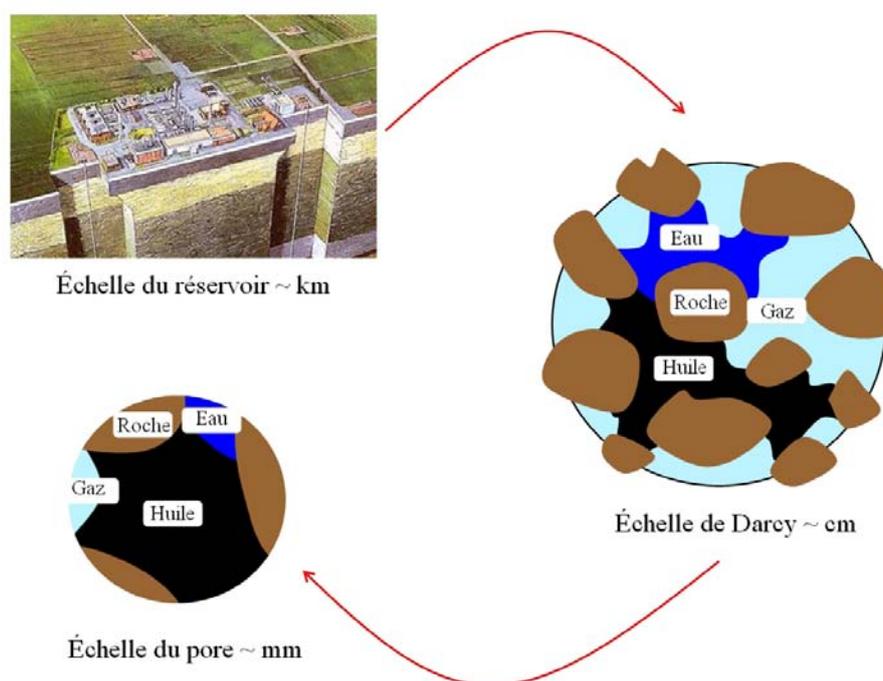


FIG. 1.1 – Différentes échelles de la combustion in-situ

Dans le cas de la combustion in-situ, il semble possible de définir un volume élémentaire représentatif (VER) caractéristique de l'échelle de Darcy et satisfaisant la condition de séparations des échelles. Autrement dit, ce volume doit être suffisamment petit pour prendre en compte la structure microscopique du système mais suffisamment grand pour décrire le comportement global à plus grande échelle. La définition précise du VER, notamment en terme de dimension, est difficile.

Différentes techniques de changements d'échelles existent. On citera en premier les méthodes stochastiques [25]. Le principe de ces méthodes consiste à considérer les variables physiques comme des variables aléatoires. Les propriétés microscopiques du milieu ne sont plus considérées comme des valeurs locales, mais comme un échantillon de la valeur aléatoire associée. En moyennant ces valeurs locales dans l'espace, on obtient des propriétés du milieu poreux effectif homogène soumis aux mêmes conditions aux limites. Ce type d'approche est largement utilisé en hydrogéologie [25]. D'autres méthodes de changement d'échelle dérivent des modèles macroscopiques sans utiliser d'approche statistique. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes d'homogénéisation introduites par Bensoussan et al. en 1978

[26] ou les méthodes de prise de moyenne volumique introduites par Whitaker [27] et Marle [28]. Le principe des méthodes d'homogénéisation consiste à réaliser une analyse asymptotique des variables du problème en utilisant des développements en série par rapport à un petit paramètre caractéristique du facteur d'échelle micro/macro. Ceci revient à supposer qu'il existe deux types de variables de temps et d'espace : le développement des équations de conservation en introduisant ces variables permet d'obtenir un système d'équations pour chacune des deux familles. La fermeture du problème consiste à introduire une relation entre les deux familles de variables. Le principe de la méthode de prise de moyenne volumique est similaire. Si l'on considère un système composé de n phases, pour toute variable microscopique Ψ_γ associée à une phase γ , on peut associer une variable moyennée $\langle \Psi_\gamma \rangle$ nommée moyenne superficielle, définie par l'équation suivante :

$$\langle \Psi_\gamma \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\gamma} \Psi_\gamma dV \quad (1.1)$$

\mathcal{V} est le volume d'intégration et V_γ le volume occupé par la phase γ dans le volume d'intégration. On peut définir également la moyenne intrinsèque $\langle \Psi_\gamma \rangle^\gamma$ par l'équation suivante :

$$\langle \Psi_\gamma \rangle^\gamma = \frac{1}{V_\gamma} \int_{V_\gamma} \Psi_\gamma dV \quad (1.2)$$

La moyenne superficielle est reliée à la moyenne intrinsèque de la façon suivante :

$$\langle \Psi_\gamma \rangle = \phi_\gamma \langle \Psi_\gamma \rangle^\gamma \quad (1.3)$$

ϕ_γ est la porosité à la phase γ et est définie comme :

$$\phi_\gamma = \frac{\mathcal{V}_\gamma}{\mathcal{V}} \quad (1.4)$$

Le travail de prise de moyenne volumique consiste à intégrer les équations du modèle microscopique (cf. équation 1.1 ou 1.2) et à décomposer les variables microscopiques locales en la somme de la valeur moyenne et d'une déviation spatiale [29, 24] de la façon suivante :

$$\Psi_\gamma = \langle \Psi_\gamma \rangle^\gamma + \tilde{\Psi}_\gamma \quad (1.5)$$

L'introduction de la déviation spatiale dans les équations de conservation écrites à l'échelle du pore permet d'obtenir un système d'équations pour les variables macroscopiques moyennes et un système d'équations pour les déviations spatiales. La résolution approchée de ce système couplé est obtenue sous la forme d'un problème de fermeture permettant de relier les différentes variables aux différentes échelles.

1.1.2 Le changement d'échelle spécifique à la modélisation de la combustion in-situ

Le travail de changement d'échelle permet d'obtenir des équations à l'échelle macroscopique, des paramètres intrinsèques au milieu poreux et des paramètres effectifs depuis les équations à l'échelle microscopique. Les paramètres effectifs proviennent du travail du changement d'échelle et leur évaluation

de la résolution des problèmes de fermeture. Dans le cas de la modélisation de la combustion in-situ, des paramètres effectifs spécifiques apparaissent. Nous devons nous placer à l'échelle macroscopique pour mieux comprendre leur origine et spécificité. Cependant, il est rigoureusement impossible d'exprimer un modèle à l'échelle de Darcy depuis l'échelle microscopique pour ce type de modélisation. C'est pourquoi, nous développons quelques étapes clefs du changement d'échelle sur des problèmes simplifiés et découplés.

1.1.2.1 Conservation de la quantité de mouvement

1.1.2.1.a Description microscopique

Le milieu poreux est constitué d'un milieu géologique que nous supposons homogène pour faciliter la compréhension. L'espace poral est occupé par de l'eau, du gaz et de l'huile, toutes des phases mobiles. Ces phases peuvent s'écouler de différentes manières dans le pore. Dans la situation de combustion in-situ, les fortes variations de températures, de pression et les évolutions de la composition font que les régimes d'écoulements varient. Par exemple, pour une huile contenant des gaz condensés, lorsque le gaz atteint son point d'ébullition, il peut se produire une formation de mousse. Ce changement de configuration va entraîner une modification de régime d'écoulement.

Pour mieux comprendre les implications à l'échelle de Darcy, posons le problème à l'échelle microscopique, pour un système triphasique, en écrivant les équations de conservations de quantité de mouvement pour chaque phase. On utilisera l'équation de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial \rho_\gamma \vec{v}_\gamma}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\gamma \vec{v}_\gamma \otimes \vec{v}_\gamma) = -\nabla P_\gamma + \rho_\gamma \vec{f}_\gamma + \mu_\gamma \nabla^2 \vec{v}_\gamma ; \gamma = o, w, g \quad (1.6)$$

avec respectivement ρ_γ , \vec{v}_γ , P_γ , \vec{f}_γ et μ_γ la densité, le vecteur vitesse, la pression, la résultante des forces extérieures et la viscosité. Toutes ces variables sont associées aux phases $\gamma = o, w, g$ avec o pour l'huile, w pour l'eau et g pour le gaz. Des relations que nous n'exposerons pas traduisent les conditions de flux aux interfaces et les conditions de non glissements. Elles prennent en compte la géométrie des interfaces, leurs vitesses et les effets de tensions superficielles.

1.1.2.1.b Passage à l'échelle de Darcy

Le travail de changement d'échelle consiste à exprimer une loi mettant en relations les variables macroscopiques pour obtenir une loi traduisant la conservation de quantité de mouvement. Pour le cas d'un écoulement monophasique, cette loi bien connue est la loi de Darcy [30] :

$$\vec{v} = -\frac{1}{\mu} \overset{\Rightarrow}{K} \cdot (\nabla P - \rho \vec{g}) \quad (1.7)$$

avec respectivement \vec{v} , $\overset{\Rightarrow}{K}$, μ et \vec{g} la vitesse de Darcy, le tenseur de perméabilité du milieu poreux, la viscosité du fluide et le vecteur gravité. Le paramètre effectif qui apparaît est la perméabilité intrinsèque. On démontre cette loi, d'origine empirique, en partant de l'équation 1.6, sous certaines hypothèses fortes et en appliquant la méthode de prise de moyenne volumique [31, 32]. Il démontre aussi que le tenseur de perméabilité est directement exprimé en terme de solution du problème de "fermeture" qui ne dépend

que de la géométrie et pas des propriétés du fluide. Cette quantité tensorielle quantifie la capacité du milieu poreux à être perméable.

Dans la situation diphasique, Muskat et Botset [33] démontrent expérimentalement que la loi de Darcy est applicable séparément pour chaque phase en introduisant un coefficient de perméabilité relative :

$$\vec{v}_\gamma = -\frac{k_{r\gamma}}{\mu_\gamma} \vec{K} \cdot (\nabla P_\gamma - \rho_\gamma \vec{g}_z) \quad (1.8)$$

avec $k_{r\gamma}$ la perméabilité relative du fluide γ . Dans des modèles diphasiques plus élaborés et sous certaines hypothèses simplificatrices [34, 35], on exprime la vitesse de chaque phase comme suit :

$$\vec{v}_\gamma = -\frac{1}{\mu_\gamma} \vec{K}_\gamma \cdot (\nabla P_\gamma - \rho_\gamma \vec{g}_z) + \vec{K}_{\gamma\beta} \cdot \vec{v}_\beta ; \gamma \neq \beta \quad (1.9)$$

$$\vec{v}_\beta = -\frac{1}{\mu_\beta} \vec{K}_\beta \cdot (\nabla P_\beta - \rho_\beta \vec{g}_z) + \vec{K}_{\beta\gamma} \cdot \vec{v}_\gamma ; \beta \neq \gamma \quad (1.10)$$

où $\vec{K}_{\gamma\beta}$ et $\vec{K}_{\beta\gamma}$ sont les tenseurs de perméabilités couplés. Whitaker [35] démontre que les tenseurs de perméabilités dépendent eux aussi de la géométrie mais aussi des rapports de viscosité de chaque fluide. Ils ne dépendent plus uniquement du milieu poreux. Ainsi, pour un système triphasique donné, ces paramètres effectifs dépendront fortement du type d'écoulement en présence. Dans le cas des écoulements diphasiques liquide/gaz on a l'habitude de distinguer plusieurs types d'écoulements en fonction du régime : écoulement par bulles, écoulement par bouchons, écoulement par poche et écoulement annulaire. Dans le cas triphasique, le problème est similaire mais la mouillabilité des différentes phases entre en compte et complique le problème. Une des phases liquides va avoir plus d'affinité avec le solide et ainsi se retrouver beaucoup plus en contact avec la matrice solide que l'autre phase. Ces différentes conditions engendreront des paramètres effectifs, de type perméabilité, complètement différents.

1.1.2.2 Conservation de masse

1.1.2.2.a Description microscopique

Les phases mobiles sont constituées de divers composants, ils peuvent passer d'une phase à l'autre à cause de l'état thermodynamique du système et réagir entre eux au sein de la phase, on parlera de réaction homogène ou bien à l'interface de deux phases, on parlera de réaction hétérogène [36]. Ces mêmes constituants sont convectés par la vitesse de la phase et diffusent dans la phase. A l'échelle microscopique, pour un constituant donné, on peut écrire une équation de conservation de la masse pour chaque espèce dans chaque phase :

$$\frac{\partial \rho_\gamma \omega_{\gamma,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\gamma \omega_{\gamma,i} \vec{v}_{\gamma,i}) = \dot{q}_i^{hom} \quad (1.11)$$

avec respectivement ρ_γ , $\omega_{\gamma,i}$, $\vec{v}_{\gamma,i}$ et \dot{q}_i^{hom} la densité de la phase γ , la fraction massique de l'espèce i dans la phase γ , la vitesse de l'espèce i dans la phase γ et le terme source ou puits lié aux réactions homogènes de l'espèce i . A l'interface de la phase γ avec une des autres phases β , Whitaker [37] propose une condition de saut prenant en compte l'accumulation, le transport, les effets de changement de surface, les

flux d'échanges et les réactions hétérogènes, le tout à la surface. Cette expression complexe est souvent simplifiée par une relation du type :

$$n_{\gamma\beta}^{\vec{}} \cdot (\rho_{\gamma} \vec{v}_{\gamma,i}) \Big|_{\gamma\beta} = \dot{q}_i^{hete} ; \beta \neq \gamma \Big|_{\gamma\beta} \quad (1.12)$$

avec respectivement $n_{\gamma\beta}^{\vec{}}$ et \dot{q}_i^{hete} le vecteur normal unitaire dirigé de la phase γ vers la phase β et le terme source ou puits de réaction de surface. A ces conditions, il faut ajouter la prise en compte de l'équilibre thermodynamique du système qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques à l'interface pour tous les composants :

$$\mu_{i,\gamma} \Big|_{\gamma\beta} = \mu_{i,\beta} \Big|_{\gamma\beta} ; \beta \neq \gamma \quad (1.13)$$

En général, les modèles exprimant les potentiels chimiques permettent de déduire de la relation 1.13, une relation de ce type :

$$x_{\gamma,i} = K_i x_{\beta,i} ; \beta \neq \gamma \quad (1.14)$$

où $x_{\gamma,i}$ et $x_{\beta,i}$ sont les fractions molaires, respectivement de la phase γ et la phase β . K_i un facteur pouvant dépendre de toutes les variables du problème.

Dans l'expression 1.11, la vitesse de chaque composant peut être exprimée en fonction d'une vitesse propre à la phase. On définit une vitesse barycentrique massique :

$$\vec{v}_{\gamma} = \sum_{i=1}^{N_c} \omega_{\gamma,i} \vec{v}_{\gamma,i} \quad (1.15)$$

On peut alors poser que $\vec{v}_{\gamma,i} = \vec{v}_{\gamma} + \vec{u}_{\gamma,i}$. L'enjeu consiste alors à modéliser le terme représentant la vitesse d'un composant par rapport à la vitesse de l'écoulement de la phase. On peut exprimer le flux massique résultant de la décomposition précédente comme [38] :

$$\rho_{\gamma,i} \vec{u}_{\gamma,i} = - \sum_{j=1}^{N_c-1} \rho_{\gamma} D_{i,j} \nabla \omega_{\gamma,i} \quad (1.16)$$

avec $D_{i,j}$ un élément de la matrice de diffusion. Pour simplifier la relation 1.16, on néglige souvent les termes non diagonaux de la matrice D , ce qui donne :

$$\rho_{\gamma,i} \vec{u}_{\gamma,i} = -\rho_{\gamma} D_i \nabla \omega_{\gamma,i} \quad (1.17)$$

Dans ce cas, D_i est directement connu grâce aux coefficients de diffusion binaires. Finalement, le problème de conservation de masse d'une espèce i à l'échelle microscopique peut s'écrire :

$$\frac{\partial \rho_{\gamma} \omega_{\gamma,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{\gamma} \omega_{\gamma,i} \vec{v}_{\gamma} - \rho_{\gamma} D_i \nabla \omega_{\gamma,i}) = \dot{q}_i^{hom} \quad (1.18)$$

avec les conditions aux limites données par les relations 1.12 et 1.13.

1.1.2.2.b Passage à l'échelle de Darcy

Le passage à l'échelle macroscopique depuis les équations microscopiques peut s'effectuer de plusieurs manières. En utilisant la méthode de prise de moyenne volumique, on introduit un opérateur de moyenne appliqué aux équations comme indiqué par l'équation 1.1 ou 1.2. On définit une fluctuation associée à chaque variable comme il est montré dans l'équation 1.5. Après quelques manipulations mathématiques et l'utilisation de théorèmes liés à l'opérateur de moyenne, on obtient une équation fonction des valeurs moyennées et des fluctuations. Il n'est pas possible d'écrire directement une équation macroscopique ne dépendant que des quantités moyennées.

La méthode la plus simple mais aussi la plus grossière consiste à ne conserver que les termes d'ordre zéro par rapport aux fluctuations. Ainsi, les équations à l'échelle macroscopique prennent en général la forme des équations microscopiques pour lesquelles les variables microscopiques sont remplacées par celles macroscopiques. Néanmoins quelques paramètres effectifs spécifiques au milieu poreux apparaissent. Dans le cas d'un problème multiphasique, du type de celui de modélisation de la combustion in-situ, les plus évidents sont les fractions volumiques. On définit :

- la fraction volumique d'une phase γ

$$\phi_\gamma = \frac{V_\gamma}{V_T} \quad (1.19)$$

avec V_γ et V_T respectivement, le volume occupé par la phase γ et le volume total.

- la porosité du milieu poreux

$$\phi = \frac{V_v}{V_T} \quad (1.20)$$

avec V_v le volume de vide.

- la saturation de la phase γ

$$S_\gamma = \frac{V_\gamma}{V_v} \quad (1.21)$$

Ces différentes variables sont liées par la relation triviale :

$$\phi_\gamma = \phi S_\gamma \quad (1.22)$$

Dans le cas où l'on décide de conserver les fluctuations dans l'équation macroscopique, il faut poser un problème de fermeture qui permet de lier les valeurs moyennées aux fluctuations. Cependant, pour la modélisation de la combustion in-situ le problème mathématique comporte de nombreuses non-linéarités qui le rendent trop complexe. Par exemple, en utilisant la méthode de prise de moyenne volumique, les connaissances actuelles ne permettent pas d'introduire certains termes non-linéaires dans les équations. Les dernières avancées dans des cas d'études plus simples (croissance de biofilms en milieu poreux) ne sont pas utilisables telles quelles dans le contexte de la combustion in-situ. Les termes réactifs ont une forme linéaire, les phases sont supposées incompressibles et changer ne serait-ce qu'un de ces deux points, engendrerait des développements supplémentaires tels que la solution serait éminemment plus

complexe (voir par exemple [39]).

Nous proposons maintenant de regarder quelques aspects du changement d'échelle que l'on rencontre dans les familles de problèmes en relation avec la modélisation de la combustion in-situ.

Équilibre local A l'échelle microscopique, l'égalité des potentiels chimiques telle qu'elle est exprimée dans la relation 1.13 est toujours vraie à l'interface des phases mais rien n'indique, a priori, que ce soit vrai pour les variables macroscopiques. Prenons cette relation exprimée pour un cas diphasique sous une forme similaire à l'expression 1.14 :

$$x_{iA} = K_i x_{iB} \quad (1.23)$$

avec x_{iA} et x_{iB} les fractions molaires du composant i respectivement dans les phases A et B . La généralisation, à l'échelle de Darcy, de la condition d'équilibre à l'interface entre les phases A et B , en négligeant les variations de K_i , implique la relation suivante :

$$\langle x_{iA} \rangle^A = K_i \langle x_{iB} \rangle^B \quad (1.24)$$

Si nous prenons l'équation 1.23, que nous introduisons la décomposition spatiale des variables microscopiques définie par l'équation 1.5 et que nous exprimons les variables microscopiques en fonction des variables moyennées et des fluctuations dans l'équation 1.23, nous obtenons la relation qui suit :

$$\tilde{x}_{iA} + \langle x_{iA} \rangle^A = K_i (\langle x_{iB} \rangle^B + \tilde{x}_{iB}) \quad (1.25)$$

Pour que l'équation 1.25 se réduise à l'équation 1.24 ou autrement dit que l'hypothèse d'équilibre local soit satisfaite il faut que :

$$\tilde{x}_{iA} \ll \langle x_{iA} \rangle^A \quad (1.26)$$

$$\tilde{x}_{iB} \ll \langle x_{iB} \rangle^B \quad (1.27)$$

Les conditions énoncées signifient que les gradients de concentrations du constituant i dans chacune des deux phases, dans le VER au voisinage de l'interface, doivent être suffisamment faibles. On se rend facilement compte que les gradients de concentrations locaux dans une phases seront faibles si la concentration à l'interface s'étend rapidement à toute la phase. Pour ce faire, dans le cas d'un problème non-réactif et purement diffusif, il suffit que la diffusion soit élevée. Un temps caractéristique de diffusion l^2/D faible, autrement dit, un coefficient de diffusion élevé et une dimension caractéristique de la phase très petite va dans ce sens. La dernière condition justifie le fait que l'on veuille utiliser cette hypothèse dans un milieu poreux à taille de pores très petites. En revanche, dans le cas d'un problème réactif, le terme source ou puits de réaction va directement impacter sur les champs de concentration. Une forte convection produira les mêmes effets. En règle générale, lorsque les phénomènes de transport sont couplés à des réactions de consommation ou de production dans l'une des phases considérées, la condition nécessaire et suffisante pour vérifier l'hypothèse d'équilibre local est de se trouver dans la situation où les nombres de Péclet et Damköhler sont faibles [17]. La figure 1.2, dans un système diphasique, pour un constituant

donné, illustre les deux situations : celle où l'hypothèse est valide (figure 1.2a) et celle où elle ne l'est pas (figure 1.2b).

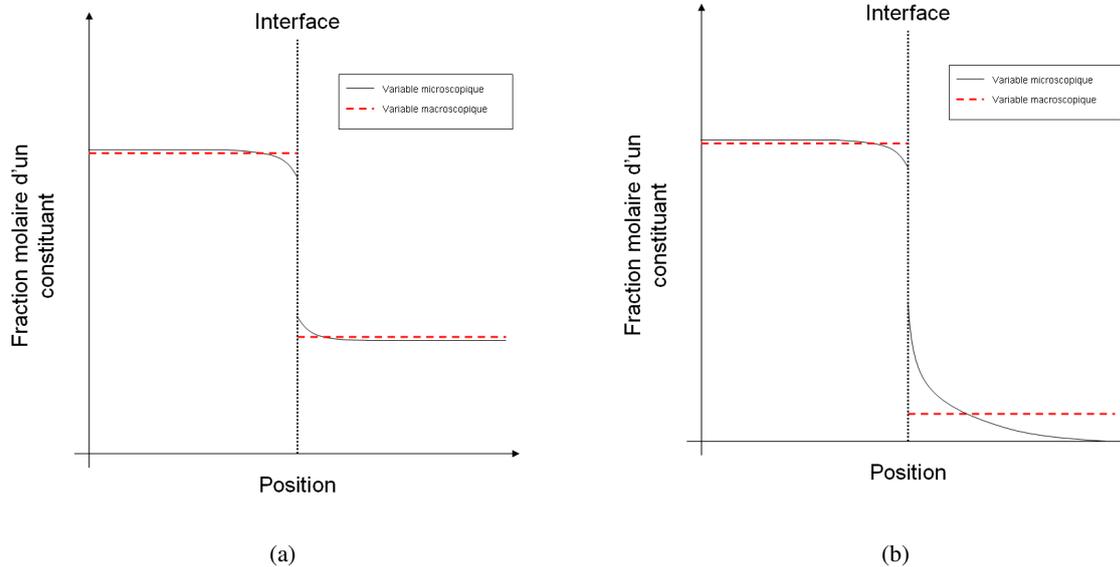


FIG. 1.2 – (a) Cas où l'hypothèse d'équilibre local est valide : la variable macroscopique représente bien les variations à l'échelle microscopique (b) Cas où l'hypothèse d'équilibre local est non valide : la variable macroscopique ne représente pas directement les variations à l'échelle microscopique

Dans le cas où l'hypothèse d'équilibre local peut être appliquée, il est possible d'écrire une seule équation à l'échelle macroscopique pour chaque espèce quel que soit le nombre de phases. Dans le cas contraire, il faut envisager d'exprimer la conservation de masse d'une espèce dans le système par un nombre d'équation au moins égal au nombre de phases du système. Le travail mathématique de changement d'échelle fait alors apparaître des termes d'échanges de masse entre phases pour un composant donné qui traduisent les changements de phases de l'espèce. Le défi de la modélisation consiste à exprimer ce terme d'échange. Peu de travaux existent sur les applications pétrolières. Dans d'autres domaines d'applications, on peut trouver quelques travaux intéressants sur la modélisation des biofilms. On traite généralement le cas particulier où $K_i = 1$. Sous certaines hypothèses simplificatrices, et après un lourd développement mathématique, on arrive à exprimer des lois d'échanges entre les phases.

Termes réactifs Dans la situation où les réactions chimiques sont homogènes, le terme source qui apparaît dans les équations de conservations de masse à l'échelle microscopique se retrouvera sous une forme similaire après le travail de changement d'échelle. Cependant, si celui-ci est une fonction non-linéaire des autres variables du problème, il sera difficile de l'exprimer explicitement sans hypothèse simplificatrices à l'échelle de Darcy.

Si la réaction est hétérogène, dans une situation simplifiée où l'on considère un écoulement monophasique dans un milieu poreux, Whitaker [24] montre que le travail de changement d'échelle par prise de moyenne volumique, fait directement apparaître une contribution surfacique provenant des conditions

de flux à la limite 1.12. Elle est directement issue du théorème 1.28 qui exprime la moyenne du gradient en fonction du gradient de la moyenne et d'une contribution surfacique :

$$\langle \nabla \Phi_\gamma \rangle = \nabla \langle \Phi_\gamma \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\gamma\beta}} n_{\gamma\beta}^\rightarrow \Phi_\gamma dA \quad (1.28)$$

$n_{\gamma\beta}^\rightarrow$ est la normale dirigée de la phase γ vers la phase β et $A_{\gamma\beta}$ la surface de l'interface entre la phase γ et la phase β . Cette dernière relation permet d'introduire les contributions de réactions de surface à l'interface grâce à une relation du type 1.12. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\gamma\beta}} n_{\gamma\beta}^\rightarrow \Phi_\gamma dA = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\gamma\beta}} \dot{q}_i^{hete} dA \quad (1.29)$$

On définit alors une moyenne surfacique telle que :

$$\langle \Phi \rangle_{\gamma\beta} = \frac{1}{A_{\gamma\beta}} \int_{A_{\gamma\beta}} \Phi dA \quad (1.30)$$

Finalement, la contribution surfacique réactive s'écrit :

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\gamma\beta}} \dot{q}_i^{hete} dA = a_v \langle \dot{q}_i^{hete} \rangle_{\gamma\beta} \quad (1.31)$$

La surface spécifique notée a_v est un nouveau paramètre effectif. Le terme source de l'équation macroscopique est de l'ordre de la surface spécifique, ainsi une surface spécifique élevée favorise la réaction. On notera que les contributions des réactions hétérogènes apparaissent sans même introduire de notions de fluctuations à la moyenne. La propriété de surface spécifique est donc intrinsèque à la problématique de la réaction hétérogène en milieu poreux.

Dans le problème de la modélisation de la combustion in-situ, l'écoulement est triphasique et les réactions hétérogènes peuvent se produire entre le gaz et l'huile et entre le gaz et le solide : la surface de réaction peut alors se mouvoir et se déformer. Le problème de changement d'échelle se complique fortement. A ce jour, aucun développement n'a été réalisé sur ce genre de problème.

Termes de transport et accumulation Le changement d'échelle des termes de transport et d'accumulation de l'équation microscopique 1.18 peut être fait grâce à la prise de moyenne volumique. Ce travail fort complexe et lourd requiert de nombreux développements mathématiques et hypothèses. En 2006, Quintard et al. [38] traitent le changement d'échelle par prise de moyenne volumique appliqué au transport multiconstituants en milieu poreux monophasique (une seule phase mobile) pour des solutions non-diluées. Nous exposons ici les principaux enseignements de ce travail pouvant être mis en relation avec la modélisation de la combustion in-situ.

On se place dans la situation décrivant un problème de transport de masse multiconstituant, sans réactions chimique. On fait l'hypothèse, pour alléger l'écriture, que le flux diffusif s'exprime selon la relation 1.17. Sous ces conditions, l'équation 1.11 à laquelle on a appliqué la prise de moyenne volumique

s'écrit :

$$\left\langle \frac{\partial \rho_\gamma \omega_{\gamma,i}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \nabla \cdot (\rho_\gamma \omega_{\gamma,i} \vec{v}_\gamma - \rho_\gamma D_i \nabla \omega_{\gamma,i}) \right\rangle = 0 \quad (1.32)$$

avec D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i . Cette expression n'est pas exploitable, en l'état. En procédant de la même manière que Quintard et al. [38], on peut retravailler cette expression pour obtenir une équation ne mettant en jeu que des moyennes d'une seule variable. Pour ce faire, plusieurs développements sont nécessaires. En utilisant les théorèmes applicables aux moyennes, en introduisant la décomposition en moyennes et fluctuations 1.5 et en s'aidant des développements de Taylor, on obtient une expression du type :

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\phi_\gamma \langle \rho_\gamma \rangle^\gamma \langle \omega_{\gamma,i} \rangle^\gamma)}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi_\gamma \langle \rho_\gamma \rangle^\gamma \langle \omega_{\gamma,i} \rangle^\gamma \langle \vec{v}_\gamma \rangle^\gamma - \phi_\gamma \langle \rho_\gamma \rangle^\gamma \langle D_i \rangle^\gamma \nabla \langle \omega_{\gamma,i} \rangle^\gamma) \\ + \nabla \cdot (\langle \rho_\gamma \rangle \langle \tilde{\omega}_{\gamma,i} \tilde{\vec{v}}_\gamma \rangle) - \frac{\langle \rho_\gamma \rangle^\gamma \langle D_i \rangle^\gamma}{\gamma} \int_{A_{\gamma\beta}} n_{\gamma\beta}^\rightarrow \tilde{\omega}_{\gamma,i} dA = 0 \end{aligned} \quad (1.33)$$

Les deux premiers termes de l'équation correspondent, au facteur près, à l'équation microscopique pour laquelle on a appliqué directement les moyennes sur les différentes variables. Si l'on néglige les termes fluctuants, on peut ne conserver que cette partie de l'équation. Dans une approche plus précise, on souhaite expliciter les deux derniers termes en fermant le problème. Une relation de fermeture reliant les grandeurs fluctuantes aux grandeurs moyennées doit être utilisée. La relation classique suivante pour les fractions massique peut être utilisée :

$$[\tilde{\omega}_{\gamma,i}] = [b] \cdot [\nabla \langle \omega_{\gamma,i} \rangle^\gamma] \quad (1.34)$$

avec b le vecteur de fermeture. Après un travail de développement, on peut écrire l'équation de conservation de masse de l'espèce i à l'échelle macroscopique sous la forme :

$$\frac{\partial (\phi_\gamma \langle \rho_\gamma \rangle^\gamma \langle \omega_{\gamma,i} \rangle^\gamma)}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi_\gamma \langle \rho_\gamma \rangle^\gamma \langle \omega_{\gamma,i} \rangle^\gamma \langle \vec{v}_\gamma \rangle^\gamma - \phi_\gamma \langle \rho_\gamma \rangle^\gamma D_i^* \nabla \langle \omega_{\gamma,i} \rangle^\gamma) = 0 \quad (1.35)$$

Le tenseur D_i^* se décompose en deux contributions, l'une diffusive et l'autre dispersive :

$$D_i^* = \underbrace{D_{eff,i}}_{\text{Terme diffusif}} + \underbrace{d_i}_{\text{Terme dispersif}} \quad (1.36)$$

La partie diffusive provient directement de l'effet de diffusion moléculaire à l'échelle microscopique à laquelle s'ajoute un effet de tortuosité qui est exprimé dans le dernier terme de l'équation 1.33. Ainsi, dans le cas de diffusion effective sphérique, on peut écrire :

$$D_{eff,i} = \frac{\langle D_i \rangle^\gamma}{\tau} \quad (1.37)$$

où τ définit la tortuosité du milieu. La partie dispersive est la contribution de l'avant-dernier terme de

l'équation 1.33. La dispersion est le résultat des effets hétérogénéités du champ de vitesse.

1.1.2.3 Conservation de l'énergie

1.1.2.3.a Description microscopique

A l'échelle microscopique, les effets thermiques pour la modélisation de la combustion in-situ requièrent de prendre en compte la composition des phases pour évaluer correctement l'état thermodynamique du système. Ce dernier est composé de trois phases mobiles (eau, huile et gaz) et d'une phase solide (roche et éventuels solides organiques). Chaque phase apporte sa contribution au bilan d'énergie et chaque constituant dans chaque phase contribue aux propriétés de celle-ci. L'échange de matière entre les différentes phases (changements de phases) ou les réactions chimiques engendrent des pertes ou gain de chaleur par phase.

La conservation de l'énergie peut s'écrire de différentes manières. On peut, par exemple, exprimer la conservation de l'énergie totale sous forme enthalpique pour une phase γ :

$$\frac{\partial \sum_{i \in \gamma} [\rho_{\phi} \omega_{\gamma i} h_{\gamma i}]}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\sum_{i \in \omega} [h_{\gamma i} (\rho_{\gamma} \omega_{\gamma i} \vec{v}_{\gamma} + \vec{j}_{\gamma i})] \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{\gamma} \vec{\nabla} T_{\gamma}) + \frac{\partial P_{\gamma}}{\partial t} + \vec{v}_{\gamma} \cdot \vec{\nabla} P_{\gamma} \quad (1.38)$$

avec $h_{\gamma i}$, λ_{γ} et P_{γ} respectivement l'enthalpie totale massique de l'espèce i dans la phase γ , la conductivité thermique de la phase γ et la pression de la phase γ . A l'interface avec une autre phase β , les conditions de continuité de flux peuvent s'écrire :

$$\vec{n}_{\gamma\eta} \cdot \sum_{i \in \gamma} [h_{\gamma i} (\rho_{\gamma} \omega_{\gamma i} \vec{v}_{\gamma} + \vec{j}_{\gamma i}) - \lambda_{\gamma} \vec{\nabla} (T_{\gamma})] \Big|_{\gamma\beta} = \vec{n}_{\beta\gamma} \cdot \sum_{i \in \beta} [h_{\beta i} (\rho_{\beta} \omega_{\beta i} \vec{v}_{\beta} + \vec{j}_{\beta i}) - \lambda_{\beta} \vec{\nabla} (T_{\beta})] \Big|_{\beta\gamma} \quad (1.39)$$

En outre, pour une interface immatérielle, l'équilibre thermodynamique impose que :

$$T_{\gamma} \Big|_{\gamma\beta} = T_{\beta} \Big|_{\beta\gamma} \quad (1.40)$$

1.1.2.3.b Passage à l'échelle de Darcy

Comme nous l'avons présenté précédemment pour les équations de transport, l'approche multiconstituant, multiphasique est utilisée. Aucun travail complet sur le changement d'échelle de l'équation de l'énergie avec ces approches n'est présent dans la littérature. On peut cependant noter les travaux de Chenu [17] qui présente quelques étapes du passage de l'équation de conservation de l'enthalpie à l'échelle microscopique vers l'échelle de Darcy pour un système multiconstituants et multiphasique.

Nous choisissons dans cette partie de ne pas détailler le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Nous détaillerons les étapes en section 4.1.3.1.c en y incluant nos contributions. On peut tout de même garder à l'esprit que l'équation 1.38 étant de forme similaire à celle 1.18, le changement d'échelle par prise de moyenne volumique se fait de façon similaire. Les termes convectifs et diffusifs à l'échelle microscopique vont créer des contributions à l'échelle de Darcy de types tortuosité et dispersion qui seront regroupés dans un terme de diffusion thermique effectif.

Comme pour la description du transfert de masse, nous pouvons nous poser la question de la généra-

lisation, à l'échelle de Darcy, des conditions d'équilibres thermiques aux différentes interfaces présentées en équations 1.40. Tout comme nous avons pu le montrer pour l'hypothèse d'équilibre chimique local, l'hypothèse d'équilibre thermique local est valable lorsque les gradients thermiques sont faibles dans chaque phase en contact thermique. Les travaux de Quintard et Whitaker [40] ou Gobbé et Quintard [41] permettent de développer les conditions dans lesquelles l'utilisation de l'hypothèse d'équilibre thermique local est justifiée. Si tel est le cas, une seule équation permet de traduire la conservation de la chaleur dans le système, la température étant considérée la même pour toutes les phases. Dans le cas contraire, il faut envisager d'écrire une équation de conservation de la chaleur pour chaque phase. Des termes d'échanges contrôlent les échanges thermiques entre les différentes phases.

Toutefois, la présence de réactions chimiques homogènes et hétérogènes est susceptible de changer fortement les conditions de validité de l'hypothèse d'équilibre local, comme on le verra plus tard.

1.1.3 Modélisation du transport de masse et de chaleur à l'échelle de Darcy, appliquée à la combustion in-situ, dans la littérature pétrolière

Dans la section précédente, nous avons brossé les différents aspects du changement d'échelle appliqué à la modélisation de la combustion in-situ et plus particulièrement la méthode de prise de moyenne volumique. Malheureusement, cette méthode rigoureuse n'est pas applicable à notre problème de modélisation à grande échelle sans développements nouveaux permettant de prendre en compte des non-linéarités et les couplages très forts. Par conséquent les modèles présents dans la littérature pétrolière sont construits par amalgames de problèmes simplifiés comme ceux qui nous ont servi à illustrer le changement d'échelle appliqué à la modélisation de la combustion in-situ. La difficulté sera alors d'attribuer les bons paramètres effectifs aux équations macroscopiques en fonction des données microscopiques et celles du milieu poreux. Il se pose également le problème de la validité de telles approches.

La littérature pétrolière est largement fournie en modèles de transport de masses en réservoirs pétroliers, moins en modèle spécifiques aux méthodes thermiques et encore moins à la combustion in-situ. Ils sont plus ou moins complexes en fonction des hypothèses faites et des applications, les modèles les plus simples ayant l'avantage non négligeable d'être plus facilement résoluble. On constatera alors que la complexité des modèles s'est accrue avec l'augmentation des moyens de calculs informatiques.

1.1.3.1 Modèles type Darcy généralisé avec phases non-miscibles

Les modèles de type Darcy généralisé avec phases non-miscibles font partie des modèles les plus simples pour décrire les transferts de masse multiphasiques en milieu poreux. On les appelle ainsi car ils sont basés essentiellement sur les lois de vitesses énoncées par Muskat [33] (présentées dans les équations 1.8), sans prendre en compte d'autres phénomènes éventuels de transferts de masses (changements de phase, dissolution, etc...). Ils se focalisent sur la description de l'écoulement à travers les lois de conservation de quantité de mouvement.

En 1942, Buckley et Leverett [42] proposent un modèle de type Darcy généralisé avec phases non-miscibles qui traite le cas du déplacement d'un liquide par un autre liquide, sous l'effet d'un gradient de pression constant, dans un milieu poreux homogène. Le système diphasique est composé de deux phases liquides immiscibles, incompressibles et à viscosité constante. Le but de Buckley et Leverett était d'exprimer la vitesse du front de saturation du liquide envahissant. En partant des équations de

conservation de la masse pour chaque fluide, simplifiées en considérant les hypothèses énoncées, on peut écrire le système suivant :

$$\phi \frac{\partial S_\gamma}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}_\gamma) = 0 \quad (1.41a)$$

$$\phi \frac{\partial S_\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}_\beta) = 0 \quad (1.41b)$$

Les vitesses pour les phases mobiles sont exprimées grâce à la loi de Darcy généralisée 1.8. Sous l'hypothèse que la pression capillaire et la gravité sont nulles, ils obtiennent une expression analytique de la vitesse du front de saturation correspondant à la solution d'une équation hyperbolique non-linéaire.

Cette approche qui consiste à considérer les fluides à propriétés constantes, sans notion de composants comme l'on fait Buckley et Leverett est souvent reprise dans la littérature. Les modèles développés suite à ces travaux sont enrichis, par exemple, par l'ajout d'une autre phase, par la prise en compte de la pression capillaire ou des effets de gravité. L'ensemble de ces méthodes constitue les modèles que l'on appelle ici modèles de type Darcy généralisé avec phases immiscibles. Le travail de modélisation se situe principalement dans la caractérisation de l'écoulement à travers la paramétrisation des équations de Darcy généralisées par la modélisation d'une propriété essentielle : les perméabilités relatives des fluides. Finalement, les pressions capillaires entre les différentes phases permettent d'abaisser la dimension du problème mathématique en reliant les pressions des différentes phases.

1.1.3.1.a Pression capillaire

Dans les milieux poreux, les écoulements conjoints de gaz et liquides sont fortement liés. En effet, la présence des pores engendre la création d'interfaces courbes entre les phases liquide et gaz. La tension interfaciale qui agit pour maintenir cette courbure engendre une légère différence de pression sur l'interface entre les phases liquides et gazeuses. Il est usuel de considérer que cette différence de pression microscopique engendre une différence de pression macroscopique qui est appelée pression capillaire.

Dans une première approximation, la pression capillaire peut être considérée comme dépendante des propriétés géologiques uniquement, ce qui revient à supposer que les propriétés intrinsèques du fluide étudié (tension interfaciale et mouillabilité) n'évoluent pas. Dans la situation diphasique, une courbe classique de pression capillaire est représentée en figure 1.3. La pression capillaire dépend de la saturation du fluide mouillant et de la direction du changement de saturation (courbe d'imbibition ou de drainage). La valeur P_{cb} est la pression nécessaire pour enclencher le déplacement. La pression pour laquelle la phase mouillante ne se déplace plus est la saturation irréductible, S_{wc} sur la figure. Des travaux ont montré que la pression capillaire dépendait de nombreux paramètres dont la composition des fluides, la température et les éventuelles contamination des expériences [44]. Pour des écoulements triphasiques, en prenant en compte que $S_o + S_w + S_g = 1$, Leverett et Lewis [45] font l'hypothèse que les pressions capillaires sont des fonctions des saturations comme ici :

$$P_{cow} = f(S_w) \quad (1.42)$$

$$P_{cog} = f(S_g) \quad (1.43)$$

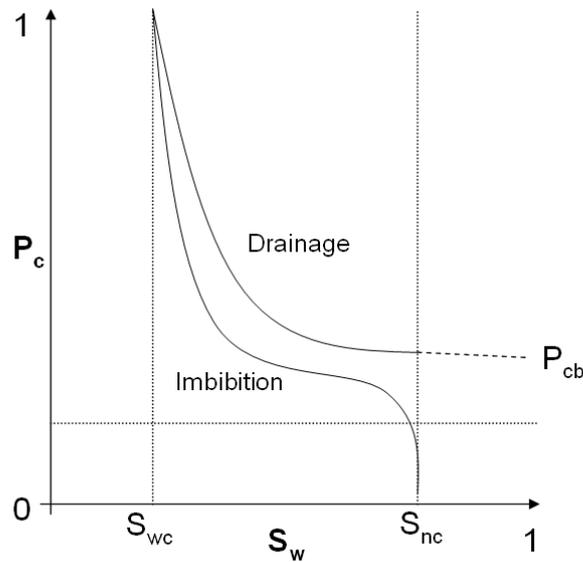


Fig. 1.3 – Courbe typique de pression capillaire (inspiré de Aziz et Settari, 1979 [43])

avec P_{cow} et P_{cog} définis comme :

$$P_{cow} = P_o - P_w \quad (1.44)$$

$$P_{cog} = P_o - P_g \quad (1.45)$$

1.1.3.1.b Perméabilité relative

On a introduit la notion de perméabilité relative d'un fluide de façon mathématique en section 1.1.2.1.b. Physiquement, la perméabilité relative quantifie la perméabilité d'une phase γ relativement à la perméabilité absolue. Elle est généralement comprise entre 0 et 1 mais peut aussi être supérieure à l'unité si un fluide joue un rôle lubrifiant pour l'autre fluide [46]. Elle est évaluée expérimentalement et la plupart des expériences se font pour un système diphasique. La figure 1.4 montre un résultat typique qui peut être obtenu pour un système huile-eau. La valeur pour laquelle l'eau commence à s'écouler est appelée saturation critique irréductible, S_{wc} . Celle pour laquelle l'eau voit sa perméabilité ne plus augmenter se nomme saturation résiduelle, S_{nc} . Dans le cas diphasique eau-huile, par exemple, l'approche classique et la plus simple pour modéliser les coefficients de perméabilité relative est celle présentée par Brooks et Corey [47] qui donnent les relations suivantes :

$$\begin{aligned} k_{rw} &= (S^*)_w^n \\ k_{ro} &= (1 - S^*)_o^n \end{aligned} \quad (1.46)$$

avec S^* défini comme

$$S^* = \frac{S_w - S_{wc}}{1 - S_{wc} - S_{or}} \quad (1.47)$$

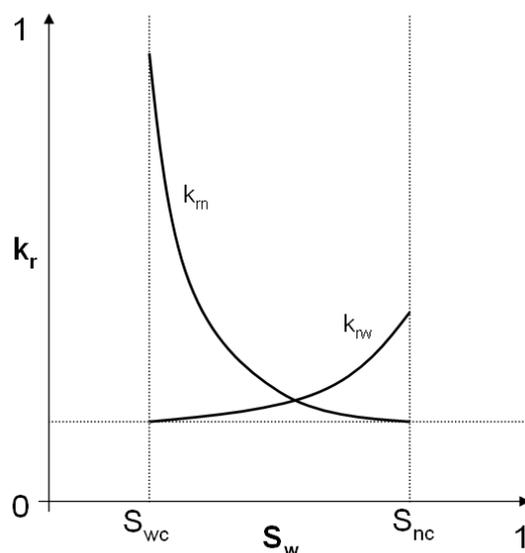


FIG. 1.4 – Courbe typique de perméabilités relatives (inspiré de Aziz et Settari, 1979 [43])

S_{or} est la saturation résiduelle de l'huile. La mouillabilité de la roche vis à vis des fluides a une influence importante sur la perméabilité relative [48]. Dans le cas d'un système triphasique huile-gaz-eau, il est usuel d'admettre que les comportements des phases mouillantes et non-mouillantes ne sont pas modifiés par la présence d'une troisième phase intermédiaire [49]. On considère souvent que l'eau liquide correspond à la phase mouillante et le gaz à la phase non-mouillante. Ainsi, les dépendances fonctionnelles peuvent être approximées comme suit :

$$k_{rw} = f_1(S_w) \quad (1.48)$$

$$k_{rg} = f_2(S_g) \quad (1.49)$$

$$k_{ro} = f_3(S_w, S_g) \quad (1.50)$$

La fonction 1.50 est rarement connue et les approches habituelles reposent sur une estimation des perméabilités relatives basée sur deux jeux de données provenant d'expériences diphasiques, la perméabilité relative de l'huile pour le système huile-eau :

$$k_{row} = g_1(S_w) \quad (1.51)$$

et celle pour le système huile-gaz :

$$k_{rog} = g_2(S_g) \quad (1.52)$$

Le défi consiste maintenant à établir la fonction 1.50 en fonction des relations 1.51 et 1.52. Pour ce faire, plusieurs modèles sont donnés dans la littérature. Oliveira et Demond [50] ont comparé divers modèles utilisés pour conclure que les modèles basés sur les perméabilités relatives diphasiques peuvent fournir

des résultats très différents mais sans réussir à trancher sur leur fiabilité. Nous présentons ici les deux modèles les plus utilisés par les pétroliers : le modèle de Stone I [51] et celui de Stone II [52].

Modèle de Stone I Ce premier modèle proposé par Stone en 1970 [51] est basée sur l'interpolation des données des deux écoulements diphasiques eau-huile et liquide-gaz. Il définit tout d'abord des saturations normalisées :

$$S_o^* = \frac{S_o - S_{om}}{1 - S_{wc} - S_{om}} \text{ avec } S_o \geq S_{om} \quad (1.53)$$

$$S_w^* = \frac{S_w - S_{wc}}{1 - S_{wc} - S_{om}} \text{ avec } S_w \geq S_{wc} \quad (1.54)$$

$$S_g^* = \frac{S_g}{1 - S_{wc} - S_{om}} \text{ avec } S_o \geq S_{or} \quad (1.55)$$

avec S_{om} la saturation minimale résiduelle de la phase huile en écoulement triphasique. On notera qu'il ne considère pas de saturation résiduelle pour le gaz. La perméabilité relative de l'huile dans le système diphasique est donnée par la relation suivante :

$$k_{ro} = S_o^* \beta_w \beta_g \quad (1.56)$$

avec β_w et β_g deux facteurs permettant de prendre en compte les conditions extrêmes où la phase gaz ou huile disparaît. Ainsi, leurs expressions sont les suivantes :

$$\beta_w = \frac{k_{row}}{1 - S_w^*} \quad (1.57)$$

$$\beta_g = \frac{k_{rog}}{1 - S_g^*} \quad (1.58)$$

La quantité S_{om} exprimée dans les équations 1.53, 1.54 et 1.55 est un paramètre ajustable qui nécessite à lui seul un modèle. Fayers et Matthews [53] proposent le modèle suivant :

$$S_{om} = \alpha S_{orw} + (1 - \alpha) S_{org} \text{ où } \alpha = 1 - \frac{S_g}{1 - S_{wc} - S_{org}} \quad (1.59)$$

avec S_{orw} la saturation résiduelle d'huile dans le système huile-eau et S_{org} la saturation résiduelle d'huile dans le système huile-gaz.

Modèle de Stone II Le second modèle de Stone [52] ne nécessite pas la spécification de S_{om} car il est capable de le prédire. Il se présente de la façon suivante :

$$k_{ro} = (k_{row} + k_{rw})(k_{rog} + k_{rg}) - (k_{rw} + k_{rg}) \quad (1.60)$$

Ce modèle peut fournir des valeurs négatives qui impliquent une mobilité nulle.

1.1.3.1.c Relation pression-saturation

Un des points communs des différents modèles de perméabilités relatives exposés précédemment est leur dépendance à la saturation. Cette dépendance crée une dépendance étroite entre la pression et la saturation. Prenons l'équation 1.41 pour la phase gazeuse. En introduisant l'expression de la vitesse de Darcy 1.8 et en faisant l'hypothèse que la gravité est nulle, on peut écrire :

$$\phi \frac{\partial S_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{-K k_{rg}}{\mu_g} \nabla P \right) = 0 \quad (1.61)$$

On définit une dimension caractéristique L , un temps caractéristique t . On suppose que la perméabilité relative suit une loi de type Corey 1.47, c'est à dire $k_{rg} \propto S^n$, alors on peut exprimer la dépendance de la pression à la saturation lors d'un tel écoulement ainsi :

$$P \propto \frac{\phi L^2 \mu_g}{t K S^{n-1}} \quad (1.62)$$

Autrement dit, $P \propto S^{1-n}$ et donc $dP \propto S^{-n} dS$. Les valeurs de n sont toujours supérieures à l'unité. Ainsi, pour des saturations faibles, une variation de saturation impliquera une forte variation de pression. Cette information est cruciale car elle dénote le couplage non-linéaire entre ces deux variables et explique la présence de gradients de pression très forts lorsque qu'un fluide envahit un milieu rempli d'un autre fluide.

1.1.3.1.d Modèle complet

Finalement, pour le cas triphasique, sous les hypothèses énoncées, on peut exprimer un modèle de type Darcy généralisé avec phases immiscibles, constitué de trois équations de conservations de masse, une pour chaque phase :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_\lambda S_\lambda) + \nabla \cdot (\rho_\lambda \vec{v}_\lambda) = 0 ; \gamma = o, w, g \quad (1.63)$$

Les vitesses seront exprimées grâce aux lois de Darcy généralisé 1.8. La difficulté dans ce modèle réside principalement dans la caractérisation des paramètres inhérents à la loi de Darcy que sont la viscosité des fluides et la perméabilité relative. La modélisation de cette dernière a été évoquée notamment grâce aux lois de Stone I et Stone II. Finalement, pour fermer le système, les relations 1.44 et 1.45 permettent de lier les pressions.

1.1.3.2 Modèle Black-oil

Il est évident, qu'une approche telle qu'elle a été présentée en section 1.1.3.1 avec ses hypothèses très restrictives, ne peut être appliquée à notre problème de combustion in-situ pour de nombreuses raisons. Premièrement, il n'y a aucune notion de composants ce qui empêche de prendre en compte les variations de propriétés en fonction de la composition et les aspects réactifs. Enfin, les différentes phases n'échangent pas de matières alors que les changements de phases sont un des paramètres clef du procédé.

Face aux faiblesses des modèles type Darcy généralisé avec phases immiscibles, l'approche type

black-oil est plus complète. Dans le modèle black-oil, trois composants qui sont définis comme des phases fluides en conditions standards (pression et température en surface) sont utilisés pour représenter le système fluide. Le système composé des hydrocarbures est décrit par deux composants, l'huile et le gaz, le troisième composant étant l'eau. Un facteur important, le facteur de volume de formation de la phase γ , noté B_γ , évalue le rapport entre le volume de l'huile et du gaz dissout en conditions de réservoir sur le volume du fluide en conditions standards de surface. Dans certains modèles [43, 54], le gaz peut être dissout dans la phase huile et ceci s'exprime par un facteur de dissolution noté R_{so} . D'autres modèles plus élaborés [55] font intervenir deux coefficients de dissolution, le premier est le même que celui introduit précédemment, l'autre rapporte la dissolution du gaz dans l'eau et est noté R_{sw} . Ainsi, les densités des différents fluides en conditions de réservoir peuvent être exprimées comme suit, en tenant compte des différentes notions introduites :

$$\rho_o = \frac{1}{B_o} (\rho_{osc} + R_{so}\rho_{gsc}) \quad (1.64)$$

$$\rho_w = \frac{1}{B_w} (\rho_{wsc} + R_{sw}\rho_{gsc}) \quad (1.65)$$

$$\rho_g = \frac{\rho_{gsc}}{B_g} \quad (1.66)$$

avec $\rho_{\gamma sc}$ la densité prise en conditions standards du fluide γ . On notera que la densité pourra être aussi bien une densité massique que molaire et on choisira l'une ou l'autre en fonction de la quantité qui sera dans la loi de conservation : conservation de la masse ou conservation du nombre de moles. Ainsi, la conservation de la masse du composant huile dans la phase huile s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi \frac{S_o}{B_o} \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{B_o} \vec{v}_o \right) = 0 \quad (1.67)$$

Celle du composant eau dans la phase eau s'exprime :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi \frac{S_w}{B_w} \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{B_w} \vec{v}_w \right) = 0 \quad (1.68)$$

Finalement, celle pour le gaz dans les phases huile, eau et gaz se traduit comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \left(\frac{S_g}{B_g} + \frac{R_{sw}S_w}{B_w} + \frac{R_{so}S_o}{B_o} \right) \right] + \nabla \cdot \left[\frac{1}{B_g} \vec{v}_g + \frac{R_{sw}}{B_w} \vec{v}_w + \frac{R_{so}}{B_o} \vec{v}_o \right] = 0 \quad (1.69)$$

\vec{v}_γ est la vitesse de Darcy dans la phase γ . Elle est exprimée grâce à la loi de Darcy généralisé 1.8. Le système d'équation formé par les équations 1.67, 1.68 et 1.69 permet de résoudre un problème de type black-oil et des relations de fermetures permettent de relier les différentes variables. Les saturations satisfont la contrainte suivante :

$$S_o + S_g + S_w = 1 \quad (1.70)$$

et les relations 1.44 et 1.45 relieront les différentes pressions si la pression capillaire est prise en compte. On notera que les équations de conservations précédentes sont non-linéaires. Elles sont paraboliques

pour l'inconnue pression à cause de la compressibilité des différentes phases et des effets de capillarité. En effet, la densité de chaque phase dépend, par exemple, de la pression du gaz de par les relations 1.44 et 1.45. Or, la densité du gaz évolue linéairement en fonction de la pression et la vitesse de Darcy comme le gradient de la pression. La variation de pression dans le temps évolue donc comme le laplacien de la pression.

Le modèle black-oil n'est toujours pas adapté à la modélisation de la combustion in-situ, principalement à cause des restrictions sur le nombre trop limité de composants et les effets de dissolution qui ne reflètent pas les phénomènes d'évaporation. Effectivement, dans les modèles black-oil, on considère que le gaz est dissout dans une phase liquide, ce qui signifie, par définition, qu'il se trouve en très grande majorité en phase gazeuse et en très grande minorité en phase liquide et ce quelles que soient la pression et température. En d'autres termes, l'état thermodynamique du système évolue peu. Ce n'est pas le cas en combustion in-situ où un composant peut passer d'un état majoritairement liquide à un autre majoritairement gazeux, uniquement à cause de la forte variation de température. En outre, le nombre de composants peu élevé n'autorise pas une description fine des différents mécanismes tels que la combustion ou les changements de phases. L'utilisation du modèle black-oil est limité à la modélisation des écoulements isothermes en réservoirs.

1.1.3.3 Modèle compositionnel

Les fluides pétroliers sont constitués de très nombreux composants qui affectent leur propriétés chimiques et les comportements des phases pendant la production. Il n'est donc pas opportun, particulièrement pour la modélisation de la combustion in-situ, de décrire le fluide comme une seule entité sans distinction de composants ou groupements de composants comme le modèle de type Darcy généralisé avec phases immiscibles. Cependant, dans le souci de produire un modèle mathématique numériquement résoluble, on ne peut pas non plus envisager d'être exhaustif. On peut alors chercher un équilibre entre la précision et les possibilités qu'offrent les moyens informatiques disponibles.

Un modèle compositionnel est un modèle où il est théoriquement possible de choisir le nombre de phases et de composants. Les différentes propriétés thermo-physico-chimiques peuvent dépendre de cette composition, de la pression et de la température. Finalement, le modèle type black-oil est seulement un cas particulier d'un modèle compositionnel où l'expression des équilibres de phases est réduite à une simple relation linéaire impliquant la pression.

En regardant la littérature, on se rend compte que l'évolution des modèles depuis les modèles basiques, types Darcy généralisé avec phases immiscibles jusqu'à des modèles plus complexes, s'est faite en suivant l'augmentation de la puissance des outils de calcul.

En 1972, Van Quy et al. [56] présentent un modèle permettant de traiter le cas d'un écoulement diphasique. Les principales hypothèses sont que le flux est unidimensionnel et que chaque phase peut être représentée par trois composants (C_1 , C_{2-6} et C_{7+}). Le système d'équations est constitué de trois équations de conservation de masse, une pour chaque espèce. Finalement, les 3 équations de conservation de l'espèce i dans le système se présentent sous la forme suivante :

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_j \frac{\rho_j M_i}{M_j} S_j \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_j \rho_j v_j \frac{y_{ij} M_i}{M_j} - \sum_j \phi S_j \rho_j D_{ij} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y_{ij} M_i}{M_j} \right) \right) = 0 \quad (1.71)$$

Les notations correspondent à celles du papier original : ρ_j , M_i , M_j , S_j , v_j , y_{ij} et D_{ij} sont respectivement la masse volumique de la phase j , la masse molaire de l'espèce i , la masse molaire de la phase j , la saturation de la phase j , la vitesse de Darcy de la phase j , la fraction massique de l'espèce i dans la phase j et le coefficient de diffusion de l'espèce i dans la phase j . Les vitesses des phases sont exprimées grâce à une loi de Darcy généralisée 1.8. Les effets de pression capillaire ne sont pas pris en compte. Par rapport aux modèles précédents, on voit apparaître un terme de diffusion et un coefficient de diffusion binaire effectif. En outre, l'équilibre thermodynamique est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{y_i^G}{y_i^L} = K_i \quad (1.72)$$

avec K_i la constante d'équilibre de l'espèce i . Cette relation permet de lier directement les fractions molaires de chaque composant dans chaque phase. Les constantes d'équilibre dépendent uniquement de la température et de la pression, ce qui facilite la résolution du problème.

En 1979, Crookstone et al. [57] proposent un modèle compositionnel spécialement adapté aux procédés de récupérations thermiques. Les composants sont l'oxygène, les gaz non-condensables, les hydrocarbures légers, les hydrocarbures lourds, l'eau et le coke. Les hydrocarbures lourds et légers peuvent être présents dans la phase huile et gaz et l'équilibre se traduit par des relations du type 1.72. Tout comme pour le modèle de Van Quy et al. [56], les constantes d'équilibre ne dépendent que de la pression et de la température. Cependant, les réactions chimiques qui peuvent se produire entre les différents composants du système sont prises en compte. Ceci se traduit par l'ajout de termes sources ou puits dans les équations de conservations de masse. Le modèle proposé est non isotherme et la conservation de l'énergie dans le système est exprimée ainsi :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[(1 - \phi) \rho_f U_f + \phi (S_g \rho_g U_g + S_w \rho_w U_w + S_o \rho_o U_o) + n_c U_c \right] \\ & - \nabla \cdot (\lambda_f \nabla T) - \nabla \cdot (\rho_g h_g \vec{v}_g + \rho_o h_o \vec{v}_o + \rho_w h_w \vec{v}_w) + (q_g h_g^* + q_o h_o^* + q_w h_w^*) \\ & + \sum_i (H_i r_i) = 0 \end{aligned} \quad (1.73)$$

ϕ , ρ_γ , U_γ , S_γ , λ_γ , h_γ , \vec{v}_γ , q_γ , h_γ^* et n_c sont respectivement la porosité, la densité, l'énergie interne, la saturation, la conductivité thermique, l'enthalpie, le vecteur vitesse, le taux de production, l'enthalpie en condition d'injection ou production et la concentration en coke. Les variables indicées γ sont relatives à leur phase avec $\gamma = o, w, g, f, c$. Les indices o, w, g, f et c correspondent à la phase huile, eau, gaz, roche et coke. H_i et r_i sont l'enthalpie de réaction et le taux de réaction de la réaction i . Les différents terme de cette équation permettent de prendre en compte l'accumulation d'énergie, la diffusion thermique, la convection, les sauts d'enthalpie liés aux changements de phase et les contributions des réactions chimiques. Dans le papier original, Crookstone et al. [57] proposent quatre réactions indicées de A à D.

En 1980, Coats [58] expose un modèle compositionnel générique spécialement dédié à la combustion in-situ. Le nombre et la nature des composants ne sont pas *a priori* connus. Il décide de prendre en compte les effets de pression capillaire contrairement au modèle précédent. Cependant, la forme des équations reste semblable à celle des équations proposées par Crookstone et al. [57], bien que la formulation soit plus générale.

En 1983, Young et Stephenson [59] déclinent un modèle de transport isotherme pour la modélisation des écoulements en réservoir. Bien que similaire à ceux cités précédemment, ce modèle n'exprime pas l'équilibre thermodynamique grâce à une constante d'équilibre uniquement dépendante de la température. Ce facteur peut aussi dépendre des composants en présence et surtout de leur proportions. Ainsi, la relation de type 1.72 devient :

$$f_{oi} = f_{gi} ; i = 1 \dots N_c \quad (1.74)$$

f_{oi} et f_{gi} sont respectivement la fugacité du composant i dans la phase huile et gaz. Nous reviendrons plus tard sur la notion de fugacité mais on peut retenir que cette relation est équivalente à la suivante :

$$\frac{x_{gi}}{x_{oi}} = K_i(T, P, z_j) ; i = 1 \dots N_c ; j = i = 1 \dots N_c \quad (1.75)$$

K_i est la constante d'équilibre de l'espèce i mais elle dépend cette fois-ci de la température, de la pression et des fractions molaires globales. x_{gi} et x_{oi} sont les fractions molaires des composants i , respectivement dans les phases gaz et huile.

Bien d'autres modèles existent dans la littérature [60, 61, 62]. Ils diffèrent peu de ceux présentés ici. Les principales différences résident dans le choix des variables exprimées dans les équations ou du choix des hypothèses simplificatrices. On peut, par exemple, vouloir exprimer des fractions molaires définies par phase ou bien sur le système. Le choix des différentes variables aura un impact significatif sur la résolution numérique et fera l'objet d'une discussion poussée en section 4.1.1.1.

Fort de toutes ces constatations, on peut dresser un bilan des équations utilisées dans la littérature pétrolière pour la modélisation - de type compositionnelle - de la combustion in-situ. Le système total d'équations pour un système composé de N_c constituants et trois phases sera constitué d'au plus, selon les hypothèses :

- N_c équations de conservation de la masse dans le système,
- 1 équation de conservation de la chaleur,
- 3 équations de conservation de quantité de mouvement (Darcy généralisée),
- N_c relations d'équilibres thermodynamiques,
- $N_p - 1$ relations reliant les pressions des différentes phases (effets de pressions capillaires).

Les équations précédentes sont fonction des modèles et nécessitent la connaissance de paramètres qui sont l'essence même du travail de modélisation.

1.1.3.4 Modèles non-équilibre local

Dans tous les modèles exposés, la fraction molaire d'un constituant dans une phase donnée est liée à la fraction molaire d'un autre constituant dans une autre phase par une relation du type 1.75. Cette relation pratique, permet d'exprimer la conservation d'une espèce dans le système avec seulement une équation. Strictement, la relation 1.75 indique qu'une variation de fraction molaire dans une phase pour une espèce donnée sera suivie d'une variation instantanée - suivant la loi 1.75 - de la fraction molaire de la même espèce dans l'autre phase.

Dans le cas où l'hypothèse d'équilibre local ne peut être appliquée, il faut envisager d'exprimer la conservation de masse d'une espèce i dans le système par un nombre d'équations au moins égal au

nombre de phases du système. A titre illustratif, dans le cas d'un problème non réactif et diphasique (gaz et huile) on pourra écrire un système à deux équations pour l'espèce i :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_g \rho_g x_{ig}) + \nabla \cdot (j_{ig}) = q_i^{og} \quad (1.76)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_o \rho_o x_{io}) + \nabla \cdot (j_{io}) = q_i^{so} \quad (1.77)$$

ou $j_{i\gamma}$ est le flux de masse de l'espèce i dans la phase γ . On voit apparaître un terme source ou puits dans chaque équation q_i^{og} et q_i^{so} qui représentent les termes d'échanges de masse liés aux changements de phase de l'espèce i . On peut montrer que $q_i^{og} = -q_i^{so}$. Le défi de la modélisation consiste à exprimer ce terme d'échange. Il en sera de même pour l'équilibre local thermique. Dans tous les modèles de la littérature pétrolière, la température de toutes les phases est la même. Or, sous certaines conditions, on peut se retrouver dans des situations où l'hypothèse d'équilibre local thermique n'est pas satisfaite : un modèle à plusieurs équations devra être utilisé [63].

Ces modèles ne sont pas utilisés dans l'industrie pétrolière à cause de leur complexité et surtout parce qu'ils augmentent considérablement la dimension du système mathématique à résoudre. L'étude des modèles non-équilibre local est encore un sujet de recherche largement ouvert. On peut, par exemple, citer les travaux de Lapene et al. qui proposent un modèle à deux équations pour le champ de température permettant de modéliser la combustion de schistes bitumineux [64].

1.1.4 Propriétés et caractérisation de la propagation d'un front de combustion en milieu poreux

Après avoir passé en revue les différentes méthodes et l'existant permettant de modéliser la combustion in-situ, il nous semble intéressant de s'attarder sur le couplage entre la thermique et les réactions chimiques ce qui nous amène à regarder les propriétés et la caractérisation de la propagation d'un front de combustion en milieu poreux. Pour ce faire, nous allons étudier un problème de combustion en milieu poreux.

Dans son travail de thèse, Debenest [65] propose un développement complet sur un problème simplifié en suivant les hypothèses de Schult et al. [66] proposées pour l'étude du smoldering. Ce développement conduit à une solution analytique qui permet de mettre en exergue la phénoménologie des fronts de combustion en milieu poreux. Les hypothèses sont les suivantes :

- le problème est monodimensionnel,
- le problème est monophasique (gaz et solide),
- la réaction chimique consomme du carbone et de l'oxygène pour donner des produits,
- le solide est réactif mais sa structure n'est pas affectée par le milieu poreux,
- la réaction est infiniment rapide,
- la zone de réaction est infiniment mince par conséquent elle peut être repérée par son abscisse X_F ,
- le gaz et le solide sont en équilibre thermodynamique local,
- le régime est quasi-stationnaire, le front se déplace alors à la vitesse U_F ,
- une fraction constante d'oxygène est consommée,

- une fraction constante de carbone est consommée.

Une description macroscopique de cette situation fait intervenir une équation de transport de chaleur, avec un terme source mobile et ponctuel situé en X_F , et une équation de transport de l'oxygène, avec un terme puits à la même position. Cependant, on n'a pas besoin de résoudre cette équation de transport de l'oxygène. On considère que le profil de concentration d'oxygène est caractérisé par des valeurs plateaux amont et aval C_O^{in} et C_O^{out} . Comme le régime est quasi-stationnaire, nous n'avons besoin de connaître que la quantité $C_O^{in} - C_O^{out}$, autrement dit la quantité d'oxygène qui réagit. Il en va de même pour le contenu en carbone ; on ne doit connaître que $C_C^{in} - C_C^{out}$. Par conséquent, la vitesse de propagation du front de combustion peut être obtenue à partir de considérations volumiques et stoechiométriques simples de la sorte :

$$\phi v^* (C_O^{in} - C_O^{out}) = (1 - \phi) U_F (C_C^{in} - C_C^{out}) \quad (1.78)$$

où ϕ est la porosité, v^* la vitesse interstitielle du gaz. Les concentrations sont exprimées en moles par unité de volume pour une réaction générique du type :



De ce fait,

$$u_f = \frac{\phi}{1 - \phi} \frac{C_O^{in} - C_O^{out}}{C_C^{in} - C_C^{out}} v^* \quad (1.80)$$

On peut aussi écrire l'équation de la chaleur comme suit dans le référentiel attaché au front :

$$\hat{C} \frac{\partial T}{\partial t} + (\phi C_g v^* - \hat{C} U_F) \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \delta_{X_F} S_H \quad (1.81)$$

où C_g , C_s et $\hat{C} = \phi C_g + (1 - \phi) C_s$ sont les capacités thermiques du gaz, du solide et du milieu global, λ est un coefficient effectif de conduction, et le terme source S_H est situé à l'origine (i.e. position du front), et l'on peut l'écrire comme une fonction de Dirac δ_{X_F} . Ce terme source peut être relié à la vitesse de front :

$$S_H = (1 - \phi) (C_C^{in} - C_C^{out}) U_F \Delta h_c = \phi (C_O^{in} - C_O^{out}) v^* \Delta h_c \quad (1.82)$$

où Δh_c est l'enthalpie de la réaction. On peut remarquer que la température adiabatique T_{ad} peut être obtenue directement depuis le rapport entre la quantité de chaleur produite et la capacité thermique volumique globale :

$$T_{ad} = \frac{(1 - \phi) (C_C^{in} - C_C^{out}) \Delta h_c}{\hat{C}} = \frac{S_H}{U_F \hat{C}} \quad (1.83)$$

Finalement en posant que $\hat{D} = \lambda/\hat{C}$, l'équation de transport de la chaleur (1.81) peut être réécrite :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\phi C_g}{\hat{C}} - U_F \right) \frac{\partial T}{\partial x} - \hat{D} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \delta_{X_F} U_F T_{ad} \quad (1.84)$$

Il est alors évident que la seule solution stationnaire à cette équation différentielle est constante par morceaux ou est une fonction exponentielle du rapport $-|x/\Lambda|$, avec

$$\Lambda = \frac{\hat{D}}{U_F |1 - \Delta|}, \quad \Delta = \frac{\phi C_g v^*}{\hat{C} U_F} = \frac{(1 - \phi) C_g (C_C^{in} - C_C^{out})}{\hat{C} (C_O^{in} - C_O^{out})} \approx \frac{C_g (C_C^{in} - C_C^{out})}{C_s (C_O^{in} - C_O^{out})} \quad (1.85)$$

La dernière approximation résulte de la constatation $\phi C_g \ll (1 - \phi) C_s$. La valeur de Δ dépend des rapports de capacités thermiques entre le solide et le gaz et des concentrations molaires, mais pas du débit ni du dégagement de chaleur. Ceci s'applique a fortiori pour le signe de $1 - \Delta$, qui détermine de quel côté du front la solution constante et l'exponentielle s'applique. Il est alors aisé de montrer en utilisant la continuité de la température et le bilan de quantité de chaleur que :

$$\begin{aligned} \text{si } \Delta > 1 : T(x) &= \begin{cases} x \leq 0 : T_p e^{x/\Lambda} \\ x \geq 0 : T_p \end{cases} \\ \text{si } \Delta < 1 : T(x) &= \begin{cases} x \leq 0 : T_p \\ x \geq 0 : T_p e^{-x/\Lambda} \end{cases} \end{aligned} \quad (1.86)$$

La direction x croissante est définie conformément à la vitesse du front. La température de plateau est donnée par :

$$T_p = \frac{T_{ad}}{|\Delta - 1|} \quad (1.87)$$

Par conséquent, la température est constante et égale à T_p d'un côté du front en fonction de Δ et décroît exponentiellement du côté opposé. Ceci est illustré dans la figure 1.5

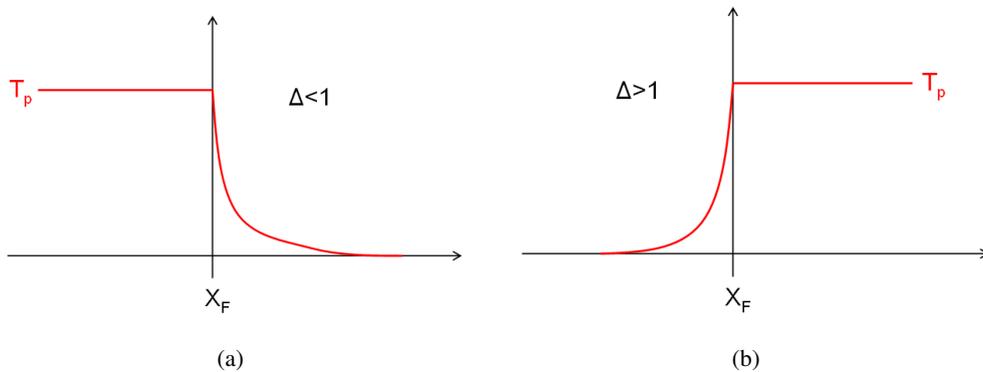


FIG. 1.5 – Formes des profils de température dans le cas où (a) $\Delta < 1$ et (b) $\Delta > 1$

Le nombre adimensionnel Δ représente le rapport entre le flux de chaleur transporté par le gaz et

le flux de chaleur généré par le front de combustion. Dans la situation (a) de la figure 1.5, le front de chaleur généré par la combustion est transporté plus rapidement que la chaleur transporté par le gaz, c'est pourquoi la chaleur reste accumulé en amont du front de combustion. Dans la situation (b) de la figure 1.5, le front de chaleur transporté par le gaz est plus rapide que celui causé par les réactions ; la chaleur passe en aval du front de combustion. La situation purement théorique où $\Delta = 1$ indique que les deux fronts se déplace à la même vitesse : c'est le régime superadiabatique. La température ne cesse d'augmenter au niveau du front de combustion car toute la chaleur s'accumule. Il n'y a pas de solution stationnaire à l'équation 1.84 qui dégénère en une simple équation de diffusion, avec un point source fixe. Sa solution complète correspond à une courbe en forme de cloche autour du front de réaction. La hauteur du pic de température augmente indéfiniment comme une fonction racine du temps. Néanmoins, dans une situation plus réaliste où des pertes thermiques avec l'extérieur seraient prises en compte, on n'observerait pas cette élévation de température infinie. De la même manière, la température dans la zone du "plateau" ne serait pas constante mais augmentant à l'approche de la zone réactive.

Si l'on se ramène maintenant à la combustion on peut essayer de mettre en relation la phénoménologie du front de combustion dans cette situation purement théorique avec ce qui est réellement observé en combustion in-situ. Toutes les observations faites pendant des expériences de combustion in-situ mettent en évidence des formes de profils de température de type " $\Delta < 1$ ". Or, si on regarde l'expression de Δ dans l'équation 1.85, on remarque que tout comme T_{ad} et T_p , ces paramètres ne dépendent pas du débit d'injection. Par conséquent pour se retrouver dans la situation " $\Delta < 1$ ", il suffit que $C_O^{in} - C_O^{out} > C_C^{in} - C_C^{out}$ et $C_s > C_g$. La première condition est difficilement réalisable dans une situation de combustion hétérogène solide (ou liquide)/gaz. Par conséquent, la forme des fronts de température de type " $\Delta < 1$ ", observé en combustion in-situ peut être expliquée -en partie- par le déséquilibre entre la capacité thermique du gaz et du solide. Nous tenons à pondérer nos propos car la combustion in-situ ne se produit pas exactement suivant toutes les hypothèses de cet exemple académique : le réactif se trouve être l'huile mobile et non le solide fixe, la zone de réaction n'est pas infiniment mince,... Cependant, nous pensons que qualitativement les observations faites sont valables.

1.2 Modélisation et caractérisation des réactions chimiques

La modélisation et la caractérisation des réactions chimiques est une étape cruciale du travail global de modélisation de la combustion in-situ.

Les premiers travaux expérimentaux sur la cinétique chimique des huiles ont été réalisés par Bousaid et Ramey, Weijdema, Dabbous et Fulton, et Thomas et al. [10, 67, 68, 69]. Dans ce type d'expérience, un échantillon d'huile brute et de matrice solide est soumise à une élévation de température contrôlée dans le temps. Les gaz produits tels que l'oxygène, le dioxyde et le monoxyde de carbone sont analysés. Ce type d'étude montre qu'il existe deux grandes familles de réactions : les réactions LTO pour *Low Temperature Oxidation* et les réactions HTO pour *High Temperature Oxidation*. La figure 1.6 est une illustration de ce que pourrait être le résultat d'une étude cinétique d'huile lourde. Nous préférons ici parler de réactions de LTO ou HTO au pluriel car il est évident qu'il ne se produit pas qu'une unique réaction pour chaque famille de réactions. Cependant, l'amalgame entre famille de réactions et réaction est souvent fait.

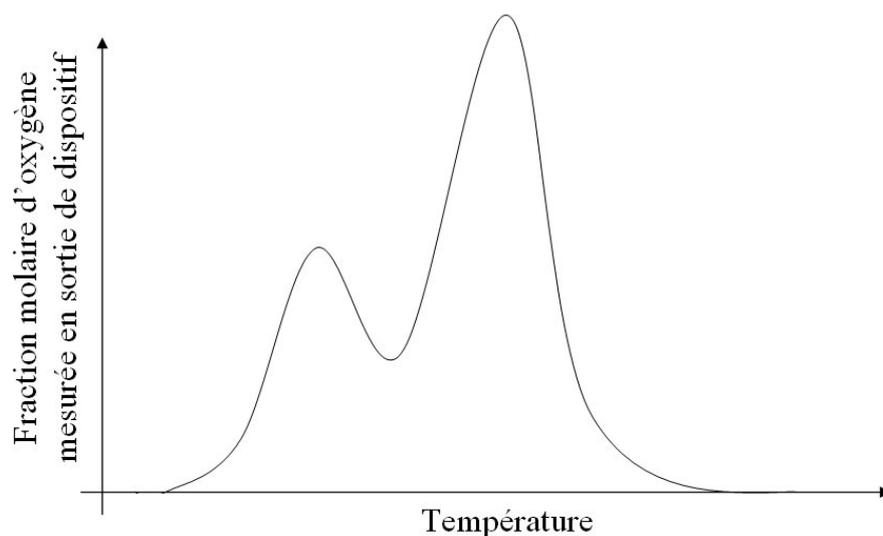


FIG. 1.6 – Résultat typique d'une étude cinétique d'huile lourde

En 1993, Moore [70] affirme que les réactions LTO se produisent généralement en dessous de 315°C et commencent habituellement au dessus de 135°C . Il nuance toutefois ces propos en précisant que les températures caractéristiques dépendent de l'huile étudiée. Les réactions de HTO suivent mais, entre les deux, le taux de consommation d'oxygène diminue pour laisser apparaître une zone communément appelée "the negative temperature gradient region". L'importance d'une réaction par rapport à une autre dépendra du type d'huile mais la tendance suivante est observée : plus une huile est légère, plus les réactions de LTO sont importantes par rapport à celles de HTO.

1.2.1 Outils expérimentaux

Il existe plusieurs outils à l'échelle du laboratoire pour étudier la chimie des huiles. Mamora [71] classe les différentes techniques expérimentales en trois catégories : les méthodes qualitatives, les méthodes quantitatives et les méthodes compositionnelles. Nous choisirons plutôt une autre classification fonction de l'échelle expérimentale qui est souvent corrélée au coût d'exploitation. Nous expliquerons ceci dans la suite.

1.2.1.1 Expériences à la petite échelle

Les expériences à la petite échelle, selon notre classification, englobent toutes les expériences utilisant des instruments d'analyse thermiques tels que les Analyseurs Différentiels Thermiques ou DTA, les analyseurs thermo-gravimétriques ou TGA et les *Differential Scanning Calorimeter* ou DSC. Dans ces techniques, une coupelle aux parois métalliques très fines contient un échantillon à étudier, composé d'huile et de roche ou uniquement d'huile. Cet échantillon est chauffé de manière totalement contrôlée. Selon que l'on cherche à faire une pyrolyse ou une oxydation, de l'azote pur ou un mélange d'oxygène et d'azote est injecté. La masse de l'échantillon sera d'environ quelques microgrammes et la dimension de l'échantillon de l'ordre de quelques millimètres, d'où notre appellation de "petite échelle".

Dans les TGA, un échantillon est chauffé en présence d'un écoulement d'air et la variation de masse est enregistrée en fonction de la température ou du temps. Si la température évolue linéairement en fonction du temps on parle de TGA non-isotherme. On s'intéresse habituellement au taux de variation de la masse par rapport à la température, dénommé courbe DTG pour Differential Thermal Gravimetric. On peut aussi combiner cette analyse de masse à une analyse des gaz en sortie comme pour le dispositif de Ren et al. [72] présenté à la figure 1.7.

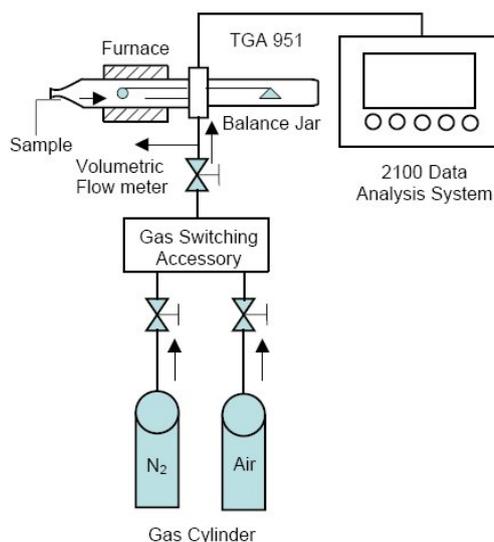


FIG. 1.7 – Dispositif expérimental de TGA combiné à une analyse des gaz (Source : Ren et al., 2005 [72])

Dans les DTA, la variation d'énergie de l'échantillon est mesurée par rapport à une référence. En pratique, la température de l'échantillon est comparée avec la température de référence du matériau et la différence est enregistrée.

Les DSC sont similaires aux DTA et sont utilisés pour obtenir l'enthalpie de réaction et déterminer ainsi le type de réaction : exothermique ou endothermique. On mesure l'énergie nécessaire pour maintenir un échantillon à température constante avec un matériau de référence. Les DSC et TGA sont complémentaires et souvent utilisés de façon concomitante [73, 74, 75]. La figure 1.8 est une illustration de ces propos. On peut voir grâce à la courbe TGA que l'huile est progressivement consommée lorsque la température augmente. La courbe DTG est indicatrice de la vitesse de consommation de l'huile tandis que les informations de types DSC permettent d'évaluer l'impact énergétique des différents types de réactions.

De nombreux auteurs ont présenté des procédures pour déterminer les paramètres cinétiques en utilisant les données de TGA [76, 77, 78]. Nous présentons ici à titre d'exemple la méthode de Coats and Redfern appliquée à une seule réaction. Les autres dérivent plus ou moins de celle-ci. Coats and Redfern définissent la variable adimensionnelle α comme suit :

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (1.88)$$

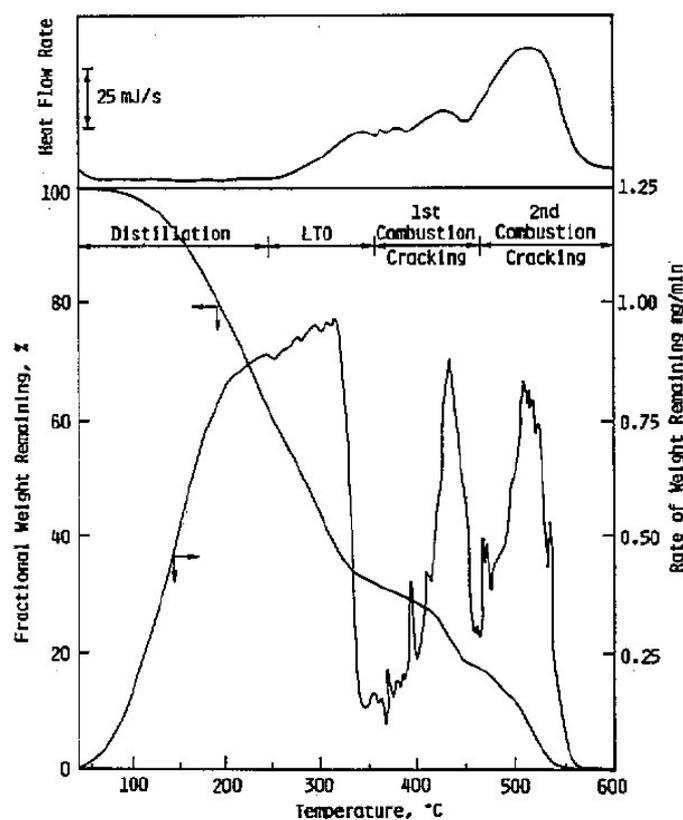


FIG. 1.8 – Courbes DSC, TGA et DTG obtenues pour l'oxydation d'une huile (Source : Drici et Vossoughi, 1985 [75])

avec w_0 , w_t et w_∞ respectivement la masse initiale de l'échantillon, la masse au temps t et la masse finale. On suppose que le taux de conversion $d\alpha/dt$ suit une évolution de ce type :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1.89)$$

avec k le taux de réaction spécifique et n l'ordre de la réaction. Or, la température évolue selon une loi linéaire en fonction du temps. On note β le taux de chauffe constant défini comme :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (1.90)$$

Ainsi l'équation 1.89 devient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta}(1 - \alpha)^n \quad (1.91)$$

A ce stade du développement, une expression de k en fonction des autres paramètres est requise. Il est courant de faire l'hypothèse que le taux de réaction spécifique peut être exprimé grâce à une loi de type

Arrhenius :

$$k = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (1.92)$$

avec Ea l'énergie d'activation et A le facteur pré-exponentiel. Si l'on fait l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1, c'est à dire $n = 1$, on peut réécrire l'expression 1.91 comme :

$$\ln\left[-\ln\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta Ea}\left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right)\right] - \frac{Ea}{RT} \quad (1.93)$$

sinon elle s'écrit :

$$\ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta Ea}\left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right)\right] - \frac{Ea}{RT} \quad (1.94)$$

Dans le cas où $n = 1$, le tracé de $\ln\left[-\ln\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right]$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir l'énergie d'activation grâce à la pente de la droite obtenue. Le facteur préexponentiel est obtenu grâce à l'équation 1.93 et la valeur de l'énergie d'activation obtenue par la méthode graphique. De façon similaire, dans le cas où $n \neq 1$ on trace $\ln\left[-\ln\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right]$ en fonction de $1/T$.

Ces expériences de type thermo-gravimétriques ont un avantage indéniable en terme de coût et de temps de préparation. Ainsi, elles seront idéales pour une recherche prospective qualitative où, en faisant varier plusieurs paramètres, on quantifie leur influence sur la combustion. Cependant, elles souffrent de nombreux inconvénients. Le premier est que la situation expérimentale est très éloignée de la situation de combustion in-situ. La notion de milieu poreux est souvent absente car l'échantillon n'est composé que d'huile et ne subit qu'un écoulement de surface ; l'air ne traverse pas le milieu constituant l'échantillon. Drici et Vossoughi [75] montrent en 1985 que la surface effective du milieu poreux joue un rôle très important comme on peut le voir en figure 1.9 avec l'illustration d'un résultat de DSC. Il faut garder à l'esprit que l'objectif de telles expériences est d'obtenir des paramètres de cinétiques chimiques, paramètres effectifs, utilisables pour la modélisation de la combustion in-situ à grande échelle. La dimension caractéristique de l'échantillon est très petite et peut être inférieure à la dimension caractéristique du VER. De plus, si la surface effective de l'échantillon n'est pas représentative de la réalité, les résultats obtenus sont inexploitable. Enfin, il est très difficile d'imaginer que toute la perte de masse de l'échantillon n'est due qu'aux réactions chimiques. Le pétrole n'est pas un composant inerte du point de vue des changements de phase. Une certaine quantité de matière s'échappe de l'échantillon par évaporation grâce à l'écoulement gazeux. Or, il n'est jamais question dans les modèles utilisés pour l'exploitation des données expérimentales, de prendre en compte ces changements de phase sinon lorsque ceux-ci sont explicitement visibles car très éloignés des températures où les réactions se produisent. A l'heure actuelle, aucun résultat quantitatif issu d'expériences de thermogravimétrie n'a pu être directement utilisé pour la modélisation globale du procédé.

1.2.1.2 Expériences à la moyenne échelle

Les expériences à la moyenne échelle sont les expériences de type cellule cinétique. Une cellule cinétique est un cylindre en métal rempli de l'échantillon étudié composé d'huile, de roche et d'eau, soit

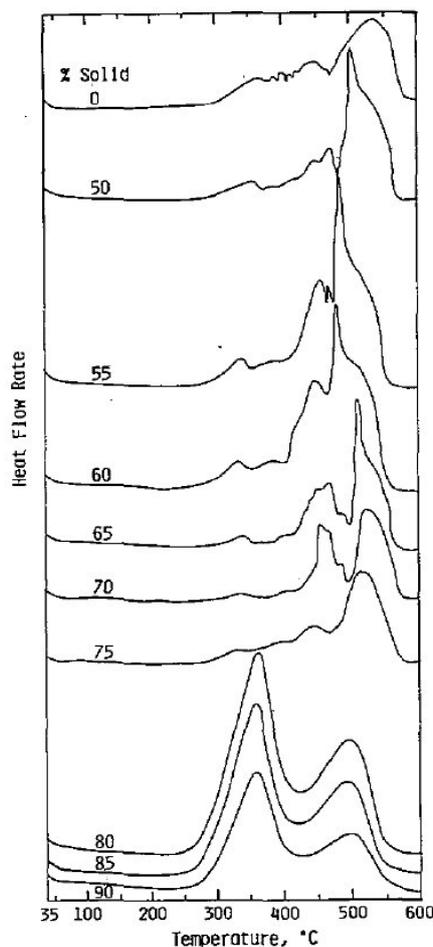


Fig. 1.9 – Courbes DSC pour une huile en fonction de la proportion de solide dans l'échantillon (Source : Drici et Vossoughi, 1985 [75])

quelques dizaines de grammes au total. La dimension caractéristique de l'échantillon est de l'ordre de quelques centimètres. Or, on cherche ici, par rapport aux expériences à petite échelle, à se rapprocher de la situation réelle de combustion. On se trouve en présence d'un milieu poreux représentatif - bien plus volumineux que le VER - traversé par un écoulement d'air. Cependant, un paramètre est contrôlé dans le but de se focaliser sur les réactions chimiques : la température. Ainsi, la cellule est placée dans un four et subit un flux d'air. La température du four est contrôlée. On s'intéresse essentiellement aux gaz effluents que sont l'oxygène et les oxydes de carbone. La figure 1.10 représente la cellule cinétique utilisée par Mamora en 1993 [71] pour ces expériences.

En 1984, Fassihi et al. [79] présentent une méthode analytique, initialement utilisée par Weijdema en 1968 [67] pour obtenir les paramètres cinétiques. Sa méthode nécessite de nombreuses hypothèses. A titre d'exemple, nous illustrons cette méthode analytique dans le cas où il ne se produit qu'une seule réaction. Le taux de réaction est exprimé en fonction de la concentration de fuel, notée C_f et de la

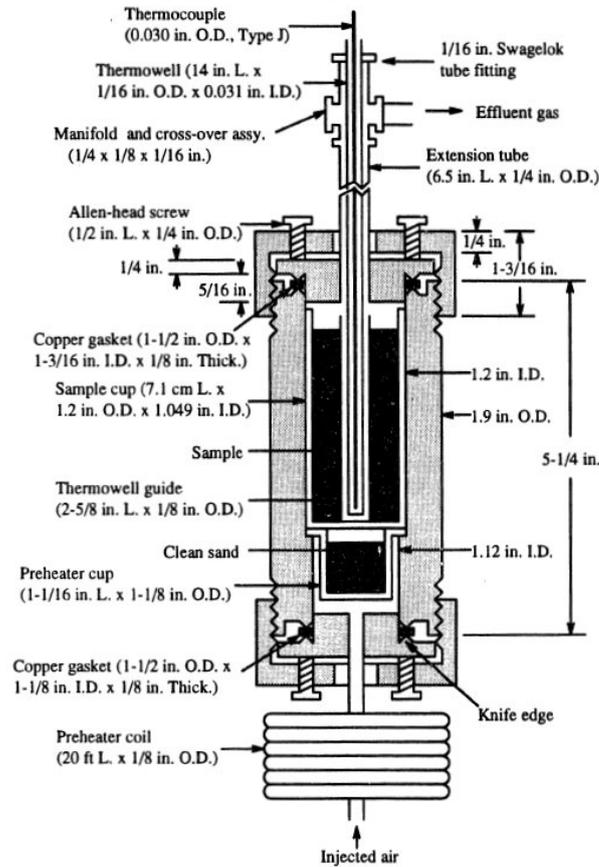


FIG. 1.10 – Schéma de la cellule cinétique utilisée par Mamora [71]

pression partielle d'oxygène, P_{O_2} , ce qui est couramment fait par beaucoup d'auteurs [80, 10] :

$$\frac{-dC_f}{dt} = kP_{O_2}^a C_f^b \quad (1.95)$$

avec a , b et k respectivement l'ordre de réaction de l'oxygène, l'ordre de réaction du fuel et le taux de réaction. Il suppose comme Coats [77], que le taux de réaction est donné par une loi de type Arrhenius 1.92. En supposant que le flux d'air est constant entre l'entrée et la sortie, que la proportion des gaz autre que l'oxygène et les oxydes de carbones est négligeable, il lie directement la variation de concentration d'oxygène aux autres variables comme suit :

$$\Delta C_{O_2} = O_{2i} - \frac{O_{2i}(1 - CO_2 - CO) - O_2}{1 - CO_2 - CO - O_2} \quad (1.96)$$

l'indice i dénote les concentrations des gaz injectés. L'expression du taux de variation de concentration d'oxygène s'exprime alors comme :

$$\frac{q\Delta C_{O_2}}{SL} = kP_{O_2}^a C_f^b \quad (1.97)$$

avec q , S , L respectivement le flux volumique d'air, la surface d'entrée de l'échantillon et la longueur de

l'échantillon. Ce taux de variation est aussi proportionnel à celui du réactif :

$$\frac{q\Delta C_{O_2}}{SL} = -\nu \frac{dC_f}{dt} \quad (1.98)$$

ν est le coefficient stoechiométrique de la réaction d'oxydation du réactif. Finalement, en intégrant les équations 1.97 et 1.98 dans le temps entre $t = 0$ et $t = \infty$ et prenant en compte que :

$$C_f^b = \frac{Q}{SL} \frac{1}{A \exp(Ea/RT) P_{O_2}^a} \quad (1.99)$$

on peut écrire

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_{O_2}}{\int_0^\infty \Delta C_{O_2} dt'} &= \beta' \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \\ \beta' &= \left(\frac{q}{SL}\right)^{b-1} \frac{AP_{O_2}^a}{\nu^b} \end{aligned} \quad (1.100)$$

L'évaluation de l'intégrale dans l'équation 1.100 peut être obtenue grâce à une intégration graphique sous certaines conditions simplificatrices. Plus de détails sont fournis dans Fassihi et al. [79]. Enfin, une méthode graphique similaire à la méthode de Coats [77] peut être utilisée pour obtenir les paramètres cinétiques Ea et A .

En 2008, Cinar et al. [81] proposent une nouvelle méthode inspirée des méthodes isoconversionnelles. Elles sont habituellement utilisées pour l'analyse des expériences de thermogravimétrie [82]. Cette approche permet de prendre en compte les effets du taux de chauffe des expériences. Elle est ici adaptée aux expériences de cellules cinétiques grâce à certaines hypothèses de la méthode de Fassihi et al. [79]. Le but est finalement d'obtenir une loi exprimant l'énergie d'activation apparente en fonction de la température moyenne. Ainsi, sans connaître a priori le mécanisme réactionnel, il est possible de déterminer des plages de température où cette énergie d'activation est presque constante, plages qui correspondront à un type de réaction.

En 1993, dans son travail de thèse, Mamora [71] propose un modèle pour prendre en compte l'aspect hétérogène de la réaction. En effet, la réaction qui se produit entre l'huile et l'oxygène est qualifiée d'hétérogène car deux composants de phases différentes réagissent ensemble. Plus l'interface entre la phase liquide et la phase gazeuse est importante, plus la réaction est importante. Face à ce constat, Drici et al. [75] proposent de prendre en compte ces effets de surfaces dans le taux de réaction qui sera exprimé ainsi :

$$\frac{dm_f}{dt} = -kP_{O_2}^a \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \times S_r \quad (1.101)$$

avec S_r la surface réactive et m_f la masse de fuel. Mamora [71] propose alors de considérer la surface effective du milieu poreux en assimilant les grains de sable à des sphères. Deux modèles sont exposés. Le premier ne considère qu'un seul grain de sable, le second deux. La figure 1.11 est une représentation graphique des deux modèles. La majorité des modèles cinétiques néglige l'aspect hétérogène des réactions pour se tourner vers des modèles plus classiques et proches de ceux utilisés en combustion homogène.

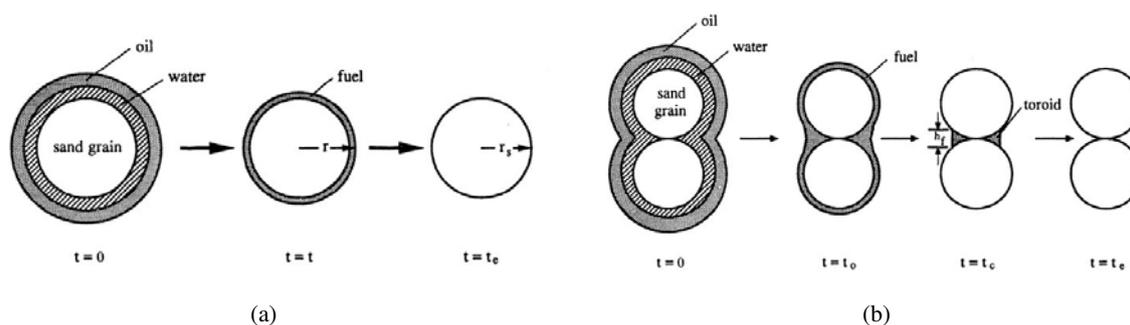


FIG. 1.11 – (a) Modèle de Mamora à une sphère (b) Modèle de Mamora à deux sphères (Source : Mamora 1993, [71])

Les techniques couramment utilisées pour l'exploitation des données d'expériences de type cellules cinétiques sont assez similaires. Elles se basent sur des modèles analytiques et des méthodes de résolution de types graphiques, par définition peu précises. Tout comme pour les méthodes thermo-gravimétriques, il n'est jamais question de prendre en compte, de quelque façon que ce soit les changements de phases du système. Pendant les expériences de cellules cinétiques, on regarde essentiellement le signal de fraction volumique d'oxygène. Dans les méthodes de Fassihi et al. [79] et de Cinar et al. [81] on considère toujours que la diminution de la fraction molaire d'oxygène en sortie correspond à une consommation de ce gaz par une réaction d'oxydation. Or, la simple évaporation des fractions légères, va entraîner une diminution du signal du fait de l'apparition de nouveaux constituants dans la phase gazeuse. Il est inconcevable d'ignorer les effets de changements de phase de l'huile. Bien que forts pratiques grâce à leur nature analytique, ces modèles, qui avaient l'avantage de ne pas faire appel à l'outil informatique, sont maintenant obsolètes. En outre, les modèles analytiques, dérivés des modèles utilisés en analyse thermo-gravimétrique, font l'hypothèse que les réactions chimiques sont uniformes dans la cellule. Cette hypothèse est facilement justifiable dans le cas des expériences de thermo-gravimétrie car l'échantillon étudié est volontairement très petit et le flux d'air très important par rapport à la masse de l'échantillon. Cependant, dans le cas de la cellule cinétique, l'échantillon peut mesurer quelques centimètres. On peut alors se demander si les réactions chimiques en sortie de cellule sont aussi bien alimentées qu'en entrée, où se fait l'injection. Autrement dit, est ce qu'il y a un front de combustion, caractérisé par un gradient de concentration d'oxygène, dans la cellule cinétique ?

1.2.1.3 Expériences à la grande échelle

Les expériences à la grande échelle sont des expériences à l'échelle métrique qui vont permettre de simuler expérimentalement la combustion in-situ. Le tube à combustion est le dispositif le plus répandu. Prasad et Slater [83] le caractérisent comme un morceau de réservoir, simulé à l'échelle du laboratoire avec la contrainte unidimensionnelle. Le tube à combustion a surtout été utilisé comme un outil global d'étude de la combustion in-situ dans le but d'obtenir et d'optimiser les paramètres utiles à la conception et à l'implémentation des projets sur champs. Ces données sont utilisées pour faire des prédictions de performance. Sarathi [84] affirme que les études de tubes à combustion sont la première étape nécessaire pour le dimensionnement des projets de combustion. Le tube a pour vocation d'être un petit volume de

réservoir. C'est un tube d'acier d'une longueur de l'ordre du mètre, thermiquement isolé. Il est normalement rempli de la roche mère du champ étudié ou d'un échantillon représentatif constitué d'huile, d'eau, de sable et, éventuellement, d'autres minéraux et métaux. Il est connecté à un circuit d'air sous pression. Un schéma du modèle utilisé par Mamora [71] est présenté en figure 1.12. L'allumage est généralement

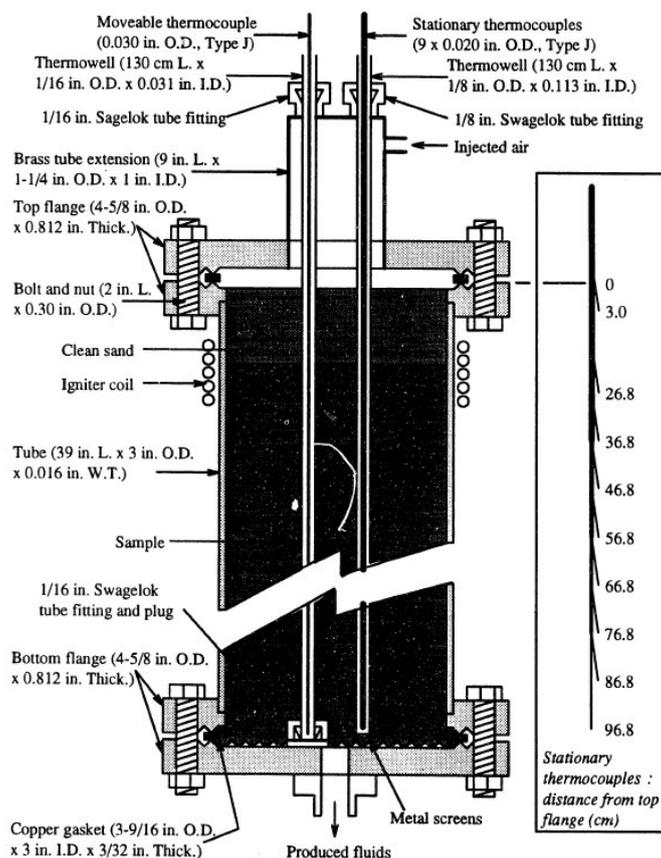


FIG. 1.12 – Schéma du tube à combustion utilisé par Mamora [71]

fait par le haut grâce à des éléments chauffants électriques. Ainsi, un front de combustion se propage vers le bas. Les profils de température, de pression et de gaz sont enregistrés. Cependant, Brigham et Castanier [85] affirment que les résultats de ces expériences ne peuvent pas être extrapolés à l'échelle du champ, autrement dit, on ne peut pas faire de corrélation directe avec les résultats et les données de champs. Néanmoins, ils pondèrent leurs propos en disant que, si les expériences sont réalisées correctement et dans les mêmes conditions géologiques que le réservoir, les réactions chimiques seront similaires.

Ces expériences utiles à la modélisation ne sont que peu utilisées pour la caractérisation chimique d'une huile, on préférera les expériences à plus petites échelles.

1.2.2 Types de réactions

Grâce aux différents outils expérimentaux évoqués précédemment, de nombreux travaux ont permis de dégager quelques observations importantes sur les réactions chimiques qui se produisent pendant la combustion in-situ et leurs comportements. La démarche habituelle est de séparer les réactions en LTO

et HTO, séparation assez naturelle comme nous l'avons évoqué précédemment.

1.2.2.1 Réactions LTO

Les réactions LTO se produisent à une température inférieure à 350°C. Dans la plupart des cas, elles produisent des composants oxygénés de type acides carboxyliques, aldéhydes, cétones, alcools et hypéroxydes [80] mais elles peuvent aussi produire des oxydes de carbone et de l'eau en petite quantité, comparé aux réactions HTO. Ces réactions peuvent être caractérisées comme des réactions d'ajout d'oxygène. En chimie organique, on nomme ces réactions "cool flames" [86] pour flammes froides et on explique ce phénomène par une multiplication de radicalisation et isomérisation [87].

Les huiles légères sont plus touchées par les LTO car elles contiennent une plus grande proportion de composants légers et ces mêmes composants sont les principaux protagonistes des réactions LTO. Elles sont très complexes et ne sont pas encore bien comprises. Les réactions LTO affectent l'huile en augmentant son point d'ébullition, sa viscosité et sa densité [88]. Pour ces raisons, on cherche à diminuer le poids de cette réaction par rapport aux réactions HTO. Cependant, étant le premier groupe de réactions exothermiques et se produisant à basse température, elles facilitent la combustion et se trouve être un premier relais aux réactions HTO en phase d'allumage.

1.2.2.2 Réactions HTO et déposition du fuel

Les réactions HTO commencent au dessus de 350°C. La transition entre les réactions LTO et HTO n'est pas nette. Entre ces deux réactions, le taux de consommation d'oxygène diminue, bien que la température augmente. Cette zone est due à une transition chimique entre le régime de basse température et un régime intermédiaire. L'équilibre de la réaction chimique d'addition d'oxygène se déplace vers une réaction produisant un radical moins réactif que ceux des réactions types flammes froides [87]. Par la suite, le régime basculera sur des réactions d'oxydation beaucoup plus réactives. Elles produisent essentiellement des oxydes de carbone et de l'eau.

Pendant ces réactions, la quantité de réactif qui brûle dépend de la quantité de fuel déposée. Dès 1958, Gates et Ramey [89] remarquent que la lithologie du réservoir est un paramètre important dans la déposition du fuel. Grâce à leurs expériences cinétiques Bousaid et Ramey (1968) [10] montrent que la quantité de fuel déposé s'accroît avec l'ajout d'argile à l'échantillon d'huile et de sable. La saturation initiale, la viscosité et la gravité API d'une huile sont aussi des facteurs d'influence [90]. En 1967, Poetmann et al. montrent que la surface effective du milieu poreux augmente la quantité de fuel déposé. Le mécanisme gérant la déposition du fuel n'a pas encore été clairement identifié de manière unanime. Bousaid et Ramey [10] considèrent que le fuel est un solide, ressemblant beaucoup au charbon, et qui serait le résultat de la pyrolyse de l'huile. D'autres chercheurs pensent que ce fuel est principalement constitué d'huile très peu volatile, qui serait le résidu des différentes distillations [91, 71]. Nous pensons qu'il est intéressant de considérer les deux points de vue sans information pouvant nous aiguiller vers l'une ou l'autre des visions. Plus généralement, beaucoup de paramètres comme l'ajout de sels métalliques peuvent affecter le procédé de combustion in-situ [92] sans que l'on sache réellement comment ils interviennent dans les réactions chimiques.

1.2.2.3 Effets de l'eau sur les réactions chimiques

Parmi les effets cités précédemment, l'effet de l'eau sur le procédé a largement été étudié [80, 93] dans le but de mieux interpréter la combustion humide. On sait que l'eau, par rapport au cas sec, va pénaliser le dépôt du fuel ce qui aura pour effet direct d'augmenter la vitesse du front de combustion et la quantité d'huile récupérée. Les différentes études sont majoritairement des études thermiques [85, 94] et se contentent de prendre en compte le rôle "thermique" de l'eau. Cependant, peu de travaux ont été publiés sur les effets de l'eau sur les réactions de combustion d'huiles lourdes. Lee and Noureldin [95] ont analysé les effets de la vapeur sur les réactions LTO d'une huile en observant les évolutions de la composition de l'échantillon et remarquent des changements dans les propriétés et la composition chimique de l'huile lourde. Quand les réactions de LTO se produisent en présence de vapeur d'eau, la quantité de tetrahydrofurane soluble (composé oxygéné) et de coke formé décroît fortement. En 1990, Urban et Udell [96], étudient les effets de la vapeur d'eau sur la combustion d'huile en présence de sable. Ils remarquent qu'en présence de vapeur d'eau, pendant les LTO, l'exothermicité est similaire mais la consommation d'oxygène est fortement réduite. Plus récemment, Bagci [97] a étudié la cinétique d'une huile dans le cas de la combustion humide. Il conclut que l'eau semble améliorer la combustion en augmentant la quantité de dioxyde de carbone au dépend du monoxyde de carbone. De plus, l'énergie d'activation et les ordres de réactions sont modifiés en considérant le problème cinétique tel que Fassihi et al. le décrivent [79].

1.2.3 Mécanismes réactionnels et pseudocomposants

Lors de la combustion d'une huile lourde, de nombreuses réactions et interactions entre les différents composants se produisent. Dans la partie précédente, nous avons fait une revue bibliographique des différentes études portant sur les réactions chimiques se produisant pendant la combustion d'une huile. On a vu que les différents auteurs prennent toujours le parti de regrouper les réactions en famille, par exemple en LTO et HTO.

De la même manière que l'on regroupe les réactions chimiques, on fait de même avec les composants en les regroupant en pseudo-composants. On définit un pseudo-composant comme un ensemble de composants ayant des propriétés similaires intrinsèquement à l'étude menée.

1.2.3.1 Choix de pseudo-composants dans les différents mécanismes réactionnels

Dans les mécanismes réactionnels utilisés pour modéliser la combustion d'une huile et présentés dans la littérature, deux formalismes pour la description des pseudo-composants se dégagent : la décomposition en fractions SARA (Saturés Aromatiques Résines Asphaltènes) et la décomposition atomique.

1.2.3.1.a La décomposition SARA

Cette décomposition est obtenue expérimentalement. Plusieurs techniques de séparations en fractions SARA existent mais différent de peu. La première étape consiste à mélanger le brut à un solvant, généralement un alcane (n-Heptane, n-Pentane,...). La partie soluble correspond aux maltènes, l'autre partie débarrassée des sédiments grâce au toluène correspond aux asphaltènes. Les maltènes sont ensuite séparés en saturés, aromatiques et résines grâce à d'autres solvants et à la chromatographie en phase

liquide. A titre d'exemple, la figure 1.13 montre la technique de séparation utilisée par Adegbesan en 1987 [98].

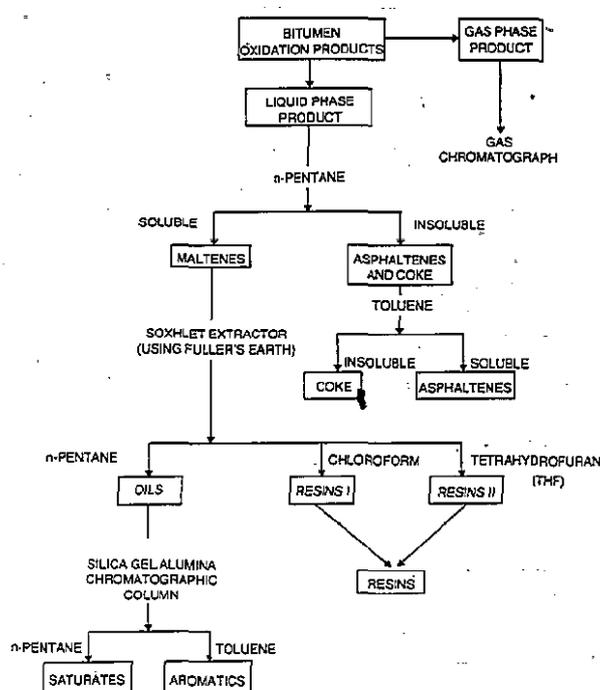


FIG. 1.13 – Schéma de séparation en fractions SARA appliqué à un bitume par Adegbesan [98]

Cette décomposition trouve son origine dans le domaine du raffinage. En effet, pour connaître la qualité d'une huile, une telle analyse, relativement rapide et peu coûteuse à mener, est très utile. Les asphaltènes sont néfastes en terme de qualité d'huile car, dans l'industrie du pétrole, ils sont la cause de nombreux problèmes. Au sein des gisements, la présence de fonctions chimiques polaires des asphaltènes a pour résultat de rendre la roche mouillable aux hydrocarbures limitant alors la production. Il arrive également qu'en cours de production les asphaltènes précipitent et obturent des dispositifs. L'industrie du raffinage cherche en général à les éliminer ou à les raffiner. Parmi les maltènes, les saturés et aromatiques sont préférables aux résines en terme de production et raffinage du brut.

Finalement, cette séparation permet de séparer l'huile en seulement quatre pseudo-composants ayant des propriétés de dissolution semblables. Rien n'assure que les molécules présentes dans une même fraction aient des propriétés similaires bien que, généralement, les asphaltènes soient plus denses que les résines, elles mêmes plus denses que les aromatiques eux mêmes plus denses que les saturés. Dans le contexte de la modélisation de la combustion in-situ, la description des changements de phase de l'huile est très importante et la description en fractions SARA ne semble pas adaptée à la modélisation thermodynamique. De plus, le découpage restreint à quatre pseudo-constituants peut limiter la précision d'un modèle.

1.2.3.1.b La décomposition atomique

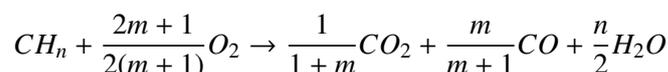
La décomposition que nous avons choisi d'appeler "atomique" est une décomposition basée sur le nombre d'atomes de carbone des molécules qui est directement liée à la masse molaire des molécules hydrocarbonées. Grâce à différentes techniques expérimentales telles que la chromatographie ou la distillation (voir section 3.1.1), on va pouvoir obtenir une répartition des composants de l'huile triés en fonction du nombre d'atomes de carbone des molécules. Cependant, les techniques expérimentales limitent la répartition à un nombre d'atomes de carbone maximal.

Cette décomposition est très souvent utilisée par les thermodynamiciens qui possèdent d'importantes bases de données sur les propriétés de ces pseudo-composants. Cependant, deux molécules ayant le même nombre d'atomes de carbone peuvent avoir des propriétés physico-chimiques très différentes. Par exemple, le 2,2-diméthylpropane aura une température d'ébullition de 9.5°C alors que le n-Pentane bout à 36.1°C. Là encore, d'un point de vue chimique, des composants aux propriétés physico-chimiques différentes peuvent se retrouver amalgamés.

1.2.3.2 Mécanismes réactionnels dans la littérature

Dans cette partie nous allons regarder quelques mécanismes réactionnels proposés dans la littérature. Ils sont soit complets et traitent de l'ensemble des réactions se produisant pendant la combustion, soit partiels et ne traitent qu'une partie des réactions.

Benham et Poettmann, 1958 [99] Benham et Poettmann proposent le mécanisme réactionnel le plus simple possible en considérant une seule réaction et un seul pseudo-composant pour caractériser l'ensemble des réactions chimiques :

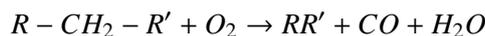


Burger et Sahuquet, 1972 [80] Burger et Sahuquet proposent un mécanisme réactionnel à sept types de réactions

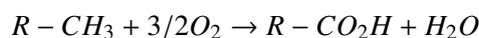
- La combustion complète



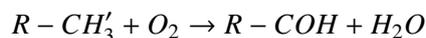
- La combustion incomplète



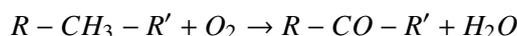
- L'oxydation en acide carboxylique



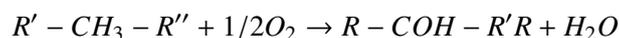
- L'oxydation en aldéhyde



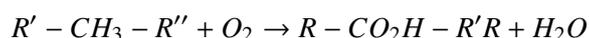
- L'oxydation en cétone



- L'oxydation en alcool

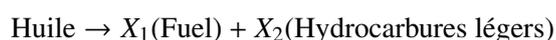


- L'oxydation en hydroperoxyde



Verma et al., 1978 [94] Verma et al. proposent un mécanisme réactionnel à quatre réactions. Les pseudo-composants sont l'huile, les hydrocarbures légers, l'oxygène, les gaz de combustion, l'eau et la vapeur d'huile.

- La déposition du fuel où l'huile va se décomposer en fuel et en légers



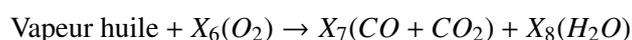
- La combustion du fuel



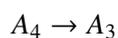
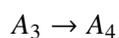
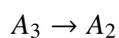
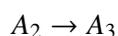
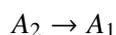
- La combustion de l'huile



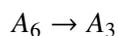
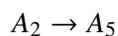
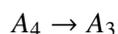
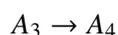
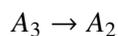
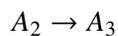
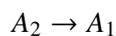
- La combustion de la vapeur d'huile



Hayashitani et al., 1978 [100] Hayashitani et al. proposent deux mécanismes réactionnels pour modéliser le cracking des sables bitumineux d'Athabasca. Le premier est un mécanisme à cinq réactions avec quatre pseudo-composants A_1 (le coke), A_2 (asphaltènes), A_3 (huile lourde), A_4 (huile légère), A_4 (huile légère).

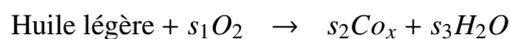


Le second est plus complexe et comporte sept réactions pour six pseudo-composants A_1 (le coke), A_2 (asphaltènes-2), A_3 (huile lourde), A_4 (huile légère), A_5 (gaz) et A_6 (asphaltènes-1).



Crookston et al., 1979 [57] Crookston et al. fournissent un mécanisme réactionnel à quatre équations et quatre pseudo-composants.

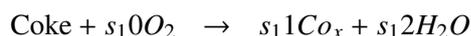
- Deux réactions d'oxydation :



- Une réaction de cracking :

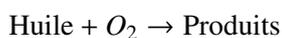


- Une réaction d'oxydation du coke :

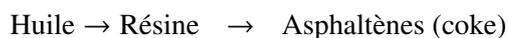


Adegbesan et al., 1987 [98] Adegbesan et al. présentent un mécanisme réactionnel à cinq réactions.

- Une réaction globale pour toute l'huile



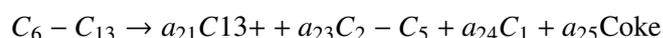
- Quatre réactions de transformation des composants de l'huile



ou

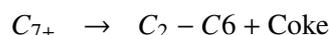


Ungerer et al., 1988 [101] Ungerer et al. proposent un mécanisme à deux réaction et cinq pseudo-composants pour modéliser le cracking d'une huile lourde



Akin et al., 2002 [102] Akin et al. fournissent un mécanisme réactionnel à sept réactions :

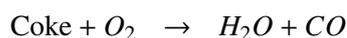
- Une réaction de cracking de la partie lourde de l'huile en coke et huile légère



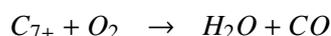
- Une réaction de la partie lourde de l'huile en gaz et en coke



- Une réaction de combustion du coke



- Une réaction de combustion de la partie lourde de l'huile



- Une réaction de la partie légère de l'huile,



- Une réaction de combustion du méthane gazeux,

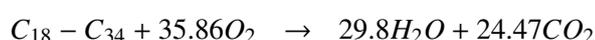
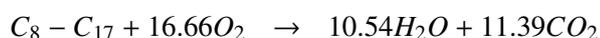


- Une réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

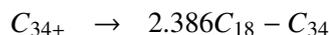


Kuhlman, 2004 [103] En 2004, Kuhlman propose un mécanisme réactionnel à quatre réactions et trois pseudo-composants.

- Trois réactions d'oxydation :

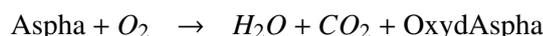


- Une réaction de cracking :

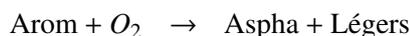


Freitag et Verkoczy [104], Freitag et Exelby [105] et Ren et al. [72] Récemment, un mécanisme réactionnel complexe basé sur différentes études cinétiques a été présenté. Il est composé de quatorze réactions.

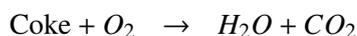
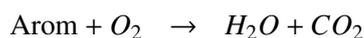
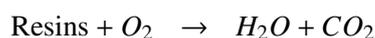
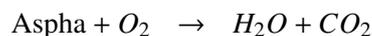
- Un ensemble de réactions caractérisant les réactions de LTO



- Un ensemble de réactions caractérisant les réactions de cracking et pyrolyse



- Un ensemble de réactions caractérisant les réactions de HTO



Aspha, *Resins*, *Arom*, *Sat*, *OxydAspha*, *OxydResAr*, *Oxydsat*, *Legers* et *Coke* sont respectivement les asphaltènes, les résines, les aromatique, les saturés, les asphaltènes oxydés, les saturés oxydés, les gaz légers et le coke.

1.2.3.3 Bilan

Les mécanismes réactionnels évoqués précédemment sont différents mais comportent quelques similitudes concernant les types de réactions. Dans la plage des températures de réactions LTO, l'huile ou sa partie légère va réagir avec l'oxygène. Cette réaction correspond soit à une combustion engendrant des gaz de combustion et de l'eau, soit à une oxygénation de l'huile qui va créer un composé hydrocarboné oxygéné. A plus haute température, entre les réactions HTO et LTO, les réactions dites de cracking vont

simplifier les composants les plus lourds en composants plus légers (gazeux ou non) et en coke. Dans la plage des températures de réactions HTO, la partie lourde de l'huile, le coke et les composés oxygénés éventuellement créés pourront brûler en présence d'oxygène.

Parmi tous ces mécanismes réactionnels, aucun ne se distingue, en terme de performance, bien que certains d'entre eux soient repris par d'autres auteurs. Le mécanisme réactionnel de Hayashitani et al. [100] est utilisé par Coates et al. [106] et par Lau [107], celui de Crookston et al. [57] par Coats [58] et celui de Freitag et Verkoczy [104] par Gerritsen et al. [108].

Aucun consensus ne se dégage quant au choix du type de pseudo-composants. Dans certains mécanismes réactionnels présentés et utilisant la décomposition atomique, les différents auteurs choisissent de regrouper ces pseudo-composants plus ou moins grossièrement pour limiter leur nombre. La méthode la plus simpliste consiste à choisir une limite en terme de nombre d'atomes de carbone, qui servira à séparer l'huile en deux parties : l'une lourde et l'autre légère. Les autres descriptions plus détaillées ne vont guère plus loin et décrivent l'huile au mieux avec quatre composants.

On peut alors se poser la question de la compatibilité entre une description en pseudo-composants adaptée à une étude chimique et une description utilisée dans le contexte général de la modélisation de la combustion in-situ. En effet, la description issue de l'étude chimique peut être insuffisamment détaillée ou inadaptée pour décrire d'autres phénomènes. Prenons, par exemple, les changements de phases relatifs à la modélisation thermodynamique. Leur description passe par une description compositionnelle de l'huile. Plus généralement, dans le contexte d'une modélisation compositionnelle, on est amené à déterminer différentes propriétés des fluides en fonction de leur composition. Est-ce que la décomposition dictée par l'étude chimique est compatible avec les autres aspects de l'étude ?

1.3 Discussion, choix, pistes et stratégie

Dans les sections précédentes, les différentes techniques de modélisation de la combustion in-situ ont été présentées. Nous avons fait le choix de présenter l'existant en deux parties :

- la modélisation du transport de matière et d'énergie dans un milieu poreux réactif et multiphasique ;
- la modélisation et la caractérisation des réactions chimiques.

Au regard des différents travaux présentés dans la première partie, le modèle compositionnel semble inévitable et fait l'unanimité. En effet, la combustion in-situ est un procédé thermique fort complexe. Cette complexité se traduit en partie par de fortes variations de propriétés, de constitutions et d'états dans le système, souvent à cause des fortes variations de températures. Pour prendre en compte ces différents aspects, l'évolution de la constitution des différentes phases doit être finement restituée.

Cependant, le modèle général mathématique traduisant les conservations de matière et d'énergie n'est que le socle de la modélisation et la principale tâche consiste à exprimer les différents paramètres nourrissant le modèle. Une des clefs de la modélisation est la description des réactions chimiques. Cette description passe obligatoirement par un travail expérimental de caractérisation. L'outil existant le plus adapté est la cellule cinétique. Comme il a déjà été dit, il permet de se placer directement dans la situation de combustion en milieu poreux et surtout ses dimensions sont compatibles avec le VER. Cet outil peut donc permettre de fournir des paramètres effectifs liés à la modélisation chimique.

Nous proposons de réaliser une série d'expériences de cellules cinétiques afin de caractériser les réactions se produisant avec et sans eau. Comme on a pu le constater, peu de données quantitatives et même qualitatives existent sur les effets de l'eau sur les réactions chimiques. Pour ce faire, de nombreuses expériences devront être effectuées pour capturer les différents mécanismes chimiques et évaluer l'impact d'un paramètre donné sur les réactions. Afin d'en limiter le nombre, nous optons pour des expériences à basses pressions, qui ne nécessitent qu'une journée de manipulation, contrairement aux expériences à hautes pressions faites par TOTAL S.A., qui requièrent plusieurs mois de manipulations. De plus, l'étude bibliographique a mis en avant les nombreux paramètres qui pouvaient modifier le comportement des réactions chimiques (argiles, métaux, surface effective, conditions expérimentales...). Nous ne pouvons pas tous les étudier. Nous choisissons une huile donnée et le milieu géologique étudié sera un milieu modèle synthétique, composé de sable, d'argile et d'eau. Les proportions resteront identiques pour toutes les expériences. De même, la plage de pression étudiée sera réduite, toujours dans le but de limiter le nombre d'expériences et de se focaliser sur les effets de l'eau. Néanmoins, nous restons conscient qu'une étude, pour une plus large gamme de pression, incluant les conditions réservoirs, est nécessaire pour valider et enrichir les observations faites dans ces conditions. Finalement, l'étude cinétique aura alors pour but la caractérisation chimique qualitative et quantitative de l'huile étudiée. Nous mettrons en place un protocole expérimental original.

Nous pensons qu'il est important d'améliorer les modèles utilisés pour l'extraction des données cinétiques de telles expériences principalement en suivant deux axes : la prise en compte du front de combustion dans la cellule cinétique et la meilleure modélisation des changements de phase. On a vu que les modèles existants permettant d'obtenir les paramètres cinétiques de telles expériences ne prennent pas en compte ces phénomènes. En 2007, Kristensen et al. [109] développent un outil appelé "Virtual Kinetic Cell". Cet outil numérique est basé sur la résolution du système différentiel ordinaire qui traduit les différentes réactions chimiques grâce à des lois de type Arrhenius et les changements de phase grâce à un calcul flash. Il permet de simuler les expériences de cellules cinétiques. Nous pensons qu'il faut encore aller plus loin dans la modélisation en réalisant une simulation directe multidimensionnelle de la cellule cinétique grâce à un modèle compositionnel. Actuellement, personne n'a été capable d'utiliser un modèle réactif issu d'expériences à moyenne échelle pour prédire la combustion in-situ à grande échelle. Pour arriver à cet objectif, nous pensons que des outils similaires doivent être utilisés pour la simulation des deux types d'expériences. La simulation multidimensionnelle permettra de prendre en compte les éventuels fronts. En effet, sur la base de nos connaissances en modélisation de la combustion en milieu poreux, nous croyons que, malgré les dimensions réduites d'une cellule cinétique (quelques centimètres) et le contrôle de température, des fronts se propagent dans celle-ci. Le plus évident est le front de concentration d'oxygène.

Le modèle compositionnel autorise la prise en compte des changements de phases mais la qualité de modélisation est tributaire du modèle thermodynamique choisi et de la description compositionnelle de l'huile étudiée. Nous souhaitons calculer les différents changements de phase le plus précisément possible. Pour ce faire, nous partirons de données expérimentales de type PVT sur l'huile étudiée et nous développerons des méthodes permettant de caractériser finement l'huile d'un point de vue thermodynamique. La description compositionnelle de type atomique sera choisie. Les comportements des

différentes phases mobiles seront caractérisées par une équation d'état.

Cette stratégie requiert de nombreux efforts numériques, en particulier pour la résolution du système mathématique engendré par le modèle compositionnel. Un nouveau simulateur compositionnel, intégrant tous les aspects énoncés, spécialement dédié à la modélisation des cellules cinétiques sera mis au point. Le modèle prendra en compte les phases gaz et huile uniquement, car les réactions chimiques se produisent à des températures élevées sans présence d'eau liquide. L'évolution de la température suivra une loi linéaire. Ce simulateur sera finalement couplé à un outil d'optimisation afin d'obtenir les paramètres cinétiques par rapport aux expériences réalisées.

Afin de valider l'étude cinétique, les résultats devront être confrontés à des résultats expérimentaux à grande échelle. Une série d'expériences de tubes à combustion sera faite. La combustion sèche et humide sera étudiée en détail et des expériences de références seront obtenues. Finalement, le simulateur compositionnel sera étendu en version triphasique, thermique et sera adapté en vue de simuler les expériences à grande échelle de type tubes à combustion.

Chapitre 2

Approche expérimentale

Nous présentons ici les différents travaux expérimentaux effectués au cours de ce travail de thèse. Les expériences introduites dans cette section ont toutes été réalisées à l'Université de Stanford dans le département Energy Resources and Engineering et dans le groupe SUPRI-A sous la direction de Louis Castanier et Anthony Kovcek. Fort de leur expérience dans le domaine de la combustion in-situ, le groupe SUPRI-A dispose d'un dispositif expérimental complet permettant d'effectuer des expériences de type cellules cinétiques et tubes à combustion. Les expériences initialement montées il y a une vingtaine d'années, ont été partiellement mises à jour au fil du temps mais comportent néanmoins quelques défauts inhérents à leur âge. Les améliorations et adaptations nécessaires à notre travail seront décrites par la suite.

2.1 Les expériences de "cellules cinétiques"

Dans le but de caractériser les réactions chimiques d'un échantillon donné, nous proposons de réaliser des expériences de cellules cinétiques. Ces expériences devront permettre d'obtenir un mécanisme réactionnel réduit, robuste et paramétré qui nous permettra de modéliser à la fois la combustion sèche et humide. Les résultats et travaux présentés ici ont fait l'objet d'une publication [110].

2.1.1 Dispositif expérimental et protocole

2.1.1.1 Dispositif expérimental

Le principe des expériences de cellules cinétiques a été présenté en section 1.2.1.2. Pour rappel, le principe est de soumettre l'échantillon étudié à un flux d'air et à une élévation de température contrôlée, le but ultime étant de pouvoir caractériser les réactions chimiques en observant la consommation d'oxygène en fonction de la température. Pour ce faire, l'échantillon est placé dans un four à température contrôlée. Les températures sont mesurées à différents endroits du dispositif mais on s'intéressera particulièrement à la mesure effectuée au coeur de celui-ci.

La cellule cinétique de l'université de Stanford est un cylindre en acier inoxydable de 12.5cm de longueur avec un diamètre interne de 2.54cm et un diamètre externe de 7.30cm. L'échantillon situé à l'intérieur de la cellule mesure 3.80cm de longueur. Une partie de celui-ci est uniquement occupé par du sable fin ce qui permet d'homogénéiser le flux d'air entrant. La cellule est scellée à l'aide de couvercles fixés grâce à six vis et écrous. Située entre la partie centrale de la cellule et les couvercles, une bague en cuivre permet d'obtenir l'étanchéité. Le tout peut supporter des pressions de quelques dizaines de bars

et des températures voisines de 900°C. La figure 2.1 est une représentation schématique du dispositif expérimental. L'échantillon dans la cellule est balayé par de l'air ou du diazote pur fourni par les bou-

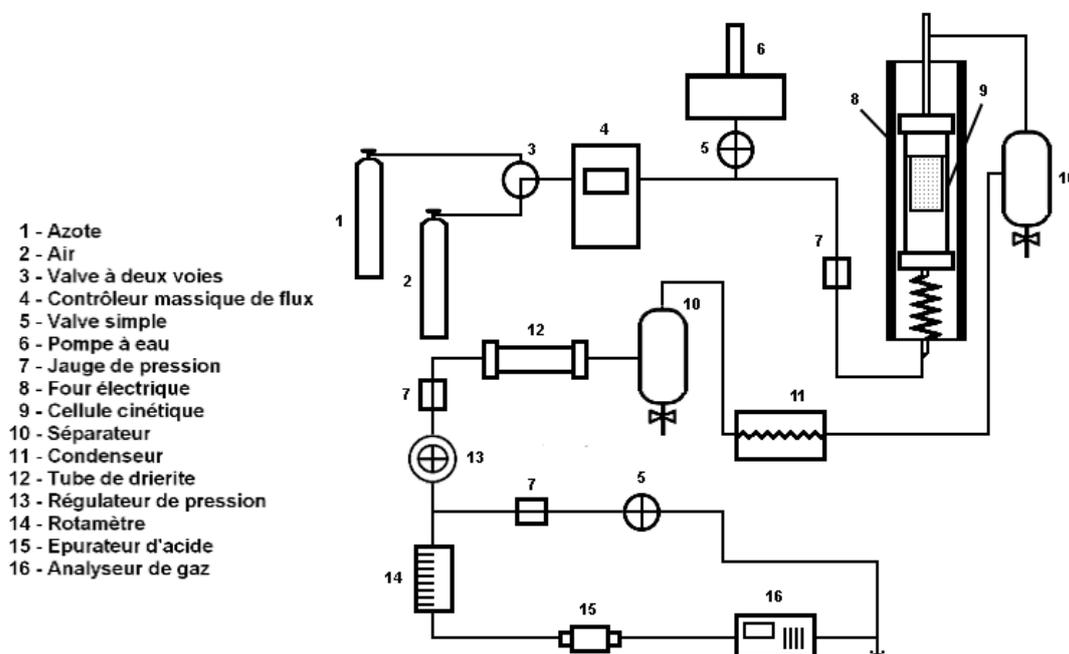


FIG. 2.1 – Dispositif expérimental associé à la cellule cinétique

teilles sous pression. Le flux massique d'air est maintenu constant grâce à un contrôleur massique de flux (Brooks 0151E). La pression en sortie de dispositif est maintenue constante à l'aide d'un régulateur de pression. La pompe à eau, située en aval du contrôleur de flux, permet l'injection d'eau dans le système à un débit contrôlé. L'eau et l'air ainsi injectés sont rapidement mis à température du four grâce à un échangeur thermique placé en amont de la cellule. Le température du four est réglée par un contrôleur de température (Omega CN8201). Les fluides produits passent à travers un premier séparateur avant de passer dans un condenseur froid, tout ceci dans le but de collecter les liquides. Les gaz restant sont épurés dans un filtre à drierite (sulfate de calcium anhydre) toujours pour piéger l'humidité résiduelle. Un dernier tube (Purafill II Chemisorbant) placé juste en amont de l'analyseur de gaz (Servomex xentra 4000) capture les gaz acides. Les fractions volumiques des gaz sont mesurées en sortie d'analyseur. Une valve et un rotamètre permettent de contrôler le débit entrant dans l'analyseur. La période d'enregistrement des gaz en sortie est de trois secondes et celle de la température d'une seconde, tout ceci étant renvoyé vers une centrale d'acquisition.

2.1.1.2 Préparation de l'expérience

La préparation de l'échantillon L'étape préliminaire à toute expérience est la préparation de l'échantillon. Les mêmes proportions sont utilisées pour toutes les expériences. L'huile que nous avons choisi d'étudier est une huile extra-lourde vénézuélienne, de la ceinture de l'Orénoque. La composition de l'échantillon est indiquée dans le tableau 2.1 et quelques propriétés inhérentes à l'huile sont indiquées dans le tableau 2.2. Les proportions d'argile ont été choisies pour respecter la lithologie du réservoir d'origine. La quantité d'huile révèle d'un choix empirique basé sur l'expérience acquise par l'équipe

Composant	Masse
Huile	2gr
Eau	4gr
Sable	41gr
Argile (Kaolinite)	1.1gr

TAB. 2.1 – Composition de l'échantillon étudié

API	8°
Viscosité à 50 bars et 50°C	3650cPo

TAB. 2.2 – Propriétés de l'huile

SUPRI-A à Stanford. Le mélange est fait manuellement à l'aide d'une spatule. Le sable est tout d'abord mélangé à l'argile afin d'obtenir un milieu poreux homogène, ensuite, l'eau est ajoutée. Finalement, l'huile préalablement chauffée, afin de réduire sa viscosité, est incorporée au reste de la préparation. Le tout est longuement mélangé afin d'obtenir un milieu de composition homogène.

La détection des fuites La seconde étape consiste à détecter les éventuelles fuites du système. En effet, ces expériences sont très contraignantes car elles nécessitent un dispositif devant à la fois supporter des pressions assez élevées (quelques dizaines de bars) et des températures fortes, jusqu'à 900°C. Il n'existe pas de colles permettant à la fois de tenir aux contraintes thermiques et mécanique à un coût modéré. Nous utilisons des bagues en cuivre pour sceller l'échantillon. Toutefois, ces bagues peuvent être de qualités disparates et le moindre défaut d'ajustement engendrera des fuites.

Par la suite, on fait monter la cellule cinétique en pression en injectant du diazote et la recherche de fuites se fait par bullage d'une solution d'eau et de savon aux raccords.

L'installation L'étape précédente achevée avec succès, la cellule est placée dans le four électrique. Les thermocouples sont installés à différentes positions dans le four et la cellule. La plupart n'auront qu'une utilité de contrôle alors que deux thermocouples sont placés au coeur de l'échantillon pour vérifier le suivi de la consigne. L'entrée et la sortie du four sont isolées thermiquement à l'aide de laine de verre. Le régulateur de température est programmé dans toutes les expériences pour atteindre linéairement 650°C en 250min. En attendant le démarrage de l'expérience, du diazote est injecté pour balayer le milieu poreux et ainsi le structurer.

2.1.1.3 Déroulement de l'expérience

L'objectif est de caractériser, dans un premier temps, qualitativement le comportement chimique de cette huile lors de la combustion en présence ou non d'eau. La caractérisation quantitative basée sur ces expériences sera obtenue plus tard et présentée dans le chapitre 5.

Pour ce faire, nous avons mis en place un plan d'expérience qui fait apparaître trois types d'expériences : les expériences dites "classiques", celles dites avec "injection de vapeur" et celles "de pyrolyse". Les expériences classiques sont assez conventionnelles et ressemblent fortement à celles évoquées dans la littérature. Les deux autres expériences sont plus originales.

L'expérience classique Une expérience classique est lancée en démarrant le contrôleur de température. Juste avant, l'oxygène remplace le diazote. La pression de sortie et le débit d'air injecté ont été préalablement imposés.

L'expérience avec injection de vapeur Contrairement à l'expérience classique, l'expérience avec injection de vapeur n'est pas totalement automatisée. En effet, l'eau doit être injectée par activation de la pompe à eau à un moment donné. Nous parlons improprement d'injection de vapeur car l'eau est injectée sous forme liquide car stockée en conditions de laboratoire. Cependant, l'injection d'eau liquide débute après avoir atteint la température de vaporisation à la pression de l'expérience. Elle est calculée grâce à des tables en fonction de la pression. Nous avons choisi arbitrairement d'injecter l'eau à température de saturation plus cinq degrés par rapport à la température au coeur de la cellule.

L'injection d'eau peut aussi se faire partiellement. Pendant ce type d'expérience, une plage de température est choisie pour l'injection d'eau. La pompe à eau est manuellement contrôlée en s'appuyant sur les indications des thermocouples.

Ces expériences n'ont jamais été reportées dans la littérature en ce qui concerne l'injection partielle. La majeure difficulté réside dans le traitement de l'eau à l'aval de la cellule cinétique. Celle-ci est reconcondensée afin d'éviter qu'elle n'arrive aux dispositifs d'analyse, ce qui entraînerait un endommagement sévère de l'analyseur de gaz. De plus, l'eau a un fort pouvoir solvant et entraîne avec elle les résidus présents et accumulés dans le circuit depuis de nombreuses expériences. Ces résidus migrent alors pour aller encombrer les parties les plus sensibles du circuit. Pour prévenir ces effets, nous avons conçu un nouveau séparateur permettant de capturer une grande quantité de liquide en sortie de cellule, l'ancien étant sous-dimensionné et inadapté à la capture de grandes quantités de liquide.

L'expérience de pyrolyse L'oxydation d'un échantillon pyrolysé requiert deux expériences. La première consiste à balayer l'échantillon sous diazote pur, en maintenant la même consigne de température. Après refroidissement, il est ensuite oxydé soit sous voie sèche soit sous voie humide.

2.1.2 Résultats

Au total, vingt quatre expériences de cellules cinétiques ont été réalisées mais seulement treize sont présentées ici. Les autres sont des expériences inexploitable pour des raisons techniques, majoritairement à cause de fuites. Quelques informations sur les expériences sont indiquées dans le tableau 2.3

Expérience	Réactions LTO sous atmosphère oxydante	Réactions HTO sous atmosphère oxydante	Réactions LTO sous vapeur	Réactions HTO sous vapeur	Echantillon pyrolysé	Pression (psi)	Débit d'injection d'air (sccm)	Débit d'injection d'eau (mL/min)	Taux de chauffe (°C/min)
<i>RUN1</i>	x	x				72.5	2000	0	3.6
<i>RUN2</i>	x	x				72.5	2000	0	3.6
<i>RUN10</i>	x	x			x	100	1000	0	3.6
<i>RUN12</i>	x	x				100	1000	0	3.6
<i>RUN13</i>	x	x				44	1000	0	3.6
<i>RUN14</i>	x	x		x		100	1000	1	3.6
<i>RUN15</i>	x	x	x	x	x	100	1000	1	3.6
<i>RUN16</i>	x	x	x	x		100	1000	0.3	3.6
<i>RUN18</i>	x	x	x	x		100	1000	0.05	3.6
<i>RUN19</i>	x	x	x	x		100	1000	0.025	3.6
<i>RUN21</i>	x	x	x	x		100	1000	0.01	3.6
<i>RUN22</i>	x	x	x	x		100	1000	0.05	3.6
<i>RUN23</i>	x	x		x		100	1000	0.3	3.6

TAB. 2.3 – Récapitulatif des conditions expérimentales pour les 13 expériences de cellules cinétiques

Toutes les données issues de l'analyse des gaz sont post-traitées à l'aide de la méthode de Savitzky-Golay [111]. Elle permet d'obtenir des fonctions et des fonctions dérivées lissées des résultats expérimentaux en utilisant une convolution avec des coefficients. Ces coefficients sont fonctions du degré du polynôme choisi. L'avantage de cette méthode est que la fonction dérivée est exactement la fonction dérivée de la fonction lissée.

2.1.2.1 Expérience de référence

Nous souhaitons avoir une expérience de référence sans injection de vapeur pour la comparer aux autres expériences. Ainsi, la modification d'un paramètre expérimental engendrera des effets plus ou moins notables qui pourront être comparés à cette expérience. L'expérience que nous nommerons expérience de référence est l'expérience annotée RUN12. Elle a été faite avec un débit d'injection d'air de 1000 sccm et une pression de 100 psi. Le taux de chauffe moyen est de 3.6°C/min.

La figure 2.2a représente l'évolution de la composition des gaz et de la température en fonction du temps. La figure 2.2b représente la dérivée temporelle de l'évolution de la composition des gaz et de la température en fonction du temps. La figure 2.2c représente l'évolution de la composition des gaz en fonction de la température. La figure 2.2d représente la dérivée temporelle de l'évolution de la composition des gaz en fonction de la température.

On notera que la composition des gaz est exprimée en fraction volumique. De plus, les courbes représentant des quantités en fonction de la température ne sont mathématiquement pas des fonctions car la température n'est pas monotone en fonction du temps. Enfin, l'oxygène consommé, $O_{2,cons}$, est calculé ainsi :

$$O_{2,cons} = O_{2,0} - O_{2,out} \quad (2.1)$$

avec $O_{2,0}$ la fraction volumique d'oxygène dans l'air injecté et $O_{2,out}$ la fraction volumique d'oxygène dans le gaz en sortie.

Deux pics sont visibles dans la courbe de consommation d'oxygène. Ils correspondent à de fortes consommations d'oxygène qui sont caractéristiques des réactions d'oxydations. Le premier concorde avec les réactions LTO. Il se produit entre 160°C et 350°C avec un maximum à 300°C qui correspond à la dérivée nulle en figure 2.2d. Le second pic représente les réactions HTO. Il se produit au dessus de 350°C avec un maximum à 460°C qui correspond à la dérivée nulle en figure 2.2d. Entre les deux pics, il y a un intervalle de température où la consommation d'oxygène diminue. De plus, on peut remarquer qu'en fin d'expérience, la consommation d'oxygène décroît brutalement ce qui est aisément visible dans la figure 2.2a ou 2.2b grâce à la dérivée. Ce comportement peut s'expliquer par des problèmes de contrôle de température. Comme on peut le voir, l'évolution de la température n'est pas totalement linéaire. Le contrôleur de température ne parvient pas à contrebalancer l'élévation de température causée par les réactions qui sont exothermiques. Alors, la variation instantanée du taux de chauffe modifierait la vitesse de réaction. Une autre explication, directement lié à l'huile serait qu'à ce moment précis, la partie de l'huile réactive encore présente sous forme liquide s'évaporerait privant alors la réaction de réactif. Une dernière hypothèse concerne la variable que l'on observe pour caractériser les réactions : la fraction volumique d'oxygène en sortie.

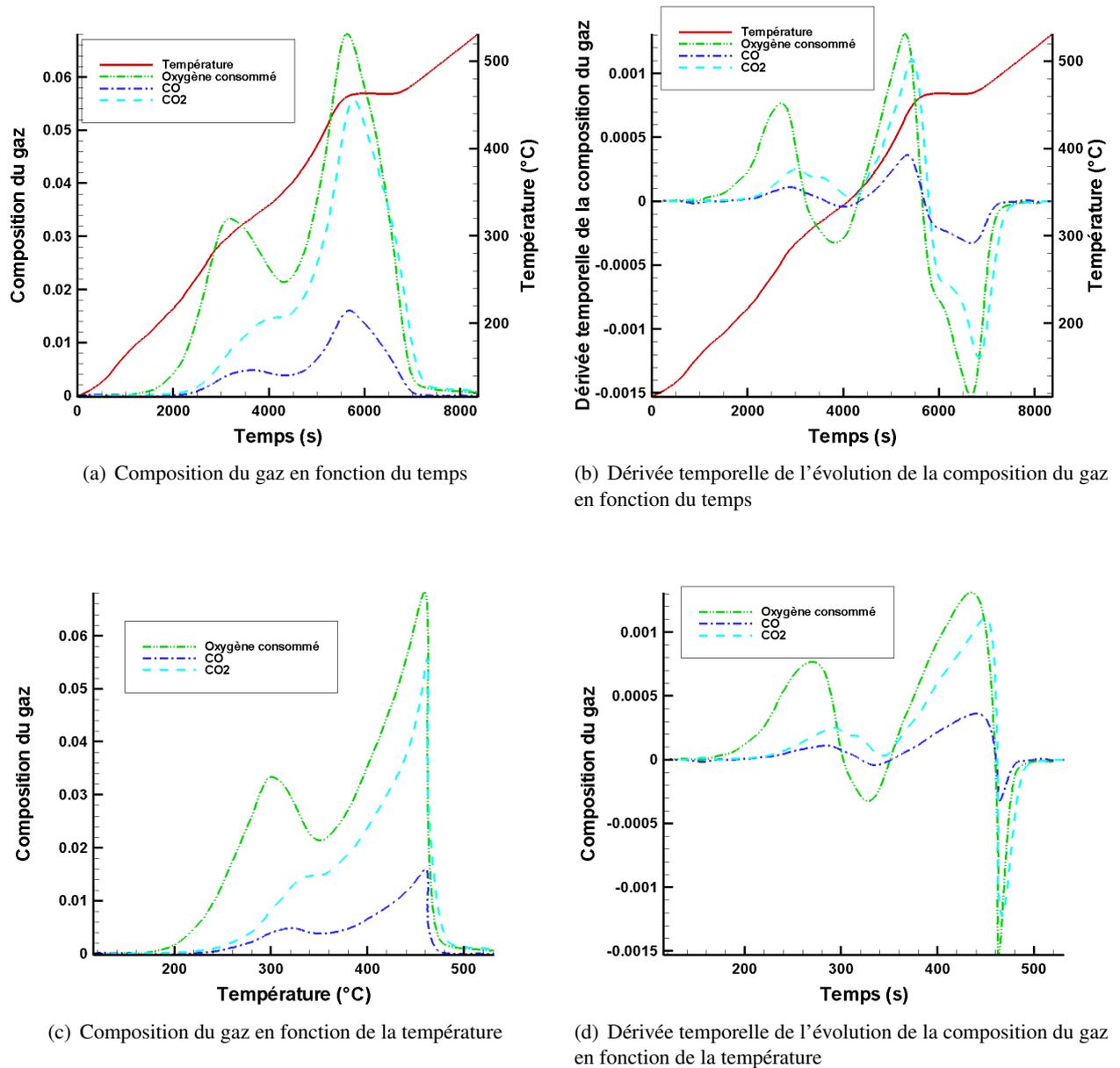
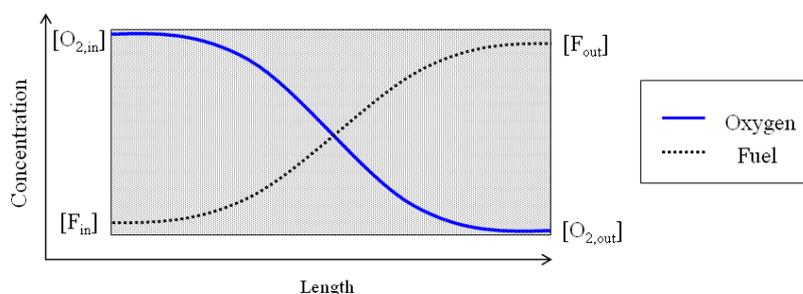
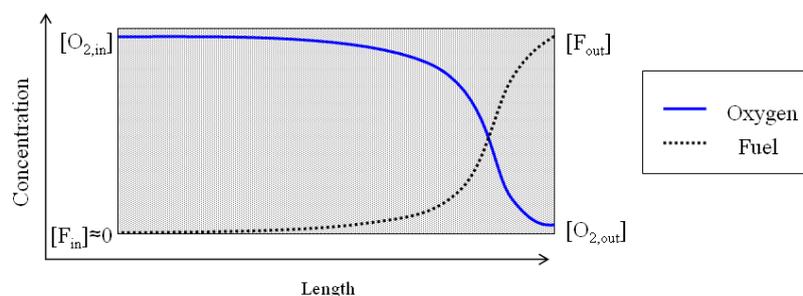


FIG. 2.2 – Résultats expérimentaux de l'expérience de référence (RUN12)

La figure 2.3 est une vue idéalisée de ce que pourraient être deux situation extrêmes de profils de concentrations de fuel et d'oxygène au sein de la cellule. Dans la première situation (figure 2.3a), les



(a) Concentration de fuel et d'oxygène pendant une réaction d'oxydation



(b) Concentration de fuel et d'oxygène à la fin d'une réaction d'oxydation

FIG. 2.3 – Concentration de fuel et d'oxygène dans deux situations : pendant l'expérience (en plein milieu d'une réaction d'oxydation) et à la fin de l'expérience (à la fin d'une réaction d'oxydation)

réactions se produisent partout dans la cellule et une analyse cinétique classique nous donne un taux de réaction global construit à partir du volume total de l'échantillon. Tandis que dans la seconde situation (figure 2.3b), la réaction ne se produit qu'en fin d'échantillon. En regardant uniquement la fraction molaire d'oxygène sans prendre en compte la géométrie spatiale de la cellule, c'est à dire, le volume d'échantillon concerné par la réaction, on ne peut pas capturer les effets spatiaux. En fait, l'échantillon est un lit fixe tridimensionnel et la combustion ne se produit pas de la même façon partout dans l'espace. C'est pourquoi, quand le fuel des réactions HTO a été consommé à l'entrée de la cellule mais pas encore en sortie, le signal observé peut artificiellement chuter de façon excessive.

Les courbes d'évolutions du CO et du CO_2 se comportent approximativement de la même façon que la consommation d'oxygène. Néanmoins, dans la zone des réactions LTO, la production de CO et CO_2 est décalée par rapport à la consommation d'oxygène. Au début du pic, l'oxygène semble consommé sans pour autant produire des gaz de combustion. Cette étape correspond à l'oxygénation de l'huile évoquée en section 1.2.2. Il semble important de ne pas globaliser les réactions dites LTO en une seule réaction car l'oxygénation apparaît comme importante.

2.1.2.2 Test de répétabilité

Souhaitant se servir de l'expérience RUN12 comme expérience de référence, nous devons vérifier le degré de répétabilité d'une expérience. Dans la figure 2.4, les évolutions de la composition du gaz et de la température sont comparées pour deux expériences avec des conditions expérimentales similaires. Ce sont les expériences annotées RUN1 et RUN2. On remarque quelques différences particulièrement

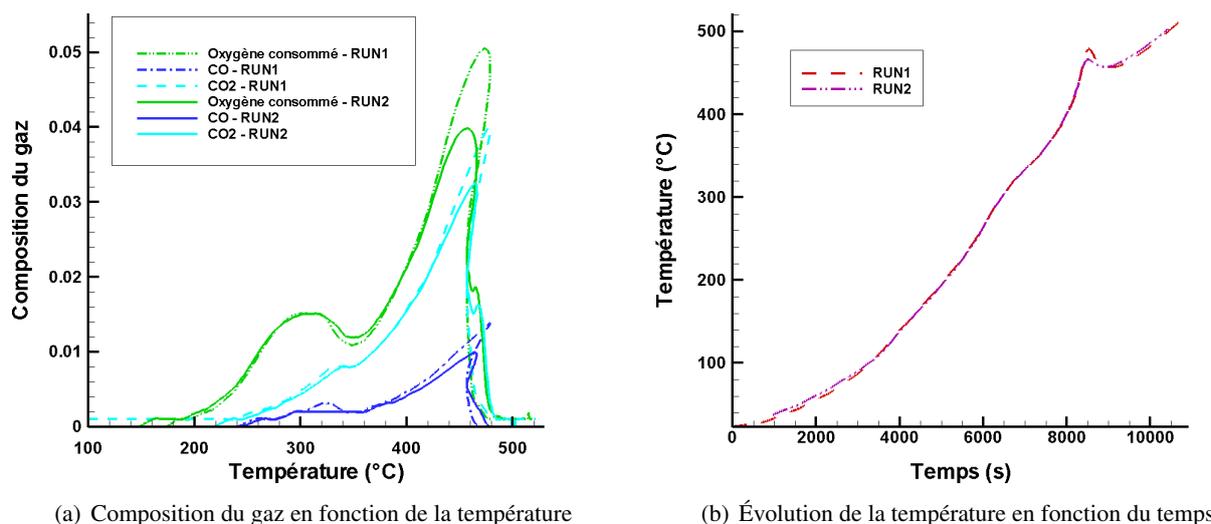
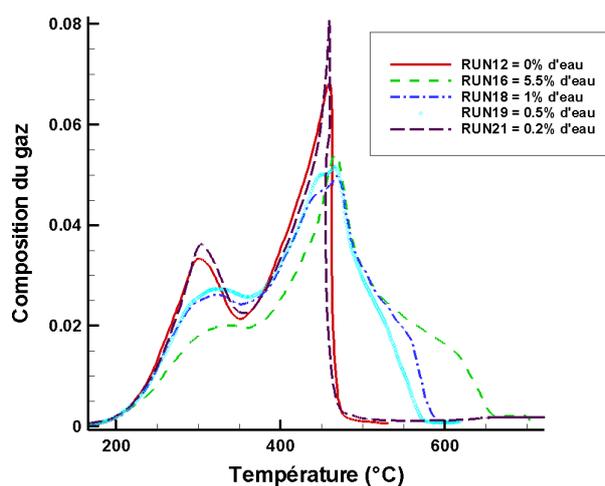


FIG. 2.4 – Comparaison entre deux expériences (RUN1 et RUN2) faites sous les mêmes conditions expérimentales

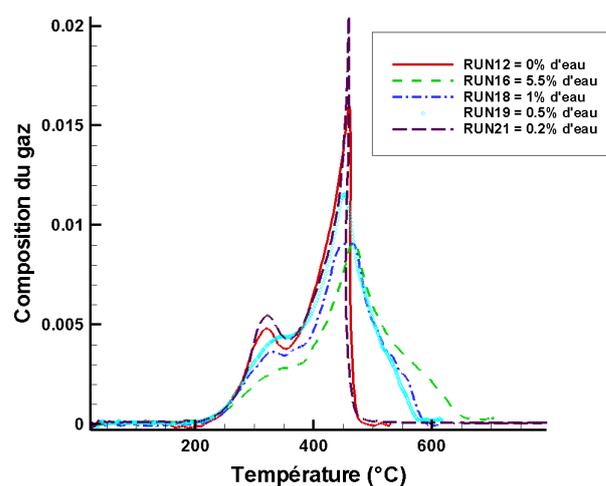
sur l'amplitude des courbes. Ces différences peuvent s'expliquer en regardant la figure 2.4b qui représente l'évolution de la température en fonction du temps pour les deux expériences. En effet, pendant l'expérience RUN1, la température atteint des valeurs supérieures à celles de l'expérience RUN2. La première explication peut consister à penser que la quantité d'huile dans les deux expériences diffère. Effectivement, s'il est relativement facile de préparer une quantité très bien définie de mélange, il est difficile d'introduire toujours la même quantité dans la cellule cinétique car le mélange extrêmement visqueux adhère fortement aux parois du récipient utilisé lors du mélange. Une légère variation de masse d'échantillon peut entraîner une légère variation de quantité de réactif, qui, elle-même, peut entraîner une forte variation d'énergie dégagée pendant les réactions exothermiques. Un mauvais contrôle de la température peut aussi expliquer ces légères différences. Cependant, la principale information est que, pour ces deux expériences avec les conditions expérimentales semblables, les températures caractéristiques des réactions, c'est à dire, plages de températures et températures maximales, sont similaires. On peut raisonnablement considérer que les expériences de cellules cinétiques sont répétables.

2.1.2.3 Expériences avec injection de vapeur

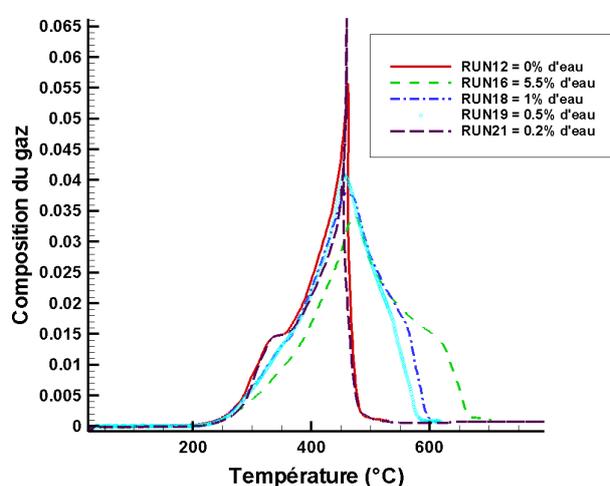
Les fractions volumiques des différents constituants présents dans le gaz en sortie sont tracées en fonction de la température pour différents débits d'injection d'eau en figure 2.5. Les expériences sont les expériences RUN12, RUN16, RUN18, RUN19 et RUN21. Le tableau 2.4 fournit la correspondance



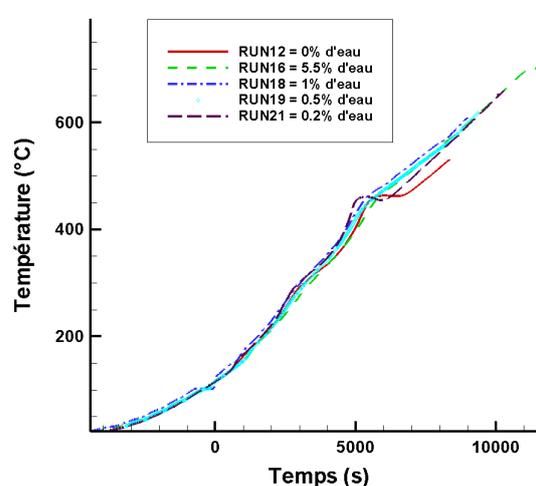
(a) Fraction volumique d'oxygène dans le gaz en fonction de la température



(b) Fraction volumique de CO dans le gaz en fonction de la température



(c) Fraction volumique de CO_2 dans le gaz en fonction de la température



(d) Température en fonction du temps

FIG. 2.5 – Comparaison entre l'expérience de référence et les expériences avec injection de vapeur

entre les débits d'injection et les fractions molaires d'eau et de gaz présentes dans le gaz injecté. L'eau

Expérience	Débit d'injection d'eau (mL/min)	Débit d'injection de gaz (L/min)	Fraction molaire d'eau correspondante (%mole)	Fraction molaire de O_2 correspondante (%mole)	Pression (psi)
RUN12	0	1	0	20.7	100
RUN16	0.3	1	27.7	15	100
RUN18	0.05	1	6.0	19.50	100
RUN19	0.025	1	3.1	20.00	100
RUN21	0.01	1	1.3	20.4	100

TAB. 2.4 – Relations entre débits d'injection et fractions molaires

initialement en place dans le milieu n'est pas prise en compte dans ses calculs car elle a été chassée par le flux d'air chaud bien avant que l'injection d'eau liquide dans le système ne débute.

Les fractions molaires dans le gaz injecté ne sont pas identiques à celles de l'expérience de référence, mais les concentrations sont conservées. Pour obtenir les résultats du tableau 2.4, nous supposons que les gaz sont des gaz parfaits. L'expression du flux molaire d'oxygène injecté est :

$$Q_{mol}^{air} = \frac{P}{RT_{amb}} Q_{vol}^{air} \quad (2.2)$$

avec respectivement, Q_{mol}^{air} , P , R , T_{atm} et Q_{vol}^{air} le flux molaire d'injection, la pression, la constante des gaz parfait, la température ambiante et le flux volumique entrant d'air. Ainsi, le flux molaire d'injection d'eau s'exprime :

$$Q_{mol}^{water} = Q_{vol}^{water} \frac{1000}{18 \times 10^{-3}} \quad (2.3)$$

où Q_{vol}^{water} est le flux volumétrique d'injection d'eau. Finalement, on peut exprimer les fractions molaires d'oxygène et d'eau comme suit :

$$X_{O_2} = \frac{0.207 Q_{mol}^{air}}{Q_{mol}^{air} + Q_{mol}^{water}} \quad (2.4)$$

$$X_{H_2O} = \frac{Q_{mol}^{water}}{Q_{mol}^{air} + Q_{mol}^{water}} \quad (2.5)$$

La quantité d'eau, convertie en vapeur et présente dans l'air se situe entre 0% mole et 27,7% mole. En regardant les figures 2.5a, 2.5b et 2.5c on remarque que la présence de vapeur d'eau affecte grandement la combustion.

Un des principaux effets se produit quand la température se situe dans la plage de température des réactions LTO. La consommation d'oxygène passe de 3,3% mole à 2% mole quand la fraction molaire d'eau dans le gaz injecté passe de 0% mole à 27,7% mole. Le comportement est sensiblement le même pour la production de CO et de CO_2 : il décroît quand la quantité d'eau augmente. Cependant, on remarque un certain effet de seuil car la consommation d'oxygène s'arrête de décroître quand la quantité d'eau atteint une certaine valeur comprise entre 3,1% mole et 27,7% mole. De plus, la consommation d'oxygène

semble devenir insensible à la quantité de vapeur quand la fraction de vapeur d'eau s'approche de 0. Cet effet est surtout visible en regardant l'expérience RUN14 qui n'a pas été tracée pour des raisons de lisibilité mais apparaît en figure 2.6. La consommation d'oxygène du RUN14 avec un débit d'injection d'eau de 1mL/min et celle de l'expérience RUN16 avec un débit d'injection d'eau de 0,3mL/min sont semblables ; les courbes se superposent presque ce qui rendrait la figure illisible. Finalement, la température correspondant au maximum de consommation d'oxygène augmente lorsque la quantité d'eau croît.

L'autre principal effet visible se produit dans la plage de température des réactions HTO. La réaction en présence de vapeur s'étale sur une plus large gamme de température et ce phénomène est d'autant plus important que la quantité d'eau est importante. Dans l'expérience de référence, les réactions HTO se terminent vers 500°C alors que, pour l'expérience avec la quantité maximale de vapeur, celle-ci finit légèrement après 650°C. De plus, tout comme pour les réactions de LTO, la température correspondant au maximum de consommation d'oxygène s'accroît lorsque la quantité d'eau croît. Le décalage en température de la fin de combustion laisse penser, par rapport à l'expérience de référence, que du fuel est encore présent pour permettre la combustion.

Nous avons précédemment remarqué une décroissance rapide de la consommation d'oxygène à la fin des réactions HTO. Elle se retrouve aussi en présence de vapeur d'eau. Ce phénomène n'est donc pas dépendant de la température et pourrait donc être lié aux effets spatiaux évoqués.

La figure 2.5d représente l'évolution de la température pour les expériences RUN12, RUN16, RUN18, RUN19 et RUN21. Deux pics situant les deux familles de réactions exothermiques sont présents dans toutes les expériences. Cependant, celui des réactions HTO est moins marqué en présence d'eau car le taux de consommation d'oxygène est moins fort et par conséquent le taux de production de chaleur moins important.

Maintenant, nous nous posons la question suivante : pourquoi l'injection de vapeur d'eau influence-t-elle la combustion de cette huile lourde ? Dans notre expérience, comparé à l'expérience de référence, la concentration en oxygène reste constante mais pas sa pression partielle. Dans beaucoup de modèles chimiques, le taux de réaction dépend de la pression partielle en oxygène. Cette variation peut-elle expliquer les différences observées ?

Pour répondre à cette question, nous proposons une expérience simple qui consiste à réaliser une expérimentation sans injection d'eau mais avec une pression partielle équivalente à celle d'une expérience avec injection d'eau. Dans l'expérience RUN14, la pression est de 100psi, le débit d'injection d'eau de 1mL/min et le débit d'injection d'air de 1000scm/min. En utilisant les équations 2.4 et 2.5 on trouve que la fraction molaire d'oxygène dans le gaz entrant est de 0.0909. La pression partielle d'oxygène est donc 9.09psi. Si nous voulons conserver la pression partielle de l'expérience RUN14 dans une expérience sans vapeur d'eau, il suffit de réaliser celle-ci sous une pression de 43.91psi. C'est ce qui est fait dans l'expérience RUN13.

L'évolution de la composition d'oxygène dans le gaz sortant en fonction de la température est montrée dans la figure 2.6. L'évolution de la fraction volumique d'oxygène pour les deux courbes n'est pas du tout la même et l'expérience RUN13 est très similaire à l'expérience de référence car le changement de pression n'est pas assez significatif. La modification de la combustion en présence de vapeur d'eau, par

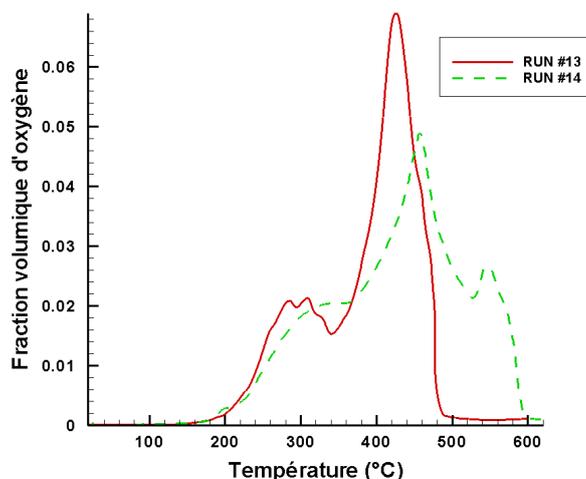


Fig. 2.6 – Fraction volumique d’oxygène dans le gaz en fonction de la température

comparaison à l’expérience de référence, ne peut pas être expliquée par un effet de variation de pression partielle d’oxygène.

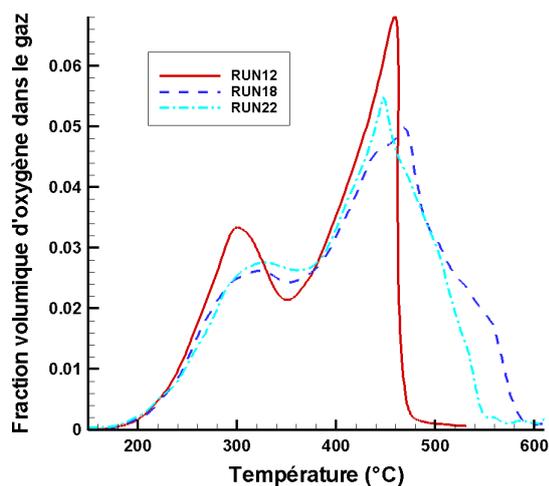
A la fin de l’expérience RUN14, on observe un pic remarquable. Son apparition est fortuite et résulte des aléas expérimentaux qui dans ce cas précis vont être riches d’enseignement. La pompe à eau à une capacité de réservoir limitée qui ne permet pas l’injection d’eau pendant toute l’expérience RUN14 avec un débit d’injection de 1mL/min. Ce pic correspond à l’arrêt de la pompe à eau et à l’épuisement du réservoir. Cet évènement nous fait observer que l’eau agit directement sur les réactions HTO et semble les ralentir. Ce ralentissement semble en partie réversible car l’arrêt de l’injection de vapeur accélère la réaction.

2.1.2.4 Expériences avec injection partielle de vapeur

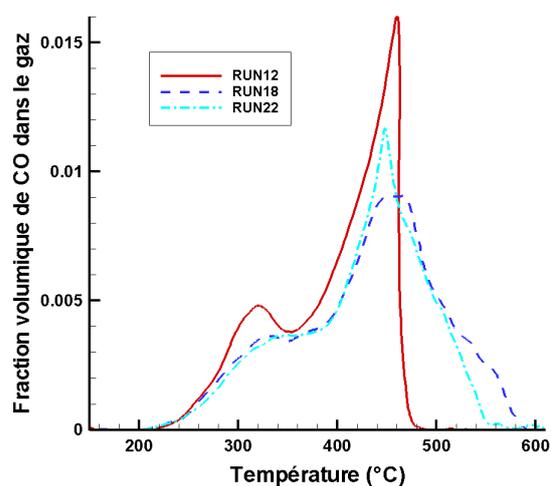
Après avoir constaté les effets globaux de la vapeur d’eau sur la combustion d’une huile lourde, une étude plus précise, dans le but de discriminer les phénomènes et interactions est nécessaire. C’est pourquoi nous proposons des expériences originales, jamais réalisées jusqu’ici, de combustion avec injection partielle d’eau.

La figure 2.7 est une comparaison entre l’expérience de référence, l’expérience RUN18 et l’expérience RUN22. Pendant l’expérience RUN22, l’eau est uniquement injectée jusqu’à 350°C qui est la température de transition entre les réactions LTO et HTO dans l’expérience de référence. L’idée est d’avoir uniquement une atmosphère humide pendant les réactions LTO.

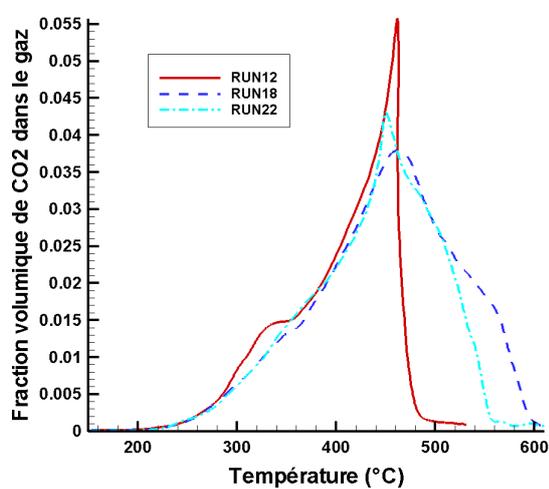
Pendant les réactions LTO, le comportement des gaz est le même que pour l’expérience RUN18 ce qui était attendu car ces deux expériences, dans cette plage de température, sont faites dans les mêmes conditions expérimentales. Cependant, pendant les réactions HTO, des différences visibles apparaissent en comparant l’expérience RUN22 et les autres expériences tracées. Premièrement, la température correspondant au maximum de consommation d’oxygène est légèrement inférieure à celle de l’expérience de référence mais n’est pas réellement significative. Ensuite, la consommation maximale d’oxygène est inférieure à celle de l’expérience de référence mais un peu supérieure à celle de l’expérience RUN18.



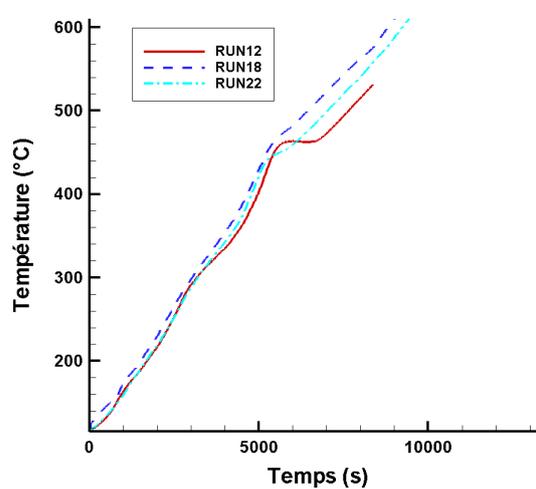
(a) Fraction volumique d'oxygène dans le gaz en fonction de la température



(b) Fraction volumique de CO dans le gaz en fonction de la température



(c) Fraction volumique de CO_2 dans le gaz en fonction de la température



(d) Température en fonction du temps

FIG. 2.7 – Comparaison entre l'expérience de référence et les expériences RUN18 et RUN22

Finalement, le point le plus important est la température à laquelle se terminent les réactions de HTO. Dans le cas de l'expérience RUN22, cette température se situe entre celle de l'expérience de référence et celle de l'expérience RUN18. L'injection de vapeur d'eau pendant les réactions de LTO semble avoir un effet indirect sur les réactions de HTO qui se produisent en l'absence de vapeur d'eau. L'eau modifie la consommation d'oxygène, et par conséquent, la production de CO et CO_2 . Cependant, cette modification n'est pas aussi marquée que dans l'expérience RUN18 où la vapeur d'eau est injectée continuellement.

Une autre expérience d'injection partielle de vapeur a été réalisée. Cette fois, l'eau n'est injectée que pendant les réactions de HTO, soit après $350^\circ C$. La figure 2.8 représente la comparaison entre l'expérience de référence, l'expérience RUN16 et l'expérience RUN23. Cette comparaison permet de mettre en évidence les effets directs de la vapeur d'eau sur les réactions HTO. Dans l'expérience RUN23, l'évolution de la consommation d'oxygène ainsi que l'évolution de la production des gaz est très proche de celle observée dans l'expérience de référence. Les températures caractéristiques sont aussi similaires. La seule différence notable est la différence d'amplitude de consommation d'oxygène, mais celle-ci est du même ordre de grandeur que celle relevée lors du test de répétabilité. L'eau ne semble donc pas affecter significativement les réactions HTO lorsque les réactions LTO ont eu lieu sans injection de vapeur.

2.1.2.5 Expériences avec un échantillon pyrolysé

Des expériences avec un échantillon pyrolysé ont été faites. L'expérience RUN10 correspond à une oxydation classique alors que l'expérience RUN15 est une expérience avec injection totale de vapeur. La figure 2.9 montre le résultat des comparaisons des deux expériences. La température correspondant au maximum de la consommation d'oxygène est inférieure dans l'expérience RUN15. La production de CO_2 est similaire pour les deux expériences alors que celle de CO est inférieure dans l'expérience RUN15. La seule différence entre les deux expériences étant la présence d'eau, l'eau semble donc améliorer la combustion du résidu issu de la pyrolyse. Ce résidu peut être assimilé à du coke.

Le but de telles expériences est d'évaluer l'influence de l'eau sur la combustion du coke. Quelques auteurs [7] pensent que l'eau modifie la combustion du coke en augmentant la conversion du CO en CO_2 suivant cette réaction :

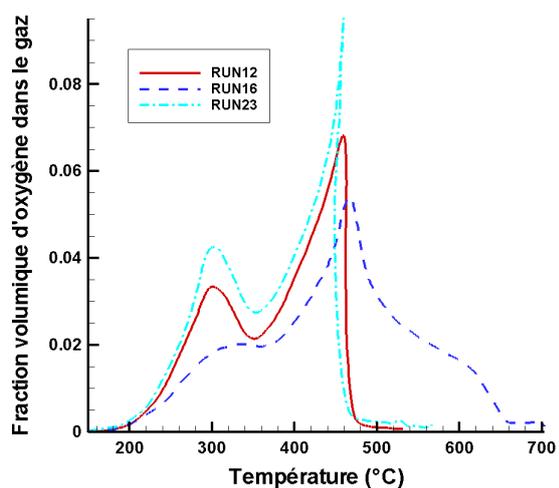


Cette hypothèse semble en adéquation avec nos observations.

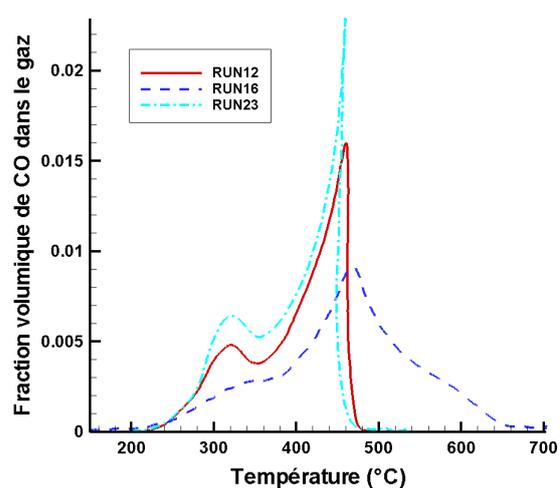
2.1.3 Conclusion

De nombreuses expériences de cellules cinétiques ont été réalisées. Un protocole expérimental et un plan d'expérience original ont permis de mettre en évidence des effets de la vapeur d'eau sur les réactions chimiques se produisant pendant la combustion qui n'ont jamais été observés auparavant.

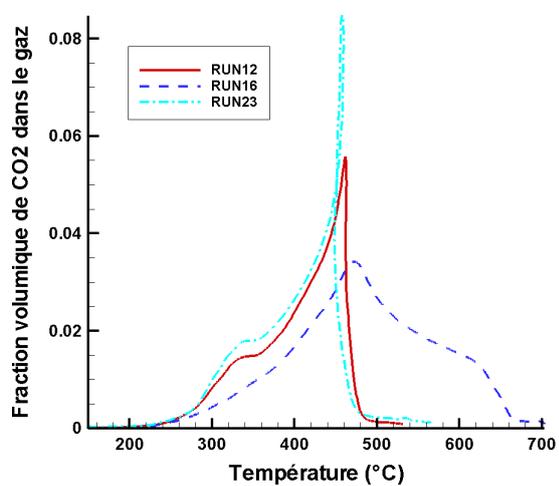
Les effets de la vapeur d'eau sur les réactions chimiques sont importants et de fortes différences existent entre les expériences avec et sans vapeur d'eau. Ces effets sont d'autant plus prononcés que la quantité d'eau est élevée. De plus, une faible quantité d'eau dans l'air (0.5mole%) suffit à produire des effets notables. Ce point est très intéressant car les expériences de cellules cinétiques et plus généralement de combustion in-situ se font toujours avec de l'air sec. Or, en situation d'exploitation, dans un champs, l'air utilisé pour la combustion in-situ est l'air ambiant comprimé et humide. Ainsi, des dif-



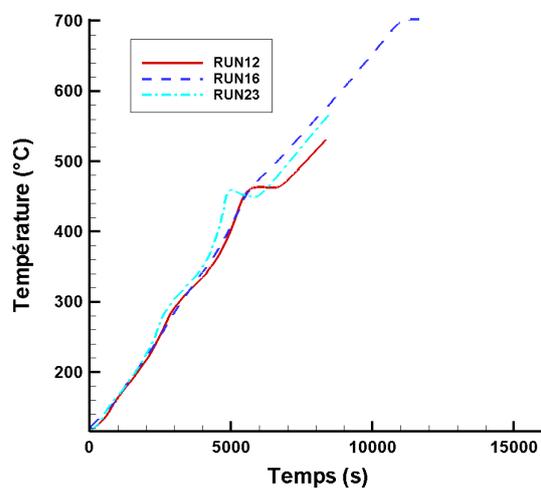
(a) Fraction volumique d'oxygène dans le gaz en fonction de la température



(b) Fraction volumique de CO dans le gaz en fonction de la température

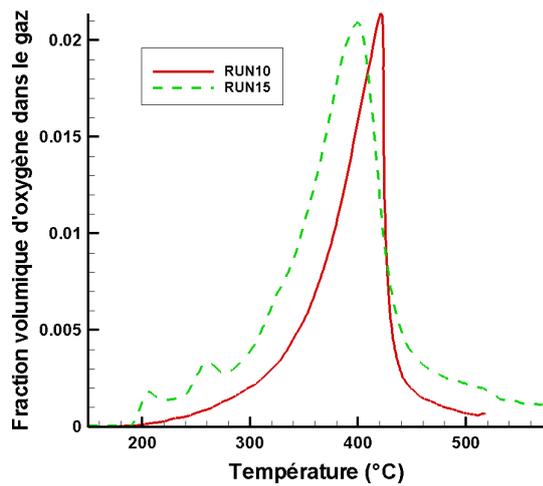


(c) Fraction volumique de CO_2 dans le gaz en fonction de la température

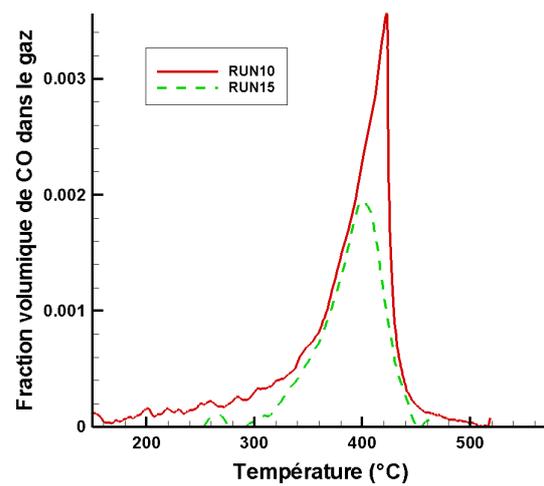


(d) Température en fonction du temps

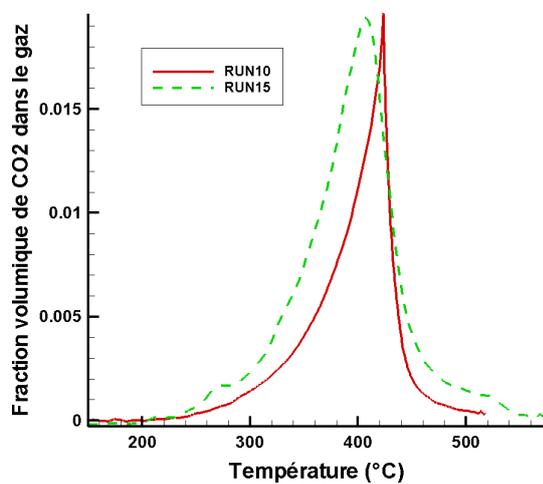
FIG. 2.8 – Comparaison entre l'expérience de référence et les expériences RUN18 et RUN22



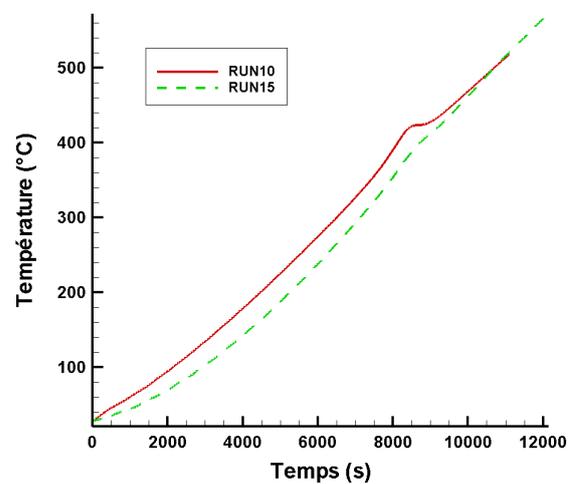
(a) Fraction volumique d'oxygène dans le gaz en fonction de la température



(b) Fraction volumique de CO dans le gaz en fonction de la température



(c) Fraction volumique de CO_2 dans le gaz en fonction de la température



(d) Température en fonction du temps

FIG. 2.9 – Comparaison entre l'expérience de référence et les expériences RUN10 et RUN15

férences peuvent exister avec les simulations numériques utilisant des données cinétiques obtenues par expériences cinétiques et des mesures réelles sur champs uniquement à cause de ce point.

La vapeur agit sur les réactions LTO en réduisant drastiquement la consommation d'oxygène et impacte indirectement sur les réactions HTO en augmentant la température de fin de réaction. La vapeur agit aussi directement sur les réactions HTO en diminuant l'intensité de la réaction qui s'étale alors sur une plage de température plus importante. La combustion du coke est aussi améliorée en favorisant la production de CO_2 au détriment du CO .

La diminution des réactions LTO est intéressante car cette réaction est considérée comme néfaste comme il a été évoqué en section 1.2.2.

Ces nouvelles données sur les effets de la vapeur d'eau sur les réactions chimiques se produisant pendant la combustion in-situ nous amènent à penser que leur prise en compte dans la modélisation peut être cruciale en vue de modéliser la combustion in-situ humide avec précision.

2.2 Les expériences de "tubes à combustion"

Forts des observations et des résultats originaux obtenus grâce aux expériences de cellules cinétiques, nous disposons maintenant de données expérimentales consistantes concernant les réactions chimiques de l'huile étudiée. Cependant, ces résultats qui nécessitent, *a posteriori*, une exploitation dans le but d'obtenir un modèle chimique robuste, ne sont pas suffisants pour valider un modèle complet permettant de modéliser le processus de combustion in-situ.

Dans le but de compléter l'étude expérimentale de cellule cinétiques et d'obtenir une base de données expérimentales suffisantes, nous avons effectué des expériences de tube à combustion. Ce travail a fait l'objet d'une présentation à une conférence internationale [112].

2.2.1 Dispositif expérimental et protocole

2.2.1.1 Dispositif expérimental

Le tube à combustion est un tube en acier inoxydable aux parois très fines, d'épaisseur 0.6mm. Sa longueur est de 1m et son diamètre interne de 7.2cm. La partie intérieure en contact avec l'entrée est remplie par du sable fin dans le but d'homogénéiser le flux d'air entrant. L'autre partie est constituée de l'échantillon à étudier. L'étanchéité est obtenue à l'aide de couvercles fixés grâce à six vis et écrous. Située entre la partie centrale de la cellule et les couvercles, une bague en cuivre permet d'obtenir l'étanchéité. Le tout peut supporter des pressions de quelques dizaines de bars et des températures voisines de 900°C.

La figure 2.10 est une représentation schématique du dispositif expérimental. Ce dispositif est très similaire à celui de l'expérience de cellule cinétique. Le diazote pur ou l'air est fourni par les bouteilles sous pression. Le flux massique d'air est maintenu constant grâce à un contrôleur massique de flux (Brooks 0151E). La pression en sortie de dispositif est maintenue constante à l'aide d'un régulateur de pression. La pompe à eau, située en aval du contrôleur de flux, permet l'injection d'eau dans le système à un débit contrôlé. Les colliers chauffants fournissent la chaleur nécessaire à la phase d'allumage. Le tube à combustion est disposé sur un bâti métallique. Il est isolé à l'aide d'un isolant de type laine de verre fibreux (fiberfrax insulation, Unifrax Corp.).

Les fluides produits passent à travers un premier séparateur avant de passer dans un condenseur froid,

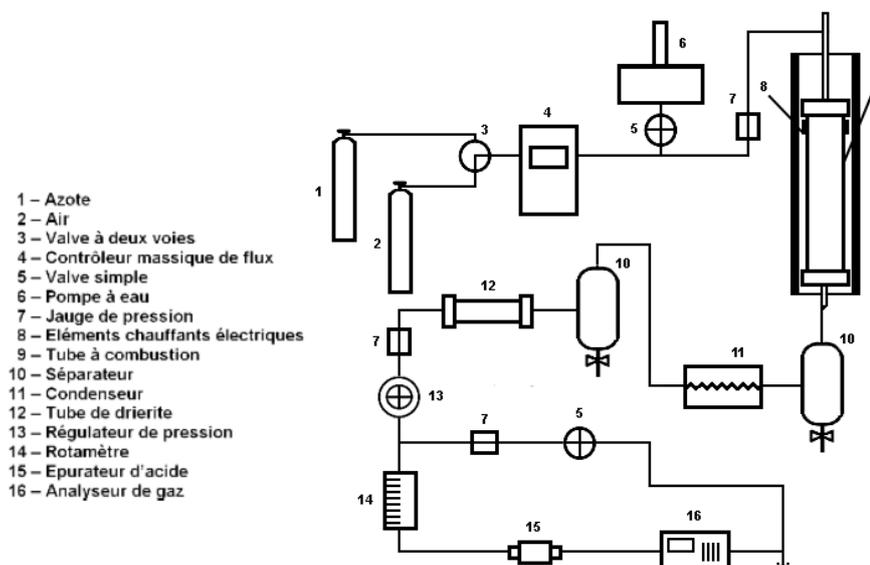


FIG. 2.10 – Dispositif expérimental associé au tube à combustion

tout ceci dans le but de collecter les liquides. Les gaz restants sont épurés dans un filtre à drierite (sulfate de calcium anhydre) toujours pour piéger l'humidité résiduelle. Un dernier tube (Purafill II Chemisorbant) placé juste en amont de l'analyseur de gaz (Servomex xentra 4000) capture les gaz acides. Les gaz secs produits passant à travers l'analyseur de gaz sont mesurés (fractions volumiques). Une valve et un rotamètre permettent de contrôler le débit entrant dans l'analyseur.

La mesure de température s'effectue manuellement à l'aide d'un thermocouple qui peut être déplacé le long du coeur de l'échantillon.

On enregistre toutes les trois secondes la composition des gaz en sortie.

Nous souhaitons commenter deux choix expérimentaux. Le premier, consistant à limiter les pertes thermiques radiales uniquement par l'utilisation d'un isolant passif, s'oppose à une autre technique qui consiste à annihiler le flux thermique radial causé par les pertes thermiques avec l'extérieur à l'aide de colliers chauffants [113]. Couplés à des fluxmètres disposés sur les parois du tube, ils sont pilotés électroniquement pour imposer une température annulant le flux thermique de conduction. Cette technique peut perturber fortement l'expérience. Cette perturbation est conditionnée à la largeur des colliers chauffants qui est en général de plusieurs centimètres. En effet, la taille caractéristique du front de combustion est d'un centimètre ; un collier plus large que ce dernier, ce qui est habituellement le cas, pourra chauffer une zone beaucoup trop large et donc par exemple accroître artificiellement la largeur du front de combustion. De plus, nous avons choisi de n'utiliser qu'un isolant car la modélisation thermique d'un tel dispositif est beaucoup plus simple que celle d'un dispositif avec les colliers chauffants où les données sur leur pilotage électronique sont difficilement accessibles. Le second choix expérimental concerne l'utilisation d'un thermocouple mobile. Une alternative consiste à positionner fixement des thermocouples le long

du tube, on parle de peigne de thermocouples. Ainsi, les mesures sont automatisées et les résultats se trouvent être des évolutions temporelles à une position donnée. En utilisant un thermocouple mobile, on fait une mesure dans l'espace pour un temps donné. De cette manière, on peut raffiner les mesures à proximité du front pour avoir une description fidèle du front de combustion. Cependant, plusieurs mesures sont nécessaires et le profil thermique peut avoir le temps d'évoluer de façon non négligeable entre deux mesures.

2.2.1.2 Préparation de l'expérience et le protocole expérimental

Le même échantillon, préparé en une seule fois, est utilisé pour toutes les expériences. Les proportions du mélange sont indiquées dans le tableau 2.5. L'argile est tout d'abord mélangé au sable avec l'eau

Composant	% masse
Sable	84.2
Eau	6.8
Huile	6.8
Argile (Kaolinite)	2.2

TAB. 2.5 – Composition de l'échantillon étudié

pour obtenir une consistance pâteuse mais homogène. Le tout est ensuite chauffé à 50°C pour réduire la viscosité de l'huile. Le mélange est fait à l'aide d'un mélangeur électrique de type pétrin.

Le puits à thermocouple est disposé dans le tube. Le tube à combustion est rempli manuellement à l'aide d'un cylindre rigide permettant de compacter l'échantillon par couche successives tout en préservant la position centrale du puits à thermocouple. Le tube est scellé comme indiqué précédemment. Un test d'étanchéité sur un circuit secondaire du dispositif permet de tester l'étanchéité du dispositif grâce à une solution d'eau et de savon. Le test passé avec succès, le tube est positionné et connecté au circuit. Du diazote est injecté pour balayer le milieu poreux et le structurer.

La première étape de l'expérience est l'allumage. Pendant cette phase, la puissance des éléments chauffant est progressivement augmentée. Les mesures sont prêtes à être effectuées et l'expérience débute réellement quand la température atteint 450°C à cinq centimètres au début du milieu poreux réactif. L'injection du diazote est remplacée par l'injection d'air.

Les expériences avec injection d'eau sont similaires aux expériences sèches. Quand l'expérimentateur juge que la combustion se propage régulièrement et de façon stable, il lance l'injection d'eau.

2.2.2 Résultats

Nous avons choisi de faire deux expériences sèches et trois humides. Les premières ont été faites avec deux débits d'injection d'air différents. Les expériences humides avec un débit d'injection d'air fixé et trois débits d'injection d'eau. Les détails sur les expériences sont donnés dans le tableau 2.6

2.2.2.1 Expériences sèches

Expérience RUN1 Les figures 2.11, 2.12 et 2.13 représentent respectivement la température en fonction de la position pour différents temps, la composition du gaz en sortie en fonction du temps et la position du front en fonction du temps.

Expérience	Pression en sortie (psi)	Débit d'injection d'air (sccm)	Débit d'injection d'eau mL/min	Pourcentage molaire d'eau dans le gaz
RUN1	100	2000	0	0
RUN2	100	3000	0	0
RUN3	100	3000	1	31
RUN4	100	3000	3	57
RUN5	100	3000	2	47

TAB. 2.6 – Description des expériences de tubes à combustion

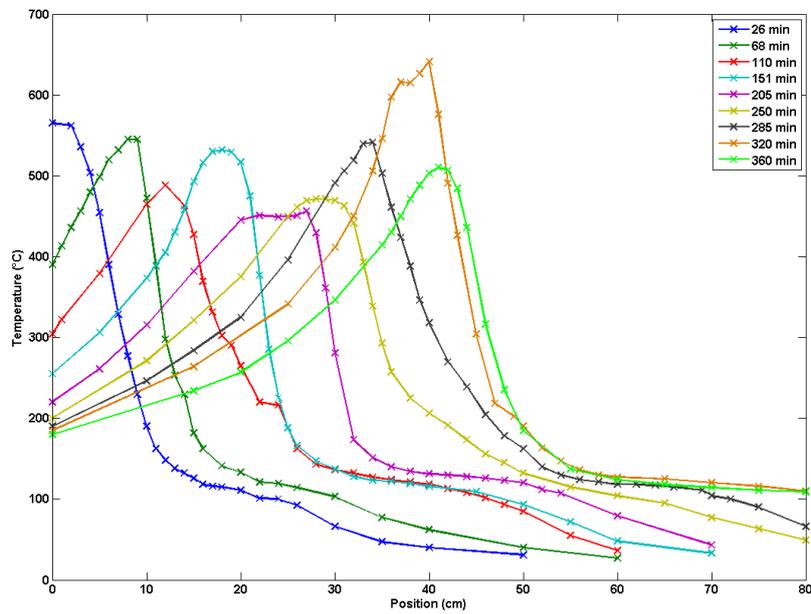


FIG. 2.11 – Température en fonction de la position

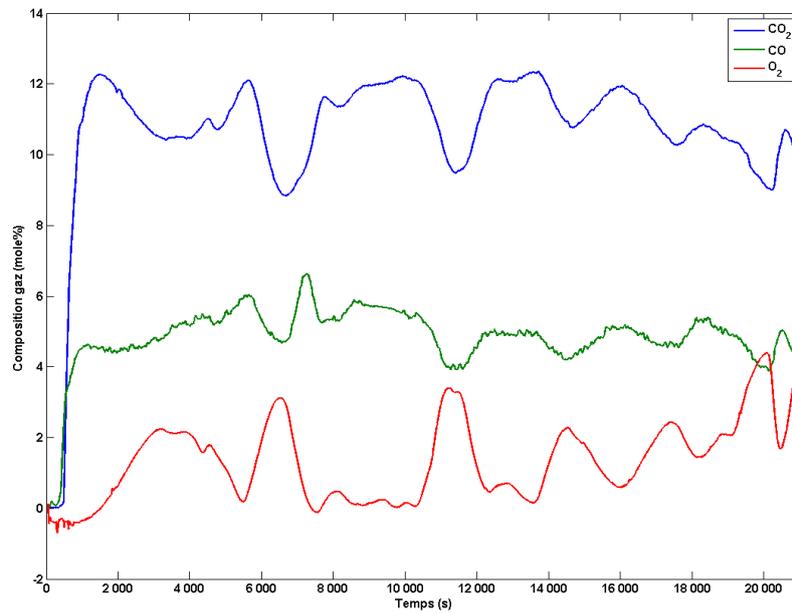


FIG. 2.12 – Composition du gaz en fonction du temps

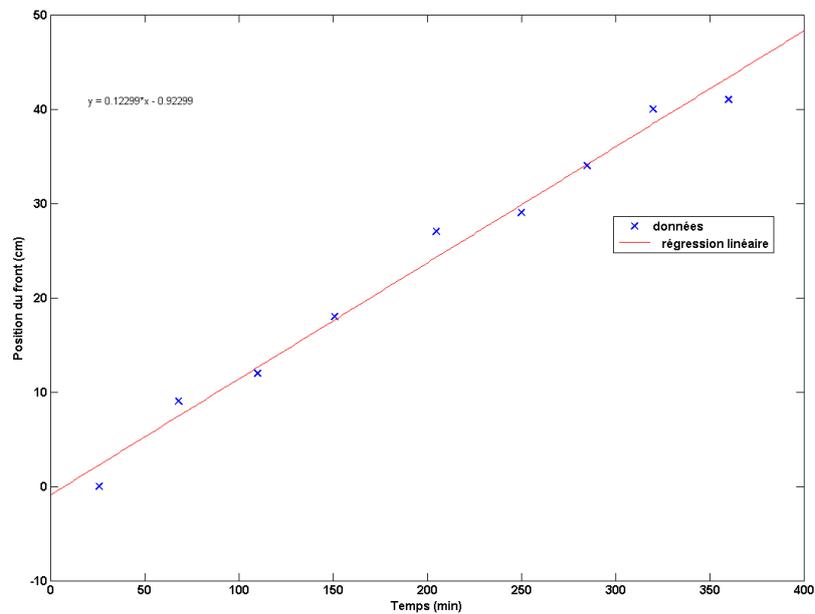


FIG. 2.13 – Position du front en fonction de la distance

Dans la figure 2.11 les profils de températures sont les profils typiques d'une expérience sèche. La position du front de combustion est déterminée par le maximum de la température qui se situe entre 455°C et 650°C pour une valeur moyenne de 525°C. Comme attendu, le gradient de température est très fort en aval du front de combustion car la température augmente rapidement dans cette zone, principalement à cause des réactions chimiques exothermiques qui se produisent dans une zone mince, quelques centimètres ici. En amont du front de combustion, le gradient de température est beaucoup moins prononcé. Dans la zone brûlée, la température décroît lentement, majoritairement à cause de l'air injecté, mais aussi à cause des pertes thermiques. Le plateau de vapeur n'est que très peu visible dans cette expérience et sa température caractéristique est d'environ 125°C. Dans la figure 2.12, la consommation d'oxygène est presque totale ce qui traduit une bonne combustion. La production de CO_2 se situe entre 10% mole et 12% mole et celle de CO entre 4% mole et 6% mole. L'allumage s'est fait rapidement et la combustion est stable comme le prouvent les données sur les gaz. Dans la figure 2.13, on remarque que la vitesse de propagation du front de combustion est relativement constante. Une régression linéaire donne la valeur de 7.4cm/h.

Expérience RUN2 La seule différence entre l'expérience RUN1 et RUN2 est le débit d'injection d'air qui est de 3000sccm pour l'expérience RUN2 alors qu'il est de 2000sccm pour l'expérience RUN1. Les figures 2.14, 2.15 et 2.16 représentent respectivement la température en fonction de la position pour différents temps, la composition du gaz en sortie en fonction du temps et la position du front en fonction du temps.

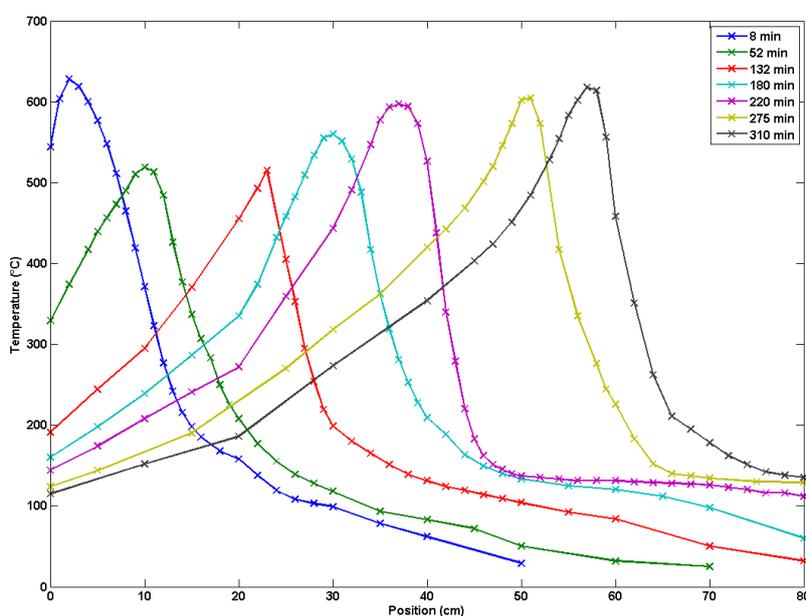


Fig. 2.14 – Température en fonction de la position

Dans la figure 2.15, on remarque que l'allumage est beaucoup plus difficile que dans l'expérience précédente. En effet, environ 8000s sont nécessaires pour que la consommation d'oxygène soit maximale.

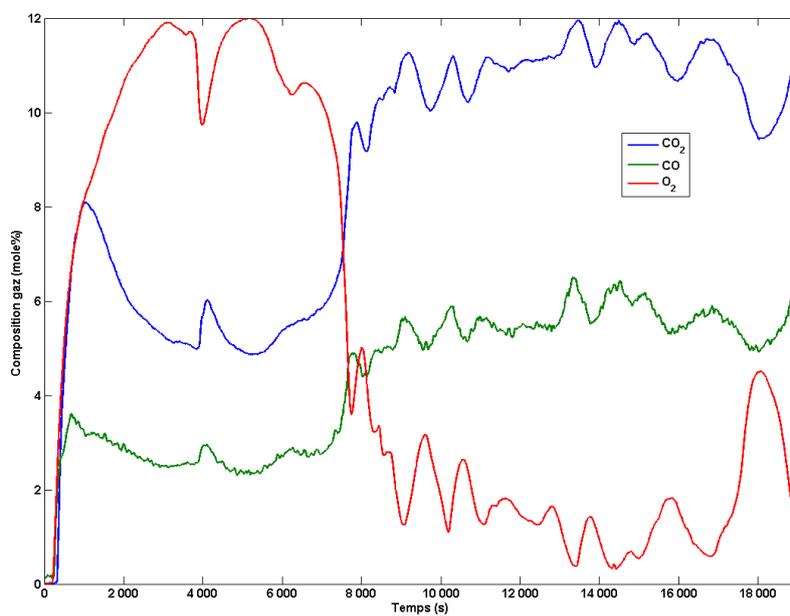


FIG. 2.15 – Composition du gaz en fonction du temps

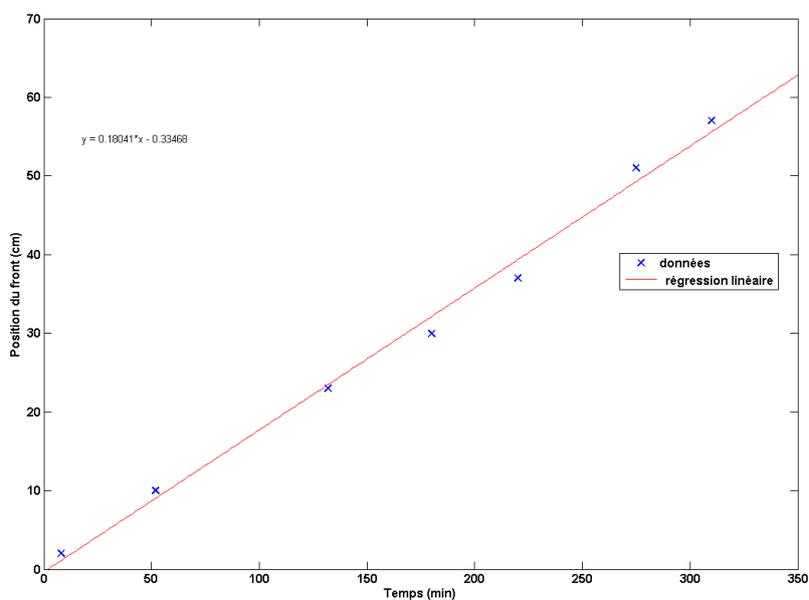


FIG. 2.16 – Position du front en fonction de la distance

Cette différence peut être expliquée par une période d'allumage plus courte que dans l'expérience RUN1. Un allumage trop rapide pénalise la diffusion de la chaleur dans le milieu qui est un phénomène lent. Or, la combustion, pour être initiée, a besoin de démarrer dans une zone chaude relativement large. Dans la figure 2.14, les formes des profils de températures sont assez proches de ceux de l'expérience RUN1. La température caractéristique du plateau de vapeur est de 135°C. La position du front de combustion est visible par le maximum de température qui se situe entre 515°C et 628°C pour une valeur moyenne de 577°C. Si l'on considère uniquement la période où la combustion est stable, la valeur moyenne est de 595°C. Cette valeur est bien supérieure à son équivalente de l'expérience précédente. Cette observation était attendue car le débit d'injection est plus important que pour la première expérience, ce qui a pour principale conséquence d'augmenter la vitesse du front de combustion et par conséquent sa température (voir section 1.1.4). Cette vitesse est de 10.82cm/h selon la figure 2.16. Le rapport de vitesse de front entre l'expérience RUN1 et RUN2 est d'environ 0.68 qui est très proche du rapport des débits d'injection des deux expériences qui est de 2/3. De plus, en figure 2.15, la proportion de CO_2 et CO reste en moyenne proche de celle de l'expérience RUN1. Nous savons que, dans le cas de la propagation d'un front de combustion en milieu poreux, la vitesse de ce dernier est contrôlée par les réactions chimiques qui sont elles mêmes pilotées par la quantité des réactifs présents. Ainsi, les informations évoquées nous laissent penser que, globalement, le comportement chimique est semblable dans les deux expériences et que l'apport d'oxygène contrôle la progression du front de combustion (voir section 1.1.4). En d'autres termes, la quantité d'huile disponible et donc déposée est équivalente dans les deux expériences.

2.2.2.2 Expériences humides

Toutes les expériences humides ont été faites avec un débit d'injection d'air de 3000sccm qui est celui de l'expérience RUN2. On pourra donc comparer leurs résultats à ceux de cette dernière. Le débit minimal d'injection d'eau de 1ml/min, correspond à une fraction molaire d'eau dans le gaz de 0.31. L'eau dans ces proportions affecte les réactions chimiques, comme il a été démontré expérimentalement en section 2.1.

RUN3 Les figures 2.17, 2.18 et 2.19 représentent respectivement la température en fonction de la position pour différents temps, la composition du gaz en sortie en fonction du temps et la position du front en fonction du temps.

Dans la figure 2.17, les profils de températures sont typiques de la combustion humide. Le front de combustion est repéré par la température maximale qui se situe entre 542°C et 668°C pour une valeur moyenne de 578°C. Sans prendre en compte les premières mesures de la phase sans injection d'eau, la température moyenne est de 560°C. Comparé à l'expérience RUN2, cette valeur est inférieure. Comme attendu dans une expérience humide, le plateau de vapeur est beaucoup plus marqué que dans l'expérience sèche et la décroissance de température, en amont du front de combustion, plus marquée. Ces effets sont les effets thermiques évoqués en introduction. L'eau injectée, s'évapore au contact de la zone brûlée chaude et va alimenter la zone où la température permet sa recondensation. La température caractéristique du plateau de vapeur est de 135°C. Dans la figure 2.18, l'évolution de la composition des gaz en sortie de tube indique que la combustion est bien établie tout au long de l'expérience. La consommation de l'oxygène est presque totale. En comparaison avec l'expérience RUN2, l'évolution et le niveau des

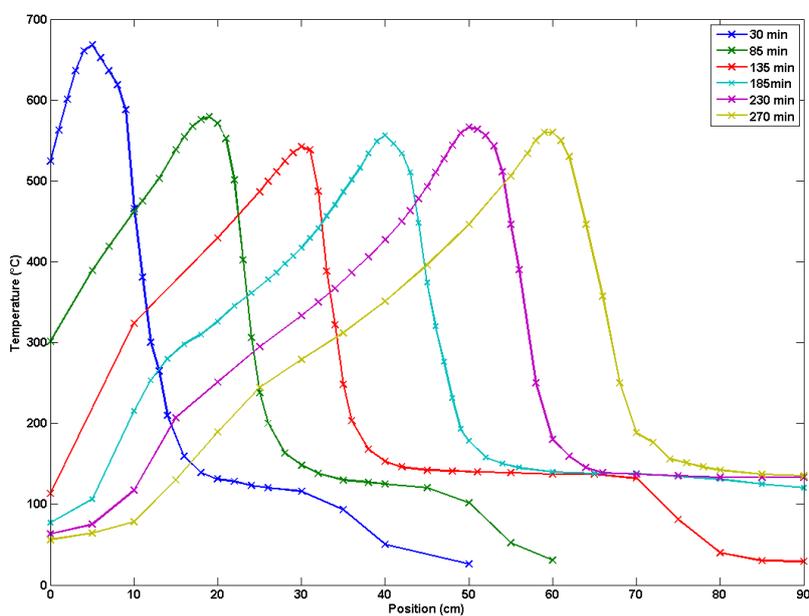


FIG. 2.17 – Température en fonction de la position

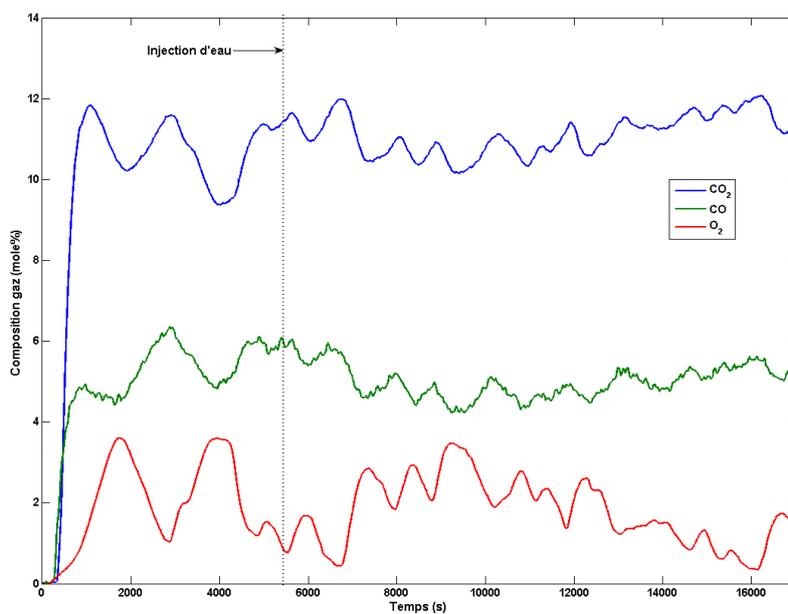


FIG. 2.18 – Composition du gaz en fonction du temps

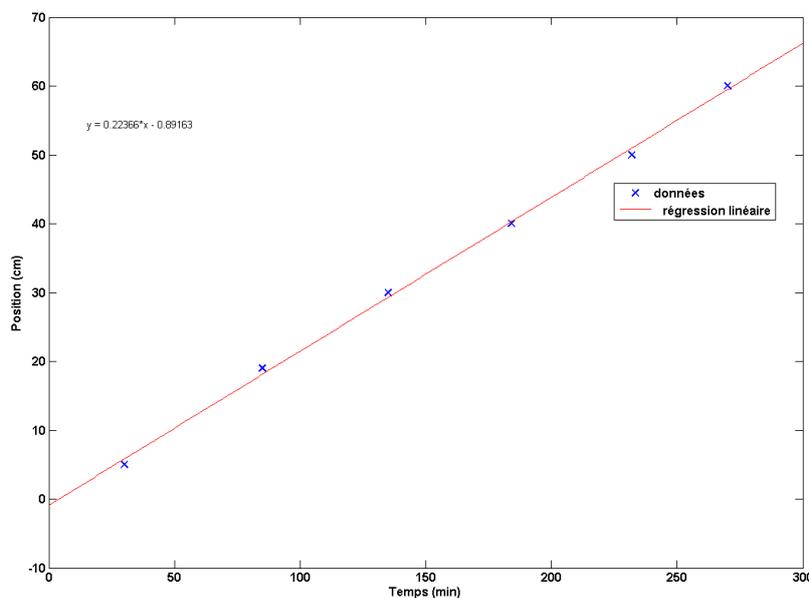


FIG. 2.19 – Position du front en fonction de la distance

gaz produit sont semblables. Cependant, l'injection d'eau semble stabiliser la combustion en diminuant l'amplitude des oscillations. Dans la figure 2.19, la vitesse du front de combustion est de 14.2cm/h. Cette valeur est supérieure à celle de l'expérience RUN2. Ceci signifie que la quantité de fuel disponible est inférieure dans cette expérience, le débit massique d'oxygène étant le même dans les deux expériences.

RUN4 Les résultats de cette expérience ne sont pas exposés car ils sont inexploitable. Pendant la manipulation, le thermocouple central a été défaillant et a fourni des résultats incohérents.

RUN5 Les figures 2.20, 2.21 et 2.22 représentent respectivement la température en fonction de la position pour différents temps, la composition du gaz en sortie en fonction du temps et la position du front en fonction du temps.

Dans la figure 2.21, on remarque que la période avant injection d'eau est plus importante ce qui dénote de la difficulté à obtenir une combustion stable. Les valeurs de composition du gaz sont similaires à celles des autres expériences. Dans la figure 2.22, les profils de températures sont des profils typiques des expériences humides. La position du front de combustion est marquée par la température maximale qui se situe entre 533°C et 655°C pour une valeur moyenne de 543°C obtenue à partir des données post injection. Les effets de l'eau injectée sont encore plus prononcés dans cette expérience par rapport à l'expérience RUN3. Le plateau de vapeur est plus important et l'impact sur la température, en amont du front de combustion, plus marqué. Dans la figure 2.23, la vitesse du front de combustion est de 11.4cm/h. Cette valeur est inférieure à celle de l'expérience RUN3. On peut voir ceci comme un effet probable d'une trop forte injection d'eau qui va pénaliser la progression du front en éteignant partiellement la combustion. Ce phénomène est connu sous le nom de "quenched combustion" [114].

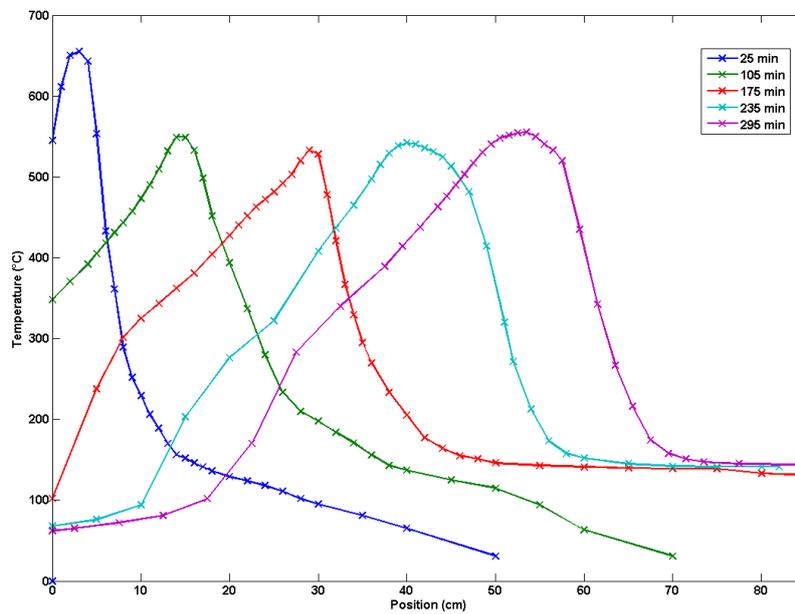


FIG. 2.20 – Température en fonction de la position

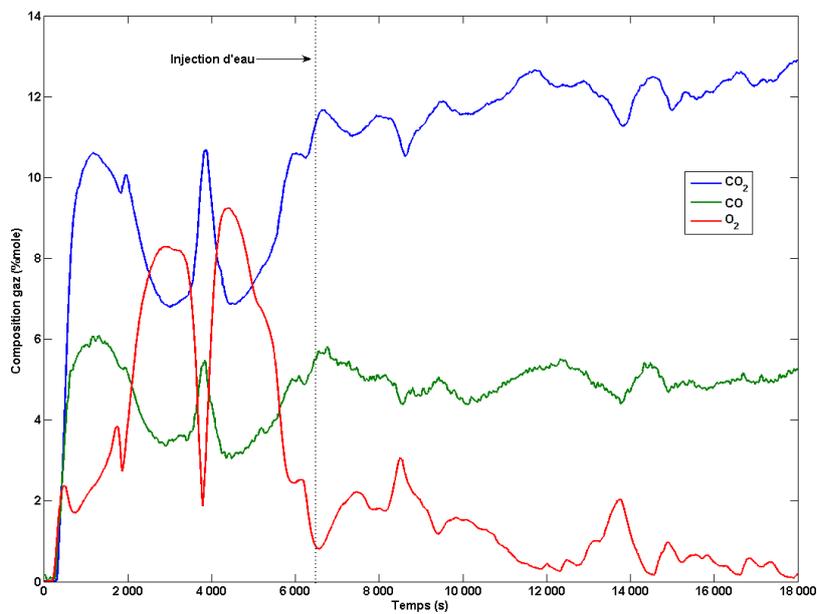


FIG. 2.21 – Composition du gaz en fonction du temps

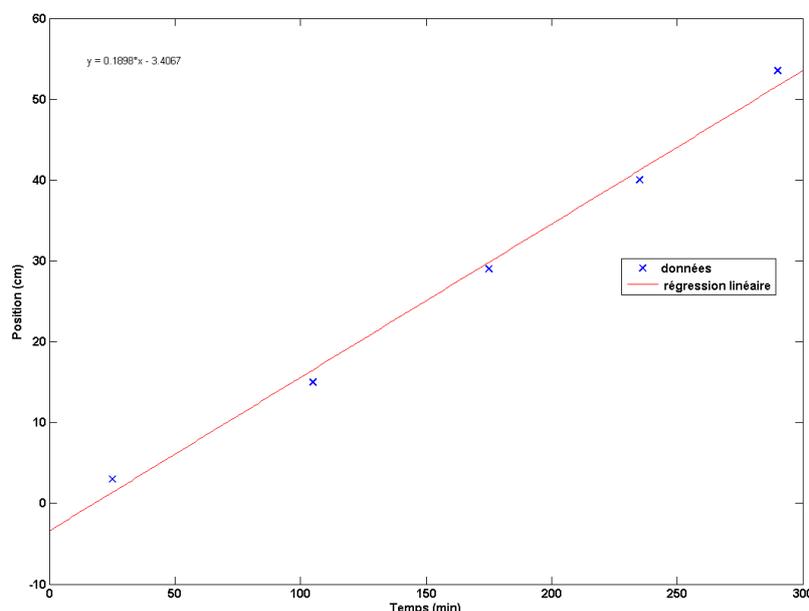


FIG. 2.22 – Position du front en fonction de la distance

2.2.2.3 Analyse qualitative post-expérimentale de l'échantillon

La figure 2.23 est une image illustrée du contenu post expérimental du tube utilisé pour l'expérience RUN1. Quelques zones caractéristiques (voir introduction) de la combustion in-situ sont visibles. Celle notée I est la zone brûlée. Des résidus sont présents ce qui indique que la combustion n'a pas été complète. La zone notée II est le front de combustion avec le coke qui forme un agglomérat dur et compact. La zone notée IV est le plateau de vapeur beaucoup plus chargé en eau que l'échantillon vierge.

La figure 2.24 est une image illustrée du contenu post expérimental du tube utilisé pour l'expérience RUN3. Comparé à ce que l'on observe dans l'expérience sèche RUN1, on voit ici une zone brûlée humide (I) limitrophe de la zone brûlée sèche (II). L'eau semble favoriser la combustion car on voit moins de résidu de la combustion. La zone non brûlée n'est seulement constituée que du banc d'huile (IV) car l'expérience a été stoppée plus tard que l'expérience RUN1.

2.2.3 Conclusion

Une série d'expérience de tubes à combustion a été réalisée. Ces expériences ont permis de vérifier, sur l'huile que nous étudions, que, pendant la combustion humide par rapport à la combustion sèche :

- la température dans la zone brûlée est inférieure à cause des effets thermiques de l'eau,
- le plateau de vapeur est plus important,
- la vitesse de front est plus importante,
- le sable brûlé contient moins de résidus organiques.

Nous disposons maintenant d'un jeu de données expérimentales cohérent, construit sur des expériences couvrant les situations de combustions humides et sèches et soumises à plusieurs débits d'injection d'eau et d'air. Ce jeu de données fera un parfait outil de comparaison pour valider le modèle complet

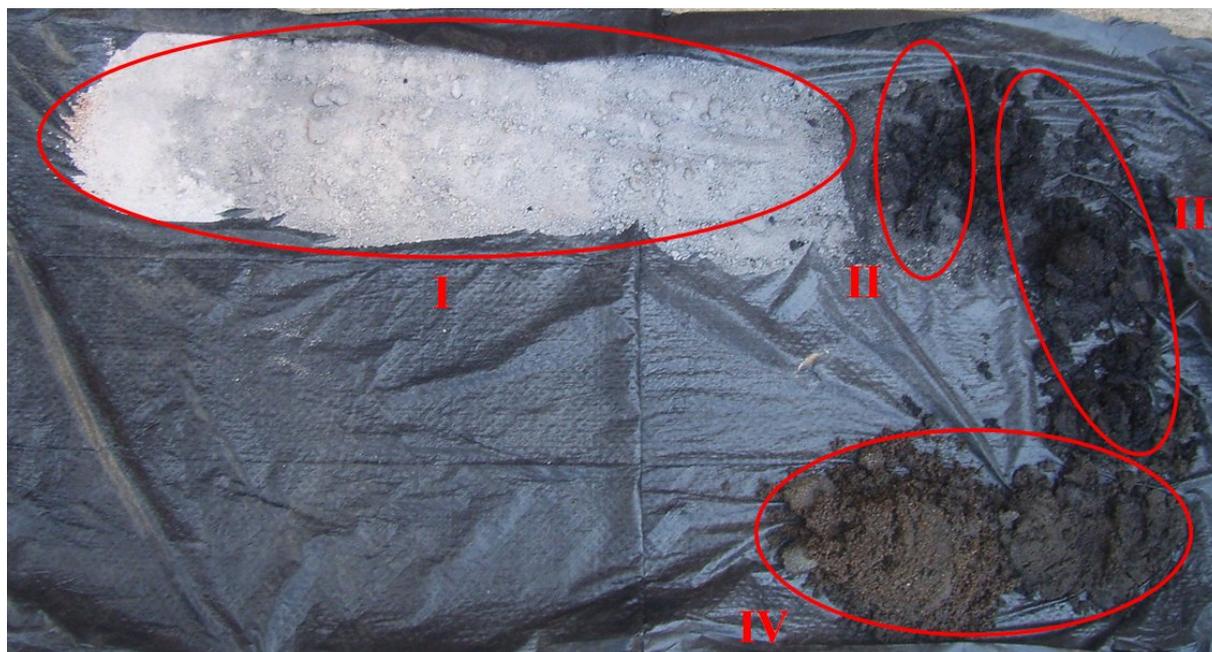


FIG. 2.23 – Examen du tube issu de l'expérience RUN1. I) Zone brûlée - II) Zone du front de combustion - III) Zone du banc d'huile - IV) Zone du plateau de vapeur et zone vierge

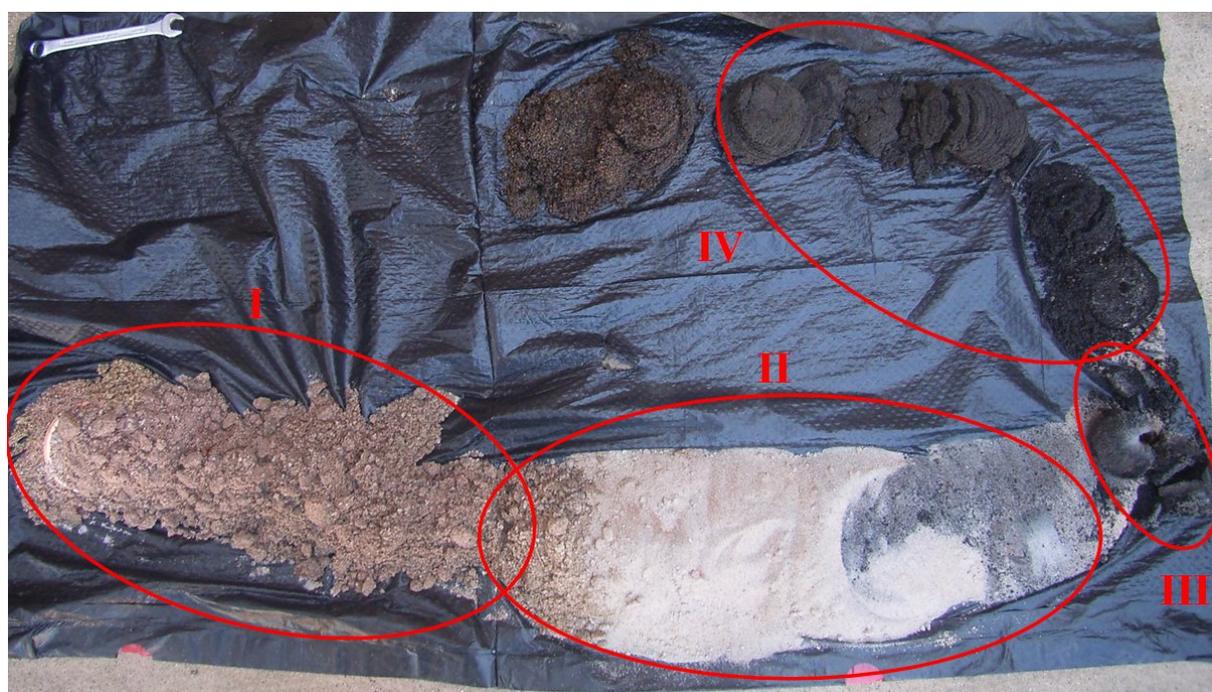


FIG. 2.24 – Examen du tube issu de l'expérience RUN3. I) Zone brûlée et humide - II) Zone brûlée et sèche - III) Zone du front de combustion - IV) Zone du banc d'huile

que nous allons construire.

Chapitre 3

Modélisation thermodynamique : méthodologie et application à une huile lourde

Dans le but d'avoir un modèle compositionnel complet, permettant de modéliser le procédé de combustion in-situ et particulièrement les couplages entre les réactions chimiques et les phénomènes d'évaporation, la modélisation thermodynamique est importante, au même titre que la modélisation des réactions chimiques et du transport de masse et de chaleur.

La qualité de cette modélisation est tributaire de la description compositionnelle de l'huile et de la façon dont sont modélisées les différentes propriétés inhérentes à la thermodynamique. Dans une première partie, nous ferons le point sur les différentes méthodes permettant de décrire une huile du point de vue de sa composition, pour la modélisation thermodynamique de celle-ci.

La modélisation du comportement des différentes phases est le socle de la modélisation thermodynamique. On utilise souvent les équations d'état pour relier les différentes grandeurs thermodynamiques d'une phase donnée. C'est pourquoi, dans une deuxième partie, nous exposons les différents types d'équations d'état et leurs applications aux mélanges multiconstituants.

La modélisation du procédé de combustion in-situ passe obligatoirement par une étape de calcul d'équilibre de phases. Celle-ci permet de caractériser l'état d'un système en fonction de sa pression et température par exemple. Le système peut se présenter comme monophasique, diphasique ou triphasique. Dans une troisième partie, nous présenterons les aspects théoriques qui permettent d'exprimer l'équilibre thermodynamique d'un système multiphasique. Dans le domaine pétrolier, ces développements sont souvent mis en application à travers un calcul appelé "flash". Dans la quatrième partie, on commencera par présenter le flash diphasique ainsi que les méthodes algorithmiques inhérentes. Ce type de flash est très robuste et abouti. Il est largement utilisé pour les calculs d'équilibre pour des systèmes contenant des hydrocarbures et des gaz. Cependant, dans le cas d'un système contenant de l'eau, une troisième phase, liquide, peut apparaître. Ainsi, le flash triphasique, extension directe du point de vue théorique, du flash diphasique, peut être employé. Néanmoins, les algorithmes de résolutions ne sont pas encore fiables et robustes. C'est pourquoi, nous présentons en quatrième partie une nouvelle formulation pour

un flash triphasique dit "free water", combinant la fiabilité d'un flash diphasique et la précision d'un flash triphasique dans le cadre de nos applications.

Finalement, grâce aux concepts et méthodes introduits dans les parties précédentes, nous procéderons à une caractérisation de l'huile extra-lourde de Zuata en vue d'une utilisation dans le contexte de la modélisation de la combustion in-situ.

3.1 Description thermodynamique d'une huile

En section 1.2.3.1, on a vu, dans la littérature pétrolière sur la modélisation des réactions chimiques, que les auteurs utilisaient deux formalismes pour la description compositionnelle d'une huile : la décomposition SARA et la décomposition atomique. Cette dernière est intrinsèquement liée à la modélisation thermodynamique d'où elle trouve son origine.

Dans cette partie, nous allons regarder les méthodes et techniques utilisées pour obtenir une description atomique précise d'une huile.

3.1.1 Analyse expérimentale

L'analyse expérimentale d'un fluide pétrolier a pour but d'obtenir la composition de celui-ci, en terme de composants ou pseudo-composants. Elle dépend de comment celui-ci est prélevé.

En laboratoire, le gaz et l'huile sont séparés en conditions dites standards, c'est à dire une pression de 1atm et une température de 15°C. La masse molaire moyenne et la densité sont mesurées. La masse molaire est mesurée par l'ajout d'un composant pur, pour lequel on connaît la masse molaire, le toluène par exemple. On compare ensuite le point de solidification de l'huile avec et sans l'agent. Cette différence permet d'évaluer la masse molaire de l'échantillon. Cependant, cette méthode est peu précise. Pedersen et Christensen [115] affirment que l'erreur peut atteindre les 20%.

Deux méthodes analytiques sont utilisées pour l'analyse compositionnelle : la chromatographie gazeuse (CG) et la méthode dite de True Boiling Point Distillation (TBP).

3.1.1.1 Chromatographie gazeuse

La chromatographie gazeuse est adaptée à l'analyse des échantillons gazeux. Un petit échantillon est injecté dans la colonne du CG à travers laquelle il est transporté à un taux qui dépend de la structure de la molécule et du point d'ébullition. Chaque composant est identifié par un pic sur le chromatogramme. Étant donné que le nombre de composant est limité dans le gaz, ils peuvent être quantitativement identifiés. Le méthane (CH_4) est le plus simple d'entre eux et aussi le plus commun dans les fluides pétroliers. Parce qu'il ne contient qu'un seul atome de carbone, il est souvent noté C_1 . De la même manière, l'éthane (C_2H_6) est noté C_2 et ainsi de suite. Une analyse standard différenciera les C_4 et C_5 normaux et iso.

Les composants contenus dans les fluides pétroliers et pouvant être définis, comme ceux cités précédemment, sont limités et sont regroupés en fonction de leur nombre d'atomes de carbone. A partir des molécules contenant plus de sept atomes de carbone, il est difficile de distinguer les molécules. De plus, comme les molécules à masse molaire élevée sont présentes en moins grande concentration que celles à masse molaire faibles, l'identification individuelle de celle-ci devient plus difficile quand le nombre d'atome de carbone croît [115]. On parle alors des fractions C_{7+} qui sont habituellement caractérisées par une analyse de type True Boiling Point Distillation.

3.1.1.2 True Boiling Point Distillation

L'analyse TBP permet de séparer les composants en coupe, pour les fractions C_{7+} , en fonction de leur température d'ébullition.

La température d'ébullition d'un composant à une pression donnée, est la température à laquelle la phase vapeur et liquide coexistent. Si la pression est de 1atm, on parle de température d'ébullition normale. Cependant, le terme "température d'ébullition" est habituellement utilisé pour la température d'ébullition normale. En outre, certains composants ne se retrouvent pas dans la catégorie correspondant à leur nombre d'atomes de carbone. Le benzène, C_6H_6 sera classé dans les C_7 car son point d'ébullition le situe plutôt dans la famille des C_7 .

Les fractions ainsi caractérisées sont aussi associées à un nombre entier d'atomes de carbones, c'est pourquoi on peut parler de décomposition atomique. Le tableau 3.1 montre les points d'ébullitions des différentes fractions. Les plages de températures sont déterminées en considérant les points d'ébullition des paraffines. Le tableau 3.1 renseigne aussi sur les densités et masses molaires généralisées de chaque fraction en dessous du C_{45} . Elles sont basées sur les travaux de Bergman [116].

Chaque coupe est pesée et contient suffisamment de matière pour mesurer la densité ou gravité spécifique et la masse molaire. La différence des masses molaires des molécules au sein d'une même coupe étant faible, la mesure de la masse molaire de la coupe est très précise. L'incertitude se situe aux alentours de 2% [115].

3.1.1.3 Exploitation des résultats

Les deux types d'analyses peuvent être complémentaires. L'analyse GC servira à l'étude des composés les plus légers alors que l'analyse TBP permettra de déterminer les fractions plus lourdes. Cependant, les limites technologiques et la difficulté que l'on peut avoir à séparer les constituants les plus lourds des fractions C_{7+} font que les analyses donnent des résultats tronqués. Habituellement, la description atomique est stoppée à une fraction donnée. Le reste des composants est regroupé sous la coupe C_{n+} , souvent C_{20+} ou C_{30+} . Au besoin, il faut envisager d'étendre la composition pour $n \geq n+$: on parle de splitting de la fraction C_{n+} . On cherche en général une fonction du type $z_n = f(n)$, avec n le nombre d'atome de carbone et z_n la fraction molaire associée à la fraction caractérisée par n atomes de carbones. Elle va permettre de faire une sorte d'extrapolation de la composition. Plusieurs méthodes existent que nous ne développerons pas ici. Certaines, très simples, se basent sur des approximations linéaires ou exponentielles [118]. D'autres, plus complexes, sont des fonctions de densité de probabilité, comme le modèle de la distribution gamma [119].

3.1.2 Méthodes de caractérisation des fractions C_{7+}

Les fractions obtenues après analyses expérimentales doivent être caractérisées par des propriétés intrinsèques. Les plus évidentes résultant des mesures expérimentales sont la gravité spécifique, la température d'ébullition et la masse molaire. Beaucoup d'autres propriétés existent et certaines sont essentielles dans le travail de modélisation thermodynamique comme les propriétés critiques et la facteur acentrique.

Le point critique est le point (T, P) (pour température et pression), pour lequel les phases vapeur et liquide deviennent identiques et non distinguables. La température, pression et volume critique à ce point

Nombre de carbones	Température d'ébullition (°C)	Température d'ébullition moyenne (°C)	Densité (kg/m ³)	Masse molaire (g/mol)
C ₇	69.2-98.9	91.9	722	96
C ₈	98.9-126.1	116.7	745	107
C ₉	126.1-151.3	142.2	764	121
C ₁₀	151.3-174.6	165.8	778	134
C ₁₁	174.6-196.4	187.2	789	147
C ₁₂	196.4-216.8	208.3	800	161
C ₁₃	216.8-235.9	227.2	811	175
C ₁₄	235.9-271.1	246.4	822	190
C ₁₅	271.1-287.3	266	832	206
C ₁₆	287-303	283	839	222
C ₁₇	303-317	300	847	237
C ₁₈	317-331	313	852	251
C ₁₉	331-344	325	857	263
C ₂₀	344-357	338	862	275
C ₂₁	357-369	351	867	291
C ₂₂	369-381	363	872	305
C ₂₃	381-392	375	877	318
C ₂₄	392-402	386	881	331
C ₂₅	402-413	397	885	345
C ₂₆	413-423	408	889	359
C ₂₇	423-432	419	893	374
C ₂₈	432-441	429	896	388
C ₂₉	441-450	438	899	402
C ₃₀	450-459	446	902	416
C ₃₁	459-468	455	906	430
C ₃₂	468-476	463	909	444
C ₃₃	476-483	471	912	458
C ₃₄	483-491	478	914	472
C ₃₅	-	486	917	486
C ₃₆	-	493	919	500
C ₃₇	-	500	922	514
C ₃₈	-	508	924	528
C ₃₉	-	515	926	542
C ₄₀	-	522	928	556
C ₄₁	-	528	930	570
C ₄₂	-	534	931	584
C ₄₃	-	540	933	598
C ₄₄	-	547	935	612
C ₄₅	-	553	937	626

TAB. 3.1 – Propriétés générales des fractions pétrolières au-delà de l'hexane (Source : Katz et Firoozabadi [117])

sont respectivement notés T_c , P_c et V_c . Le facteur de compressibilité critique, noté Z_c est défini comme :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (3.1)$$

avec R la constante universelle des gaz parfaits. Ces différentes propriétés critiques sont essentielles car elles sont utilisées dans les diverses méthodes permettant de calculer beaucoup de propriétés liées aux composants.

Le facteur acentrique a originellement été défini par Pitzer pour améliorer la précision de certaines lois appliquées à des composants complexes ou lourds [120, 121]. Il est un paramètre et non une quantité mesurable. Il est adimensionnel et défini comme :

$$\omega = -\log_{10} \frac{P^{vap}}{P_c} - 1 \quad (3.2)$$

P^{vap} correspond à la pression de vapeur à $T = 0.7T_c$. Le facteur acentrique est défini de telle sorte que, pour des molécules simples comme l'argon ou le xénon, sa valeur soit nulle. Elle va croître avec la complexité et la taille des molécules. Par exemple, pour le méthane, sa valeur sera de 0.001 alors que pour le décane elle sera de 0.489. Les valeurs reportées dans les différentes tables proviennent de la formule 3.2. Selon les sources, les valeurs diffèrent essentiellement à cause de l'estimation de P^{vap} .

Pour les fractions n'appartenant pas aux fractions C_{7+} , les propriétés peuvent être obtenues de façon expérimentale et sont bien connues et répertoriées. Pour les autres, plusieurs modèles, souvent des corrélations obtenues à partir de bases de données, sont présentés dans la littérature. Leur but est d'exprimer une des propriétés de la fraction en fonction d'une ou plusieurs autres. Nous présentons ici les plus utilisés.

3.1.2.1 La méthode de Riazi et Daubert

Riazi et Daubert [122, 118] proposent dans deux articles différents, des relations permettant de lier les différentes propriétés.

Masse molaire en fonction de la température d'ébullition et de la gravité spécifique La masse molaire M , est exprimée en fonction de T_b et SG comme suit :

$$M = 1.6607 \times 10^{-4} T_b^{2.1962} SG^{-1.0164} \quad (3.3)$$

Cette équation n'est valable que pour des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 25. En 1987, ils proposent une nouvelle équation [118] valable pour des composants ayant des masses molaires comprises entre 70 et 700 :

$$M = 42.965 \left[\exp \left(2.097 \times 10^{-4} T_b - 7.78712 SG + 2.08476 \times 10^{-3} T_b SG \right) \right] T_b^{1.26007} SG^{4.98308} \quad (3.4)$$

Température d'ébullition en fonction de la gravité spécifique et de la masse molaire Pour des composants légers avec une masse molaire comprise entre 70 et 300, la température d'ébullition est donnée en fonction de la masse molaire et de la gravité spécifique :

$$T_b = 3.76587 \left[\exp \left(3.7741 \times 10^{-3} M + 2.98404 SG - 4.25288 \times 10^{-2} M SG \right) \right] \times M^{0.40167} SG^{-1.58262} \quad (3.5)$$

Pour des composants plus lourds avec une masse molaire comprise entre 300 et 700, la relation est la suivante :

$$T_b = 9.3369 \left[\exp \left(1.6514 \times 10^{-4} M + 1.4103 SG - 7.5152 \times 10^{-4} M SG \right) \right] M^{0.5369} SG^{-0.7276} \quad (3.6)$$

Propriétés critiques en fonction de la gravité spécifique et de la masse molaire Les propriétés critiques sont exprimées en fonction de la température d'ébullition et de la gravité spécifique :

$$T_c = 19.06232 T_b^{0.58848} SG^{0.3596} \quad (3.7)$$

$$P_c = 5.53027 \times 10^7 T_b^{-2.3125} S G^{2.3201} \quad (3.8)$$

T_c est exprimé en Kelvin et P_c en bar. Ces équations sont recommandées uniquement pour des composants hydrocarbonés de masse molaire comprise entre 70 et 300. Cependant, elles ont été remplacées plus tard par des corrélations beaucoup plus précises [118] :

$$T_c = 9.5233 \left[\exp(-9.314 \times 10^{-4} T_b - 0.544442 S G + 6.4791 \times 10^{-4} T_b S G) \right] \times T_b^{0.81067} S G^{0.53691} \quad (3.9)$$

$$P_c = 3.1958 \times 10^5 \left[\exp(-8.505 \times 10^{-3} T_b - 0.48014 S G + 5.749 \times 10^{-3} T_b S G) \right] \times T_b^{-0.4844} S G^{4.0846} \quad (3.10)$$

Pour des molécules ayant un nombre d'atome de carbone supérieur à 20, les relations suivantes sont proposées :

$$T_c = 35.9413 \left[\exp(-6.9 \times 10^{-4} T_b - 1.4442 S G + 4.91 \times 10^{-4} T_b S G) \right] T_b^{0.7293} S G^{1.2771} \quad (3.11)$$

$$P_c = 6.9575 \left[\exp(-1.35 \times 10^{-2} T_b - 0.3129 S G + 9.174 \times 10^{-3} T_b S G) \right] T_b^{0.6791} S G^{-0.6807} \quad (3.12)$$

Cette dernière relation peut aussi être utilisée pour des composants plus légers. L'équation 3.11 prédit la température critique des composants ayant un nombre d'atome de carbone compris entre 5 et 20 avec une erreur absolue de 0.4% alors que l'équation 3.12 commet une erreur de 5.8%.

3.1.2.2 La méthode de Lee et Kesler

Lee et Kesler à travers deux articles [123, 124] donnent des relations permettant d'exprimer différentes propriétés en fonction des autres.

Masse molaire en fonction de la température d'ébullition et de la gravité spécifique La masse molaire est liée à la température d'ébullition et à la gravité spécifique par la relation empirique suivante :

$$M = -122272.6 + 9486 S G + (8.3741 - 5.9917 S G) T_b + (1 - 0.77084 S G - 0.02058 S G^2)(0.7465 - 222.466/T_b) 10^7 / T_b + (1 - 0.80882 S G + 0.02226 S G^2)(0.3228 - 17.335/T_b) 10^{12} / T_b^3 \quad (3.13)$$

Cette corrélation est valable pour des températures d'ébullition inférieures à 750K ou des molécules possédant moins de 35 atomes de carbone.

Propriétés critiques en fonction de la température d'ébullition et de la gravité spécifique Les propriétés critiques sont exprimées en fonction de la gravité spécifique et de la température d'ébullition :

$$T_c = 189.8 + 450.6 S G + (0.4244 + 0.1174 S G) T_b + (0.1441 - 1.0069 S G) 10^5 / T_b \quad (3.14)$$

$$\ln P_c = 5.689 - 0.0566 / S G - (0.43639 + 4.1216 / S G + 0.21343 / S G^2) \times 10^{-3} T_b + (0.47579 + 1.182 / S G + 0.15302 / S G^2) \times 10^{-6}$$

$$\times T_b^2 - (2.4505 + 9.9099/SG^2) \times 10^{-10} \times T_b^3 \quad (3.15)$$

T_b est exprimé en Kelvin et P_c en bar. L'auteur recommande d'utiliser cette corrélation pour des composants ayant une masse molaire comprise entre 70 et 700, autrement dit pour des composants possédant entre 5 et 50 atomes de carbone.

Facteur acentrique en fonction de la température d'ébullition et des propriétés critiques Pour les composants ayant une température d'ébullition réduite ($T_{br} = T_b/T_c$) inférieure ou égale à 0.8, ce qui correspond à des composants ayant environ une masse molaire inférieure à 280 ou un nombre d'atome de carbone inférieur à 20, la corrélation suivante est donnée :

$$\omega = \frac{-\ln(P_c)/1.01325 - 5.92714 + 6.09648/T_{br} + 1.28862\ln(T_{br}) - 0.169347T_{br}^6}{15.2518 - 15.6875/T_{br} - 13.4721\ln(T_{br} + 0.43577T_{br}^6)} \quad (3.16)$$

Cette formule est basée sur des corrélations obtenues pour la pression de vapeur. Pour les autres composants, c'est à dire ceux ayant une température d'ébullition réduite supérieure à 0.8, les auteurs proposent la loi suivante :

$$\omega = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)/T_{br} \quad (3.17)$$

K_w est le facteur de Wilson défini comme $K_w = (1.8T_b)^{1/3}/SG$.

3.1.2.3 La méthode de Twu

La méthode de Twu est une méthode globale ou certaines relations sont implicites. Elles sont toutes liées, c'est pourquoi elles sont données d'un seul tenant. Twu [125] propose de prédire les propriétés critiques, facteurs acentriques et masse molaire des n-alcanes en fonction de la température d'ébullition et de la gravité spécifique :

$$T_c^o = T_b \left(0.533272 + 0.34383 \times 10^{-3} \times T_b + 2.52617 \times 10^{-7} \times T_b^2 - 1.658481 \times 10^{-10} \times T_b^3 + 4.60773 \times 10^{24} \times T_b^{-13} \right)^{-1} \quad (3.18)$$

$$P_c^o = \left(1.00661 + 0.31415\alpha^{1/2} + 9.16106\alpha + 9.5041\alpha^2 + 27.35886\alpha^4 \right)^2 \quad (3.19)$$

$$V_c^o = \left(0.34602 + 0.30171\alpha + 0.93307\alpha^3 + 5655.414\alpha^{14} \right)^{-8} \quad (3.20)$$

$$SG^o = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (3.21)$$

avec $\alpha = 1 - T_b/T_c^o$. La masse molaire est implicitement donnée par la relation suivante :

$$T_b = \exp \left(5.12640 + 2.71579\beta - 0.286590\beta^2 - 39.8544/\beta - 0.122488/\beta^2 - 13.7512\beta + 19.6197\beta^2 \right) \quad (3.22)$$

avec $\beta = \ln(M^o)$. L'auteur conseille d'utiliser une méthode itérative pour obtenir la masse molaire en partant de la valeur suivante :

$$M^o = \frac{T_b}{5.8 - 0.0052T_b} \quad (3.23)$$

Pour les autres composants, les relations pour estimer la température critique, la pression critique, le volume critique et la masse molaire en fonction de la gravité spécifique et la température d'ébullition sont :

$$\begin{aligned} T_c &= T_c^o [(1 + 2f_T) / (1 - 2f_T)]^2 \\ &\text{avec } \Delta S G_T = \exp [5 (S G^o - S G)] - 1 \\ &\text{et } f_T = \Delta S G_T \left[-0.27016/T_b^{1/2} + (0.0398285 - 0.706691/T_b^{1/2}) \Delta S G_T \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} V_c &= V_c^o [(1 + 2f_V) (1 - 2f_V)]^2 \\ &\text{avec } \Delta S G_V = \exp [4 (S G^{o2} - S G^2)] - 1 \\ &\text{et } f_V = \Delta S G_V \left[0.347776/T_b^{1/2} + (-0.182421 + 2.248896/T_b^{1/2}) \Delta S G_V \right] \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} P_c &= P_c^o (T_c/T_c^o) \times (V_c/V_c^o) [(1 + 2f_P) / (1 - 2f_P)]^2 \\ &\text{avec } \Delta S G_P = \exp [0.5 (S G^o - S G)] - 1 \\ &\text{et } f_P = \Delta S G_P \left[(2.53262 - 34.4321/T_b^{1/2} - 2.30193T_b/1000) \right. \\ &\quad \left. + (-11.4277 + 187.934/T_b^{1/2} + 4.11963T_b/1000) \Delta S G_P \right] \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \ln(M) &= \ln(M^o) [(1 + 2f_M) (1 - 2f_M)]^2 \\ &\text{avec } \Delta S G_M = \exp [5 (S G^o - S G)] - 1 \\ &\quad , \chi = \left| 0.012342 - 0.244541/T_b^{1/2} \right| \\ &\text{et } f_M = \Delta S G_M \left[\chi + (-0.0175691 + 0.143979/T_b^{1/2}) \Delta S G_M \right] \end{aligned} \quad (3.27)$$

Dans les relations précédentes, les températures sont en Kelvin, les volumes critiques en cm^3/mol , les pressions en bar et les masses molaires en g/mol . Toutes ces relations doivent être résolues simultanément, car elles sont fortement liées. Elles ont été obtenues grâce à des bases de données se rapportant aux composants C_1 jusqu'à C_{100} .

3.1.2.4 La méthode d'Edmister

Le facteur acentrique en fonction de T_b , T_c et P_c . La corrélation de Edmister [126] s'exprime comme :

$$\omega = 0.5899 \left(\frac{T_{br}^{1/3}}{1 - T_{br}^{1/3}} \right) \left[\log \left(\frac{P_c}{1.01325} \right) \right] - 1 \quad (3.28)$$

3.1.2.5 La méthode de Ahmed

Ahmed [127] fournit une équation générale permettant d'exprimer une propriété Θ en fonction du nombre d'atomes de carbone de la fraction C_n :

$$\Theta = A_1 + A_2 C_n + A_3 (C_n)^2 + A_4 (C_n)^3 + A_5 (C_n)^{-1} \quad (3.29)$$

Les différents coefficients sont listés dans le tableau 3.2. Les relations sont valables pour des composants

Θ	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
M	-131.11375	24.96156	-0.34079022	2.4941184×10^{-3}	468.32575
$T_b [R]$	434.38878	50.125279	-0.9027283	7.0280657×10^{-3}	-601.85651
SG	0.86714949	3.4143408×10^{-8}	-2.839627×10^{-5}	2.4943308×10^{-8}	-1.1627984
ω	-0.50862704	-8.700211×10^{-2}	$-1.8484814 \times 10^{-5}$	1.4663890×10^{-5}	1.8518106
$T_c [R]$	915.53747	41.421337	-0.7586859	5.8675351×10^{-3}	$-1.3028779 \times 10^{10}$
P_c	275.56275	-12.522269	0.29926384	$-2.8452129 \times 10^{-3}$	1.7117226×10^3

Tab. 3.2 – Coefficient pour les lois de Ahmed [127]

ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 7 et 60.

3.1.2.6 Évaluation des différentes lois

Les auteurs fournissent une gamme d'application en terme de nombre d'atome de carbone ou de masse molaire. Cependant, la recommandation ne garantit pas la précision dans la gamme donnée. Le tableau 3.3 récapitule les différentes recommandations pour chaque corrélation en fonction de la propriété souhaitée.

	M	T_b	P_c et T_c	ω
Riazi-Daubert	< 50	6 – 50	6 – ∞	–
Lee-Kesler	< 35	–	6 – 50	6 – ∞
Twu	< 100	< 100	< 100	–
Ahmed	7 – 60	7 – 60	7 – 60	7 – 60

Tab. 3.3 – Gamme d'application des différentes corrélations en fonction du nombre d'atome de carbone, selon les préconisations des auteurs

Les lois exposées sont souvent reprises dans la littérature et utilisées dans la plupart des simulateurs [128, 129]. Cependant, il est difficile de tirer des recommandations claires.

Riazi [130] estime qu'il est difficile d'évaluer les corrélations sur les propriétés critiques au-delà des fractions C_{18} , car il existe peu de données expérimentales, qui in-fine ne sont évaluées qu'à travers d'autres propriétés thermodynamiques. De plus, une fraction C_n pour une huile donnée pourra avoir des propriétés différentes pour une autre huile, bien que la température d'ébullition et la gravité spécifique soient similaires. Il remarque même que les avis divergent en fonction des auteurs.

Pour l'évaluation du facteur acentrique, il conseille, faute de pouvoir utiliser la définition qui nécessite la connaissance de la pression de vapeur du composant, d'utiliser la corrélation de Lee-Kesler.

3.1.3 Lumping

La caractérisation d'une huile peut être faite grâce aux étapes présentées précédemment. Les données ainsi obtenues peuvent être très denses, et le nombre de composants caractérisant l'huile très élevé. Or,

principalement pour des raisons de gain de temps de calcul, il est parfois utile de réduire le nombre de composants, en regroupant ceux-ci par tranches : c'est le lumping. Plus généralement, le lumping consiste :

- à décider quelle fraction sera groupée avec quelle autre,
- et à attribuer des propriétés équivalentes (P_c, T_c, ω, \dots) aux nouveaux pseudo-composants lumpés.

3.1.3.1 Regroupement des fractions

Pour une huile légère, on ne regroupera que les fractions C_{7+} pour conserver la qualité de la description sur les parties légères majoritaires et précisément décrites. Whitson [119] suggère que les fractions C_{7+} devraient être regroupées en N_p pseudo-composants selon la formule :

$$N_p = 1 + 3.3 \log_{10} (N_+ - 7) \quad (3.30)$$

où N_+ est le nombre de carbone de la fraction la plus lourde caractérisée. Bien évidemment, N_p sera pris entier. Les groupes sont séparés en fonction de la masse molaire M_j , tel que :

$$M_j = M_{7+} \left(\frac{M_{N_+}}{M_{7+}} \right)^{1/N_p} \quad (3.31)$$

avec $j = 1, \dots, N_p$. Le j ème groupe sera constitué des fractions ayant une masse molaire comprise entre M_{j-1} et M_j . Cette méthode peut uniquement être appliquée aux composants C_{7+} pour une description allant jusqu'au C_{N_p} , avec $N_p \geq 20$ [131].

Pour une huile lourde ou extra-lourde, cette règle n'est pas adaptée car la proportion des composants légers, autres que C_{7+} peut être très faible, voire négligeable, en comparaison des autres fractions. Il est donc inutile des les décrire avec précision. Il n'existe pas vraiment de ligne directrice pour le lumping des huiles lourdes ou extra-lourdes.

3.1.3.2 Propriétés équivalentes des fractions

Les pseudo-composants lumpés étant définis, on souhaite maintenant leur attribuer des propriétés équivalentes.

Les règles de Kay [132] sont les plus simples. L'idée, pour une propriété donnée, est de calculer la propriété équivalente du pseudo-composant k par une relation barycentrique, où les poids sont les fractions molaires :

$$T_{ck} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i T_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i} \quad (3.32)$$

$$P_{ck} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i P_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i} \quad (3.33)$$

$$\omega_k = \frac{\sum_{i=m}^n z_i \omega_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i} \quad (3.34)$$

Pedersen et al. [115] suggèrent de calculer les propriétés équivalentes grâce à une moyenne pondérée par la masse. Si le pseudo-composant k contient les fractions C_m à C_n , alors T_{ck} , P_{ck} et ω_k sont obtenus

grâce aux relations suivantes :

$$T_{ck} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i M_i T_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i M_i} \quad (3.35)$$

$$P_{ck} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i M_i P_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i M_i} \quad (3.36)$$

$$\omega_k = \frac{\sum_{i=m}^n z_i M_i \omega_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i M_i} \quad (3.37)$$

avec z_i la fraction molaire et M_i la masse molaire, tous deux associés à la fraction i .

Beaucoup d'autres méthodes ont été proposées dans la littérature. Par exemple, Danesh et al. [133] utilisent plutôt le logarithme de la masse au lieu de la masse molaire, dans les expressions précédentes. Une approche plus fondamentale et reposant sur des bases théoriques a été présentée par Leibovici [134]. L'idée est que le comportement de l'équation d'état et ses principaux paramètres a et b ne doivent pas être affectés par le lumping. En supposant que les propriétés des pseudo-composants lumpés ne dépendent pas de la température, on obtient les relations suivantes :

$$\frac{T_{ck}^2}{P_{ck}} = \sum_{i=m}^n \sum_{j=m}^n z_i z_j \frac{T_{ci} T_{cj}}{\sqrt{P_{ci} P_{cj}}} (1 - k_{ij}) \quad (3.38a)$$

$$\frac{T_{ck}}{P_{ck}} = \sum_{i=m}^n \sum_{j=m}^n z_i z_j \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \frac{T_{cj}}{P_{cj}} (1 - l_{ij}) \quad (3.38b)$$

avec k_{ij} et l_{ij} des paramètres d'interactions binaires. On peut facilement résoudre ce système pour obtenir T_{ck} et P_{ck} . Leibovici conseille de calculer le facteur acentrique selon la méthode de Kay.

3.2 Comportement des phases : équations d'état et règles de mélange

La caractérisation telle qu'on l'a présentée dans les parties précédentes se fait dans le seul but de pouvoir modéliser le comportement des phases.

Cette caractérisation se fait toujours grâce à une équation d'état. L'équation d'état est une équation mathématique qui relie la pression, le volume et la température d'un fluide donné. On peut trouver deux familles d'équations d'état : celles empiriques qui sont construites grâce à des observations expérimentales et celles théoriques basées sur des modèles à l'échelle des molécules. Nous nous intéressons à ces dernières qui ont l'avantage indéniables d'être consistantes et donc de pouvoir modéliser l'ensemble du comportement d'une phase donnée.

3.2.1 Equations d'état

3.2.1.1 Loi des gaz parfaits

La plus simple des équations d'état, est la loi des gaz parfaits qui se formule ainsi :

$$PV = nRT \quad (3.39)$$

avec R la constante universelle des gaz parfait et n le nombre de mole. On peut écrire cette loi d'une autre manière, en introduisant le volume molaire $v = V/n$:

$$Pv = RT \quad (3.40)$$

A basse pression, les interactions moléculaires d'un gaz sont si faibles qu'elles peuvent être négligées. De plus, le volume des molécules est très petit devant le volume intermoléculaire ; ainsi le volume des molécules peut être négligé devant le volume total occupé par le gaz. Sous ces conditions, n'importe quel gaz peut être considéré comme parfait. Leur validité dépendra du type de composants et de ses propriétés critiques.

Ce modèle a été développé au XIXe siècle en constatant que tous les gaz tendent vers ce même comportement, à pression suffisamment basse, quelle que soit la nature chimique du gaz, ce qu'exprime la loi d'Avogadro, découverte en 1811 : la relation entre la pression, le volume et la température est, dans ces conditions, indépendante de la nature du gaz. De nombreux gaz réels vérifient avec une excellente approximation le modèle du gaz parfait, dans les conditions normales. C'est le cas des gaz principaux de l'air, le diazote et le dioxygène.

Malheureusement, à haute pression et pour des molécules complexes la loi des gaz parfaits n'est pas satisfaisante. De plus, elle ne permet pas de modéliser le comportement d'un fluide à l'état liquide.

3.2.1.2 L'équation d'état de Van Der Waals

Le comportement des gaz à haute pression se rapproche de celui des liquides jusqu'au point critique où le gaz et le liquide ont un comportement identique. Van der Waals propose l'idée de continuité des gaz et liquides et suggère qu'une seule équation d'état peut représenter le comportement PVT (pour Pression Volume Température) des deux types de phases.

Il modifie l'équation des gaz parfait 3.40 en remplaçant P et V avec des modifications appropriées pour prendre en compte les effets des gaz réels sous la forme suivante [135] :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (3.41)$$

avec a et b deux constantes spécifiques au fluide mais indépendantes de P et T . L'équation est souvent écrite sous la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.42)$$

Pour trouver v connaissant T et P , l'équation précédente doit être réécrite sous la forme suivante :

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \left(\frac{a}{P}\right)v - \frac{ab}{P} = 0 \quad (3.43)$$

C'est une équation cubique en v . Pour cette raison, l'équation d'état de Van der Waals est classifiée en tant qu'équation d'état cubique.

Dans l'équation 3.42, les paramètres a et b sont respectivement le paramètre énergétique ou paramètre d'attraction et le covolume molaire. Ils peuvent être obtenus grâce aux données expérimentales car

on doit avoir :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (3.44)$$

au point critique. Ainsi, on trouve :

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (3.45)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3.46)$$

$$Z_C = \frac{P_c v_c}{RT_c} = 0.375 \quad (3.47)$$

Cette équation fut la première à traduire l'existence d'une transition de phase liquide-vapeur et à rendre compte de l'existence d'un point critique. Elle représente moins bien les propriétés de la phase liquide que celles de la phase vapeur.

3.2.1.3 L'équation d'état de Soave, Redlich et Kwong (SRK)

Depuis l'introduction de l'équation d'état de Van der Waals en 1899, des dizaines d'équations d'état cubiques ont vu le jour, particulièrement dans les dernières décennies. La simplicité mathématique de l'équation d'état sous forme cubique, pour calculer les propriétés thermodynamiques, font d'elle la favorite. Quand Van der Waals introduit le paramètre a , il indiqua qu'il était dépendant de la température. C'est en 1949, que Redlich et Kwong (RK) [136] firent la première modification prenant en compte cette dépendance. Ils expriment l'équation d'état comme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3.48)$$

où a dépend de la température comme $a_c/T^{0.5}$ avec a_c fonction de P_c et T_c . Les performances de cette équation sont bien meilleures que celle de l'équation de Van der Waals, mais son utilisation reste limitée aux fluides simples et gaz rares.

L'équation d'état de RK a fait l'objet de nombreuses modifications, qui ont commencé en 1972, avec la modification de Soave [137]. L'équation de RK modifiée par Soave est appelée équation d'état de Soave Redlich et Kwong (SRK). Soave a obtenu le paramètre a pour un nombre important de composants purs en utilisant des données expérimentales sur la densité des liquides saturés et la pression de vapeur saturante. Alors que l'équation RK ne nécessite que la température critique et la pression critique pour estimer les paramètres, l'équation SRK a besoin en plus du facteur acentrique.

L'équation d'état se présente sous la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.49)$$

avec les paramètres suivants :

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (3.50)$$

$$a_c = \frac{0.42747R^2T_c^2}{P_c} \quad (3.51)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad (3.52)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right)^2 \quad (3.53)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (3.54)$$

L'équation de SRK fournit un facteur de compressibilité critique toujours égal à 0.333

3.2.1.4 L'équation d'état de Peng Robinson (PR)

La prédiction de la densité des phases liquides par l'équation SRK est en général mauvaise. Peng et Robinson [138] attribuent cette déficience au fait que l'équation de SRK prédit le facteur de compressibilité critique à 0.333 alors que, par exemple pour des n-paraffines C_1 à C_{10} , il se situe entre 0.288 et 0.247 [121]. Peng et Robinson suggèrent alors une équation de la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3.55)$$

avec les paramètres suivant :

$$a(T) = a_c\alpha(T) \quad (3.56)$$

$$a_c = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (3.57)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad (3.58)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right)^2 \quad (3.59)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (3.60)$$

L'équation de PR donne un facteur de compressibilité critique de 0.307 pour les composants purs, ce qui est bien inférieur à celui de SRK mais toujours trop élevé par comparaison aux résultats expérimentaux.

Deux ans après, Peng et Robinson proposent une modification de l'équation 3.60, à utiliser pour les composants ayant un facteur acentrique, ω , supérieur à 0.49, c'est à dire des composants lourds :

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3 \quad (3.61)$$

3.2.1.5 Forme générale des équations d'état cubiques

Beaucoup d'autres équations d'état cubiques existent, chaque auteur apportant sa modification, souvent fonction du domaine d'application. On peut par exemple en citer quelques unes : Fuller en 1976 [139], Heyen en 1980 [140], Schmidt et Wenzel en 1980 [141], Harmens et Knapp en 1980 [142], Kubic en 1982 [143], Patel et Teja en 1982 [144], Adachi et al. en 1983 [145] et Trebble et Bishnoi en 1987 [146].

Schmidt et Wenzel [141] ont donné une expression générale de ces différentes équations d'état. L'expression est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (3.62)$$

u et w sont des paramètres directement liés au type de l'équation d'état considérée. Une expression équivalente, faisant intervenir le facteur de compressibilité ($Z = PV/RT$), prend la forme suivante :

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (3.63)$$

avec A et B tels que :

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3.64)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.65)$$

Si on cherche Z vérifiant 3.63, on peut obtenir jusqu'à trois solutions réelles. La solution la plus grande sera prise comme facteur de compressibilité, si notre fluide est un gaz, et la plus petite si c'est un liquide. Le tableau 3.4 indique les paramètres pour quelques équations d'état.

Equation	u	w	b	a
Van Der Waals	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27}{64} \frac{R^2T_c^2}{P_c}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_cT^{0.5}}$
Redlich-Kwong-Soave	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} \alpha(T)$
Peng Robinson	2	-1	$\frac{0.07780RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \alpha(T)$

Tab. 3.4 – Paramètres pour quelques équations d'état [121]

3.2.2 Comparaisons des différentes équations d'état

En 1987, Trebble et Bishnoi [146] ont effectué une étude comparative des différentes équations cubiques. Ils se sont basés sur les 60 composés les plus utilisés en procédés physico-chimiques (hydrocarbures, composés légers). Le tableau 3.5 présente les erreurs sur la pression de saturation, P_{sat} , le volume molaire liquide, v_{liq} , et le volume molaire gazeux, v_{vap} . Les tensions de vapeur sont en général bien calculées grâce aux fonctions α . Les différences les plus importantes interviennent pour les prédictions des volumes molaires, particulièrement les volumes molaires liquides.

Dans le domaine pétrolier, on utilise généralement l'équation d'état de SRK ou celle de PR. En effet, elles sont particulièrement bien adaptées aux composés hydrocarbonés et surtout sont relativement simples par rapport aux autres équations d'état, ce qui permet d'exprimer assez facilement les différentes propriétés en découlant.

3.2.3 Correction de volume

Jusqu'à 1982, l'utilisation de l'équation d'état de SRK était essentiellement limitée aux calculs d'équilibre de phases et de densité de gaz. En raison de sa faible capacité à prédire la densité des li-

Auteurs	$\Delta(P^{sat})\%$	$\Delta(v_{liq})\%$	$\Delta(v_{vap})\%$
Soave, Redlich et Kwong 1972	1.5	17.2	3.1
Peng et Robinson 1976	1.3	8.2	2.7
Fuller 1976	1.3	2.0	2.8
Schmidt et Wenzel 1980	5.0	1.9	7.2
Harmens et Knapp 1980	1.5	6.6	3.0
Kubic 1982	3.5	7.4	15.9
Patel et Teja 1982	1.3	7.5	2.6
Adachi et al. 1983	1.1	7.4	2.5
Trebble et Bishnoi 1987	2.0	3.0	3.1

TAB. 3.5 – Erreurs en fonction de l'équation d'état [146]

guides, elle était souvent utilisée, combinée avec une corrélation externe de calcul de la densité. Ceci cause des problèmes, par exemple, en proche région critique, où il est difficile de distinguer la phase liquide et gazeuse. En 1982, Peneloux et al. [147] présentent une équation d'état de SRK modifiée avec un paramètre de translation de volume ; elle prend la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + b + 2c)} \quad (3.66)$$

Le paramètre c est appelé une translation de volume ou correction de volume. Il est possible de relier le volume molaire et le paramètre b calculés par l'équation d'état de SRK et celle modifiée :

$$v_{pen} = v_{SRK} - c \quad (3.67)$$

$$b_{pen} = b_{SRK} - c \quad (3.68)$$

avec l'indice SRK pour l'équation d'état SRK et l'indice pen pour celle modifiée par Peneloux.

Le paramètre c n'a pas d'influence sur les résultats des calculs d'équilibres multiphasiques. Les deux équations fourniront les mêmes pressions de vapeur pour les composants purs, les mêmes points de bulle et de rosée. Le paramètre c n'influence que le calcul de volume molaire et par conséquent de densité. Peneloux et al. [147] recommandent l'expression suivante, pour le calcul de c , pour les composants hydrocarbonés plus légers que C_7 :

$$c = \frac{0.40768RT_c(0.29441 - Z_{RA})}{P_c} \quad (3.69)$$

où Z_{RA} est le facteur de compressibilité de Rackett défini comme :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (3.70)$$

Les constantes dans l'équation 3.69 ont été obtenues par régression par rapport à des résultats expérimentaux de densité de liquide saturé, pour des composants $C_1 - C_6$, à pression atmosphérique, c'est pourquoi la validité de cette correction est limitée. On doit envisager de déterminer d'autres paramètres pour des composants plus lourds. Les nouvelles corrélations, permettant d'évaluer c , pourront dépendre de la température uniquement et non de la pression pour ne pas modifier les résultats d'équilibres de

phases par rapport à l'équation d'état non modifiée.

La translation de volume de Peneloux n'est pas limitée à l'équation de SRK et peut être appliquée à celle de PR [148]. Avec la correction de volume, l'équation d'état de PR s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+2c+b) + (b+c)(v-b)} \quad (3.71)$$

Pour des composants hydrocarbonés plus légers que le C₇, le paramètre c peut être évalué comme :

$$c = \frac{0.50033RT_c}{P_c} (0.25969 - Z_{RA}) \quad (3.72)$$

Tout comme pour l'équation de SR modifiée, les constantes de l'expression précédente ont été obtenues par régression linéaire par rapport à des résultats expérimentaux. Elles doivent aussi être adaptées à des composants plus lourds.

Depuis, beaucoup de travaux ont porté sur l'amélioration de la densité des liquides à travers les lois sur les translations de volumes, particulièrement sur les constituants les plus lourds [149, 150, 151, 152].

3.2.4 Les règles de mélange pour les mélanges multiconstituants

Dans la situation où le fluide étudié est composé de plusieurs constituants, il faut pouvoir exprimer les différents paramètres des équations d'état.

La première approche est d'utiliser les mêmes équations développées pour les substances pures mais les paramètres d'entrée (T_c , P_c et ω) sont estimés pour le mélange. La seconde approche consiste à estimer les propriétés souhaitées pour tous les constituants purs et de calculer ces mêmes propriétés pour le mélange à partir de lois appropriées. La troisième méthode, et la plus utilisée, est de calculer les paramètres a et b de l'équation d'état, en utilisant des règles de mélange, à partir des valeurs des composants purs et de la composition du mélange.

Avec les équations cubiques comportant deux paramètres, a et b (et c), l'objectif consiste à recalculer ces paramètres pour le mélange étudié en prenant en compte l'influence mutuelle des différents composants. A cet effet, de nombreuses règles de mélange ont été développées et présentées dans diverses sources [153, 154]. La plus connue est la "règle de mélange quadratique". Pour des mélanges, liquides ou vapeurs, de N composants avec une composition x_i , les équations suivantes sont utilisées pour estimer a et b :

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (3.73)$$

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad (3.74)$$

$$c = \sum_i^N x_i c_i \quad (3.75)$$

avec

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.76)$$

a et b sont les coefficients de l'équation d'état pour le mélange, a_i et b_i les coefficients de l'équation d'état du fluide composé seulement du composant i , et x_k la fraction molaire du composant k dans la phase considérée. k_{ij} est appelé paramètre d'interaction binaire. Il prend en compte le fait que les interactions attractives entre les composés i et j sont différentes de celles entre i et i et j et j . Par définition, $k_{ii} = 0$ et $k_{ji} = k_{ij}$. Pour la plupart des systèmes contenant des composants hydrocarbonés, les coefficients d'interactions binaires peuvent être négligés. Cependant, pour un mélange constitué de molécules différant fortement de par leur taille et complexité, ils doivent être pris en compte.

3.3 Expression théorique du calcul d'équilibre de phases

Une des utilités des développements précédents est le calcul des équilibres de phases. Nous allons ici exposer les bases théoriques qui permettent d'exprimer les relations d'équilibre de phases grâce aux équations d'état.

3.3.1 Relations fondamentales de thermodynamique

On considère un système comprenant N_c constituants. Ce système peut se présenter sous la forme d'une seule phase, il est alors homogène ou de N_p phases homogènes séparés par des surfaces de discontinuité, il est alors hétérogène. Au passage de ces surfaces de séparation les propriétés de la matière varient de façon discontinue.

3.3.1.1 Définition des potentiels chimiques à partir de la fonction de Gibbs

On considère un système constitué d'une seule phase, où le nombre de moles n_i de chaque constituant i peut varier. La fonction de Gibbs du système G est de la forme $G(n_1, n_2, \dots, n_{N_c}, P, T)$. On peut écrire la différentielle de la fonction de Gibbs comme ceci :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{n_{i \neq 1}, P, T} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{n_{i \neq 2}, P, T} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{N_c}}\right)_{n_{i \neq N_c}, P, T} dn_{N_c} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{n_i, T} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{n_i, P} dT \quad (3.77)$$

On sait par définition de la fonction de Gibbs que :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{n_i, T} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{n_i, P} \quad (3.78)$$

avec S l'entropie du système. On posera comme définition du potentiel chimique du constituant i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j \neq i}, P, T} \quad (3.79)$$

En combinant les équations 3.77, 3.78 et 3.79 on obtient une expression de la fonction de Gibbs :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + V dP - S dT \quad (3.80)$$

3.3.1.2 Expression de la fonction de Gibbs en fonction des potentiels chimiques

G est une fonction extensive des variables intensives P et T et des variables extensives n_i . De ce fait, on peut écrire l'égalité suivante :

$$G(\lambda n_1, \dots, \lambda n_i, \dots, \lambda n_{N_c}, P, T) = \lambda G(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_c}, P, T) \quad (3.81)$$

En dérivant par rapport à λ la relation 3.81, on obtient :

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda n_1} \frac{\partial \lambda n_1}{\partial \lambda} + \dots + \frac{\partial G}{\partial \lambda n_i} \frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} + \dots + \frac{\partial G}{\partial \lambda n_{N_c}} \frac{\partial \lambda n_{N_c}}{\partial \lambda} = G(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_c}, P, T) \quad (3.82)$$

qui peut encore s'écrire :

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda n_1} n_1 + \dots + \frac{\partial G}{\partial \lambda n_i} n_i + \dots + \frac{\partial G}{\partial \lambda n_{N_c}} n_{N_c} = G(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_c}, P, T) \quad (3.83)$$

Finalement, en posant $\lambda = 1$ on obtient :

$$\frac{\partial G}{\partial n_1} n_1 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_{N_c}} n_{N_c} = G(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_c}, P, T) \quad (3.84)$$

En utilisant la relation 3.79 et 3.84 on obtient l'expression suivante :

$$G = n_1 \mu_1 + \dots + n_i \mu_i + \dots + n_{N_c} \mu_{N_c} = \sum_i n_i \mu_i \quad (3.85)$$

3.3.1.3 Relation de Gibbs-Duhem

Prenons la différentielle de l'expression 3.85 :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (3.86)$$

Égalisons cette dernière expression avec l'expression 3.80, on obtient la relation suivante :

$$\sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i = \sum_i \mu_i dn_i + VdP - SdT \quad (3.87)$$

En simplifiant, cette relation devient la relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_i d\mu_i - VdP + SdT = 0 \quad (3.88)$$

Si l'on effectue des transformations à pression et température constante, les potentiels chimiques doivent évoluer en respectant la contrainte suivante :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.89)$$

3.3.2 Equilibre thermodynamique dans un système hétérogène

3.3.2.1 Conditions de l'équilibre

Dans un système hétérogène, chaque constituant peut migrer d'une phase vers une autre. Le nombre de moles d'un constituant dans une phase n'est donc pas fixé, mais le nombre total de moles de chaque constituant est constant. On se propose d'étudier l'équilibre du système à P et T constants. L'étude de la phase k sera complètement déterminée par la donnée de P , de T et des n_i^k où n_i^k est le nombre de moles du constituant i dans la phase k . La fonction de Gibbs de la phase k sera :

$$G^k = \sum_i n_i^k \mu_i^k \quad (3.90)$$

La fonction de Gibbs du système total s'écrira alors :

$$G = \sum_k \sum_i n_i^k \mu_i^k \quad (3.91)$$

Lorsque P et T sont constants, l'équilibre a lieu lorsque G est minimum, ce qui implique que $dG = 0$. On doit donc avoir :

$$dG = \sum_k \sum_i \mu_i^k dn_i^k = 0 \quad (3.92)$$

Tous les dn_k ne sont pas indépendants et il serait donc faux d'écrire que 3.92 impose que tous les μ_i^k doivent être nuls. Il existe donc des liens entre les dn_i^k . En effet, pour chaque constituant, on a $\sum_k n_i^k = n_i$ donc :

$$\sum dn_i^k = 0 \quad (3.93)$$

Il existe N_c relations du type 3.93, une par constituant. Pour tenir compte de ces liens, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. A l'équation 3.92, on soustrait les quantités nulles $\mu_i \sum_k dn_i^k$ où les μ_i sont des constantes arbitraires. Il y a N_c équations 3.93 donc N_c constantes arbitraires μ_i . On obtient l'équation suivante :

$$\sum_k (\mu_1^k - \mu_1) dn_1^k + \dots + \sum_k (\mu_i^k - \mu_i) dn_i^k + \dots + \sum_k (\mu_{N_c}^k - \mu_{N_c}) dn_{N_c}^k = 0 \quad (3.94)$$

Maintenant, on peut écrire que la forme différentielle 3.94 doit être nulle quels que soient les dn_i^k car on a pris en compte les contraintes. On trouve, pour tout k , le résultat suivant :

$$\begin{aligned} \mu_1^k &= \mu_1 \\ &\vdots \\ \mu_i^k &= \mu_i \\ &\vdots \\ \mu_{N_c}^k &= \mu_{N_c} \end{aligned} \quad (3.95)$$

L'équilibre thermodynamique impose que pour chaque constituant, le potentiel chimique ait la même valeur dans toutes les phases, soit :

$$\mu_i^k = \mu_i \forall k \quad (3.96)$$

3.3.2.2 Variance d'un système chimique, règle des phases

On se donne un système en équilibre composé de N_c constituants qui existent dans N_p phase sous pression P et une température T . Un tel système est entièrement caractérisé par la donnée de P , T et des fractions molaires x_i^k , des différents constituants, dans les différentes phases. On se pose la question de savoir combien de variables intensives peuvent être choisies arbitrairement sans modifier la nature de l'équilibre (le nombre de phases). C'est, en quelque sorte, le nombre de degrés de liberté du système, on l'appellera variance du système. Les potentiels chimiques sont des fonctions de la pression, de la température et des concentrations molaires des différents constituants dans la phase considérée :

$$\mu_i^k = \mu_i^k(P, T, x_1^k, \dots, x_{N_c}^k) \quad (3.97)$$

Regardons le nombre d'inconnues et de contraintes.

Les inconnues sont :

- Les concentrations molaires x_i^k , soit $N_c \times N_p$ inconnues.
- La pression P et la température T , soit 2 inconnues.

On a donc au total $N_c N_p + 2$ inconnues. Les relations de contraintes sont :

- les égalités sur les potentiels chimiques 3.96, soit $N_c(N_p - 1)$ équations.
- les relations sur les concentrations molaires, $\sum_i x_i^k = 1$, soit N_p équations.

On a donc au total $N_c(N_p - 1) + N_p$ équations.

Le problème aura une solution si le nombre d'inconnues est supérieur ou égal au nombre d'équations, soit :

$$N_c + 2 - N_p \geq 0 \quad (3.98)$$

On appellera variance ϕ du système au sens de Gibbs la quantité $\phi = N_c + 2 - N_p$. C'est le nombre de variables intensives que l'on peut imposer au système sans que l'équilibre thermodynamique ne cesse d'être possible, le nombre de phase restant égal à N_p .

3.3.2.3 Potentiel Chimique d'un corps pur

3.3.2.3.a Gaz parfait

L'expression 3.79, dans le cas particulier du corps pur, nous donne une expression du potentiel chimique en fonction de la fonction de Gibbs :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} \quad (3.99)$$

Or,

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_c \quad (3.100)$$

Pour une évolution isotherme réversible, on a :

$$dG = VdP \quad (3.101)$$

Entre deux états 1 et 2, la variation de la fonction de Gibbs s'exprime :

$$\int_1^2 dG = G_2 - G_1 = \int_1^2 VdP \quad (3.102)$$

Supposons maintenant que nous avons à faire à un gaz parfait, dans ce cas, $V = \frac{nRT}{P}$. On peut donc réécrire l'équation 3.102.

$$\begin{aligned} G_2 - G_1 &= \int_1^2 \frac{nRT}{P} dP \\ G_2 - G_1 &= nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \end{aligned} \quad (3.103)$$

Généralement, l'état 1 correspond à l'état gazeux parfait sous la pression de référence P^0 à la température T ce qui conduit à :

$$G = G^0 + nRT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (3.104)$$

On peut alors en déduire l'expression du potentiel chimique :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} = \frac{\partial G^0}{\partial n} + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (3.105)$$

$\mu^0 = \frac{\partial G^0}{\partial n}$ est le potentiel chimique du gaz parfait dans son état de référence à la température T . On a donc finalement :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (3.106)$$

3.3.2.3.b Liquide

On peut écrire que dans le liquide $\mu_A(l) = \mu_A^*(l)$ et dans le gaz $\mu_A(g) = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{P_{v,A}}{P^0}\right)$. On se place dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique, car à une température donnée, tout liquide pur est en équilibre avec sa phase vapeur, ce qui revient à dire que $\mu_A(l) = \mu_A(g)$ d'où :

$$\mu_A^*(l) = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{P_{v,A}}{P^0}\right) \quad (3.107)$$

3.3.2.3.c Fluide réel

Un fluide réel (gaz ou liquide) n'obéit pas à cette relation linéaire entre le potentiel chimique et le logarithme de la pression, mais il serait convenable de garder une forme équivalente pour les équations, en remplaçant la pression par une fugacité, soit une sorte de pression efficace. Pour une substance pure, la fugacité f est définie par :

$$\mu = \hat{\mu}(T) + RT \ln \left(\frac{f}{P^0} \right) \quad (3.108)$$

où $\hat{\mu}$ est le potentiel chimique quand la fugacité vaut P^0 . Bien sûr, la fugacité est fonction de la température et de la pression, car elle prend en compte la non idéalité du fluide. On définit le coefficient de fugacité, qui est le rapport entre la fugacité et la pression, donc une grandeur sans dimension :

$$\Phi = \frac{f}{P} \quad (3.109)$$

Le mot fugacité est lié à la tendance du composant à fuir la phase en question. Ainsi, dans l'exemple de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur, si la fugacité de l'eau liquide est égale à celle de la vapeur, les tendances de fuite sont identiques et le système se trouve en équilibre. Si la fugacité de la vapeur est supérieure à celle de l'eau liquide, alors la vapeur condense ; dans le cas opposé, l'eau s'évapore.

3.3.2.4 Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange

3.3.2.4.a Mélange gazeux idéal

Rappelons tout d'abord la loi de Dalton : *"Dans le cas d'un gaz parfait, si x_i est la fraction molaire du gaz i dans le mélange gazeux, alors sa pression partielle est $P_i = x_i P$, où P est la pression totale du mélange, de sorte que $\sum_i x_i = 1$ et $\sum_i P_i = P$."*

Un mélange est idéal s'il respecte la loi de Dalton et s'il n'y a pas d'interactions entre les molécules de gaz. Un mélange est donc idéal lorsque le potentiel chimique de l'espèce i s'écrit sous la forme suivante :

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{x_i P}{P^0} \right) = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) + RT \ln (x_i) \quad (3.110)$$

Cette expression du potentiel chimique n'est rien d'autre qu'une extension de l'expression 3.106 dans laquelle on a introduit la notion de pression partielle.

3.3.2.4.b Mélange liquide

Nous sommes ici dans le cas d'un mélange de constituants liquides A, B, C, \dots . Etudions le constituant A . Dans la phase gazeuse, le potentiel chimique vaut :

$$\mu_A(g) = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) \quad (3.111)$$

En faisant l'hypothèse que l'espèce A dans la phase gazeuse est en équilibre avec l'espèce A dans le liquide, on peut écrire :

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) \quad (3.112)$$

Or d'après 3.107 :

$$\mu_A^*(l) = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P_{v,A}}{P^0} \right) \quad (3.113)$$

Donc :

$$\begin{aligned} \mu_A(l) - \mu_A^*(l) &= RT \ln \left(\frac{P_A}{P_{v,A}} \right) \\ \mu_A(l) &= \mu_A^*(l) + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_{v,A}} \right) \end{aligned} \quad (3.114)$$

On peut généraliser cette dernière expression pour toute espèce i . Pour un mélange liquide en équilibre avec sa phase vapeur le potentiel chimique d'un constituant i dans la phase liquide s'exprime en fonction du potentiel chimique du corps pur du constituant considéré, de sa pression de vapeur saturante et de la pression partielle du constituant dans la phase vapeur, selon l'équation :

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_{v,i}} \right) \quad (3.115)$$

3.3.2.4.c Solution idéale, loi de Raoult

Dans certains cas, pour une solution liquide en équilibre avec sa vapeur, la pression partielle P_i d'une espèce gazeuse i est reliée à la fraction molaire x_i du constituant dans la solution. C'est la loi de Raoult :

$$P_i = x_i^l P_{v,i} \quad (3.116)$$

Une solution est dite idéale si cette relation est vérifiée. L'expression 3.115 devient :

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln (x_i^l) \quad (3.117)$$

D'une manière générale, cette loi s'applique aux solvants dans des solutions idéales très diluées, lorsque les espèces mélangées sont de même nature (molécules, ions, polaires, non-polaires,...)

3.3.2.4.d Solution idéale diluée, loi de Henry

Lorsque la fraction molaire d'un soluté tend vers 0, la courbe $P_i = f(x_i)$, à l'équilibre, est approximativement linéaire et est telle que :

$$P_i = x_i^l K_{H,i} \quad (3.118)$$

La constante $K_{H,i}$ est la constante de Henry pour l'espèce i . Lorsque la fraction molaire du soluté suit la loi de Henry, on dit que la solution est idéalement diluée pour celui-ci. L'expression du potentiel chimique pour un soluté devient :

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln \left(\frac{K_{H,i}}{P_{v,i}} \right) + RT \ln (x_i^l) \quad (3.119)$$

3.3.2.4.e Mélange réel

Dans la situation plus générale d'un mélange de fluides réels, la composition affecte aussi les écarts à l'idéalité. La fugacité de chaque constituant i est définie par analogie à la formule 3.108 par :

$$\mu_i = \hat{\mu}_i + RT \ln \left(\frac{f_i}{P^0} \right) = \hat{\mu}_i + RT \ln \left(\frac{\phi_i x_i P}{P^0} \right)$$

A la vue de l'expression générale du potentiel chimique 3.120, la condition d'équilibre thermodynamique de l'espèce i 3.96 se traduit par l'équation suivante :

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^k \dots = f_i^{N_p-1} = f_i^{N_p} \quad (3.120)$$

ou bien,

$$\Phi_i^1 x_i^1 P^1 = \Phi_i^2 x_i^2 P^2 = \dots = \Phi_i^k x_i^k P^k \dots = \Phi_i^{N_p-1} x_i^{N_p-1} P^{N_p-1} = \Phi_i^{N_p} x_i^{N_p} P^{N_p} \quad (3.121)$$

3.3.2.5 Expression du coefficient de fugacité d'un composant

On considère la forme générale suivante de l'équation d'état :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (3.122)$$

avec $\delta_1 = 0$ et $\delta_2 = 1$ pour l'équation d'état SRK et $\delta_1 = 1 + \sqrt{2}$ et $\delta_2 = 1 - \sqrt{2}$ pour l'équation d'état PR. Alors, pour le composé i dans le mélange, l'expression du coefficient de fugacité est :

$$\ln(\phi_i) = (Z-1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z-B) - \frac{A}{(\delta_1 - \delta_2) B} \left(2 \frac{A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{Z + \delta_1 B}{Z + \delta_2 B} \right)$$

Les expressions de A_i et B_i sont données grâce à des règles de mélange. On ne citera que les règles de mélange classique :

$$A_i = 2 \sum_j x_j a_{ji} \quad (3.123)$$

$$B_i = b_i \quad (3.124)$$

avec a_{ji} selon l'équation 3.76

3.4 Calcul de l'équilibre de phase par les méthodes classiques : le flash diphasique et triphasique

A partir des notions présentées en section précédente, on souhaite pouvoir appliquer les différentes relations énoncées et les appliquer à un système quelconque, multiconstituant, dans le but d'en prédire quantitativement l'état. Du point de vue de la modélisation, l'état du système peut se traduire par les informations portant sur le nombre de phases en présence, leur répartition et leur composition.

Le flash multiphasique isotherme ou PT (pour Pression et Température) permet, connaissant :

- la température,
- la pression,
- et le nombre de moles de chaque constituants dans le système,

de prédire :

- le nombre de phase en présence,
- le nombre de moles dans chaque phase et
- la composition molaire de chaque phase.

De la même manière que l'on peut vouloir réaliser un calcul d'équilibre de type flash à pression et température fixées, on peut aussi calculer l'équilibre à pression et enthalpie fixées ou à pression et entropie fixées [155]. Nous ne traiterons pas ces cas et n'introduirons que les notions relatives aux flashes à pression et température fixées ou flashes isothermes.

Les techniques pour résoudre le problème du flash sont discutées par exemple par Ohanomah et Thompson [156], Nelson [157], Bünz et al. [158] et Sofyan et al. [159]. Il existe deux familles de méthodes : la méthode d'égalité de fugacité et celle de minimisation de l'énergie de Gibbs. Le flash est traditionnellement résolu en écrivant l'égalité des fugacités des composants dans chaque phase et la conservation de la masse. La méthode de minimisation essaie d'atteindre le minimum de l'énergie libre de Gibbs. Le papier de Gautam et Seider [160] semble être le premier à traiter de cette méthode. Selon Sofyan et al. [159], cette dernière est supérieure à sa concurrente mais, dans la pratique, la résolution numérique est difficile car il faut traiter un problème d'optimisation. Les algorithmes convergent fréquemment vers des minima locaux.

La recherche sur les flashes multiphasiques est intense et de nombreuses méthodes sont proposées. Les travaux sur les flashes diphasiques ont permis de bien avancer sur ce sujet et ainsi définir des méthodes fiables et robustes. Pour les flashes triphasiques et plus généralement les flashes multiphasiques, les méthodes sont souvent développées pour un problème particulier et la convergence vers la solution correcte pour n'importe quel problème est encore un défi.

Nous choisissons de focaliser notre attention sur les méthodes par égalisation des fugacités car elles sont plus robustes. Dans cette partie, nous présentons les méthodes de résolutions utilisées pour le calcul d'un flash diphasique et triphasique.

3.4.1 Flash diphasique

La figure 3.1 représente le procédé de flash PT (Pression Temperature) diphasique. Une source alimente le séparateur flash avec un mélange composé de n constituants. L'enceinte est maintenue à température et pression constante. Deux phases peuvent être présentes dans le séparateur. Pour un séparateur

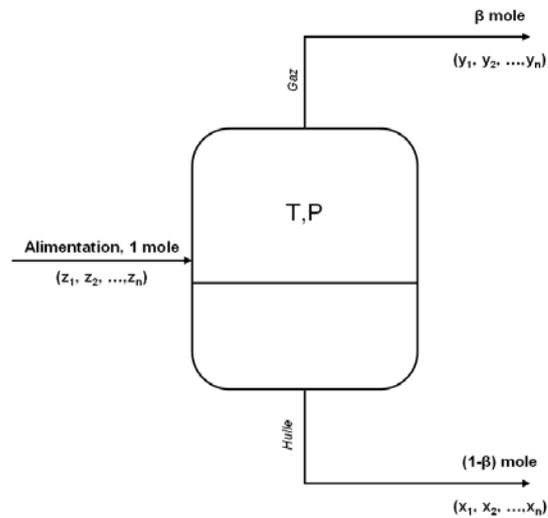


FIG. 3.1 – Principe d'un flash PT (Pression Température) pour un fluide pétrolier issu d'un réservoir

gaz-huile, le gaz se situe dans la partie supérieure et l'huile au fond. Si P , T et la composition du mélange alimentant (z_1, z_2, \dots, z_n) sont connus, un calcul flash fournira les résultats suivants :

1. le nombre de phase,
2. le nombre de mole dans chaque phase (β dans la figure 3.1),
3. la composition molaire de chaque phase.

Le problème diphasique peut être résumé ainsi : pour un nombre donné de moles (F), pour une composition donnée du mélange global (z_i) et une température (T) et pression (P) données, trouver le nombre de moles présents dans la phase gazeuse, dans la phase liquide (V^* et L^* respectivement) et les fractions molaires des différentes phases (x_i pour la phase liquide et y_i pour la phase gazeuse).

A partir de maintenant, on fait l'hypothèse que l'interface entre les deux phases est plane, ce qui implique que la pression dans les deux phases est la même.

3.4.1.1 Système d'équations régissant le problème du flash diphasique

On peut écrire les équations qui définissent le problème du flash diphasique [161]. L'équilibre se traduit par l'égalité des fugacités selon l'équation 3.120 appliquée au cas diphasique :

$$f_i^L(T, P, \mathbf{x}) = f_i^V(T, P, \mathbf{y}), \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.125)$$

avec f_i^L , f_i^V , \mathbf{x} et \mathbf{y} , respectivement, la fugacité du composant i dans la phase liquide, celle du composant i dans la phase gazeuse, les fractions molaires des composants dans la phase liquide ($\mathbf{x} = x_1, \dots, x_{N_c}$) et les fractions molaires des composants dans la phase gazeuse ($\mathbf{y} = y_1, \dots, y_{N_c}$). La conservation de la masse du constituant i dans le système peut s'écrire :

$$z_i = Vy_i + Lx_i, \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.126)$$

avec $V = V^*/F$ et $L = L^*/F$. Enfin, les contraintes assurent que la somme des fractions molaires dans chaque phase est égale à l'unité :

$$\sum_i^{N_c} x_i = 1 \quad (3.127)$$

$$\sum_i^{N_c} y_i = 1 \quad (3.128)$$

Il existe trois grandes techniques numériques pour résoudre ce problème mathématique constitué de $2N_c + 2$ inconnues (x_i , y_i , V et L) et autant d'équations : la méthode de substitution itérative, la méthode de Newton et la méthode mixte.

3.4.1.2 Résolution par la méthode de substitution itérative

Cette méthode est itérative comme son nom l'indique. Elle repose en grande partie sur la recherche de l'inconnue V (ou L).

Pour répondre au besoin de la méthode itérative, on réexprime le problème mathématique. On définit un coefficient d'équilibre K_i

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.129)$$

L'équation de conservation du nombre de moles dans le système peut s'écrire ainsi :

$$1 = V + L \quad (3.130)$$

En utilisant les équations 3.129, 3.130 et 3.126, on peut exprimer x_i et y_i en fonction de V , K_i et z_i :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (3.131)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (3.132)$$

Ensuite, en utilisant la relation 3.121, on remarque que le coefficient d'équilibre défini en 3.129 est lié aux coefficients de fugacité comme :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (3.133)$$

où ϕ_i^L et ϕ_i^V sont respectivement le coefficient du constituant i dans la phase liquide et celui du constituant i dans la phase gaz.

Finalement, on utilise les équations de contraintes 3.127 et 3.128. Pour fermer le problème mathématique, il ne faut qu'une seule relation de contrainte. L'équation de Rachford-Rice [162] est souvent utilisée :

$$F(V) = \sum_{i=1}^{N_c} (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \quad (3.134)$$

Ce n'est pas l'unique fonction fermant le problème. Ohanomah et Thompson [156] ont listé les alternatives. Elle est le coeur de la méthode itérative.

3.4.1.2.a Etude mathématique de l'équation de Rachford-Rice et résolution de l'équation

La fonction $F(V)$ est monotone décroissante. Elle possède N_c asymptotes verticales qui se situent aux valeurs $\beta = 1/(1 - K_i)$. La figure 3.2 est une représentation graphique de la fonction de Rachford-Rice, pour un mélange de cinq constituants, issue du papier de Whitson et Michelsen [163]. Il existe $N_c - 1$

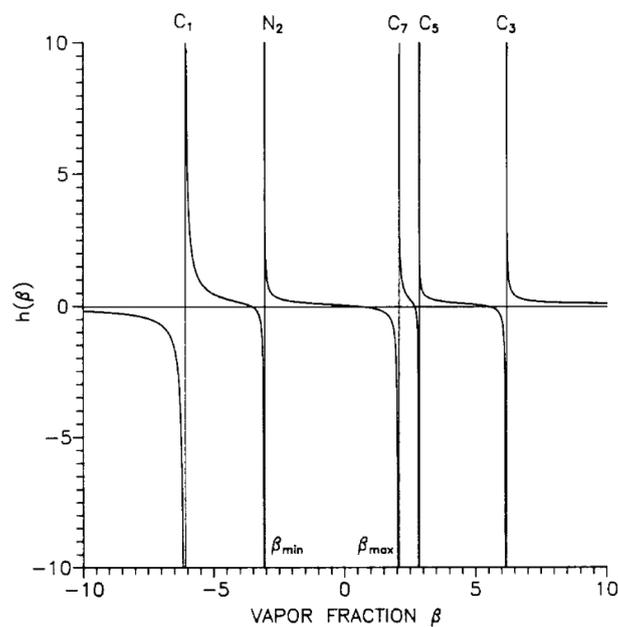


FIG. 3.2 – Fonction de Rachford-Rice pour un mélange de cinq constituants (Source : Whitson et Michelsen, 1989 [163])

solutions finies à l'équation 3.134. Toutefois, si on s'intéresse aux valeurs solutions donnant des valeurs positives de x_i et y_i , c'est à dire les valeurs physiques du problème, on peut obtenir un problème à une seule solution :

$$F(V) = \sum_{i=1}^{N_c} (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)}$$

et $(x_i > 0 \text{ et } y_i > 0)$ (3.135)

En utilisant les relations 3.131 et 3.132, les conditions sur x_i et y_i peuvent se traduire comme :

1. Si $K_{min} < 1$ et $K_{max} > 1$

$$\frac{1}{1 - K_{max}} < V < \frac{1}{1 - K_{min}}$$
 (3.136)

2. Si $K_{min} > 1$

$$V > \frac{1}{1 - K_{min}} \quad (3.137)$$

3. Si $K_{max} > 1$

$$V < \frac{1}{1 - K_{max}} \quad (3.138)$$

avec $K_{max} = \max(K_i)$ et $K_{min} = \min(K_i)$. La première situation correspond à une solution finie du problème. Les deux autres correspondent à des solutions non-finies, extrêmes qui décrivent une situation particulière. La deuxième situation correspond au cas monophasique trivial où uniquement la vapeur est présente (branche de la fonction à l'extrême droite dans la figure 3.2), la troisième au cas monophasique où uniquement la phase liquide est présente (branche de la fonction à l'extrême gauche dans la figure 3.2). Dans la figure 3.2, β_{min} correspond à $\frac{1}{1-K_{max}}$ et β_{max} à $\frac{1}{1-K_{min}}$ dans la première situation évoquée précédemment. Dans la suite, on prendra comme notation V_{min} et V_{max} pour désigner la position de ces asymptotes.

Suite à ces observations, il est alors logique de chercher les solutions dans l'intervalle $]V_{min}, V_{max}[$. Plusieurs méthodes numériques sont envisageables.

En tirant partie de la monotonie de la fonction et de sa continuité dans l'intervalle considéré, on peut utiliser la méthode de la sécante. Elle a l'avantage de converger sans condition mais son ordre de convergence de 1 est faible et, par conséquent, la convergence peut être lente. L'algorithme est le suivant :

1. On se place dans l'intervalle $]V_{min}, V_{max}[$
2. On prend $a = V_{min} + \epsilon$ et $b = V_{max} - \epsilon$ de telle sorte que $F(a).F(b) < 0$
3. On calcule la valeur de la fonction en $x_2 = (a + b)/2$
4. On choisit un nouvel intervalle $[a, x_2]$ ou $[x_2, b]$ en respectant la condition du $F(a).F(b) < 0$
5. On répète les étapes 3 et 4 jusqu'à l'obtention de la précision désirée, c'est à dire jusqu'à ce que $F(x_2) < e$, e étant la précision désirée.

Dans le but d'accélérer la convergence, la méthode de Newton peut être utilisée. Elle a un ordre de convergence d'ordre 2. Pour ce faire, il faut exprimer la dérivée de la fonction de Rachford-Rice :

$$F'(V) = - \sum_{i=1}^{N_c} \frac{[z_i(K_i - 1)]^2}{[1 + V(K_i - 1)]^2} \quad (3.139)$$

Formellement, on part d'un point x_0 appartenant à l'ensemble de définition, c'est à dire $]V_{min}, V_{max}[$, de la fonction et on construit par récurrence la suite :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{F'(x_n)} \quad (3.140)$$

Cette méthode n'est pas assurée de converger. En particulier, la valeur x_0 de départ conditionne cette convergence.

Pour allier robustesse et rapidité de convergence, on combine souvent la méthode de dichotomie et celle de Newton.

3.4.1.2.b Algorithme de résolution

La résolution du problème global de flash diphasique peut se faire par la méthode de substitution. L'algorithme, sous sa forme générale, est le suivant :

1. On initialise les coefficients K_i en fonction de la température et de la pression. La corrélation de Wilson [164] est souvent utilisée. Elle se présente sous la forme suivante :

$$\ln K_i = 5.37 (1 + \omega_i) \left[1 - \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right] + \ln \left(\frac{P}{P_{ci}} \right) \quad (3.141)$$

avec T_{ci} et P_{ci} la température critique et pression critique du composant i . Cette corrélation est directement basée sur la loi de Raoult.

2. On résout l'équation de Rachford-Rice.
3. On calcule x_i et y_i grâce aux équations 3.131 et 3.132.
4. On calcule les valeurs des coefficients de fugacité ϕ_i^L et ϕ_i^V grâce à l'équation 3.123.
5. Les K_i sont mis à jour selon la relation suivante :

$$K_i^{nouveau} = K_i^{ancien} \exp \left[-\ln \left(f_i^V / f_i^L \right) \right] \quad (3.142)$$

6. La qualité de la convergence est testée. Plusieurs critères peuvent être utilisés. On retrouve fréquemment ce critère [163] :

$$\sum_{i=1}^{N_c} \left[\left(f_i^V / f_i^L \right) \right]^2 < \epsilon \quad (3.143)$$

avec ϵ pouvant être pris à 10^{-12} . On retourne à l'étape 2 jusqu'à l'obtention de la précision souhaitée.

3.4.1.2.c Test de Stabilité

Pendant la procédure itérative, la solution de l'équation de Rachford-Rice peut se situer en dehors de l'intervalle physique $V = [0, 1]$. Dans une première approche, on peut remplacer la valeur non physique

par une valeur physique en forçant $V = 1$ quand $V > 1$ et $V = 0$ quand $V < 0$. Cependant, ce réajustement brutal peut engendrer des résolutions fausses, particulièrement si les valeurs des K_i initialement estimées sont mauvaises. Par exemple, plaçons-nous dans une situation où la solution réelle du problème correspond à un cas diphasique mais proche de la zone monophasique. Si les K_i initiaux sont de mauvais estimateurs, le remplacement brutal de V peut engendrer une solution monophasique.

En 1982, Michelsen [165] propose une méthode numérique qui permet de déterminer si une phase est thermodynamiquement stable. Cette méthode ne nécessite pas de connaître le nombre de phases et les coefficients d'équilibre, à priori. Elle est basée sur le critère du plan tangent de Gibbs. Ainsi, le nombre de phase peut être déterminé et des estimations sur les coefficients d'équilibres fournis. Réalisé au préalable, le test de stabilité permet d'évaluer l'opportunité de faire un flash. En effet, s'il n'y a qu'une seule phase, la solution du flash est triviale. De plus, en fournissant une meilleure estimation des coefficients d'équilibre, il permet d'améliorer et de favoriser la convergence du flash par exemple en évitant la situation où les solutions de l'équation de Rachford-Rice sont non-finies ($K_{max} < 1$ ou $K_{min} > 1$).

Critère du plan tangent On se place à température et pression données (T_0, P_0) et on considère un mélange de N_c composants de fractions molaires $(z_1, z_2, \dots, z_{N_c})$. L'énergie de Gibbs est par définition pour le mélange :

$$G_0 = \sum_i n_i \mu_i^0 \quad (3.144)$$

avec μ_i^0 le potentiel chimique du composant i . On suppose qu'il existe deux phases (I, II) avec respectivement comme nombre de moles $N - \varepsilon$ et ε , ε infinitésimal. Les fractions molaires dans la phase II sont $y = (y_1, y_2, \dots, y_{N_c})$. La variation d'énergie de Gibbs est alors :

$$\Delta G = G_I + G_{II} - G_0 = G(N - \varepsilon) + G(\varepsilon) - G_0 \quad (3.145)$$

On réalise le développement en série de Taylor à l'ordre 2 de $G(N - \varepsilon)$:

$$G(N - \varepsilon) = G(N) - \varepsilon \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_N = G_0 - \varepsilon \sum_i y_i \mu_i^0 \quad (3.146)$$

d'où

$$\Delta G = G(\varepsilon) - \varepsilon \sum_i y_i \mu_i^0 = \varepsilon \sum_i y_i (\mu_i(y) - \mu_i^0) \quad (3.147)$$

La stabilité du mélange initial implique que son énergie de Gibbs soit le minimum global. Alors pour toute composition y , on a

$$F(y) = \sum_i y_i (\mu_i(y) - \mu_i^0) \geq 0 \quad (3.148)$$

D'un point de vue géométrique, $F(y)$ représente l'écart entre le plan tangent à l'énergie de Gibbs en z et

l'énergie de Gibbs en y (voir figure 3.3).

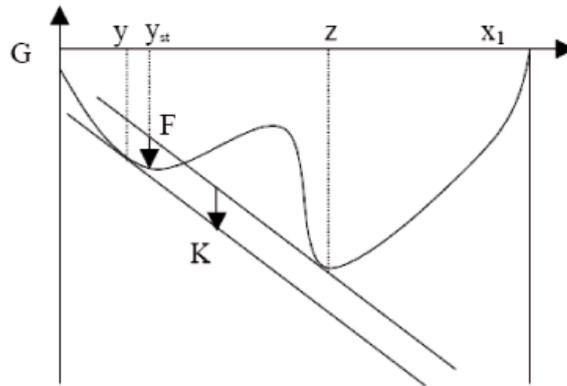


FIG. 3.3 – Energie de Gibbs molaire pour un mélange binaire. Tangente à la fraction molaire z et distance à la tangente à la fraction molaire y .

Implémentation du critère A partir du moment où tous les minima de $F(y)$ sont admissibles ($y_i \geq 0$, $\sum_i y_i = 1$), $F(y)$ sera positif ou nul si et seulement si $F(y)$ est non nul en tout ses points stationnaires, points où toutes les dérivées sont nulles. On obtient alors comme condition de stationnarité

$$\mu_i(y) - \mu_i^0 = K, \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.149)$$

avec K indépendant de i . La valeur stationnaire est

$$F_{SP} = \sum_i y_i K = K \sum_i y_i = K \quad (3.150)$$

En chaque point stationnaire, le système est stable si $K \geq 0$.

On remarque que le cas $y = z$ est le cas trivial avec une valeur stationnaire nulle. De plus, en chaque point stationnaire, le plan tangent est parallèle à celui en z , K représente la distance verticale entre les deux plans.

Pour ce qui est des calculs utilisant les équations d'état, il est plus aisé de travailler en terme de coefficients de fugacité, on sait que

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln\left(\frac{\Phi_i y_i P}{P_0}\right) \quad (3.151)$$

En définissant $g(y)$ on obtient comme nouveau critère :

$$g(y) = \frac{F(y)}{RT_0} = \sum_i y_i (\ln(y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i) \geq 0 \quad (3.152)$$

avec $\Phi_i = \Phi_i(y)$ et $h_i = \ln(z_i) + \ln(\Phi_i(z))$. On obtient alors comme critère de stationnarité

$$\ln(y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i = k \quad \forall i = 1, 2, \dots, M \quad (3.153)$$

puis

$$\ln(Y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i = 0 \quad \forall i = 1, 2, \dots, M \quad (3.154)$$

avec $Y_i = e^{-k} y_i$. On conserve l'indépendance des Y_i , qui peuvent être interprétés comme des nombres de moles, correspondant respectivement à $y_i = Y_i / \sum_j Y_j$. Les points stationnaires sont solutions de l'équation 3.154 et la stabilité est vérifiée pour tout les points $k \geq 0$ tels que $\sum_i Y_i \leq 1$. On considèrera qu'une phase est instable si il existe un point stationnaire tel que $\sum_i Y_i > 1$, et on sait que la division de la phase originale en deux phases aura pour effet de diminuer l'énergie de Gibbs. On peut alors choisir une autre formulation pour le critère à minimiser, utilisant Y_i , mais équivalente :

$$g^*(Y) = 1 + \sum_i Y_i (\ln(Y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i - 1) \geq 0 \quad (3.155)$$

L'équivalence n'est pas ici prise au sens habituel, la stationnarité de g^* nécessite

$$\frac{\partial g^*}{\partial Y_i} = 0 \quad (3.156)$$

$$= \ln(Y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i - 1 + Y_i \cdot \frac{1}{Y_i} \quad (3.157)$$

$$= \ln(Y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i \quad (3.158)$$

d'où, au final

$$\ln(Y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i = 0 \quad \forall i = 1, 2, \dots, M \quad (3.159)$$

De cette manière, les points stationnaires de g et g^* sont identiques, et, de plus

$$g_{SP}^* = 1 - \sum_i Y_i = 1 - e^{-k} = 1 - e^{-g_{SP}} \quad (3.160)$$

ce qui montre que les valeurs trouvées sont de même signe. On peut finalement écrire

$$g^*(Y) = \theta g(Y) + (1 - \theta + \theta \ln(\theta)) \quad (3.161)$$

avec $\theta = \sum_i Y_i$. Cette écriture permet de faire la remarque suivante : on sait que $\forall x, x \ln(x) \geq x - 1$, d'où ici pour $x = \theta$, g sera négatif lorsque g^* est négatif. Par la suite, le système sera instable pour g^* négatif.

Algorithme SSI-Newton (Successive Substitution Iteration) La méthode la plus classique pour résoudre le problème de stabilité est la méthode de substitution directe suivie par une méthode de Newton. Elle est présentée ci-dessous.

1. On initialise les K_i avec l'approximation de Wilson déjà introduite dans l'équation 3.141
2. On calcule $\ln(z_i) + \ln(\phi_i(\mathbf{z}))$ en utilisant une équation d'état cubique

$$\ln(\phi_i(\mathbf{z})) = (Z - 1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z - B) - \frac{A}{(r_2 - r_1)B} \left(2 \frac{\psi_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{Z - r_1 B}{Z - r_2 B} \right)$$

3. On initialise les Y_i comme suit :

$$Y_i = z_i K_i \text{ pour la phase liquide,} \quad (3.162)$$

$$Y_i = \frac{z_i}{K_i} \text{ pour la phase vapeur.} \quad (3.163)$$

Dans tous les cas de figure, on utilisera pour les calculs les deux initialisations : dans la mesure où l'on recherche un minimum négatif de la fonction objectif, on veut être sûr que, si ce minimum existe, on le détectera. On peut donc utiliser les deux jeux d'estimations pour être certain des résultats.

4. Substitution directe.

a) Calcul itératif pour trouver Y_i^k

$$Y_i^k = \exp \left[\ln(z_i) + \ln(\phi_i(\mathbf{z})) - \ln(\phi_i(Y^{k-1})) \right], \quad i = 1, \dots, nc. \quad (3.164)$$

b) Condition d'arrêt : $\|\Delta Y\| < \varepsilon_{substitution}$ avec $\Delta Y = Y^k - Y^{k-1}$.

On est proche de la solution, on passe alors à une méthode plus précise.

5. Newton. Il faut résoudre $(Hg^*(Y^k)) \Delta Y = -\nabla g^*(Y^k)$, et on obtient alors $Y^{k+1} = Y^k + \Delta Y$. On itère ce processus et on l'arrête si la condition $\|\Delta Y\| \leq \varepsilon_{newton}$ est vérifiée. Michelsen envisage pour plus de facilité de traitement un changement de variable sur les Y_i [165]

6. Evaluation de $g^*(Y_{final})$:

- Si $g^*(Y) \geq 0 \quad \forall Y$ final, le système est stable et donc il est constitué d'une seule phase.
- Sinon $\exists Y_{final}$ tel que $g^*(Y_{final}) < 0$, d'où il y a instabilité du système et donc il est divisé en deux phases.

3.4.1.2.d Flash négatif

Le test de stabilité est une étape supplémentaire qui vient s'ajouter au calcul flash même si parfois il permet d'éviter ce dernier. Cette procédure lourde peut être très pénalisante en terme de temps de calcul, dans un contexte où les calculs flashes doivent être répétés à de nombreuses reprises.

Le flash négatif permet de s'affranchir du test de stabilité. Son principe est de toujours utiliser les valeurs de V , obtenues par la résolution de l'équation de Rachford-Rice 3.135, dans la procédure itérative du flash, mêmes si celles si sont en dehors de l'intervalle des valeurs physiques $[0, 1]$. Whitson et Michelsen [163] affirment que, parce les fractions molaires x_i et y_i calculées avec ces valeurs ne sont pas négatives, il n'y a aucune raison d'imposer des valeurs "physiques acceptables" de V . Il y a par contre plusieurs raisons de les conserver. Par exemple, lorsque V est en dehors des valeurs physiques (ce que Whitson et Michelsen appellent "Flash Négatif"), le système peut être considéré comme stable, au moins avec la même certitude que le ferait un test de stabilité. De plus, la convergence de l'algorithme est améliorée car on supprime le caractère discontinu des frontières de phases.

Toutefois, on peut se poser la question de savoir si le flash négatif est aussi fiable qu'un flash classique combiné à une analyse de stabilité. Whitson et Michelsen affirment que, dans tous les tests qu'ils ont fait,

les K_i estimés par l'équation de Wilson ne posent pas de problème dans un flash négatif. L'algorithme converge parfois vers les valeurs triviales à cause des mauvaises estimations mais toujours très loin de l'enveloppe de phase. Néanmoins, ils estiment que l'importance de l'initialisation ne doit pas être exagérée mais que l'analyse de stabilité doit être mise de côté dans un contexte où la procédure de flash est appelée des milliers de fois, par exemple dans la simulation réservoir.

L'algorithme général est très peu modifié. Il convient juste d'ajouter une dernière étape, qui, après convergence, corrige la valeur de V :

- Si $V > 1$ alors $V = 1$
- Si $V < 0$ alors $V = 0$

3.4.1.3 Résolution par la méthode de Newton

Le système non-linéaire constitué des équations 3.125 et des équations linéaires 3.126, 3.127 et 3.128 peut être résolu grâce à une méthode de Newton pour obtenir les $2(N_c + 1)$ inconnues. Si on note \mathcal{G}_i^1 les équations 3.125, \mathcal{G}_i^2 les équations 3.126, \mathcal{G}^3 l'équation 3.127 et \mathcal{G}^4 l'équation 3.128, on peut exprimer ces équations sous une forme générale $\mathcal{F}_i^k = 0$.

Soit \mathcal{F} , la fonction de \mathbb{R}^{N_c} dans \mathbb{R}^{N_c} , construite avec les fonctions $\mathcal{F}_i^k = 0$, alors, résoudre le problème du flash est équivalent à trouver \mathbf{x} tel que $\mathcal{F}(\mathbf{x}) = \vec{0}$, avec $\mathbf{x} = (V, F, x_1, \dots, x_{N_c}, y_1, \dots, y_{N_c})$.

On calcule \mathbf{x}_{n+1} selon la suite récurrente suivante :

$$\mathcal{F}'(\mathbf{x}_n)(\mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_n) = -\mathcal{F}(\mathbf{x}_n) \quad (3.165)$$

La solution retenue est celle satisfaisant le critère $\|\mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_n\| < \epsilon$, avec $\epsilon \ll 1$ à fixer. $\mathcal{F}'(\mathbf{x})$ est la jacobienne de la fonctionnelle \mathcal{F} . Pour initier cette relation de récurrence, il faut estimer un \mathbf{x}_0 qui doit être assez proche de la solution finale pour permettre la convergence de l'algorithme.

Malheureusement, il est difficile d'obtenir, par cette méthode, une solution au problème du flash. C'est pourquoi cette méthode est souvent combinée à la méthode de substitution. On commence en général à s'approcher de la solution du problème par la méthode de substitution jusqu'à un certain degré de précision. On affine ensuite la solution grâce à la méthode de Newton plus rapide.

Michelsen [166] propose un algorithme utilisant la méthode de substitution présentée précédemment suivie de la méthode de Newton. Il réduit le système à résoudre en dimension et propose de résoudre le système suivant :

$$\mathcal{F}(\mathbf{K}) = \left[\ln(y_i) + \ln(\phi_i^V) \right] - \left[\ln(x_i) + \ln(\phi_i^L) \right] = 0 \quad (3.166)$$

avec $\mathbf{K} = (K_1, \dots, K_{N_c})$. Cet algorithme est le plus repris dans la littérature et fait encore office de référence.

3.4.2 Flash triphasique

3.4.2.1 Système d'équations régissant le problème du flash triphasique

On peut écrire les équations qui définissent le problème du flash triphasique [167]. L'équilibre se traduit par l'égalité des fugacités selon l'équation 3.120 appliquée au cas triphasique :

$$f_i^O(T, P, \mathbf{x}_w) = f_i^W(T, P, \mathbf{x}_w) = f_i^V(T, P, \mathbf{y}), \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.167)$$

avec f_i^O , f_i^W , f_i^V , \mathbf{x}_o , \mathbf{x}_w et \mathbf{y} , respectivement, la fugacité du composant i dans la phase huile, celle du composant i dans la phase eau, celle du composant i dans la phase gazeuse, les fractions molaires des composants dans la phase huile ($\mathbf{x}_o = x_{o,1}, \dots, x_{o,N_c}$), les fractions molaires des composants dans la phase eau ($\mathbf{x}_w = x_{w,1}, \dots, x_{w,N_c}$) et les fractions molaires des composants dans la phase gazeuse ($\mathbf{y} = y_1, \dots, y_{N_c}$). On notera que, lorsqu'on parle de phase eau, on sous entend la phase riche en eau. La conservation de la masse du constituant i dans le système peut s'écrire :

$$z_i = Vy_i + Ox_{o,i} + Wx_{w,i}, \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.168)$$

avec respectivement V , O et W , la fraction molaire de la phase vapeur, celle de la phase huile et celle de la phase eau. Enfin les contraintes assurent que la somme des fractions molaires dans chaque phase est égale à l'unité :

$$\sum_i^{N_c} x_{o,i} = 1 \quad (3.169)$$

$$\sum_i^{N_c} x_{w,i} = 1 \quad (3.170)$$

$$\sum_i^{N_c} y_i = 1 \quad (3.171)$$

On peut utiliser les mêmes techniques numériques que dans le problème diphasique pour résoudre le problème mathématique constitué de $3N_c + 3$ inconnues ($x_{o,i}$, $x_{w,i}$, y_i , V , L et W) et autant d'équations.

3.4.2.2 Résolution par la méthode de substitution itérative

Cette fois-ci, la méthode repose en grande partie sur la recherche de deux inconnues : les fractions de phase (V et W ou V et O)

On définit deux coefficients d'équilibre en choisissant une phase de référence, la phase huile par exemple :

$$K_i^V = \frac{y_i}{x_{i,o}} \quad (3.172)$$

$$K_i^W = \frac{x_{i,w}}{x_{i,o}} \quad (3.173)$$

L'équation de conservation du nombre de moles dans le système peut s'écrire ainsi :

$$1 = V + L + O \quad (3.174)$$

En utilisant les équations 3.173, 3.174 et 3.168, on peut exprimer $x_{i,w}$, $x_{i,o}$ et y_i en fonction de V , O , K_i et z_i :

$$x_{i,o} = \frac{z_i}{1 + V(K_i^W - 1) + O(K_i^V - 1)} \quad (3.175)$$

$$x_{i,w} = \frac{z_i K_i^O}{1 + V(K_i^W - 1) + O(K_i^V - 1)} \quad (3.176)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i^V}{1 + V(K_i^W - 1) + O(K_i^V - 1)} \quad (3.177)$$

Ensuite, en utilisant la relation 3.121, on remarque que les coefficients d'équilibre définis en 3.173 sont liés aux coefficients de fugacité comme :

$$K_i^V = \frac{y_i}{x_{i,o}} = \frac{\phi_i^O}{\phi_i^V} \quad (3.178)$$

$$K_i^W = \frac{x_{i,w}}{x_{i,o}} = \frac{\phi_i^O}{\phi_i^W} \quad (3.179)$$

Finalement, on utilise les équations de contraintes 3.169, 3.170 et 3.171. Pour fermer le problème mathématique, il faut maintenant deux équations de contraintes et non une seule comme pour le flash diphasique. De la même manière que l'équation de Rachford-Rice est construite, on peut construire deux équations de contraintes. Nutakki et al. [167] proposent les équations suivantes :

$$F_1(V, O) = \sum_{i=1}^{N_c} (x_{i,o} - x_{i,w}) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (K_i^W - 1)}{1 + V(K_i^W - 1) + O(K_i^V - 1)} = 0 \quad (3.180)$$

$$F_2(V, O) = \sum_{i=1}^{N_c} (y_i - x_{i,w}) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (K_i^V - 1)}{1 + V(K_i^W - 1) + O(K_i^V - 1)} = 0 \quad (3.181)$$

3.4.2.2.a Étude du système d'équations de type Rachford-Rice et résolution

La résolution du système d'équations constitué de l'équation 3.180 et 3.181 est une tâche beaucoup plus ardue que la simple résolution de l'équation de Rachford-Rice 3.134 pour le flash diphasique et c'est en grande partie pour cette raison qu'un flash triphasique est beaucoup moins robuste et résoluble qu'un flash diphasique.

La résolution du système d'équations non-linéaires 3.180 et 3.181 ne peut se faire que par une méthode de la famille de la méthode de Newton qui nécessite la connaissance des fonctions dérivées sui-

vantes :

$$\frac{\partial F_1(V, O)}{\partial V} = - \sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (K_i^W - 1)^2}{[1 + V(K_i^W - 1) + O(K_i^V - 1)]^2} \quad (3.182)$$

$$\frac{\partial F_2(V, O)}{\partial O} = \left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (K_i^V - 1)^2}{[1 + V(K_i^W - 1) + O(K_i^V - 1)]^2} \right) \quad (3.183)$$

$$\frac{\partial F_1(V, O)}{\partial O} = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (K_i^W - 1)(K_i^V - 1)}{[1 + V(K_i^W - 1) + O(K_i^V - 1)]^2} \quad (3.184)$$

$$\frac{\partial F_2(V, O)}{\partial V} = \frac{\partial F_1(V, O)}{\partial O} \quad (3.185)$$

La solution du problème se fait grâce à la suite récurrente suivante :

$$\mathbf{F}'(\mathbf{X}^n) (\mathbf{X}^{n+1} - \mathbf{X}^n) = -\mathbf{F}(\mathbf{X}^n) \quad (3.186)$$

avec

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \left(\begin{array}{cc} \frac{\partial F_1(V, O)}{\partial V} & \frac{\partial F_1(V, O)}{\partial O} \\ \frac{\partial F_2(V, O)}{\partial V} & \frac{\partial F_1(V, O)}{\partial O} \end{array} \right) \quad (3.187)$$

et

$$\mathbf{X} = \left(\begin{array}{c} V \\ O \end{array} \right) \quad (3.188)$$

Or, comme on l'a déjà évoqué, la convergence de cette méthode est fortement dépendante du vecteur initial \mathbf{X}^0 , mais, dans cette situation, on ne peut pas se rapprocher de la solution par une méthode tierce comme la méthode de dichotomie, avec le flash diphasique. De plus, on cherche ici deux inconnues dans un système à deux équations non-linéaires.

3.4.2.2.b Algorithme de résolution

La résolution du problème global de flash triphasique est une extension de la résolution du flash diphasique. L'algorithme, sous sa forme générale, est le suivant :

1. On initialise les coefficients K_i en fonction de la température et de la pression. La corrélation de Wilson [164] est utilisée pour le coefficient d'équilibre K_i^V . Peng et Robinson [168] proposent d'utiliser la corrélation suivante pour initialiser le coefficient d'équilibre K_i^W :

$$K_i^W = 10^{-6} K_i^V \frac{TP_{ci}}{PT_{ci}} \quad (3.189)$$

avec T_{ci} et P_{ci} la température critique et pression critique du composant i .

2. On résout le système d'équations 3.180 et 3.181.

3. On calcule $x_{i,o}$, $x_{i,w}$ et y_i grâce aux équations 3.175, 3.176 et 3.177.
4. On calcule les valeurs des coefficients de fugacité ϕ_i^O , ϕ_i^W et ϕ_i^V grâce à l'équation 3.123.
5. Les K_i sont mis à jour selon les relations suivantes :

$$K_i^{nouveau,V} = K_i^{ancien,V} \exp[-\ln(f_i^V/f_i^O)] \quad (3.190)$$

$$K_i^{nouveau,W} = K_i^{ancien,W} \exp[-\ln(f_i^W/f_i^O)] \quad (3.191)$$

6. La qualité de la convergence est testée.

3.4.2.2.c Test de stabilité et flash négatif

Le flash négatif est très utile comme méthode de calcul de flash diphasique car il permet de s'affranchir du test de stabilité qui est une étape supplémentaire. Malheureusement, cette méthode ne peut s'appliquer, et n'a jamais été appliquée au cas du flash triphasique en l'état et le test de stabilité est nécessaire pour permettre de déterminer, au préalable, le nombre de phases en présence. Dans le contexte de la simulation numérique des écoulements multiphasiques, le flash triphasique coûte énormément de ressources de calcul.

3.4.2.3 Résolution par la méthode de Newton

De la même manière que l'on peut résoudre de façon globale le problème du flash diphasique, on peut aussi résoudre le problème du flash triphasique. Là encore, cette méthode est très peu efficace en terme de garantie de convergence et il est alors utile de la combiner à la méthode de substitution itérative.

3.5 Flash triphasique free-water en utilisant une nouvelle équation de Rachford-Rice modifiée

Dans la section précédente, nous avons exposé les différentes méthodes et algorithmes utilisés pour les calculs de flashes diphasiques et triphasiques. Nous présentons ici nos travaux qui ont fait l'objet d'une publication [169].

Dans le contexte de la simulation de la combustion in-situ et plus largement de la simulation des procédés thermiques, le calcul de l'équilibre de phase est crucial. Le développement des simulateurs compositionnels utilisant des formulations avec des équations d'état a connu un intérêt croissant ces dernières années [170, 171, 172, 173]. De telles formulations requièrent des calculs d'équilibres triphasiques huile-gaz-eau.

La méthode la plus utilisée en simulation numérique est d'effectuer un calcul d'équilibre diphasique combiné à l'utilisation d'une table de vapeur [174, 175, 176]. L'équilibre de phase est calculé sans eau dans le but d'avoir la répartition des phases gaz et huile et leur composition. Ensuite, l'eau est prise en compte en utilisant la table de vapeur. Cette approche est rapide mais fautive du point de vue de l'équilibre thermodynamique, car l'ajout brutal de l'eau casse l'équilibre et peut engendrer une sur ou sous-estimation de l'évaporation ou la condensation de l'eau. Cette méthode est principalement utilisée car le calcul d'équilibre de phase diphasique, par exemple par un flash diphasique, est une méthode

robuste et rapide, donc adaptée à la simulation numérique où tout échec de convergence est prohibé et tout gain de ressources informatiques crucial pour les simulations aux grandes échelles.

Cependant, dans le but d'obtenir des résultats justes et précis, la tendance va à l'utilisation du flash triphasique bien qu'il pénalise fortement la vitesse d'exécution du simulateur.

Pour des systèmes hydrocarbures-eau, une formulation efficace peut être obtenue en transformant le flash triphasique en pseudo-flash diphasique ; ceci est possible si la répartition de l'eau entre les deux phases (gaz et huile) peut être déterminée [177]. Dans ce cas, la résolution du système d'équations non-linéaires dans la boucle principale du flash est remplacée par la résolution d'une seule équation non-linéaire. C'est ce que l'on appelle l'approche "free-water" flash. L'hypothèse free-water signifie que la solubilité des composants hydrocarbures dans la phase eau est négligeable, autrement dit, cette phase n'est constituée que d'eau pure. Cette hypothèse se base sur le fait que la solubilité des composants hydrocarbures dans l'eau (typiquement de l'ordre de 10^{-4}) est bien plus faible que celle de l'eau dans la phase huile (typiquement de l'ordre de 10^{-2}).

Tang et Saha [177] présentent une méthode intéressante basée sur le flash free-water. Ils proposent une nouvelle équation de Rachford-Rice modifiée (RRm). Cependant, leur équation de RRm n'est pas monotone et sa résolution est difficile dans certaines situations.

Plus récemment, Iranshahr et al. [171] présentent une méthode de flash free-water spécialement adaptée à la simulation compositionnelle. Cependant, ils utilisent des hypothèses supplémentaires, par exemple en faisant l'hypothèse que le constituant eau ne peut être présent dans la phase huile. De plus, la fonction objectif RRm n'est pas garantie d'être monotone et, par conséquent, la méthode de Newton est difficilement applicable pour résoudre l'équation de RRm.

Nous proposons un nouveau flash free-water, spécialement fait pour la simulation compositionnelle thermique. Une nouvelle équation de RRm est développée. Elle est monotone décroissante et le concept du flash négatif est appliqué [163]. Ce nouveau flash se veut allier la robustesse et rapidité d'un flash diphasique grâce à l'utilisation du flash négatif et la simplicité moindre du problème mathématique à résoudre par rapport à un flash triphasique classique. Nous proposons de le tester sur différents exemples représentatifs pour prouver sa robustesse et sa précision. Les résultats du nouveau flash seront systématiquement comparés à ceux d'un flash triphasique classique.

3.5.1 Equation de Rachford-Rice modifiée

3.5.1.1 Construction de l'équation

L'équilibre de chaque espèce dans le cas triphasique est exprimé comme en équation 3.167 :

$$f_i^O = f_i^V = f_i^W \quad (3.192)$$

et en utilisant les coefficients de fugacité :

$$P\phi_i^O x_i^O = P\phi_i^V y_i = P\phi_i^W x_i^W \quad (3.193)$$

On peut alors définir deux coefficients d'équilibre :

$$K_i^I = \frac{y_i}{x_i^O} = \frac{\phi_i^O}{\phi_i^V} \quad (3.194)$$

$$K_i^{II} = \frac{y_i}{x_i^W} = \frac{\phi_i^W}{\phi_i^V} \quad (3.195)$$

Dans un système free-water, le constituant eau est présent dans toutes les phases, alors que les autres composants ne peuvent pas se trouver dans la phase eau. Ceci se traduit par :

$$x_{i=w}^W = 1 \quad (3.196)$$

$$x_{i \neq w}^W = 0 \quad (3.197)$$

Ainsi, l'équation 3.195 est modifiée et se simplifie en :

$$y_w = K_w^{II} \quad (3.198)$$

et l'équation 3.194 donne :

$$x_w^O = \frac{K_w^{II}}{K_w^I} \quad (3.199)$$

Dans la suite, pour alléger les notations nous prendrons $K_i^I = K_i$ et $x_w^O = x_w$

La conservation de la matière pour un composant s'écrit :

$$z_i = y_i V + x_i^O O + x_i^W W, \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.200)$$

et celle pour le système global :

$$1 = V + O + W \quad (3.201)$$

En utilisant les équations 3.194, 3.195, 3.201 et 3.200, on peut exprimer la fraction molaire de la phase eau par rapport aux autres variables :

$$W = \frac{z_w + V(x_w - y_w) - x_w}{1 - x_w} \quad (3.202)$$

Pour les constituants n'étant pas de l'eau, l'équation 3.200 peut être réécrite comme suit, en utilisant les équations 3.194 et 3.201 :

$$z_i = x_i^O K_i^I V + x_i^O (1 - V - W), \quad i \neq w \quad (3.203)$$

Finalement, en utilisant l'équation 3.202 et 3.203 on peut obtenir les fractions de chaque composant (sauf l'eau), dans chaque phase en fonction de la composition globale et de la fraction de vapeur

uniquement :

$$x_i^O = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1) - W} = \frac{z_i}{1 + V\left(K_i - 1 + \frac{y_w - x_w}{1 - x_w}\right) + \frac{x_w - z_w}{1 - x_w}}, \quad i \neq w \quad (3.204)$$

$$y_i = K_i x_i^O = \frac{K_i z_i}{1 + V\left(K_i - 1 + \frac{y_w - x_w}{1 - x_w}\right) + \frac{x_w - z_w}{1 - x_w}}, \quad i \neq w \quad (3.205)$$

Le défi consiste maintenant à créer une équation de RRM monotone. Pour ce faire, nous partons de la forme de l'équation de Rachford-Rice classique :

$$F(V) = \sum_{i=1}^{N_c} (y_i - x_i^O) = 0 \quad (3.206)$$

pour laquelle nous ajoutons un terme, de la sorte :

$$F(V) = \sum_{i=1}^{N_c} \left(y_i - x_i^O - x_i^O \left(\frac{y_w - x_w}{1 - x_w} \right) \right) = \frac{y_w - x_w}{1 - x_w} \quad (3.207)$$

Si les contributions du constituant eau sont sorties de la somme, on obtient :

$$F(V) = \sum_{i \neq w}^{N_c} \left(y_i - x_i^O - x_i^O \left(\frac{y_w - x_w}{1 - x_w} \right) \right) + x_w - y_w + x_w \frac{y_w - x_w}{1 - x_w} = \frac{y_w - x_w}{1 - x_w} \quad (3.208)$$

Après quelques opérations algébriques triviales, on trouve :

$$F(V) = \sum_{i \neq w}^{N_c} \left(y_i - x_i^O - x_i^O \left(\frac{y_w - x_w}{1 - x_w} \right) \right) = 0 \quad (3.209)$$

Cette dernière relation peut être développée en utilisant les relations 3.204 et 3.205 :

$$G(V) = \sum_{i \neq w}^{N_c} \frac{z_i \left(K_i - 1 + \frac{y_w - x_w}{1 - x_w} \right)}{1 + V \left(K_i - 1 + \frac{y_w - x_w}{1 - x_w} \right) + \frac{x_w - z_w}{1 - x_w}} = 0 \quad (3.210)$$

Pour alléger l'écriture, on peut poser :

$$K_w^x = \frac{1 - y_w}{1 - x_w} \quad (3.211)$$

$$K_w^z = \frac{1 - z_w}{1 - x_w} \quad (3.212)$$

Finalement, dans sa forme la plus "élégante", la nouvelle équation de RRM s'écrit :

$$G(V) = \sum_{i \neq w}^{N_c} \frac{z_i (K_i - K_w^x)}{1 + V (K_i - K_w^x) + K_w^z} = 0 \quad (3.213)$$

L'équation 3.213 est une nouvelle équation de RRM. Elle permet de transcrire le problème original

triphasique en un pseudo problème diphasique. C'est une équation non-linéaire à une inconnue.

Une restriction physique doit être considérée. La solution de l'équation doit être dans un intervalle $[0, V^*]$. La valeur admissible maximale de V correspond à la situation où toute la phase huile a disparu et la conservation molaire pour le système global, exprimée en 3.201, s'écrit alors dans ce cas particulier $V + W = 1$. En introduisant l'équation 3.202 dans cette relation on obtient :

$$V^* = \frac{1 - z_w}{1 - x_w} \quad (3.214)$$

3.5.1.2 Analyse mathématique de l'équation

La dérivée de l'équation RRm,

$$G(V) = - \sum_{i \neq w}^{N_c} \frac{z_i (K_i - K_w^x)^2}{[1 + V(K_i - K_w^x) + K_w^z]^2} = 0 \quad (3.215)$$

est toujours négative, et, par conséquent, la fonction RRm est décroissante monotone entre deux asymptotes. Les asymptotes verticales se situent en :

$$V_i = \frac{K_w^z}{K_w^x - K_i}, \quad i \neq w \quad (3.216)$$

Les solutions de l'équation 3.213 sont entre toutes les asymptotes, mais la solution V dans $]V_{min}, V_{max}[$ est la seule fournissant des fractions molaire x_i^O et y_i positives :

$$V_{max} = \frac{K_w^z}{K_w^x - K_{min}} \quad (3.217)$$

$$V_{min} = \frac{K_w^z}{K_w^x - K_{max}} \quad (3.218)$$

avec $K_{min} = \min_{i \neq w} (K_i)$ et $K_{max} = \max_{i \neq w} (K_i)$.

On peut montrer facilement que $V_{min} < 0 < V^* < V_{max}$ quand $K_{min} < K_w^x$ et $K_{max} > K_w^x$. Globalement, le comportement de la fonction est le même que celui de la fonction classique de RR, à l'exception que les asymptotes qui délimitent le domaine mathématique (qui inclut "le domaine physique") sont différentes. Ainsi, la méthode de flash négatif (voir section 3.4.1.2.d) peut être appliquée à ce nouveau problème, dans une nouvelle fenêtre de recherche, (V_{min}, V_{max}) .

Une représentation graphique de cette fonction pour un mélange à cinq constituants est montrée dans la figure 3.4a pour la fonction issue de la référence [171], et dans la figure 3.4b pour notre fonction.

Il est important, voire utile, de prédire l'absence de la phase eau pour ne résoudre qu'une simple équation de Rachford-Rice à la place de celle modifiée. Une situation triviale se produit quand $K_{min} < K_w^x$. Ceci signifie que le système est monophasique avec seulement du gaz. L'autre situation triviale arrive quand $K_{max} > K_w^x$ et signifie qu'il n'y a pas de présence de phase huile. Ces deux situations peuvent se produire, soit à cause de la mauvaise estimation de y_w et x_w , soit à cause d'une mauvaise estimation des K_i . Cependant, selon nos expériences, et comme le démontreront les différents tests, ces événements ne perturbent pas la résolution car ils se produisent très loin des zones multiphasiques. Les autres situations

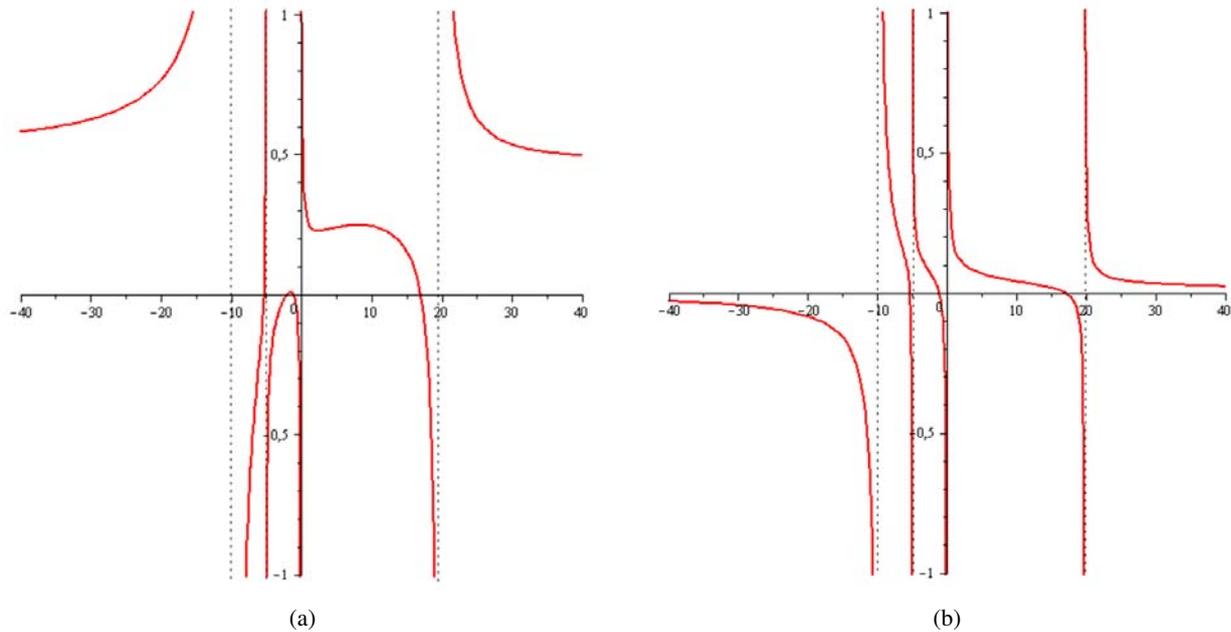


FIG. 3.4 – Fonction de Rachford-Rice modifiée pour cinq constituants, (a) pour la référence [171] et (b) notre travail

où la phase eau n'est pas présente, un flash diphasique peut être mené. En utilisant l'équation 3.202, la condition pour avoir un système diphasique gaz-huile est $W < 0$, autrement dit :

$$\text{Si } x_w > y_w \text{ alors } V < \frac{x_w - z_w}{x_w - y_w} = \bar{V} \quad (3.219)$$

$$\text{Si } x_w < y_w \text{ alors } V > \frac{x_w - z_w}{x_w - y_w} = \bar{V} \quad (3.220)$$

En considérant la fraction de vapeur V , solution de l'équation de RRm et les critères 3.219 et 3.220, dépendant de y_w et x_w , la présence ou non de la phase eau peut être connue. Maintenant, en utilisant la propriété particulière de décroissance monotone de la nouvelle fonction G , on peut évaluer la position de \bar{V} par rapport à V . Plusieurs situations peuvent survenir :

$$V_{min} < \bar{V} < V_{min} \quad : \quad \text{si } G(\bar{V}) > 0 \text{ alors } V > \bar{V} \text{ sinon } V < \bar{V} \quad (3.221)$$

$$\bar{V} < V_{min} \quad : \quad V > \bar{V} \quad (3.222)$$

$$\bar{V} > V_{min} \quad : \quad V < \bar{V} \quad (3.223)$$

La présence ou non d'eau dépend de la position de V par rapport à \bar{V} . Si $V > \bar{V}$ et $x_w < y_w$ ou bien $V < \bar{V}$ et $x_w > y_w$, alors la phase eau n'est pas présente et une équation de Rachford-Rice classique peut être utilisée.

Les résolutions des équations de Rachford-Rice et de Rachford-Rice modifiées se feront selon la méthode du flash négatif. Dans un souci de gain de performance numérique, on pourra réduire la fenêtre de recherche (V_{min}, V_{max}) à une fenêtre plus étroite correspondant aux conditions $y_i < 1$ et $x_i < 1$. On

pourra regarder [178], pour plus de détails sur l'équation de Rachford-Rice classique. Pour l'équation de RRm, la condition $x_i < 1$ donne,

$$V < \frac{K_w^z - z_w}{K_w^x - K_i} \text{ pour } K_i < K_w^x \text{ } i \neq w \quad (3.224)$$

la condition $y_i < 1$ donne,

$$V > \frac{K_i z_w - K_w^z}{K_i - K_w^x} \text{ pour } K_i > K_w^x \text{ } i \neq w \quad (3.225)$$

Finalement, la condition de Leibovici-Neoschil pour la fraction de vapeur V , s'écrit :

$$\max_{K_i \neq w > K_w^x} \frac{K_i z_w - K_w^z}{K_i - K_w^x} < V < \min_{K_i \neq w < K_w^x} \frac{K_w^z - z_w}{K_w^x - K_i} \quad (3.226)$$

3.5.2 Algorithme pour la résolution du flash triphasique free-water

Cet algorithme flash free-water est une adaptation de l'algorithme classique de substitution itérative (voir section 3.4.1.2). L'équation d'état de Peng-Robinson est utilisée pour décrire chaque phase. Les différentes étapes sont les suivantes :

1. Initialisation des coefficients d'équilibre par la relation de Wilson 3.141, pour les constituants n'étant pas l'eau, et la relation suivante pour le constituant eau :

$$K_w = \frac{P_{cw}}{P_c} \frac{T_c}{T_{cw}} \quad (3.227)$$

2. Mise à jour des fractions molaires pour le constituant eau :

$$y_w = K_w^{II} \quad (3.228)$$

et

$$x_w = \frac{y_w}{K_w} \quad (3.229)$$

A la première itération, K_w^{II} est calculé par la relation suivante :

$$K_w^{II} = \frac{P_{sat}^w}{P} \quad (3.230)$$

avec P_{sat}^w , la pression de saturation de l'eau, calculé grâce une simple loi d'Antoine ou, comme dans ce travail, par la loi de Wagner et Pruss [179].

3. Calcul de $\max(K_{i \neq w})$ et $\min(K_{i \neq w})$. If $\max(K_{i \neq w}) < K_w^x$, on résout alors l'équation de RR. Si $\min(K_{i \neq w}) > K_w^x$, on résout alors l'équation de RR. Dans les deux situations, on va directement à l'étape 5, sinon, on continue.
4. Calcul de \bar{V} comme défini dans l'équation 3.219 ou 3.220 et on évalue la situation selon les critères 3.221, 3.222 et 3.223 pour prédire la présence ou l'absence de phase eau. Si l'eau est présente, on

résout l'équation de MRR et on va à l'étape 6, sinon on résout l'équation de RR et on va à l'étape 5.

5. Résolution de l'équation de Rachford-Rice en combinant la méthode de la bisection avec celle de Newton. Le flash négatif est autorisé et la recherche se fait dans la fenêtre de Leibovici-Neoschil ([178]). On va à l'étape 7.
6. Résolution de l'équation de Rachford-Rice modifiée en combinant la méthode de la bisection avec celle de Newton. Le flash négatif est autorisé et la recherche se fait dans la fenêtre de Leibovici-Neoschil (voir 3.226).
7. Si l'équation de RR a été résolue, on calcule x_i et y_i , pour tout i , grâce aux formules 3.131 et 3.132. Si l'équation de RRM a été résolue, on calcule x_i et y_i , pour tout $i \neq w$, grâce aux formules 3.204 et 3.205 puis x_w et y_w grâce aux relations 3.199 et 3.198.
8. Evaluation des coefficients de fugacité en utilisant l'expression 3.123.
9. Evaluation de l'erreur de convergence :

$$E = \left[\sum_i^{N_c} \left(\frac{f_i^O}{f_i^V} \right)^2 \right]^{0.5} \quad (3.231)$$

Si $E < \epsilon$ ($\epsilon = 10^{-12}$ pour notre algorithme), alors la convergence est achevée et on va à l'étape 11.

10. Mise à jour des coefficients d'équilibre :

$$K_i = K_i \frac{\phi_i^O}{\phi_i^V} \quad (3.232)$$

Si l'équation de MRR est résolue

$$K_w^{II} = K_w^{II} \frac{\phi_w^W}{\phi_w^V} \quad (3.233)$$

sinon

$$K_w^{II} = y_w \quad (3.234)$$

Retour à l'étape 2.

11. Finalement, on assigne les fractions de phase O , V et W et des fractions molaires dans les phases y_i et x_i . On évalue V^* grâce à l'expression 3.214 si l'équation de MMR a été utilisée dans la dernière itération, sinon $V^* = 1$. Si la fraction de vapeur obtenue par le flash négatif est en dehors de l'intervalle $[0, V^*]$, on lui attribue la bonne valeur en fonction de la situation. La fraction d'eau est calculée grâce à la relation 3.202 et celle d'huile grâce à l'équation 3.201.

On notera que cet algorithme n'est pas dépendant de la formulation utilisant les équations d'état et que toute autre méthode permettant d'exprimer l'équilibre de phase peut être utilisée.

3.5.3 Résultats

Les différents tests effectués incluent de nombreux calculs d'équilibre pour des systèmes contenant des gaz, des hydrocarbures et de l'eau. Ils couvrent toutes les combinaisons possibles de distributions dans l'unique but de tester la robustesse de la méthode proposée. Les résultats obtenus avec le nouveau flash free-water sont comparés avec un flash triphasique conventionnel.

3.5.3.1 Mélange de eau/n-butane/1-butène

Dans le but de prouver la précision de la méthode et de l'algorithme, les résultats numériques sont tout d'abord comparés avec les résultats expérimentaux de Wehe et McKetta [180], obtenus pour un système ternaire eau/n-butane/1-butène. Cette comparaison a aussi été faite par Tang et Saha [177]. Les coefficients d'interactions binaires dans l'équation d'état de Peng-Robinson sont $k_{eau/n-butane} = 0.48$ et $k_{eau/1-butene} = 0.38$ [180].

Les résultats du calcul flash triphasique à $T = 310.93K$ sont tracés dans la figure 3.5 et montrent une bonne concordance entre la quantité d'eau présente dans la phase gaz et huile, toutes deux prédites avec le nouveau flash free-water et les résultats expérimentaux.

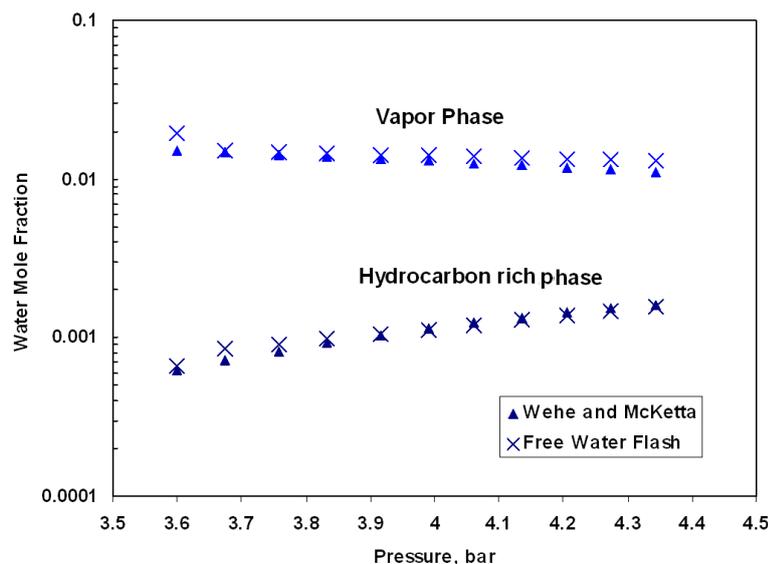


Fig. 3.5 – Fractions molaires d'eau dans la phase gaz et huile à l'équilibre triphasique, pour le système eau/n-butane/1-butane, à $T=310.93K$

3.5.3.2 Mélange eau/benzène/toluène

Tang et Saha [177] ont montré que leur flash free-water, basé sur leur équation de RRM peut avoir quelques problèmes de convergence sur quelques systèmes ; c'est pourquoi ils ont amélioré leur modèle en y incluant les critères de Nelson [157]. Un de ces systèmes est le système eau/benzène/toluène à une pression de 1atm. Les problèmes de convergence se produisent à une température de 341.7K pour le passage de l'équilibre liquide-liquide à l'état de vapeur.

Notre flash free-water est testé à une pression de 1atm, pour le mélange et les composants listés dans le tableau 3.6. Les comparaisons entre notre flash free-water et le flash triphasique conventionnel

Composant	z_i	M_w (kg/mol)	P_c (bar)	T_c (K)	ω
Toluene	0.01	92.13	41.0	593	0.262
Benzene	0.70	78.11	48.9	562	0.212
Eau	0.29	18.02	220.5	647	0.344

TAB. 3.6 – Données utilisées pour le mélange eau/benzène/toluène dans les calculs flash

sont montrées dans la figure 3.6. Les résultats des deux flashes sont très similaires et aucun problème de

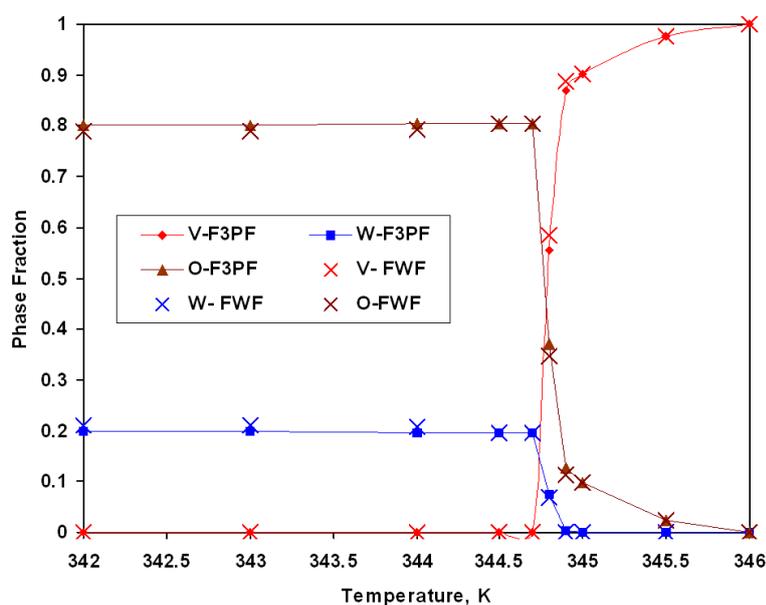


FIG. 3.6 – Comparaison entre le flash free-water (FWF) et un flash triphasique conventionnel (F3PF) pour le mélange eau/benzène/toluène à une pression de 1atm

convergence avec le nouveau flash free-water n'est constaté.

3.5.3.3 Mélange eau/azote/ C_{10} / C_{20}

Des calculs d'équilibre ont été fait pour un mélange eau/azote/ C_{10} / C_{20} . La composition et les propriétés du mélange sont indiqués dans le tableau 3.7. Les distributions de phases obtenues par les deux

Composant	z_i	M_w (kg/mol)	P_c (bar)	T_c (K)	ω
Azote	0.10	28	34	126.2	0.04
C_{10}	0.10	134	25.3	622	0.443
C_{20}	0.25	275	14.6	782	0.816
Eau	0.55	18	220.5	647	0.344

 TAB. 3.7 – Données utilisées pour le mélange eau/azote/ C_{10} / C_{20} dans les calculs flash

flashes à une température de 450K, le flash free-water et le flash conventionnel, sont tracées dans la figure 3.7. Le nouveau flash free-water et le flash triphasique conventionnel donnent des résultats semblables.

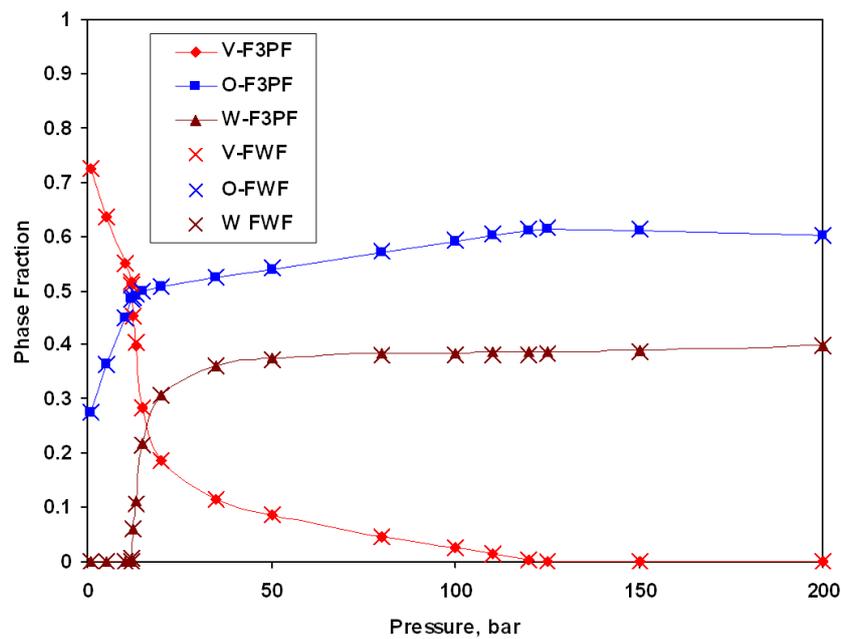


FIG. 3.7 – Comparaison entre le flash free-water (FWF) et un flash triphasique conventionnel (F3PF) pour le mélange eau/azote/C₁₀/C₂₀ à une température de 450K

3.5.3.4 Mélange d'eau et d'un fluide complexe type réservoir

La finalité du nouvel algorithme flash free-water est d'être utilisé pour calculer l'équilibre triphasique pour des simulations réservoirs. La composition (en moles) d'un fluide type réservoir est décrit à l'aide de dix huit composants [181]. Les propriétés ainsi que les paramètres d'interaction binaire sont donnés dans le tableau 3.8

N°	Composant	Composition (moles)	M_w (kg/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	$k_{H_2O} - j$	$k_{N_2} - j$	$k_{CO_2} - j$	$k_{C_1} - j$	$k_{C_2} - j$
1	H_2O	20	18.02	647.37	221.20	0.3440	-	0.4778	0.1896	0.485	0.492
2	N_2	0.26	28.01	126.20	33.94	0.0400	0.4778	-	0.1	0.10	0.10
3	CO_2	3.60	44.01	304.21	73.77	0.2250	0.1896	0.1	-	0.12	0.12
4	C_1	74.12	16.04	190.60	46.00	0.0115	0.4850	0.1	0.12	-	0
5	C_2	7.94	30.07	305.40	48.84	0.0908	0.4920	0.1	0.12	0	-
6	C_3	3.29	44.10	369.80	42.46	0.1454	0.5525	0.1	0.12	0	0
7	$i - C_4$	0.68	58.12	408.10	36.48	0.1760	0.5000	0.1	0.12	0	0
8	$n - C_4$	1.24	58.12	425.20	38.00	0.1928	0.5000	0.1	0.12	0	0
9	$i - C_5$	0.55	71.94	464.74	34.77	0.2235	0.5000	0.1	0.12	0	0
10	$n - C_5$	0.61	72.15	469.60	33.74	0.2273	0.5000	0.1	0.12	0	0
11	C_6	0.87	84.99	515.28	32.57	0.2637	0.5000	0.1	0.12	0	0
12	C_7	1.15	97.87	553.84	31.00	0.2897	0.5000	0.1	0.12	0	0
13	C_8	1.07	111.54	581.28	28.50	0.3245	0.5000	0.1	0.12	0.02	0
14	C_9	0.95	126.10	609.35	26.50	0.3791	0.5000	0.1	0.12	0.03	0
15	C_{10}	0.67	140.14	626.97	24.60	0.4363	0.5000	0.1	0.12	0.05	0.02
16	HVY	1.65	179.30	658.15	21.20	0.5200	0.5000	0.1	0.12	0.07	0.04
17	HVY2	1.13	290.60	778.15	15.70	0.6500	0.5000	0.1	0.12	0.085	0.05
18	HVY3	0.22	450.00	998.15	13.50	0.7200	0.5000	0.1	0.12	0.07	0.04

TAB. 3.8 – Composition, propriétés des composants et paramètres d'interaction binaire pour le mélange eau/fluide réservoir

Comme pour les tests précédents, les résultats d'un flash free-water sont comparés avec ceux du flash triphasique conventionnel. Ils sont effectués à une température de 450K pour une large gamme de pressions comme il est montré dans la figure 3.8. Les résultats montrent un bon accord entre les deux

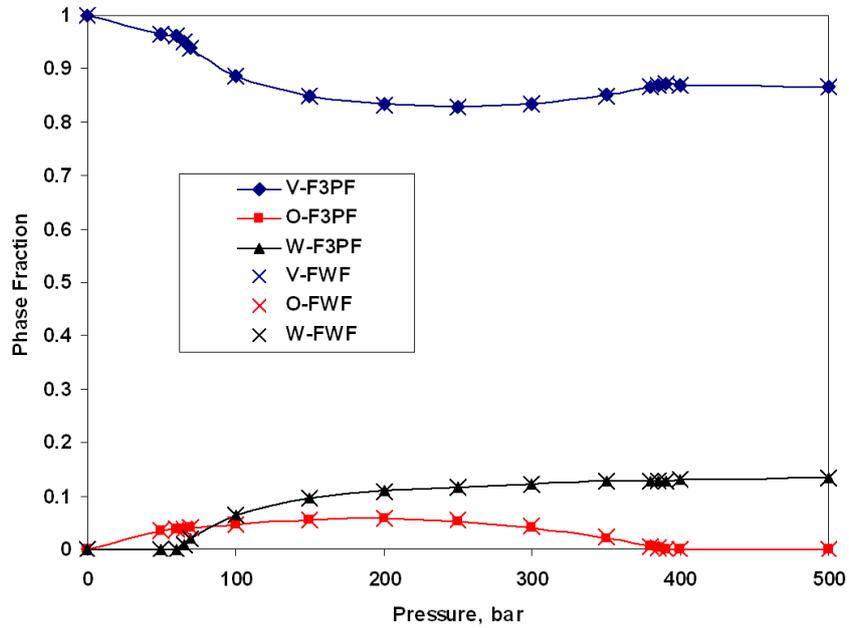


FIG. 3.8 – Comparaison entre le flash free-water (FWF) et un flash triphasique conventionnel (F3PF) pour le mélange eau/fluide réservoir à une température de 450K

flashes. Le changement de phase est parfaitement décrit par le flash free-water. Les compositions des phases, en terme de fractions molaires, sont reportées, à une pression de 200bar, dans le tableau 3.9.

Composant	Flash free-water		Flash triphasique conventionnel		Erreur absolue	
	x_i^O	y_i	x_i^O	y_i	x_i^O	y_i
H_2O	0.066225351	0.043221471	0.06619235	0.04318092	3.30006E-05	4.05514E-05
N_2	0.002537875	0.000912893	0.00253663	0.00091328	1.24477E-06	3.8691E-07
CO_2	0.034506787	0.021697124	0.03447276	0.02162322	3.40273E-05	7.39037E-05
C_1	0.717097444	0.351700433	0.71680295	0.35204188	0.000294494	0.000341447
C_2	0.07506881	0.06270333	0.07534662	0.05862604	0.00027781	0.00407729
C_3	0.030466697	0.035119224	0.03047273	0.03512916	6.03321E-06	9.93642E-06
$i - C_4$	0.00618892	0.008806058	0.00619128	0.00881152	2.35988E-06	5.46186E-06
$n - C_4$	0.011183367	0.017521944	0.01118853	0.01753803	5.16306E-06	1.60862E-05
$i - C_5$	0.004826709	0.009684153	0.00483004	0.0097004	3.33097E-06	1.62465E-05
$n - C_5$	0.005331449	0.01105266	0.0053353	0.01107226	3.85072E-06	1.96001E-05
C_6	0.00726825	0.020565655	0.00727577	0.02062486	7.51977E-06	5.92054E-05
C_7	0.009113934	0.034245765	0.00912631	0.03437779	1.23764E-05	0.000132025
C_8	0.008008307	0.038611257	0.00802191	0.03878911	1.36026E-05	0.000177853
C_9	0.006571158	0.041993293	0.00658649	0.04220129	1.53325E-05	0.000207997
C_{10}	0.004280156	0.034684727	0.00429749	0.03480095	1.73336E-05	0.000116223
HVY_1	0.008923017	0.108563033	0.0089301	0.10965733	7.08317E-06	0.001094297
HVY_2	0.002370902	0.127860949	0.00236217	0.12948254	8.73174E-06	0.001621591
HVY_3	3.09E-05	0.031056031	0.00003056	0.03142942	3.07398E-07	0.000373389

Tab. 3.9 – Composition des phases et erreur absolue pour les dix huit composants à une température de 450K et une pression de 200bar

On remarque que l’erreur absolue maximale est de 0.4% pour l’éthane dans la phase gaz.

Une comparaison entre le flash free-water et le flash triphasique conventionnel est réalisée pour la même composition mais cette fois-ci à pression fixée à 30bar. Il est important pour nous de tester le flash free-water dans des conditions isobares avec une forte variation de température, sur un mélange type réservoir, car ces conditions sont celles de la combustion in-situ. Les résultats sont exposés dans la figure 3.9. La séquence de distribution de phases est la suivante, OW/VOW/VO/V. Encore une fois, le flash

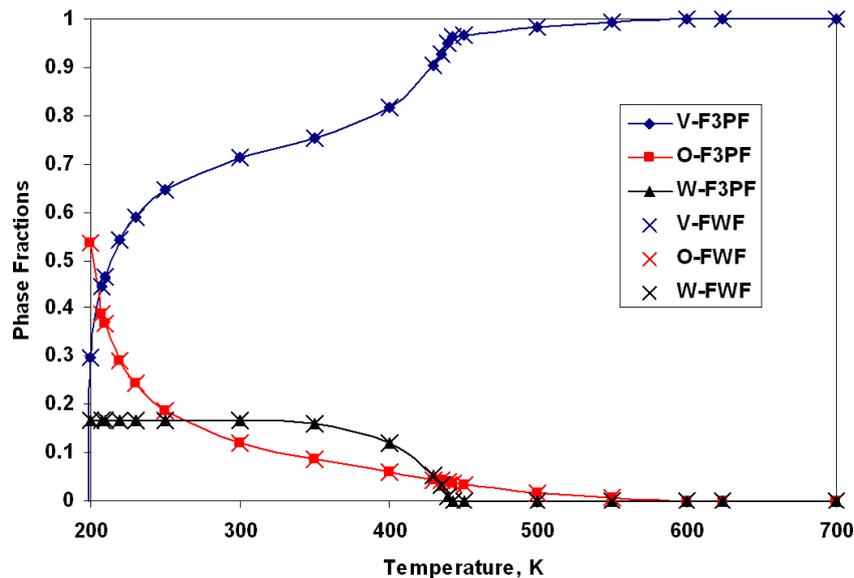


FIG. 3.9 – Comparaison entre le flash free-water (FWF) et un flash triphasique conventionnel (F3PF) pour le mélange eau/fluide réservoir à 30bar

free-water reproduit remarquablement bien les résultats du flash conventionnel.

3.5.3.5 Mélange d’eau et d’huile extra-lourde

Le dernier exemple porte sur une huile extra-lourde. Elle est décrite en sept pseudo-composants. Cette huile a des caractéristiques très proches de l’huile que nous étudions et que nous avons utilisée pour les expériences. Le tableau 3.10 donne la composition du mélange et ses propriétés. Les calculs

Composant	z_i	M_w (kg/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
H_2O	0.983415	18.02	647.37	221.20	0.3440
$C_2 - C_{11}$	0.000325	143.66	635.64	24.11	0.4645
$C_{12} - C_{16}$	0.003012	193.82	701.24	19.25	0.6087
$C_{17} - C_{21}$	0.002570	263.40	772.05	15.10	0.7880
$C_{22} - C_{27}$	0.002252	336.29	826.30	12.29	0.9467
$C_{28} - C_{35}$	0.001912	430.48	879.55	9.94	1.1042
$C_{36} - C_{49}$	0.001676	573.05	936.97	7.79	1.2730
C_{50+}	0.004838	1033.96	1260.00	6.00	1.6500

TAB. 3.10 – Données utilisées pour le mélange eau/huile extra-lourde dans les calculs flash

sont faits à la pression de 7bars à l'aide des deux types de flash. Les résultats sont présentés en figure 3.10. La séquence de distribution de phase est la suivante : OW/VOW/VO/V. La région triphasique est

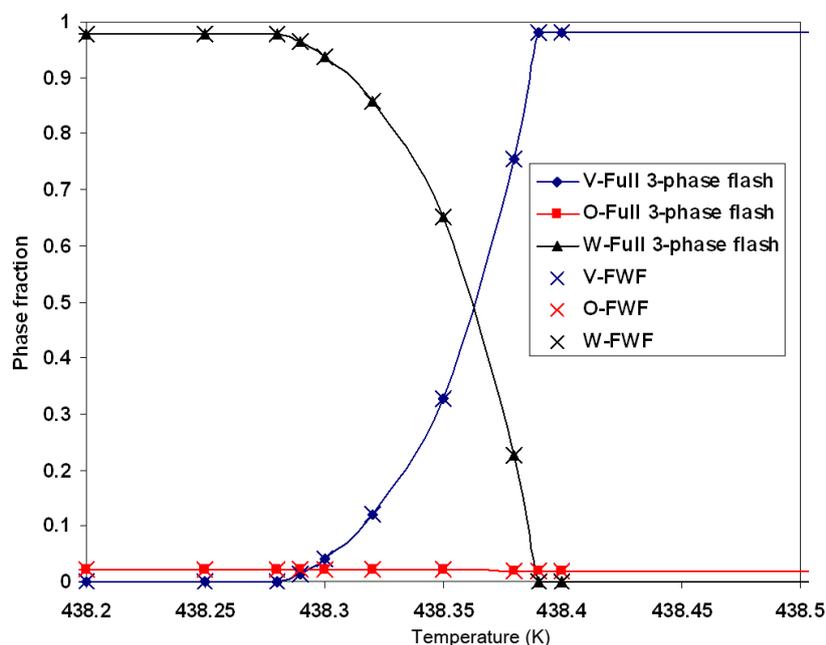


FIG. 3.10 – Comparaison entre le flash free-water (FWF) et un flash triphasique conventionnel (F3PF) pour le mélange eau/huile extra-lourde à une pression de 7bar

extrêmement mince (environ 0.1K) et, malgré ceci, elle est très bien capturée par le flash free-water.

3.5.4 Conclusion

Un nouveau flash free-water est présenté pour les systèmes hydrocarbures/eau. La méthode est basée sur une nouvelle équation de Rachford-Rice modifiée, qui a la particularité d'être monotone décroissante, ce qui n'est pas le cas des autres fonctions de Rachford-Rice modifiées. Ainsi, la technique du flash peut être utilisée.

La méthode proposée est simple, efficace et robuste. Résoudre l'équation de Rachford-Rice modifiée est aussi simple que résoudre l'équation classique pour un flash diphasique et, par conséquent, bien plus rapide qu'un flash triphasique conventionnel.

Pour tous les exemples testés, qui recouvrent toutes les distributions de phases possibles, les distributions de phases sont très proches de celles du flash triphasique conventionnel. Les changements de phases sont très bien restitués avec l'approche free-water. Il n'y a aucun problème de convergence même en zone proche de l'enveloppe de phase.

En transformant le flash triphasique en un pseudo-flash diphasique, on peut s'affranchir d'un calcul flash triphasique conventionnel qui doit obligatoirement inclure un test de stabilité (voir section 3.4.1.2.c). Le but était de construire un nouvel outil capable d'être utilisé dans les simulateurs réservoirs pétroliers. Notre nouvel outil est parfaitement adapté aux simulations compositionnelles et thermiques. Il pourra être implémenté dans l'outil de simulation de combustion in-situ que nous développons.

Plus largement, cet outil peut être utilisé dans tout calcul triphasique où la solubilité des composants dans l'eau n'est pas élevée. Cependant, l'hypothèse free-water doit être utilisée avec précaution. Par

exemple, dans le cas d'un mélange contenant un alcool, l'hypothèse n'est pas valable.

3.6 Caractérisation de l'huile lourde de Zuata pour la modélisation de la combustion in-situ

Après avoir longuement développé les aspects théoriques de la modélisation thermodynamique, nous allons appliquer les divers outils présentés à la caractérisation de l'huile extra-lourde de Zuata, qui a été utilisée lors des expériences présentées en section 2. Cette huile extrêmement lourde et dense provient de la ceinture de l'Orénoque au Vénézuéla.

Toutefois, nous sommes confrontés à une difficulté non négligeable. La majeure partie des travaux, et les différents modèles (équations d'état, détermination des propriétés critiques,...) sont construits avec et pour des huiles beaucoup plus légères. Certaines adaptations ont été présentées pour des huiles lourdes, mais jamais pour des huiles aussi lourdes. En effet, les techniques expérimentales et la complexité des constituants les plus lourds d'une huile ne permettent pas de réaliser un travail similaire à celui fait pour les huiles plus légères. On peut aussi penser, qu'historiquement, l'attrait pour ces huiles était moindre à l'époque où tous les modèles foisonnèrent.

Bien que des études soient nécessaires pour améliorer la description thermodynamique de telles huiles, nous n'allons pas aller dans cette direction, car, premièrement, ce n'est pas l'objet de nos travaux et surtout la tâche s'annoncerait, à notre avis, trop importante. C'est pourquoi, nous proposons d'utiliser "intelligemment" les outils existants et présentés précédemment, tout en étant conscient de leurs limites, mais en sachant qu'un tel travail de caractérisation pour la modélisation de la combustion in-situ est très rare, donc déjà un réel progrès.

3.6.1 Données expérimentales de l'huile de Zuata

Le travail sur la caractérisation de l'huile se base essentiellement sur un rapport fourni par TOTAL S.A. et présentant les résultats de travaux expérimentaux réalisés par Hycal Energy Research Laboratories Limited. Ces travaux ont été commandés pour étudier les propriétés d'émulsion de cette huile.

Un échantillon d'huile recombinaison a été utilisé pour cette étude. L'huile recombinaison est le résultat d'un mélange d'huile morte et de gaz synthétiques. L'huile morte est une huile qui a été mise en conditions standard (pression et température du laboratoire), souvent pour des motifs de stockage. Cette huile est donc débarrassée de ces composants les plus légers et, par conséquent, sa composition est différente de sa composition originelle, dans le réservoir. La recombinaison se fait pour redonner à l'huile ses propriétés initiales. Le réservoir de Zuata se trouve à une température de 46.8°C et une pression de 43.54bar.

Les expériences menées sont essentiellement des expériences de libération différentielle. L'expérience commence en transférant le fluide pétrolier dans une cellule à température fixée, souvent celle du réservoir. Une valve est située en haut de la cellule et permet au gaz de s'échapper. L'expérience débute à pression de saturation ou à une pression supérieure. Le volume est augmenté étape par étape. A chacune d'elle, les valeurs de pression et de volume sont enregistrées. Le point de saturation est atteint quand du gaz est visible, souvent sous forme de bulles. A chaque étape en-dessous de la pression de saturation, tout le gaz est évacué. L'objectif principal de telles expériences est d'avoir des données sur le comportement du fluide à conditions données.

Six expériences de ce type ont été menées. Quatre d'entre elles sont dites "à l'équilibre" et sont réalisées à température réservoir (46.8°C), 93.3°C, 176.7°C et 260°C. L'équilibre signifie que l'on attend que l'équilibre soit établi entre chaque étape. Par opposition, les deux expériences dites "non-équilibre" sont faites à température réservoir. Par la suite, on n'utilisera que les résultats des expériences à l'équilibre.

3.6.1.1 Composition

La composition de l'huile est donnée dans le tableau 3.11. Le tableau 3.12 fournit des propriétés

Température d'ébullition (°C)	Composant	Fraction molaire	Fraction massique	
-320.44	-320.44	Nitrogen N2	0.0004	0
-109.32	-109.32	Carbon CO2	0.0132	0.0014
-76.56	-76.56	Hydrogen H2S	0	0
-259.06	-259.06	Methane C1	0.1621	0.0063
-128.02	-128.02	Ethane C2	0.0027	0.0002
-43.96	-43.96	Propane C3	0.0038	0.0004
10.94	10.94	i-Butane i-C4	0.002	0.0003
30.92	30.92	n-Butane n-C4	0.0035	0.0005
82.04	82.04	i-Pentane i-C5	0.0015	0.0003
96.98	96.98	n-Pentane n-C5	0.0013	0.0002
97	156	Hexanes C6	0.0062	0.0013
156	208.9	Heptanes C7	0.0043	0.0011
208.9	258.1	Octanes C8	0.0073	0.002
258.1	303.1	Nonanes C9	0.0069	0.0022
303.1	345	Decanes C10	0.0142	0.0049
345	385	Undecanes C11	0.0197	0.007
385	419	Dodecanes C12	0.0262	0.0103
419	455	Tridecanes C13	0.0296	0.0126
455	486	Tetradecanes C14	0.0328	0.0152
486	519.1	Pentadecanes C15	0.0299	0.015
519.1	550	Hexadecanes C16	0.0305	0.0165
550	557	Heptadecanes C17	0.0222	0.0128
557	603	Octadecanes C18	0.0231	0.0141
603	626	Nonadecanes C19	0.0248	0.0159
626	651.9	Eicosanes C20	0.0239	0.016
651.9	675	Heneicosanes C21	0.0219	0.0155
675	696.9	Docosanes C22	0.0208	0.0154
696.9	716	Tricosanes C23	0.0178	0.0138
716	736	Tetracosanes C24	0.0165	0.0133
736	755.1	Pentacosanes C25	0.016	0.0134
755.1	774	Hexacosanes C26	0.0153	0.0134
774.1	792	Heptacosanes C27	0.015	0.0137
792.1	809.1	Octacosanes C28	0.0138	0.013
809.1	826	Nonacosanes C29	0.0123	0.012
826	∞	Plus C30+	0.3533	0.7187

Tab. 3.11 – Composition de l'huile de Zuata recombinaée

calculées pour quelques fractions. Aucune information supplémentaire n'est fournie quant aux méthodes

Fractions	Masse molaire (kg/mol)	Fraction molaire	Densité
C ₆₊	502.67	0.8094	1.0021
C ₇₊	506.05	0.8029	1.0028
C ₁₂₊	534.69	0.7458	1.0083
C ₃₀₊	835.81	0.3533	1.0735
Echantillon	410.84	1	-

Tab. 3.12 – Propriétés calculées à partir de données (référence non fournie)

utilisées pour l'obtention des données compositionnelles. Nous supposons que les techniques standards sont utilisées (voir section 3.1.1) et surtout que ces données sont fiables.

3.6.1.2 Densité

Des mesures de densité ont été réalisées pendant chaque expérience de libération différentielle à l'équilibre et ce à plusieurs pressions. Les résultats sont tracés en figure 3.11. Pour une température

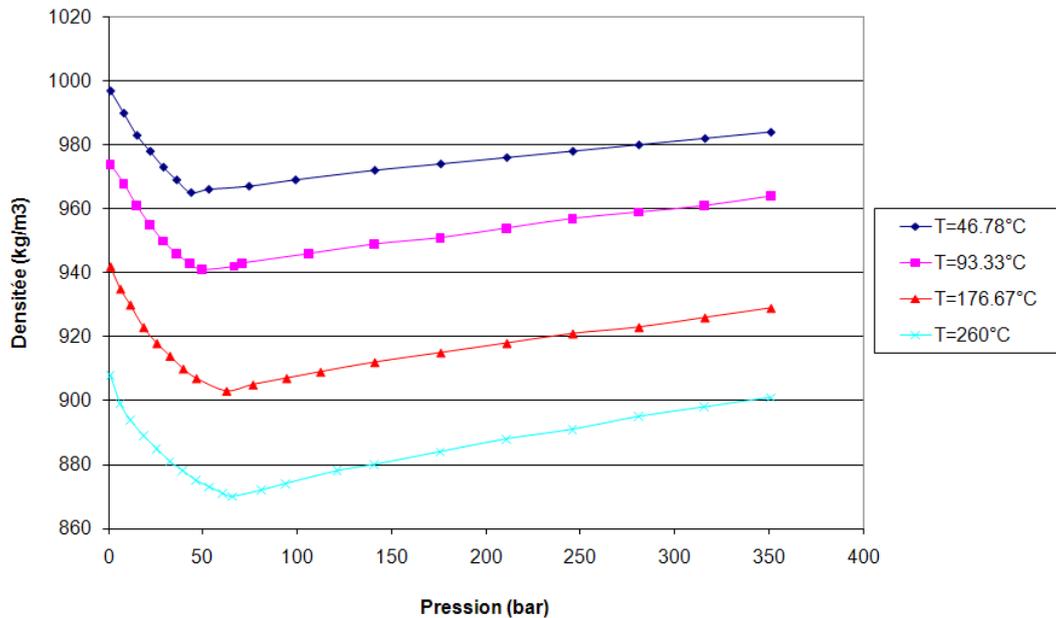


FIG. 3.11 – Évolution de la densité de l'huile en fonction de la pression pour quatre températures

donnée, la densité est minimale à la pression de saturation. En dessous de celle-ci elle augmente car les constituants les plus légers de l'huile sont dégazés.

3.6.1.3 Viscosité

Des mesures de viscosité ont été réalisées pendant chaque expérience de libération différentielle à l'équilibre et ce à plusieurs pressions. Les résultats sont tracés en figure 3.12.

3.6.2 Exploitation des résultats expérimentaux

3.6.2.1 Extension de la composition

Nous disposons d'une description compositionnelle de l'huile de Zuata jusqu'à la fraction C_{30+} . Autrement dit, la composition de l'huile est connue en détails jusqu'à la fraction C_{30+} et l'ensemble des constituants lourds ayant un nombre d'atomes de carbones supérieur ou égal à trente est regroupé en une seule coupe. Elle représente, à elle seule, plus de 35% en moles, de l'ensemble des constituants de l'huile. En massique, cette proportion passe à plus de 70%. Il est alors difficile de vouloir décrire une huile extra-lourde en détail en ne détaillant que très peu la partie la plus lourde, et donc majoritaire, de celle-ci.

Nous choisissons donc d'étendre la composition de l'huile jusqu'à la fraction C_{50+} . La limite 50 a été choisie car elle correspond à la limite acceptable, à partir de laquelle, il est difficile d'attribuer des propriétés aux différentes fractions (voir section 3.1.2.6). Nous pensons qu'il serait inutile d'étendre la

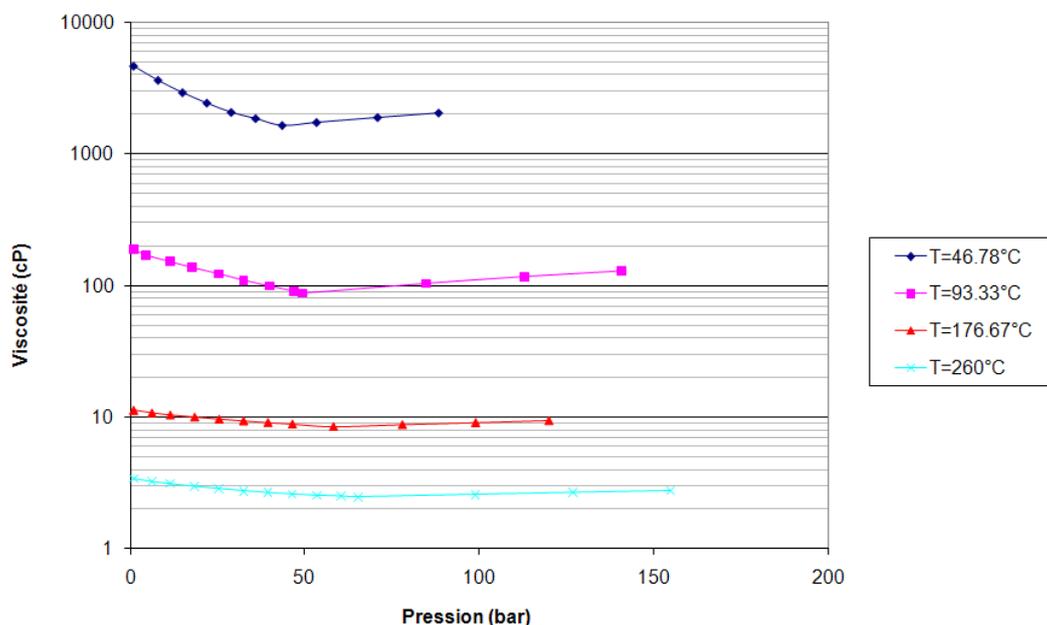


FIG. 3.12 – Evolution de la viscosité de l’huile en fonction de la pression pour quatre températures

composition au-delà de 50 atomes de carbones, en considérant des propriétés dont l’évaluation serait hasardeuse. Le gain que l’on souhaiterait obtenir en raffinant la description, serait annihilé par ce manque de précision. Cependant, nous sommes persuadés qu’un travail pour améliorer la description et la caractérisation des fractions lourdes est nécessaire dans le but d’améliorer la modélisation de la combustion in-situ. On peut par exemple citer les problématiques autour des asphaltènes. Les asphaltènes ont été définis en section 1.2.3.1. Ils représentent une catégorie de molécules lourdes qui peuvent flocculer et donc modifier les propriétés physico-chimiques du milieu. Il existe des modèles permettant de les traiter, on peut citer par exemple les travaux de Szewczyk et Behar [182]. Faute d’avoir des données expérimentales adaptées pour leur traitement, nous avons décidé de ne pas les considérer.

Nous proposons une méthode simple pour étendre la composition et décomposer la coupe C_{30+} . On fait l’hypothèse que la distribution des constituants dans l’huile suit une loi du type :

$$z^*(n) = z_{max}q^{n-n_{max}} \quad (3.235)$$

avec z_{max} la fraction molaire maximale, n_{max} le nombre d’atomes de carbone correspondant à ce pseudocomposant et q un réel. Ce dernier est un paramètre à choisir pour être en accord avec la forme de la courbe de répartition sur les données pour $n \in [n_{max}, 30]$.

Pour la composition de l’huile de Zuata, donnée en tableau 3.11 et normalisée, on obtient : $z_{max} = 0.330$, $n_{max} = 14$ et $q = 0.9375$. Les résultats de l’extension de la composition jusqu’à la fraction C_{49} sont exposés en figure 3.13. La fraction molaire de la fraction C_{50+} est calculée comme $z(50+) = 1 - \sum_{n=1}^{49} z(n)$.

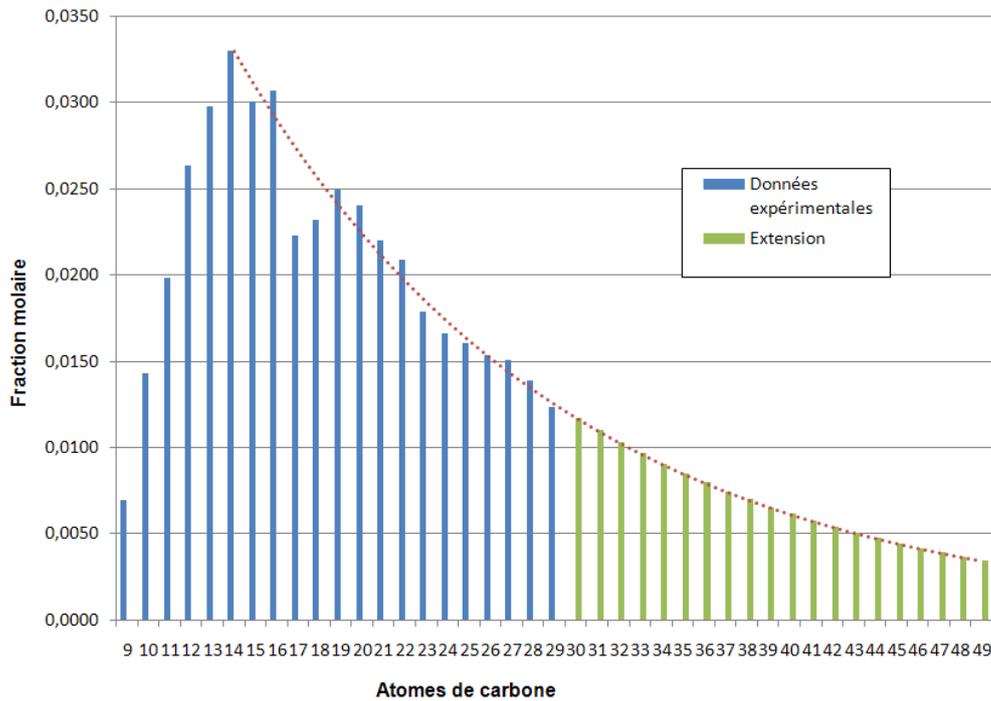


FIG. 3.13 – Représentation de l’extension de la composition de l’huile

3.6.2.2 Évaluation de la masse molaire, température d’ébullition et gravité spécifique

L’évaluation de la masse molaire, de la température d’ébullition et de la gravité spécifique est indispensable pour calculer les propriétés critiques et le facteur acentrique d’un pseudo-composant. En règle générale, ce sont des données expérimentales car mesurables. Or, les données dont nous disposons ne contiennent pas ou que partiellement les données de ce type. Nous devons donc les évaluer.

3.6.2.2.a Évaluation de la masse molaire

Les données expérimentales nous fournissent les fractions massiques jusqu’à C_{29} . Elles sont sûrement issues de mesures expérimentales qui ont aussi permis de mesurer la masse molaire. Les données de fractions molaires fournies sont probablement le résultat d’un calcul. Nous pouvons alors retrouver les valeurs de masses molaires pour ces composants par la formule :

$$M_{wi} = \frac{Y_i}{z_i} M_w \quad (3.236)$$

avec Y_i la fraction massique du composant i et M_w la masse molaire de l’huile.

Au-delà du composant C_{29} , on extrapole les données précédentes. On remarque que la loi $M_w(n)$ est quasiment linéaire. Après une régression linéaire, on peut écrire :

$$M_{wi}(n) = 13.82n \quad (3.237)$$

On calcule la masse molaire du C_{50+} afin que la masse molaire du mélange, calculée par la loi de

mélange :

$$M_w = \sum_i z_i M_{wi} \quad (3.238)$$

soit égale à celle mesurée expérimentalement. On obtient :

$$M_{wC_{50+}} = \frac{(M_w - \hat{M}_w)}{z_{C_{50+}}} \quad (3.239)$$

avec \hat{M}_w la masse molaire du mélange constitué de tous les composants, excepté le C_{50+} , et exprimée à l'aide de la relation 3.237. On trouve $M_{wC_{50+}} = 1033.9622g/mol$.

3.6.2.2.b Évaluation de la température d'ébullition et de la gravité spécifique

Pour les composants plus légers que le C_{30} , les données expérimentales fournissent des plages parfois larges de températures d'ébullition. Nous ne pouvons utiliser ces données telles qu'elles et devons attribuer une température d'ébullition à chacun d'eux. Il n'y a aucune donnée sur les densités ou gravités spécifiques des composants. Riazi [130] propose d'évaluer ces données pour des pseudocomposants par les formules suivantes :

$$T_b = 1080 - \exp(6.97966 - 0.01964M_w^{2/3}) \quad (3.240)$$

$$S_g = 1.07 - \exp(3.56073 - 2.93886M_w^{0.1}) \quad (3.241)$$

La température d'ébullition du C_{50+} sera évaluée de la même manière que les autres pseudocomposants.

La gravité spécifique du C_{50+} est calculée de telle sorte que la masse volumique de la fraction C_{12+} calculée soit égale à celle obtenue expérimentalement, c'est à dire $\rho_{C_{12+}}^{exp} = 1.0083 \times 1000kg/m^3$. Premièrement, on calcule la densité de la fraction C_{12-49} ainsi :

$$\rho_{C_{12-49}} = \frac{1}{\sum_{i=12}^{49} \bar{Y}_{C_i} / \rho_{C_i}} \quad (3.242)$$

avec $\bar{Y}_{C_i} = Y_{C_i} / \sum_{i=12}^{49} Y_{C_i}$ et $\rho_i = 999SG_{C_i}$. On pose :

$$\bar{Y}_{C_{12-49}} = \frac{\sum_{i=12}^{49} Y_{C_i}}{\sum_{i=12}^{50+} Y_{C_i}} \quad (3.243)$$

$$\bar{Y}_{C_{50+}} = \frac{Y_{C_{50+}}}{\sum_{i=12}^{50+} Y_{C_i}} \quad (3.244)$$

Finalement, on obtient :

$$SG_{C_{50+}} = \frac{\rho_{C_{12+}}^{exp} - \bar{Y}_{C_{12-49}}}{\bar{Y}_{C_{50+}}} = 1.1288 \quad (3.245)$$

3.6.2.3 Calcul des propriétés critiques et du facteur acentrique

Le calcul des propriétés critiques et des facteurs acentriques pour les composants n'appartenant pas à la coupe C_{7+} sont bien connus car quasi univoques ; c'est pour cela que nous prendrons les valeurs de propriétés critiques et facteurs acentriques dans des bases de données. Pour les autres, nous devons utiliser les corrélations présentées en section 3.1.2.

Les propriétés critiques et facteurs acentriques des constituants de la coupe C_{7+} sont exprimées à l'aide de la corrélation de la méthode de Lee et Kesler 3.15, 3.14, 3.16 et 3.17 qui permettent de calculer T_c , P_c et ω en fonction de la température d'ébullition et de la gravité spécifique. Dans un premier temps, on fait de même pour les propriétés de la coupe C_{50+} .

3.6.2.4 Ajustement des propriétés de la fraction C_{50+}

On a vu dans la section 3.1.2.6 que les corrélations de Lee-Kesler ne sont pas valables au-delà de la fraction C_{49} . Aguilar Zurita et W.D. McCain [183] proposent d'ajuster la masse molaire de la dernière fraction, en gardant constant les fractions massiques, pour faire correspondre la pression de saturation mesurée expérimentalement à celles calculées par un modèle d'équilibre de phase, un flash utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson dans leur travail.

Nous souhaitons conserver l'état d'esprit de la méthode de Aguilar Zurita et W.D. McCain, car elle s'appuie sur des résultats expérimentaux de changements de phases et que l'un des objectifs de la caractérisation de l'huile est, pour nous, la modélisation de ces phénomènes. Cependant, nous préférons travailler sur les propriétés critiques et facteurs acentriques de la coupe C_{50+} , car la qualité de leur évaluation est assez faible.

Nous disposons de mesures de pression de saturation pour quatre températures grâce aux données expérimentales issues des expériences de libérations différentielles.

Grâce à l'outil flash que nous avons développé, et en utilisant la version diphasique de celui-ci, nous pouvons déterminer l'enveloppe de phase pour le mélange caractérisé. Pour ce faire, nous itérons sur la pression et la température en exécutant plusieurs calculs flash afin de détecter l'enveloppe de phase. Nous procédons ensuite à un ajustement des propriétés critiques et facteurs acentriques pour faire coïncider au mieux les résultats expérimentaux et numériques. Les comparaisons entre les résultats expérimentaux et ceux numériques pour la composition non ajustée et celle ajustée sont tracées en figure 3.14 Les résultats numériques avec la composition ajustée montrent une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

Finalement, nous proposons la description compositionnelle de l'huile extra-lourde à travers les données présentées en tableau 3.13. Les températures d'ébullition et gravités spécifiques sont données à titres indicatifs. Les autres données sont nécessaires et suffisantes pour calculer les équilibres de phases avec les équations d'état et l'aide du flash.

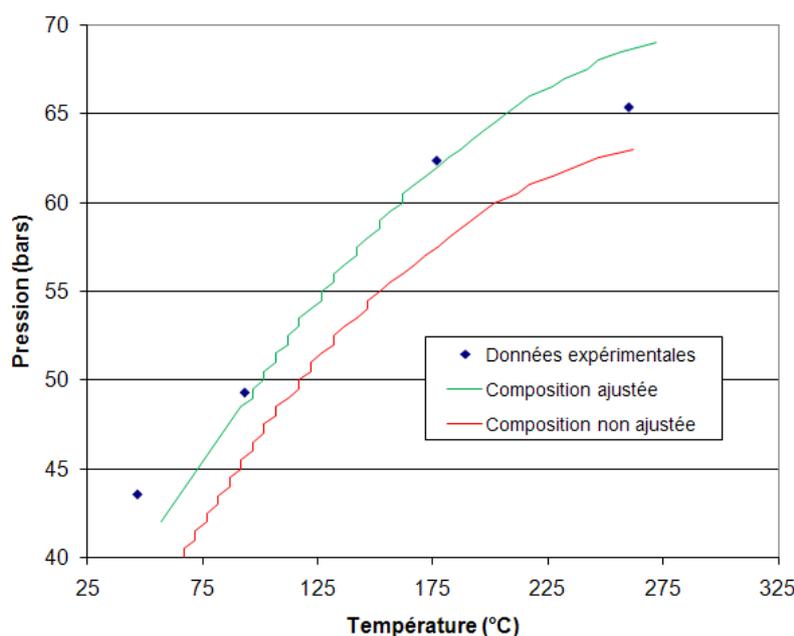


FIG. 3.14 – Comparaison sur l'enveloppe de phase entre les résultats expérimentaux et ceux numériques avec et sans ajustement des propriétés de la fraction C_{50+}

3.6.2.5 Détermination des corrections de volumes

La description compositionnelle présentée en tableau 3.13 a été élaborée pour permettre la description fine des changements de phases à l'aide de calculs flashs et de l'équation d'état de Peng-Robinson. Or, dans l'objectif plus large de la modélisation de la combustion in-situ, ces mêmes équations d'état doivent pouvoir estimer avec précisions les données volumiques que sont les densités. En section 3.2.3, nous avons vu que l'équation d'état de Peng-Robinson était très mauvaise pour prédire les densités des phases liquides. Nous disposons de données expérimentales sur la densité de l'huile grâce aux données d'expériences de libération différentielle. Seules les données pour des pressions correspondant à un état monophasique nous intéressent. Grâce à celles-ci, nous avons pu avoir confirmation des piètres performances de l'équation d'état de Peng-Robinson, celle-ci engendrant des erreurs allant jusqu'à 25%.

Toujours en section 3.2.3, on a présenté le concept de translation de volume, initialement introduit par Peneloux et al. [147], qui permet d'améliorer l'estimation de la densité des phases liquides. L'avantage de ce concept est que, si cette correction ne dépend que de la température, alors elle n'affecte pas les calculs d'équilibres faits sans elle. Malheureusement, la correction de Peneloux n'est pas applicable aux composants lourds. Nous avons essayé d'appliquer de nouvelles corrections spécialement faites pour les composants lourds [152]. Les résultats sont décevants et inconsistants avec les résultats expérimentaux. Nous pensons que l'huile de Zuata est trop lourde pour appliquer les corrections génériques proposées dans la littérature et qu'il faut la traiter de façon particulière.

Pour ce faire, nous avons besoin d'évaluer avec précision la densité (ou volume molaire) de chaque constituant, indépendamment du mélange.

3.6.2.5.a Prédiction de la densité d'un liquide

L'équation de Rackett [184] permet d'exprimer le volume molaire à saturation réduit, $V_r^{sat} = V^{sat}/V_c$, avec V^{sat} le volume molaire à saturation et V_c le volume molaire critique. Elle s'écrit :

$$V_r^{sat} = Z_c^{1-T_r^{2/7}} \quad (3.246)$$

Plus tard, Spencer et Danner [185] modifient cette équation en remplaçant le paramètre Z_c par le paramètre de Rackett, noté Z_{RA} . L'équation prend alors la forme :

$$V^{sat} = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) Z_{RA}^n, \quad n = 1 + (1 - T_r)^{2/7} \quad (3.247)$$

Cette équation peut être extrêmement précise pour de bonnes valeurs de Z_{RA} . Une expression linéaire fonction du facteur acentrique est fournie [186] :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (3.248)$$

Cependant, la meilleure façon de prédire Z_{RA} est de connaître la masse volumique du liquide à une température donnée. Dans ce cas, on peut écrire :

$$Z_{RA} = \left(\frac{M_w P_c}{RT_c \rho_l} \right) \quad (3.249)$$

Si on connaît la gravité spécifique SG , on peut exprimer la masse volumique du liquide à température standard comme $\rho_l = 999SG$.

Riazi [130] propose la relation suivante pour exprimer la densité d'un liquide, à pression atmosphérique, en fonction de la gravité spécifique :

$$\rho_l = (0.999SG - 10^{-3} \times (2.34 - 1898SG) \times (T - 288.7)) \times 10^3 \quad (3.250)$$

On peut appliquer l'équation de Rackett ou celle de Riazi pour évaluer la densité de chaque fraction de la composition.

3.6.2.5.b Loi de translation de volume

Nous allons tout d'abord comparer l'évaluation du volume molaire de plusieurs constituants de l'huile, à la pression de saturation du mélange (données expérimentales), avec l'équation d'état de Peng-Robinson et avec les équations de Rackett et Riazi. Les résultats sont tracés en figure 3.15. On constate que la différence entre les valeurs fournies par l'équation d'état de Peng-Robinson et celles fournies par les autres équations se creuse quand le composant devient lourd. Les équations de Rackett et Riazi fournissent des résultats similaires sauf pour la coupe C_{50+} .

On définit l'erreur comme :

$$Erreur = v^{PR} - v^{eq} \quad (3.251)$$

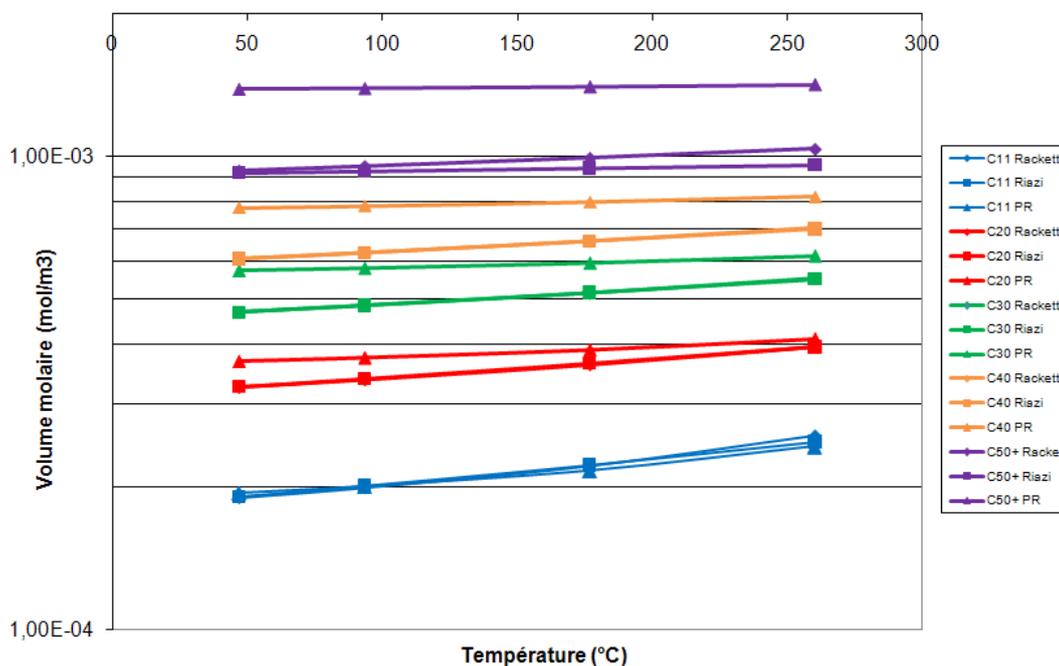


Fig. 3.15 – Evaluation du volume molaire de plusieurs constituants avec l'équation de Rackett, Riazi et Peng-Robinson (PR), à pression de saturation

avec eq pour l'équation de Rackett ou celle de Riazi. On trace cette erreur pour quelques composants en figure 3.16. L'erreur est similaire pour tous les composants sauf le C_{11} et le C_{50+} . Or la dernière coupe a un rôle extrêmement important pour la détermination de la masse volumique du mélange car elle représente presque 22% du mélange en mole et presque 50% en masse.

On définit c_i comme :

$$c_i = v_i^{PR} - v_i^{estimate} \quad (3.252)$$

avec $v^{estimate}$ le volume molaire estimé par l'une des équations. En regardant la figure 3.16 on constate que c_i peut être approximé par une loi linéaire en température (particulièrement avec l'équation de Riazi) du type :

$$c_i = \alpha T + \beta \quad (3.253)$$

A l'aide d'une régression linéaire du type moindres carrés, on obtient les coefficients pour les composants C_n avec $n > 10$. On a deux familles de coefficients en fonction de l'équation utilisée pour estimer le volume molaire réel. On ne conservera que les résultats donnés par l'équation de Riazi qui fournit de meilleurs résultats. Pour les composants C_n , avec $n < 11$, on suppose que $\alpha = 0$ et β est pris selon la loi 3.69. Les résultats sont présentés en tableau 3.14.

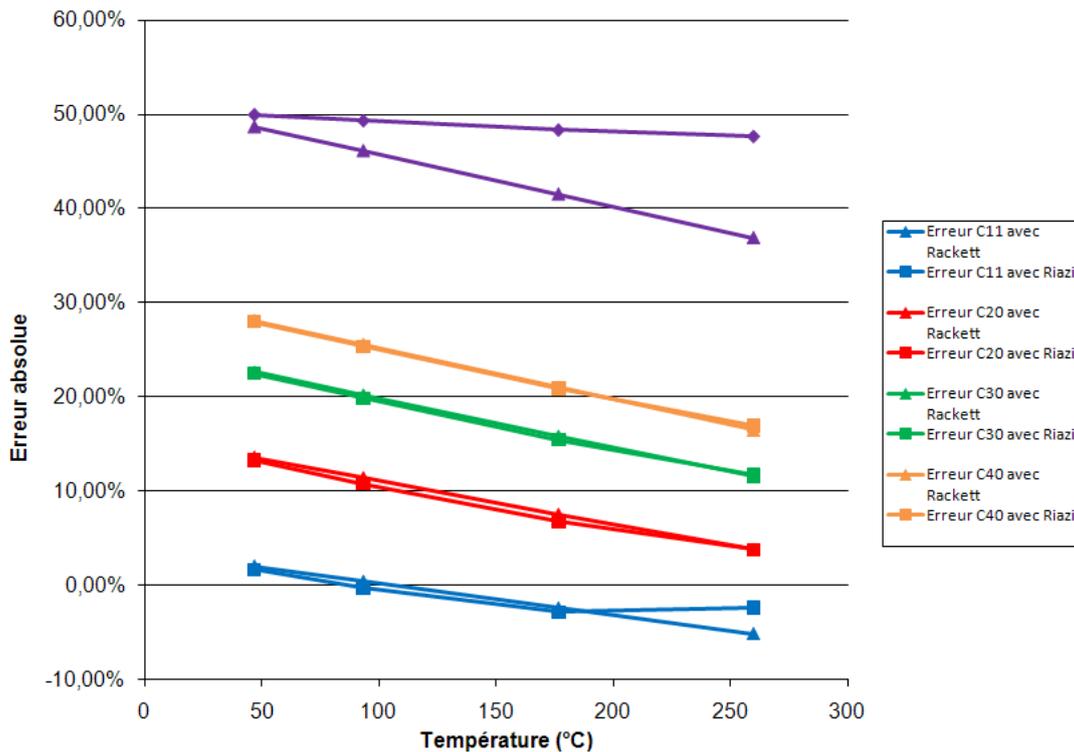


FIG. 3.16 – Erreur sur l'évaluation du volume molaire de quelques constituants

3.6.2.5.c Évaluation de la loi par confrontation aux résultats expérimentaux

On évalue la loi 3.253 par confrontation aux résultats expérimentaux de mesures de densités effectuées lors des expériences de libération différentielle. Pour ce faire, on calcule tout d'abord le volume molaire du mélange grâce à l'équation d'état de Peng-Robinson pour une pression et température donnée. On corrige le volume molaire obtenu par la relation :

$$v = v^{PR} - \sum_{i=1}^{N_c} c_i z_i \tag{3.254}$$

avec N_c le nombre de composants. On compare alors aux résultats expérimentaux en figure 3.17 Les résultats numériques sont très bons et l'erreur relative n'excède pas 3%.

3.6.3 Lumping de la composition

La dernière étape de travail sur la description compositionnelle de l'huile de Zuata est le "lumping" défini en section 3.1.3. Le nombre de composants lumpés est choisi arbitrairement à 8, ce qui constitue à notre avis un bon équilibre pour avoir la précision nécessaire pour la qualité de la modélisation thermodynamique tout en ayant des calculs d'équilibres rapides.

Il n'existe pas de réelle règle de lumping pour les huiles extra-lourdes, nous choisissons alors de préserver la forme de la répartition. Cependant, pour des raisons de compatibilité avec le modèle chimique, nous laissons le composant C_1 , qui correspond au méthane, seul. La découpe se fait ainsi : $C_1, C_2 - C_{11}$,

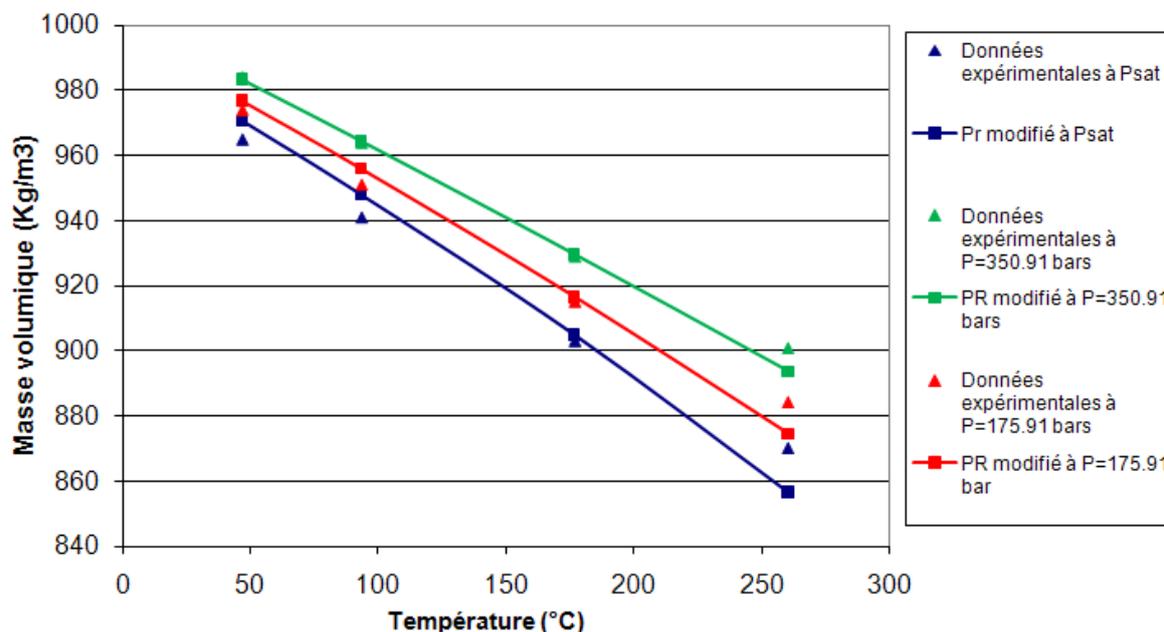


FIG. 3.17 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques pour la masse volumique de l'huile de Zuata

$C_{12} - C_{16}$, $C_{17} - C_{21}$, $C_{22} - C_{27}$, $C_{28} - C_{35}$, $C_{36} - C_{49}$ et C_{50+} .

Les règles de mélange de Leibovici 3.38 sont utilisées pour les propriétés critiques. La règle de Kay 3.34 pour le facteur acentrique et un loi similaire pour les coefficients de corrections de volume.

Les résultats finaux sur l'huile de Zuata sont donnés dans le tableau 3.15. Les coefficients N_C et N_H correspondent au nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il sont directement déduits du lumping et de la masse molaire. N_C de la dernière coupe est choisi pour que le rapport N_C/N_H soit proche de celui de l'avant dernière coupe. Tous ces coefficients seront utiles lors de la modélisation des réactions chimiques pour déterminer les coefficients stoechiométriques.

A cette étape du travail de caractérisation, nous ne devons pas oublier que lors des expériences, nous avons utilisé une huile dégazée (dead oil). Nous devons donc essayer de se rapprocher de cette situation. Pour ce faire, nous réalisons une succession de flashes en conditions standards, en utilisant la composition détaillée, c'est à dire non lumpée. Pour chaque flash, la composition initiale est celle de l'huile du flash précédent. Lorsque la composition de l'huile tend vers des valeurs fixes, on considère qu'on est en situation de dead oil. La figure 3.18 représente la composition de l'huile recombinaée, celle flashée une fois et celle dite dead oil.

Finalement, pour le reste du travail, on conservera la description de l'huile dead oil, qui, après avoir été lumpée, est caractérisée comme indiqué dans le tableau 3.16. Bien qu'il ne soit pas présent, le méthane est conservé dans la description car il pourra apparaître à cause des réactions chimiques comme le cracking.

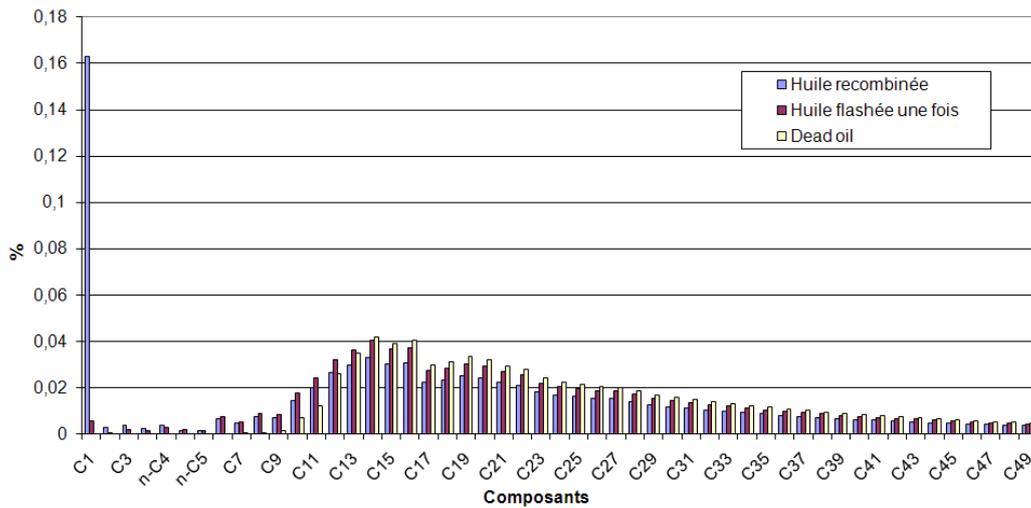


FIG. 3.18 – Composition de l’huile de Zuata recombinaée, flashée une fois et dead oil

3.6.4 Conclusion

Dans cette partie, on a montré comment traiter sur le plan compositionnel une huile très lourde, dans le contexte de la combustion in-situ. Toute huile très lourde comporte sans doute des spécificités qui empêchent de proposer une méthodologie de traitement général. Nous pensons cependant que les méthodes proposées pour traiter l’huile de Zuata peuvent largement inspirer le traitement d’autres huiles, lourdes ou extra lourdes.

Composant	z_i	$M_w(\text{g/mole})$	$T_c(\text{K})$	$P_c(\text{bar})$	ω	SG	$T_b(\text{K})$
CO ₂	0,013274336	43,57	304,20	73,78	0,23	0,82	195,48
C ₁	0,163012872	15,97	190,60	46,01	0,01	0,30	113,31
C ₂	0,002715205	30,43	305,40	48,85	0,10	0,36	185,39
C ₃	0,0038214	43,25	369,80	42,47	0,15	0,51	231,52
<i>i</i> – C ₄	0,002011263	61,63	408,10	36,49	0,18	0,56	261,42
<i>n</i> – C ₄	0,00351971	58,69	425,20	38,01	0,19	0,58	272,70
<i>i</i> – C ₅	0,001508447	82,17	460,40	33,85	0,23	0,63	300,72
<i>n</i> – C ₅	0,001307321	63,21	469,60	33,75	0,25	0,63	308,84
C ₆	0,006234916	86,14	522,08	33,27	0,28	0,71	347,20
C ₇	0,004324216	105,10	565,73	29,63	0,34	0,74	385,93
C ₈	0,00734111	112,56	580,97	28,39	0,37	0,75	399,99
C ₉	0,006938858	130,99	614,95	25,70	0,43	0,78	432,32
C ₁₀	0,014279968	141,77	632,79	24,34	0,46	0,79	449,84
C ₁₁	0,019810941	145,98	639,41	23,85	0,47	0,79	456,44
C ₁₂	0,026347546	161,51	662,32	22,18	0,52	0,80	479,67
C ₁₃	0,029766693	174,88	680,39	20,92	0,56	0,81	498,41
C ₁₄	0,032984714	190,39	699,70	19,61	0,60	0,83	518,86
C ₁₅	0,030068383	206,11	717,73	18,44	0,64	0,83	538,32
C ₁₆	0,030671762	222,26	734,87	17,37	0,69	0,84	557,13
C ₁₇	0,02232502	236,88	749,31	16,51	0,72	0,85	573,23
C ₁₈	0,023230088	250,77	762,19	15,76	0,76	0,86	587,77
C ₁₉	0,024939662	263,40	773,27	15,13	0,79	0,86	600,41
C ₂₀	0,024034594	275,04	782,99	14,60	0,82	0,87	611,59
C ₂₁	0,022023331	290,78	795,45	13,93	0,85	0,87	626,07
C ₂₂	0,020917136	304,18	805,50	13,42	0,88	0,88	637,85
C ₂₃	0,017900241	318,52	815,73	12,90	0,91	0,88	649,93
C ₂₄	0,01659292	331,16	824,34	12,48	0,94	0,89	660,16
C ₂₅	0,016090105	344,08	832,76	12,08	0,96	0,89	670,24
C ₂₆	0,015386163	359,82	842,55	11,62	0,99	0,89	682,03
C ₂₇	0,015084473	375,23	851,67	11,21	1,02	0,90	693,08
C ₂₈	0,013877715	387,02	858,36	10,92	1,04	0,90	701,23
C ₂₉	0,012369268	400,82	865,89	10,59	1,06	0,90	710,45
C ₃₀	0,011745003	414,60	873,12	10,29	1,08	0,91	719,34
C ₃₁	0,011010941	428,42	880,08	10,00	1,10	0,91	727,94
C ₃₂	0,010322757	442,24	886,79	9,73	1,12	0,91	736,24
C ₃₃	0,009677585	456,06	893,24	9,48	1,14	0,91	744,27
C ₃₄	0,009072736	469,88	899,46	9,24	1,16	0,92	752,03
C ₃₅	0,00850569	483,70	905,45	9,01	1,18	0,92	759,54
C ₃₆	0,007974084	497,52	911,24	8,79	1,19	0,92	766,81
C ₃₇	0,007475704	511,34	916,83	8,59	1,21	0,92	773,85
C ₃₈	0,007008472	525,16	922,23	8,40	1,23	0,93	780,67
C ₃₉	0,006570443	538,98	927,45	8,21	1,24	0,93	787,28
C ₄₀	0,00615979	552,80	932,50	8,04	1,26	0,93	793,69
C ₄₁	0,005774803	566,62	937,39	7,88	1,27	0,93	799,91
C ₄₂	0,005413878	580,44	942,12	7,72	1,28	0,93	805,94
C ₄₃	0,005075511	594,26	946,71	7,57	1,30	0,94	811,80
C ₄₄	0,004758291	608,08	951,16	7,42	1,31	0,94	817,49
C ₄₅	0,004460898	621,90	955,47	7,29	1,32	0,94	823,01
C ₄₆	0,004182092	635,72	959,66	7,16	1,33	0,94	828,39
C ₄₇	0,003920711	649,54	963,72	7,03	1,35	0,94	833,61
C ₄₈	0,003675667	663,36	967,67	6,91	1,36	0,94	838,68
C ₄₉	0,003445938	677,18	971,51	6,80	1,37	0,94	843,62
C _{50+ aj.}	0,219058629	1033,96	1260,00	6,00	1,65	1,13	1050,00
C ₅₀₊	0,219058629	1033,96	1188,73	6,04	1,53	1,13	1050,00

TAB. 3.13 – Description compositionnelle de l'huile extra-lourde de Zuata

<i>Composant</i>	α	β
C_1	0	-1.5402E-07
C_2	0	-1.0213E-07
C_3	0	-7.3318E-08
$i - C_4$	0	-5.686E-08
$n - C_4$	0	-5.707E-08
$i - C_5$	0	-1.3147E-08
$n - C_5$	0	-4.5886E-08
C_6	0	-4.6858E-09
C_7	0	3.3533E-08
C_8	0	4.5541E-08
C_9	0	7.1568E-08
C_{10}	0	8.4853E-08
C_{11}	-4.4129E-08	1.6041E-05
C_{12}	-6.1132E-08	2.503E-05
C_{13}	-7.3061E-08	3.2268E-05
C_{14}	-8.4951E-08	4.0412E-05
C_{15}	-9.5554E-08	4.8588E-05
C_{16}	-1.0538E-07	5.7024E-05
C_{17}	-1.136E-07	6.4744E-05
C_{18}	-1.2096E-07	7.2173E-05
C_{19}	-1.2733E-07	7.9015E-05
C_{20}	-1.3299E-07	8.5396E-05
C_{21}	-1.4037E-07	9.414E-05
C_{22}	-1.4644E-07	0.00010168
C_{23}	-1.5276E-07	0.00010984
C_{24}	-1.5811E-07	0.0001171
C_{25}	-1.6346E-07	0.00012458
C_{26}	-1.6981E-07	0.00013376
C_{27}	-1.7589E-07	0.0001428
C_{28}	-1.8045E-07	0.00014974
C_{29}	-1.857E-07	0.00015789
C_{30}	-1.9086E-07	0.00016605
C_{31}	-1.9597E-07	0.00017423
C_{32}	-2.01E-07	0.00018241
C_{33}	-2.0598E-07	0.00019057
C_{34}	-2.1091E-07	0.0001987
C_{35}	-2.1579E-07	0.0002068
C_{36}	-2.2062E-07	0.00021485
C_{37}	-2.2542E-07	0.00022286
C_{38}	-2.3018E-07	0.00023079
C_{39}	-2.3491E-07	0.00023866
C_{40}	-2.3962E-07	0.00024645
C_{41}	-2.443E-07	0.00025416
C_{42}	-2.4895E-07	0.00026177
C_{43}	-2.5358E-07	0.00026929
C_{44}	-2.582E-07	0.0002767
C_{45}	-2.628E-07	0.00028399
C_{46}	-2.6738E-07	0.00029117
C_{47}	-2.7196E-07	0.00029823
C_{48}	-2.7651E-07	0.00030516
C_{49}	-2.8106E-07	0.00031195
C_{50+}	-1.6075E-08	0.00046456

TAB. 3.14 – Coefficients pour la loi de translation de volume

Coupe	z_i	M_w	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	α	β	N_C	N_H
C_1	0.17628721	18.0460239	198.21	47.86	0.02433999	0	-1.50E-07	1	6.04602392
$C_2 - C_{11}$	0.07381336	114.184414	562.30	26.78	0.37046268	-1.18E-08	4.31E-06	8.16485015	16.2062126
$C_{12} - C_{16}$	0.1498391	191.909155	698.85	19.39	0.60337253	-8.47E-08	4.11E-05	14.0597316	23.1923759
$C_{17} - C_{21}$	0.1165527	263.377153	772.02	15.10	0.78793237	-1.27E-07	7.91E-05	19.0017256	35.3564452
$C_{22} - C_{27}$	0.10197104	336.289152	826.29	12.29	0.94668109	-1.60E-07	0.00012037	24.3175543	44.478501
$C_{28} - C_{35}$	0.0865817	430.479237	879.54	9.94	1.10415979	-1.97E-07	0.0001755	31.1478628	56.7048832
$C_{36} - C_{49}$	0.07589628	573.0507	936.97	7.78	1.27297771	-2.46E-07	0.00025697	41.4653184	75.4668795
C_{50+}	0.21905863	1033.96218	1260	6	1.65	-1.61E-08	0.000465	74.8	135.4

TAB. 3.15 – Description de l'huile de Zuata recombinaée

Coupe	z_i	M_w	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	α	β	N_C	N_H
C_1	0	16	215.15	51.99	0.008	0	-1.5402E-07	1	4
$C_2 - C_{11}$	0.01957545	143.658312	635.644926	24.11393	0.46450028	-2.6559E-08	9.6624E-06	10.5422187	17.1516878
$C_{12} - C_{16}$	0.18162464	193.822243	701.237626	19.2511922	0.60870875	-8.614E-08	4.2135E-05	14.1865432	23.5837245
$C_{17} - C_{21}$	0.15495908	263.400301	772.049583	15.1017682	0.78798812	-1.2707E-07	7.9091E-05	19.0034845	35.3584878
$C_{22} - C_{27}$	0.13577925	336.29023	826.300354	12.2933377	0.94668321	-1.6002E-07	0.00012037	24.3176319	44.4786478
$C_{28} - C_{35}$	0.11529375	430.479275	879.547239	9.94235148	1.10415984	-1.9655E-07	0.0001755	31.1478656	56.7048882
$C_{36} - C_{49}$	0.101065	573.050702	936.974904	7.78713453	1.27297771	-2.463E-07	0.00025697	41.4653185	75.4668797
C_{50+}	0.29170284	1033.96218	1260	6	1.65	-1.6075E-08	0.000465	74.8	135.4

TAB. 3.16 – Description de l'huile de Zuata dead oil

Chapitre 4

Modélisation numérique

Deux codes de calcul ont été développés pendant cette thèse. Le premier est conçu pour modéliser les expériences de cellules cinétiques présentées en section 2.1 et le second le procédé de combustion in-situ dans les tubes à combustion décrits en section 2.2.

L'objectif de cette partie est de présenter les choix numériques et le modèle complet qui est utilisé dans les outils de simulation. Après avoir présenté la méthodologie et stratégie générale que nous souhaitons développer pour la modélisation de la combustion, nous exposerons les spécificités des outils de simulations dédiés aux deux expériences. Chaque simulateur sera confronté à des tests en conditions proches de l'expérience. Ainsi, l'efficacité des outils et leur capacité à restituer les couplages phénoménologiques complexes seront mis à l'épreuve.

4.1 Modélisation numérique de la combustion in-situ

4.1.1 Méthode générale de résolution pour ce type de problème

4.1.1.1 Formulation générale et notions de variables principales

Pour un problème de type transport de masse et d'énergie, on cherche à résoudre un système traduisant la conservation d'un ensemble de quantités. Ce système est constitué d'équations aux dérivées partielles qui prennent la forme suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^1 &= 0 \\ &\vdots \\ \mathcal{F}^{N_{EQ}} &= 0 \end{aligned} \tag{4.1}$$

La dimension du système, N_{EQ} , est exactement égale au nombre d'équations de conservation.

Pour faciliter l'écriture, on peut définir la fonction $\mathbf{F} : \mathbb{R}^{N_{VAR}} \rightarrow \mathbb{R}^{N_{EQ}}$, avec $N_{EQ} \leq N_{VAR}$ telle que :

$$\mathbf{F}(\mathbf{v}) = \begin{pmatrix} \mathcal{F}^1 \\ \vdots \\ \mathcal{F}^{N_{EQ}} \end{pmatrix} = \vec{0} \tag{4.2}$$

où $\mathbf{v} = (v_1, \dots, v_i, \dots, v_{N_{VAR}})$, et pour tout i , $v_i = v_i(\mathbf{v}, x, y, z, t)$. N_{VAR} est le nombre de variables totales apparaissant dans les équations et n'est, a priori, pas limité, mais dépend de la formulation des équations.

Le travail de modélisation consiste à exprimer des lois et des relations, qui, au final, permettent de relier certaines variables v_i entre elles, de façon plus ou moins complexe. Certaines hypothèses peuvent permettre de simplifier certaines équations \mathcal{F}^i ce qui permet d'exhiber d'autres relations reliant les variables entre-elles. Tout ceci se traduit de façon générale par une relation du type :

$$\mathbf{G}(\mathbf{v}^p) = \mathbf{v} \quad (4.3)$$

où $\mathbf{v}^p = (v_1^p, \dots, v_i^p, \dots, v_{N_p}^p)$ est le jeu de variables principales, avec $\mathbf{v}_i^p \in \mathbf{v}$ et N_p le nombre de variables principales.

Il est alors équivalent de chercher \mathbf{v} tel que 4.2 ou \mathbf{v}^p tel que :

$$\begin{cases} \mathbf{G}(\mathbf{v}^p) = \mathbf{v} \\ \mathbf{F}^p(\mathbf{v}) = \vec{0} \end{cases} \quad (4.4)$$

$\mathbf{F}^p(\mathbf{v}) = \vec{0}$ est le problème principal de dimension N_p .

Cette formulation est intéressante car elle permet d'abaisser la dimension du système mathématique à résoudre, cependant, elle n'est pas univoque et le choix des variables principales impacte largement sur la fonction \mathbf{F}^p . De plus, la dimension du problème étant conditionnée à la dimension de \mathbf{v}^p , il faudra aussi choisir judicieusement les équations de conservations pour construire \mathbf{F}^p . On pourra utiliser N_p fonctions ou combinaisons linéaires des fonctions \mathcal{F}^i .

4.1.1.2 Discrétisation du problème

Les types de problèmes que nous traitons par le biais des systèmes d'équations aux dérivées partielles, expriment en fait que les quantités se conservent. Les variables des différentes équations sont fortement dépendantes, ce qui du point de vue mathématique engendre de fortes non-linéarités. Ainsi, une résolution de type analytique n'est pas envisageable car souvent impossible. Il faut donc se tourner vers la résolution numérique.

Pour ce faire, on a l'habitude de discrétiser temporellement et spatialement le problème. On résout les équations aux dérivées partielles de manière approchée sur un maillage et pour des temps discrets. Ceci permet de transformer un problème aux dérivées partielles en un système, plus simple, d'équations non-linéaires.

Il existe trois grandes familles de méthodes numériques applicables : la méthode des différences finies, la méthode des éléments finis et celle des volumes finis. La méthode des différences finies repose sur l'approximation des dérivées alors que les deux autres se basent sur l'approximation des intégrales. Toutefois, la méthode des éléments finis utilise une formulation variationnelle de l'équation à résoudre (on parle aussi de forme faible), tandis que la méthode de volumes finis est fondée directement sur la forme dite forte de l'équation. De part sa construction, la méthode des volumes finis permet la conservation des flux numériques, ce qui est particulièrement important lorsqu'on résout des lois de conservation.

Soit N_m , le nombre de blocs ou noeuds du maillage, (la distinction entre un noeud et un bloc dépend du type de méthode numérique) et $P_{1 < j < N_m}$ le jème élément du maillage. Soit t_0 le temps à $t = 0$ et

t_f le temps final. L'intervalle de temps $[t_0, t_f]$ est discrétisé en N_t éléments. On peut alors définir le vecteur $\mathbf{T} = (t_0, t_1, \dots, t_{N_t} = t_f)$. On note alors $v_i|_j^n$ l'élément discret représentant la variable discrète v_i , sur l'élément du maillage j au temps discret n . On définit le vecteur $\mathbf{I}^k = (v_1|_1^k, \dots, v_1|_{N_m}^k, v_2|_1^k, \dots, v_{N_r}|_{N_m}^k)$ de dimension $N_r \times N_m$. Quelle que soit la méthode de discrétisation utilisée, la formulation mathématique discrète sera toujours de la même forme. Si on cherche la solution d'un problème du type 4.4 discrétisé, au temps discret t_{n+1} , il faudra alors résoudre un système non-linéaire de la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_1(\mathbf{I}^1, \dots, \mathbf{I}^{n+1}, t_0, \dots, t_{n+1}) &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\mathcal{D}_{N_m}(\mathbf{I}^1, \dots, \mathbf{I}^{n+1}, t_0, \dots, t_{n+1}) = 0 \quad (4.6)$$

L'inconnue est alors le vecteur \mathbf{I}^{n+1} .

4.1.1.3 Résolution du système non-linéaire : méthode de Newton

Pour le genre d'applications que nous traitons, c'est à dire la résolution d'un système non-linéaire issu de la discrétisation d'un problème de transport de masse et d'énergie, la famille des méthodes de Newton est généralement utilisée.

La méthode de Newton, ou méthode de Newton-Raphson, est un algorithme efficace pour trouver des approximations d'un zéro (ou racine) d'une fonction d'une variable réelle à valeurs réelles. L'algorithme consiste à linéariser une fonction f en un point et à prendre le point d'annulation de cette linéarisation comme approximation du zéro recherché. On réitère cette procédure à l'approximation obtenue. Dans les cas favorables, les approximations successives obtenues convergent avec une vitesse quadratique. De manière informelle, le nombre de décimales correctes double à chaque étape. Formellement, on part d'un point x_0 appartenant à l'ensemble de définition de la fonction et on construit par récurrence la suite :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (4.7)$$

où f' désigne la dérivée de la fonction f .

On peut généraliser cette méthode à une fonction $F : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$. Ainsi, l'algorithme consiste à partir d'un vecteur \vec{x}_0 , appartenant à l'ensemble de définition de la fonction F et on construit par récurrence la suite :

$$J_n(\vec{x}_{n+1} - \vec{x}_n) = -F(\vec{x}_n) \quad (4.8)$$

avec J_n la jacobienne de la fonction F à l'itération n définie comme :

$$J_n(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

La solution est obtenue quand on juge la convergence suffisante. Habituellement, on stoppe la suite quand $\|\vec{x}_{n+1} - \vec{x}_n\|_y < \epsilon$. La norme $\|\cdot\|$ peut être définie de plusieurs façons.

Cette méthode est conditionnée à deux facteurs. Tout d'abord, il faut pouvoir calculer la jacobienne de la fonction F . Dans la situation du problème 4.6, selon la complexité du problème, il peut être difficile de calculer les composantes de cette matrice. Alors, on pourra calculer des approximations de cette jacobienne, par exemple, par différences finies. Le deuxième facteur concerne la convergence de la méthode qui dépend fortement du vecteur initial, \vec{x}_0 choisi. Plus il est proche de la solution finale, plus les chances de succès sont importantes.

Il existe des variantes à la méthode de Newton. La méthode de Quasi-Newton se présente sous la même forme que la méthode classique mais la jacobienne n'est pas recalculée à toutes les itérations, autrement dit, pour une itération n choisie, on pose $J_n = J_{n-1}$. Ainsi, les temps de calculs sont réduits car le calcul de la jacobienne peut s'avérer coûteux si celle-ci est évaluée numériquement.

La méthode de Newton amortie introduit un facteur de relaxation λ . A chaque itération, on cherche \vec{x}_{n+1} tel que :

$$\begin{aligned} J_n (\vec{x}_{n+1}^* - \vec{x}_n) &= -F(\vec{x}_n) \\ \vec{x}_{n+1} &= \vec{x}_n + \lambda \vec{x}_{n+1}^* \end{aligned} \quad (4.10)$$

Il existe d'autres méthodes de la même famille, certaines introduisent la matrice hessienne. Elles sont relativement équivalentes en terme de performance ; une convergence d'ordre supérieur sera pénalisée par un plus grand nombre de calculs, coûteux en ressources informatiques.

4.1.2 Mise en place du modèle mathématique général

4.1.2.1 Lois de conservations

Pour un système constitué de N_p phases et N_c constituants, de façon générale et classique, résoudre le problème de l'écoulement avec phases miscibles et du transport de chaleur en milieu poreux se résume à résoudre le système d'équations de conservation à l'échelle macroscopique, constitué de :

- $N_p \times N_c$ équations de conservation de la masse d'une espèce i , dans la phase p ,
- N_p équations de conservation de la quantité de mouvement et
- N_p équation de conservation de la chaleur.

Soit au total $N_p (2 + N_c)$ équations. Pour conserver les notations introduites précédemment, on note $N_S = N_p (2 + N_c)$.

Dans le cas de la modélisation de la combustion in-situ, nous proposons le système composé de trois phases mobiles (eau, gaz et huile) et deux phases solides (coke et sable). Les phases mobiles échangent de la matière à cause des changements de phases qui se produisent dans le système, elles sont constituées de N_c composants qui influencent à la fois les propriétés physico-chimiques et l'état thermodynamique du système. Ces mêmes composants peuvent aussi réagir entre eux.

Nous proposons de décrire les différentes lois de conservations nécessaires à l'établissement du modèle final, sous les hypothèses énoncées. Les notions développées en section 1.1, nous permettent d'écrire les formes générales qui vont suivre.

4.1.2.1.a Équations de conservation de la masse

Les 3 équations de conservation de la masse d'une espèce i , dans les phases mobiles $\gamma = \{o, w, g\}$, si on néglige les termes non-diagonaux du tenseur de diffusion, peuvent s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_\gamma \rho_\gamma Y_{\gamma,i}) + \nabla \cdot (\rho_\gamma \vec{v}_\gamma Y_{\gamma,i} - \phi S_\gamma \rho_\gamma D_{\gamma,i}^* \nabla Y_{\gamma,i}) = \dot{r}_{\gamma,i} \quad (4.11)$$

avec ϕ la porosité du milieu, S_γ la saturations de la phase γ , ρ_γ , la masse volumique de la phase γ , \vec{v}_γ la vitesse macroscopique de la phase γ , $Y_{\gamma,i}$, la fraction massique de l'espèce i dans la phase γ , $D_{\gamma,i}^*$, le tenseur effectif de l'espèce i dans la phase γ et $\dot{r}_{\gamma,i}$ le terme source ou puits de l'espèce i dans la phase γ .

L'équation de conservation de la masse de la phase solide s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi) \rho_s] = 0 \quad (4.12)$$

avec ρ_s la masse volumique du solide.

L'équation de conservation de la masse du coke s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi) \rho_c] = \dot{r}_{c,i} \quad (4.13)$$

avec ρ_c la masse volumique du solide.

4.1.2.1.b Équations de conservation de la quantité de mouvement

Les 3 équations de conservation de la quantité de mouvement, pour les phases mobiles $\gamma = \{o, w, g\}$, sont exprimées grâce aux lois de Darcy généralisées (voir équation 1.8)

$$\vec{v}_\gamma = -\frac{k_{r\gamma}}{\mu_\gamma} \vec{K} \cdot (\nabla P_\gamma - \rho_\gamma \vec{g}) \quad (4.14)$$

4.1.2.1.c Équation de conservation de l'énergie

On a vu en section 1.1.2.3.b, que peu de travail a été fait sur le développement de l'équation de l'énergie, à l'échelle macroscopique, pour le transport multiconstituant réactif, avec phases miscibles. Nous reprenons la formulation non-équilibre locale, sous forme enthalpique, développée par Chenu [17]. En partant de l'équation de conservation de l'énergie sous forme enthalpique, dans chaque phase, en appliquant la prise de moyenne volumique (voir section 1.1.1.2) et en ne conservant que les termes d'ordre 0 en fluctuation, on obtient :

$$\sum_i \frac{\partial(\phi_\gamma \rho_\gamma Y_{\gamma,i} h_{\gamma,i})}{\partial t} + \sum_i \nabla \cdot [h_{\gamma,i} (\rho_\gamma Y_{\gamma,i} \vec{v}_\gamma + \phi_\gamma \vec{j}_{\gamma,i})] - \nabla \cdot \phi_\gamma \lambda_\gamma \nabla T_\gamma - \frac{\partial \phi_\gamma P}{\partial t} - \phi_\gamma \vec{v}_\gamma \cdot (\nabla P) = \dot{q}_{h\gamma} \quad (4.15)$$

où $h_{\gamma,i}$ est l'enthalpie massique du constituant i dans la phase γ , $\vec{j}_{\gamma,i}$ est le flux de diffusion massique de l'espèce i dans la phase γ , λ_γ est le tenseur de diffusion thermique effectif de la phase γ , T_γ la température

de la phase γ et $\dot{q}_{h\gamma}$ les termes sources ou puits de la phase γ . L'équation pour la phase solide (sable) est :

$$\frac{\partial(\phi_c \rho_c h_{ci})}{\partial t} - \nabla \cdot \phi_c \lambda_c \nabla T_c = \dot{q}_{hc} \quad (4.16)$$

Celle pour le solide s'écrit :

$$\frac{\partial(\phi_s \rho_s h_{si})}{\partial t} - \nabla \cdot \phi_s \lambda_s \nabla T_s = \dot{q}_{hs} \quad (4.17)$$

4.1.2.2 Réduction de la dimension du système à résoudre : vers l'expression des variables principales

Le système d'équations présenté précédemment est trop large pour être résolu tel quel. Pour réduire sa taille, et comme indiqué en section 4.1.1.1, nous devons expliciter certaines relations entre les variables pour diminuer le nombre d'équations nécessaires à la modélisation du problème.

Les équations de la conservation de quantité de mouvement sont les équations de Darcy généralisées 4.14. Elles ont une forme particulière car elles n'ont pas de terme temporel. Par conséquent, moyennant l'approximation numérique de l'opérateur de gradient, on peut exprimer la vitesse d'une phase en fonction de la pression de celle-ci. Ainsi, les équations de Darcy généralisées peuvent ne pas être résolues en tant qu'équations principales.

Afin de lier les fractions massiques de chaque constituant dans les différentes phases, nous ferons l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local. Cette hypothèse se traduit par la relation d'égalité de fugacité 3.120, qui se traduit ainsi :

$$f_i^w(\mathbf{x}_w, T, P) = f_i^o(\mathbf{x}_o, T, P) = f_i^g(\mathbf{y}, T, P), \quad i = 1, \dots, N_c \quad (4.18)$$

où \mathbf{x}_w , \mathbf{x}_o , \mathbf{y} , f_i^w , f_i^o et f_i^g sont respectivement, le vecteur des fractions molaires dans la phase eau, le vecteur des fractions molaires dans la phase huile, le vecteur des fractions molaires dans la phase gaz, la fugacité du constituant i dans la phase eau, la fugacité du constituant i dans la phase huile, la fugacité du constituant i dans la phase gaz. La relation 4.18 lie indirectement les fractions massiques de chaque constituant i , dans chaque phase à travers les fractions molaires.

Nous faisons également l'hypothèse free-water (voir 3.5), autrement dit, le constituant eau est seul présent dans la phase eau, ce qui se traduit par les relations :

$$Y_{ww} = 1 \text{ et } Y_{wi \neq w} = 0 \quad (4.19)$$

Cette dernière entraîne l'apparition d'une relation triviale qui permet de supprimer certaines variables liées à la composition de la phase eau.

Nous faisons aussi l'hypothèse d'équilibre thermique local (voir 1.1.2.2.b) qui permet de relier les températures des différentes phase de cette manière :

$$T_g = T_o = T_w = T_s = T_c \quad (4.20)$$

On exprime les effets de tensions superficielles par les relations 1.44 et 1.45 :

$$P_{cow} = P_o - P_w \quad (4.21)$$

$$P_{cog} = P_o - P_g \quad (4.22)$$

Ainsi, les pressions des différentes phases sont liées. Cependant, pour les calculs d'équilibres, particulièrement dans la relation 4.18, la pression est prise égale dans toutes les phases. On la nomme pression thermodynamique.

Des relations de contraintes supplémentaires traduisent que la somme des fractions massiques des différentes phases sont égales à l'unité :

$$\sum_{i=1}^{N_c} Y_{oi} = 1 \quad (4.23)$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} Y_{gi} = 1 \quad (4.24)$$

On n'exprime pas la contrainte pour la phase eau, car elle est équivalente à l'hypothèse simplificatrice 4.19. Les relations 4.23 et 4.24 abaissent la dimension du problème.

Il en est de même pour les saturations car, par définition, leur somme doit être égale à l'unité :

$$S_o + S_g + S_w = 1 \quad (4.25)$$

Là aussi, la dimension du problème est abaissée.

Nous avons ici relié les variables élémentaires entre elles. Par variables élémentaires, on sous-entend les variables les plus couramment utilisées pour exprimer d'autres variables. Nous n'avons pas évoqué, par exemple, le traitement des propriétés des constituants ou des phases. Ce travail sera exposé ultérieurement. Nous admettons à ce niveau que l'ensemble des paramètres a une expression qui dépend - avec plus ou moins de complexité et de niveaux de liens - de la pression d'une des phases P_γ , de la température du système T , des compositions des différentes phases, à travers les fractions massiques ou molaires, qui sont elles mêmes liées.

Finalement, le nombre de variables indépendantes, pour ce problème, est de $N_c + 2$. Cependant, les choix sont multiples. Il existe deux grandes familles de variables principales, pour ce genre de problème. Cao [187] les nomme variables naturelles et variables globales. Les variables naturelles sont les variables qui sont mesurables expérimentalement et que l'on retrouve le plus dans les modèles permettant d'exprimer les propriétés de transport. Ce sont les saturations, pressions, températures et fractions massiques (ou molaires) dans les différentes phases. En exprimant le problème avec les variables principales naturelles, la complexité des relations entre les variables est limitée pour les problèmes de types "transport de masse" simples (voir les modèles type Darcy généralisé avec phases immiscibles en section 1.1.3.1). On peut par exemple citer les lois sur les pressions capillaires ou celles sur les perméabilités relatives qui peuvent être des fonctions de la saturation des phases (voir section 1.1.3.1). Quelques formulations

mathématiques, dans la littérature, utilisent les variables naturelles : on peut citer Coats [58]. Cependant, les variables naturelles ne sont pas toutes adaptées aux calculs thermodynamiques, c'est pourquoi on peut vouloir se tourner vers les variables globales. On parle de variables globales car elles ne sont pas intrinsèques à une phase. Les fractions molaires globales sont des variables globales. Elles sont définies comme :

$$z_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (4.26)$$

avec n_i le nombre de moles du constituant i et n_T , le nombre de moles totales, toutes phases incluses. Dans la littérature, on peut trouver les travaux de Young et Stephenson [59], Chien [60] et Chen et al. [188] où ce type de variables est utilisé.

Dans la suite du modèle, nous choisissons d'utiliser les variables globales, qui, à notre avis, sont plus adaptées au problème que nous traitons en raison des calculs d'équilibre de phases.

4.1.3 Mise en place du modèle mathématique final

Dans cette partie, nous allons exposer la mise en place du modèle mathématique dans sa version finale et expliciter ses spécificités. Pour ce faire, on commence par exprimer le système principal et les variables principales.

4.1.3.1 Système d'équations de conservations

Le problème principal est constitué de $N_c + 2$ équations. Nous choisissons comme variables principales :

- la pression, que l'on note P . C'est ici la pression thermodynamique, prise égale dans toutes les phases pour les calculs thermodynamiques mais attribuée à la phase gazeuse pour les autres opérations. Les pressions des autres phases sont calculées grâce aux relations de pressions capillaires 4.21 et 4.22,
- $N_c - 1$ fractions molaires globales, que l'on note z_i ,
- la concentration globale du coke, définie sur le volume total (milieux poreux + matrice solide), que l'on note C_c et
- la température, que l'on note T .

Les équations sont choisies pour ne pas dégénérer à la disparition d'une phase. Pour ce faire, nous exprimons toujours la conservation de la masse sur le système total, ce qui a aussi pour avantage de supprimer quelques termes sources.

Par souci de clarté, de cohérence et de simplicité, nous avons choisi d'exprimer les équations sous une forme particulière qui exhibe le plus possible les quantités molaires.

4.1.3.1.a Equation de conservation totale de la masse dans le système

La première équation est obtenue en sommant l'équation 4.11 sur l'ensemble des espèces et des phases mobiles, l'équation 4.12 et l'équation 4.13. Cette nouvelle équation traduit la conservation totale

de la masse dans le système et se présente sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\phi F (M_{wo}O + M_{wg}V + M_{ww}W) + C_c M_{wc}] + \nabla \cdot (\rho_o \vec{v}_o + \rho_g \vec{v}_g + \rho_w \vec{v}_w) = 0 \quad (4.27)$$

avec $M_{w\gamma}$ la masse molaire de la phase γ . F est la densité molaire globale, elle est définie comme :

$$F = \frac{\rho_g}{M_{wg}} S_g + \frac{\rho_o}{M_{wo}} S_o + \frac{\rho_w}{M_{ww}} S_w \quad (4.28)$$

L'avantage de l'équation 4.27 est qu'elle ne fait apparaître aucun terme source et ne dégénère pas, contrairement au même type d'équation qui serait pris sur une seule phase qui pourrait ne pas être présente. On voit aussi apparaître les quantités molaires que l'on retrouve habituellement en thermodynamique : V , O , W . On les a volontairement explicitées dans le but d'être consistant avec les développements qui suivent. Cependant, cette équation trouve son équivalent avec des quantités classiques telles que les saturations des phases.

4.1.3.1.b Équation de conservation totale de la masse d'un constituant i dans le système

Les $N_c - 1$ autres équations sont construites en sommant, pour un constituant i donné, l'équation 4.11, sur l'ensemble des phases mobiles. On obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi F M_{i z_i}) + \nabla \cdot (\rho_o \vec{v}_o Y_{o,i} + \rho_g \vec{v}_g Y_{g,i} - \phi S_o \rho_o D_{o,i}^* \nabla Y_{o,i} - \phi S_o \rho_g D_{g,i}^* \nabla Y_{g,i}) = \dot{r}_i, \quad i \neq w \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi F M_{w z_w}) + \nabla \cdot (\rho_w \vec{v}_w Y_{w,i}) = \dot{r}_w \quad (4.30)$$

Les termes sources \dot{r}_k sont uniquement liés aux réactions chimiques car les transferts de masse dus aux changements de phases sont annulés dans ce type d'équation où l'on considère la conservation de la masse sur l'ensemble des phases échangeant de la matière. Ainsi, cette équation ne dégénère pas quand un constituant disparaît d'une phase.

A ces équations, on ajoute celle de conservation de la masse du coke 4.13 :

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_c M_{wc}) = \dot{r}_{c,i} \quad (4.31)$$

avec C_c la concentration globale du coke dans l'ensemble du système et M_{wc} sa masse molaire. Le terme source $\dot{r}_{c,i}$ est aussi la conséquence des réactions chimiques impliquant le coke.

4.1.3.1.c Équation de conservation totale de l'énergie dans le système

La dernière équation du problème primaire est l'équation traduisant la conservation totale de l'énergie dans le système. L'obtention de cette équation, sous sa forme finale, et donc exploitable, n'est pas triviale et nous souhaitons mettre en exergue les différentes subtilités utiles lors de son développement pour obtenir une forme complète qui soit consistante et utilisable.

La première étape consiste à sommer l'équation 4.15 sur l'ensemble des phases du système. En utilisant l'hypothèse simplificatrice 4.20, les différents termes sources, traduisant que les divers échanges

entre les phases, disparaissent. En faisant aussi l'hypothèse que les termes en pression explicite ont un effet négligeable, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)\rho_s h_s + C_c M_{wc} h_c] + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \left(\rho_g S_g Y_{gi} h_{gi} + \rho_o S_o Y_{oi} h_{oi} + \rho_w S_w Y_{wi} h_{wi} \right) \right] \right. \\ & + \nabla \cdot \left[h_{gi} \left(\rho_g Y_{gi} \vec{v}_g + \phi S_g \vec{J}_{gi} \right) + h_{oi} \left(\rho_o Y_{oi} \vec{v}_o + \phi S_o \vec{J}_{oi} \right) + h_{wi} \left(\rho_w Y_{wi} \vec{v}_w + \phi S_w \vec{J}_{wi} \right) \right] \\ & \left. - \nabla \cdot \left[\left(S_o \lambda_o \nabla T + S_g \lambda_g \nabla T + S_w \lambda_w \nabla T \right) + (1 - \phi) \lambda_s \nabla T + \frac{C_c M_{wc}}{\rho_c} \lambda_c \nabla T \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Par définition, l'enthalpie massique d'une phase γ est $h_\gamma = \sum_{i=1}^{N_c} Y_{\gamma i} h_{\gamma i}$. h_γ peut être décomposée en deux contributions car,

$$h_{\gamma i} = \int_{T_0, P_0}^{T, P} dh_{i\gamma} = h_{\gamma i}^s(T, P) + h_i^0(T_0, P_0) \quad (4.33)$$

La température T_0 et la pression P_0 sont définies aux conditions standards $P = 1atm$ et $T = 298K$ mais rien n'empêche de définir d'autres conditions. Par analogie, on définit h_γ^s comme :

$$h_\gamma^s = \sum_{i=1}^{N_c} Y_{\gamma i} h_{\gamma i}^s \quad (4.34)$$

En séparant les deux contributions de l'enthalpie massique et en tenant compte que $h_i^0(T_0, P_0)$ est considérée comme constante, on peut réécrire l'équation 4.32 comme suit :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)\rho_s h_s^s + C_c M_{wc} h_c^s] + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \left(\rho_g S_g h_{gi}^s Y_{gi} + \rho_o S_o h_{oi}^s Y_{oi} + \rho_w S_w h_{wi}^s Y_{wi} \right) \right] \right. \\ & + \nabla \cdot \left(h_{gi}^s Y_{gi} \rho_g \vec{v}_g + h_{oi}^s Y_{oi} \rho_o \vec{v}_o + h_{wi}^s Y_{wi} \rho_w \vec{v}_w \right) + \nabla \cdot \left[\phi \left(S_g \rho_g h_{gi}^s \vec{J}_{gi} + S_o \rho_o h_{oi}^s \vec{J}_{oi} + S_w \rho_w h_{wi}^s \vec{J}_{wi} \right) \right] \\ & - \nabla \cdot \left[\left(S_o \lambda_o \nabla T + S_g \lambda_g \nabla T + S_w \lambda_w \nabla T \right) + (1 - \phi) \lambda_s \nabla T + \frac{C_c M_{wc}}{\rho_c} \lambda_c \nabla T \right] \\ & + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \left(S_g \rho_g Y_{gi} + S_o \rho_o Y_{oi} + S_w \rho_w Y_{wi} \right) \right] + \nabla \cdot \left(\rho_g Y_{gi} \vec{v}_g + \rho_o Y_{oi} \vec{v}_o + \rho_w Y_{wi} \vec{v}_w \right) \right\}}_{A_1} \\ & + \underbrace{\nabla \cdot \left[\phi \left(S_g \rho_g h_{gi}^s \vec{J}_{gi} + S_o \rho_o h_{oi}^s \vec{J}_{oi} + S_w \rho_w h_{wi}^s \vec{J}_{wi} \right) \right]}_{A_1} h_i^0 + \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (C_c M_{wc}) h_c^0 + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)\rho_s]}_{A_2} = 0 \end{aligned} \quad (4.35)$$

Dans la dernière expression, le terme noté " A_1 ", peut être simplifié en considérant l'équation 4.11 qui permet d'exprimer "A" comme $A = \dot{r}_{g,i} + \dot{r}_{o,i} + \dot{r}_{w,i}$. Or, en utilisant les équation 4.30 et 4.29, on a, $\dot{r}_{g,i} + \dot{r}_{o,i} + \dot{r}_{w,i} = \dot{r}_i$, qui est un terme source résultant uniquement des réactions chimiques. Le terme noté " A_2 " est directement donné par l'équation 4.13, sachant que la masse du solide est constante, on a $A_2 = \dot{r}_c$. Ainsi l'équation 4.35 se simplifie en

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)\rho_s h_s^s + C_c M_{wc} h_c^s] + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \left(\rho_g S_g h_{gi}^s Y_{gi} + \rho_o S_o h_{oi}^s Y_{oi} + \rho_w S_w h_{wi}^s Y_{wi} \right) \right] \right. \\ & + \nabla \cdot \left(h_{gi}^s Y_{gi} \rho_g \vec{v}_g + h_{oi}^s Y_{oi} \rho_o \vec{v}_o + h_{wi}^s Y_{wi} \rho_w \vec{v}_w \right) + \nabla \cdot \left[\phi \left(S_g \rho_g h_{gi}^s \vec{J}_{gi} + S_o \rho_o h_{oi}^s \vec{J}_{oi} + S_w \rho_w h_{wi}^s \vec{J}_{wi} \right) \right] \\ & - \nabla \cdot \left[\left(S_o \lambda_o \nabla T + S_g \lambda_g \nabla T + S_w \lambda_w \nabla T \right) + (1 - \phi) \lambda_s \nabla T + \frac{C_c M_{wc}}{\rho_c} \lambda_c \nabla T \right] \\ & + \sum_{i=1}^{N_c} h_i^0 \dot{r}_i + h_c^0 \dot{r}_c = 0 \end{aligned} \quad (4.36)$$

On développe le terme suivant de l'équation 4.36 :

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi) \rho_s h_s^s + C_c M_{wc} h_c^s] + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [\phi (\rho_g S_g h_{gi}^s Y_{gi} + \rho_o S_o h_{oi}^s Y_{oi} + \rho_w S_w h_{wi}^s Y_{wi})] \right. \\
& + \nabla \cdot (h_{gi}^s Y_{gi} \rho_g \vec{v}_g + h_{oi}^s Y_{oi} \rho_o \vec{v}_o + h_{wi}^s Y_{wi} \rho_w \vec{v}_w) + \nabla \cdot [\phi (S_g \rho_g h_{gi}^s \vec{J}_{gi} + S_o \rho_o h_{oi}^s \vec{J}_{oi} + S_w \rho_w h_{wi}^s \vec{J}_{wi})] \left. \right\} \\
& = \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (C_c M_{wc}) h_c^s}_{B_1} \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} [\phi (\rho_g S_g Y_{gi})] + \nabla \cdot (Y_{gi} \rho_g \vec{v}_g) + \nabla \cdot (\phi S_g \rho_g \vec{J}_{gi})}_{B_2} \right\} h_{gi}^s \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} [\phi (\rho_o S_o Y_{oi})] + \nabla \cdot (Y_{oi} \rho_o \vec{v}_o) + \nabla \cdot (\phi S_o \rho_o \vec{J}_{oi})}_{B_3} \right\} h_{oi}^s \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} [\phi (\rho_w S_w Y_{wi})] + \nabla \cdot (Y_{wi} \rho_w \vec{v}_w) + \nabla \cdot (\phi S_w \rho_w \vec{J}_{wi})}_{B_4} \right\} h_{wi}^s \\
& + C_c M_{wc} \frac{\partial h_c^s}{\partial t} + (1 - \phi) \rho_s \frac{\partial h_s^s}{\partial t} \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_g S_g Y_{gi} \frac{\partial h_{gi}^s}{\partial t} + (Y_{gi} \rho_g \vec{v}_g + \phi S_g \rho_g \vec{J}_{gi}) \cdot \nabla (h_{gi}^s) \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_o S_o Y_{oi} \frac{\partial h_{oi}^s}{\partial t} + (Y_{oi} \rho_o \vec{v}_o + \phi S_o \rho_o \vec{J}_{oi}) \cdot \nabla (h_{oi}^s) \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_w S_w Y_{wi} \frac{\partial h_{wi}^s}{\partial t} + (Y_{wi} \rho_w \vec{v}_w + \phi S_w \rho_w \vec{J}_{wi}) \cdot \nabla (h_{wi}^s) \right\}
\end{aligned} \tag{4.37}$$

Dans ce développement, $B_1 = \dot{r}_c$, $B_2 = \dot{r}_{gi}$, $B_3 = \dot{r}_{oi}$ et $B_4 = \dot{r}_{wi}$. Ainsi, en utilisant le développement de l'équation 4.37 et en l'injectant dans l'équation 4.36, on obtient :

$$\begin{aligned}
& C_c M_{wc} \frac{\partial h_c^s}{\partial t} + (1 - \phi) \rho_s \frac{\partial h_s^s}{\partial t} \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_g S_g Y_{gi} \frac{\partial h_{gi}^s}{\partial t} + (Y_{gi} \rho_g \vec{v}_g + \phi S_g \rho_g \vec{J}_{gi}) \cdot \nabla (h_{gi}^s) \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_o S_o Y_{oi} \frac{\partial h_{oi}^s}{\partial t} + (Y_{oi} \rho_o \vec{v}_o + \phi S_o \rho_o \vec{J}_{oi}) \cdot \nabla (h_{oi}^s) \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_w S_w Y_{wi} \frac{\partial h_{wi}^s}{\partial t} + (Y_{wi} \rho_w \vec{v}_w + \phi S_w \rho_w \vec{J}_{wi}) \cdot \nabla (h_{wi}^s) \right\} \\
& + \dot{r}_c h_c^s + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_c} \dot{r}_{gi} h_{gi}^s + \sum_{i=1}^{N_c} \dot{r}_{oi} h_{oi}^s + \sum_{i=1}^{N_c} \dot{r}_{wi} h_{wi}^s}_{C} + \sum_{i=1}^{N_c} h_i^0 \dot{r}_i + h_c^0 \dot{r}_c = 0
\end{aligned} \tag{4.38}$$

A ce stade du développement, il est difficile d'aller plus loin sans faire des hypothèses supplémentaires. En effet, les termes sources de types $\dot{r}_{\gamma i}$, pour un constituant donné et une phase donnée, sont le résultat à la fois : des contributions réactives (les réactions chimiques) et des contributions liées aux changements de phases. Ceci peut s'écrire ainsi :

$$\dot{r}_{\gamma i} = \dot{r}_{\gamma i}^C + \dot{r}_{\gamma i}^V, \quad \gamma = \{g, o, w\} \tag{4.39}$$

où $\dot{r}_{\gamma i}^C$ et $\dot{r}_{\gamma i}^V$ sont respectivement, la contribution des réactions chimiques et celle des changements de

phases. Pour continuer le développement, nous devons faire une hypothèse permettant de lier \dot{r}_i à $\dot{r}_{\gamma i}^C$, tous deux termes sources ne traduisant que les effets des réactions chimiques. Le premier est le terme source de l'espèce i dans le système et le second dans une phase donnée. Nous utiliserons que :

$$\dot{r}_{\gamma i}^C = \alpha_{\gamma i} \dot{r}_i, \quad \gamma = \{g, o, w\} \quad (4.40)$$

avec $\alpha_{\gamma i}$ un réel connu et $\sum_{\gamma} \alpha_{\gamma i} = 1$. Ceci revient à considérer que l'apparition ou la disparition de masse d'un constituant se fait selon une répartition dans les phases connue. Plus spécifiquement, nous supposons que, pour un composant donné, un seul des α_{γ} sera non nul et égal à l'unité. Du point de vue thermodynamique, ceci signifie que chaque constituant aura une phase de référence pour les réactions chimiques. Prenons l'exemple d'une réaction chimique produisant de l'eau qui n'est pas présente initialement dans le système. Si cette réaction se produit à haute température, pour une pression peu élevée, alors on peut légitimement considérer que la phase de référence de l'eau est le gaz, autrement dit $\alpha_{g,eau} = 1$.

On développe les termes C de l'équation 4.38, en utilisant la relation 4.39 et 4.40 on obtient :

$$\begin{aligned} C &= \sum_{i=1}^{N_c} (\dot{r}_{gi}^C + \dot{r}_{gi}^V) h_{gi}^s + \sum_{i=1}^{N_c} (\dot{r}_{oi}^C + \dot{r}_{oi}^V) h_{oi}^s + \sum_{i=1}^{N_c} (\dot{r}_{wi}^C + \dot{r}_{wi}^V) h_{wi}^s \\ &= \sum_{i=1}^{N_c} (\alpha_{gi} \dot{r}_i + \dot{r}_{gi}^V) h_{gi}^s + \sum_{i=1}^{N_c} (\alpha_{oi} \dot{r}_i + \dot{r}_{oi}^V) h_{oi}^s + \sum_{i=1}^{N_c} (\alpha_{wi} \dot{r}_i + \dot{r}_{wi}^V) h_{wi}^s \end{aligned} \quad (4.41)$$

Les phases huile et eau sont toutes deux des phases liquides. Ainsi, on considère que $h_{wi}^s(P, T) = h_{oi}^s(P, T)$. On note $h_{li}^s = h_{wi}^s(P, T) = h_{oi}^s(P, T)$. L'expression du terme C de l'équation 4.38, développée en 4.41, devient :

$$C = \sum_i^{N_c} \dot{r}_i [\alpha_{gi} h_{gi}^s + (\alpha_{oi} + \alpha_{wi}) h_{li}^s] + \sum_i^{N_c} [h_{gi}^s \dot{r}_{gi}^V + (\dot{r}_{oi}^V + \dot{r}_{wi}^V) h_{li}^s] \quad (4.42)$$

Seules les phases mobiles échangent de la matière à cause des changements de phases, donc $\dot{r}_{gi}^V + \dot{r}_{oi}^V + \dot{r}_{wi}^V = 0$ ou $\dot{r}_{oi}^V + \dot{r}_{wi}^V = -\dot{r}_{gi}^V$. L'expression 4.42 s'en trouve encore simplifiée :

$$C = \sum_i^{N_c} \dot{r}_i [\alpha_{gi} h_{gi}^s + (\alpha_{oi} + \alpha_{wi}) h_{li}^s] + \sum_i^{N_c} [\dot{r}_{gi}^V (h_{gi}^s - h_{li}^s)] \quad (4.43)$$

En introduisant le terme d'enthalpie de vaporisation, défini comme $\Delta H_{vap,i} = h_{gi}^s - h_{li}^s$, on peut écrire l'équation de conservation de l'énergie 4.38, sous la forme :

$$\begin{aligned} & C_c M_{wc} \frac{\partial h_c^s}{\partial t} + (1 - \phi) \rho_s \frac{\partial h_s^s}{\partial t} \\ & + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_g S_g Y_{gi} \frac{\partial h_{gi}^s}{\partial t} + (Y_{gi} \rho_g \vec{v}_g + \phi S_g \rho_g \vec{j}_{gi}) \cdot \nabla (h_{gi}^s) \right\} \\ & + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_o S_o Y_{oi} \frac{\partial h_{oi}^s}{\partial t} + (Y_{oi} \rho_o \vec{v}_o + \phi S_o \rho_o \vec{j}_{oi}) \cdot \nabla (h_{oi}^s) \right\} \\ & + \sum_{i=1}^{N_c} \left\{ \phi \rho_w S_w Y_{wi} \frac{\partial h_{wi}^s}{\partial t} + (Y_{wi} \rho_w \vec{v}_w + \phi S_w \rho_w \vec{j}_{wi}) \cdot \nabla (h_{wi}^s) \right\} \\ & - \nabla \cdot [\phi (S_o \lambda_o \nabla T + S_g \lambda_g \nabla T + S_w \lambda_w \nabla T) + (1 - \phi) \lambda_s \nabla T + \frac{C_c M_{wc}}{\rho_c} \lambda_c \nabla T] \\ & + \underbrace{h_c^0 \dot{r}_c + \dot{r}_c h_c^s + \sum_i^{N_c} \dot{r}_i [\alpha_{gi} h_{gi}^s + (\alpha_{oi} + \alpha_{wi}) h_{li}^s + h_i^0]}_{\text{Contribution des réactions chimiques}} + \underbrace{\sum_i^{N_c} [\dot{r}_{gi}^V \Delta H_{vap,i}]}_{\text{Contribution des changements de phase}} = 0 \end{aligned} \quad (4.44)$$

Si on fait l'hypothèse que la quantité enthalpique h^s n'est dépendante que de la température, alors

par définition :

$$\begin{aligned} h_{li}^s &= \int_{T_0}^T C_{p,i} dT \\ h_{gi}^s &= \int_{T_0}^{T^*} C_{p,i} dT + \Delta H_{vap,i}(T^*) + \int_{T^*}^T C_{p,i} dT \end{aligned} \quad (4.45)$$

où $C_{p,i}$ est la capacité calorifique massique du constituant i et T^* la température à laquelle se produit le saut d'enthalpie qui correspond au changement d'état liquide-vapeur. Si on définit la capacité calorifique massique d'une phase γ comme $C_{p,\gamma} = \sum_{i=1}^{N_c} Y_{\gamma i} C_{p,i}$, si on pose $\dot{q} = h_c^0 \dot{r}_c + \dot{r}_c h_c^s + \sum_{i=1}^{N_c} \dot{r}_i [\alpha_{gi} h_{gi}^s + (\alpha_{oi} + \alpha_{wi}) h_{li}^s + h_i^0]$ et en introduisant 4.45 dans 4.44, on peut reformuler cette dernière ainsi :

$$\begin{aligned} & \left[\phi (S_g \rho_g C_{p,g} + S_o \rho_o C_{p,o} + S_w \rho_w C_{p,w}) + C_c M_{wc} C_{p,c} + (1 - \phi) \rho_s C_{p,s} \right] \frac{\partial T}{\partial t} \\ & + (\rho_g C_{p,g} \vec{v}_g + \rho_o C_{p,o} \vec{v}_o + \rho_w C_{p,w} \vec{v}_w) \cdot \nabla T \\ & - \nabla \cdot \left[\phi (S_o \lambda_o \nabla T + S_g \lambda_g \nabla T + S_w \lambda_w \nabla T) + (1 - \phi) \lambda_s \nabla T + \frac{C_c M_{wc}}{\rho_c} \lambda_c \nabla T \right] \\ & + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_c} \phi (S_g \rho_g C_{p,g} \vec{J}_{gi} + S_o \rho_o C_{p,o} \vec{J}_{oi} + S_w \rho_w C_{p,w} \vec{J}_{wi}) \cdot \nabla T}_D \\ & + \dot{q} + \sum_{i=1}^{N_c} \left[\dot{r}_{gi}^V \Delta H_{vap,i} \right] = 0 \end{aligned} \quad (4.46)$$

Le terme noté D sera négligé dans le modèle final.

4.1.3.2 Expression des variables secondaires

En utilisant les variables principales, on peut exprimer toutes les variables secondaires du problème mathématique. Pour ce faire, on utilisera les relations issues des modèles, hypothèses simplificatrices, contraintes et autres. Dans cette partie nous allons mettre en exergue quelques relations et expliciter leur origine.

Les variables principales sont, on le rappelle, la pression P , la température T et les fractions molaires globales z_i .

4.1.3.2.a Fractions molaires et fractions de phases par le flash free-water triphasique

On utilise, la relation d'égalité de fugacité 4.18, l'hypothèse free-water et les relations de contraintes sur les fractions massiques 4.19, 4.23 et 4.24. Ces trois dernières trouvent leurs équivalents en quantités molaires. En utilisant les définitions des fractions molaires de phase : V , O et W , on peut exprimer une nouvelle relation de contrainte, $z_i = V y_i + O x_i^o + W x_i^w$, avec y_i , x_i^o et x_i^w les fractions molaires du constituant i dans les phases gaz (ou vapeur), huile et eau. Toutes ces relations forment exactement le problème du flash triphasique (voir section 3.5), sous les hypothèses free-water. Ainsi, en résolvant le problème d'équilibre, connaissant T , P et z_i , on peut calculer les fractions molaires de toutes les phases, y_i , x_i^o , x_i^w et, les fractions molaires des phases V , O et W .

Dans les développements des calculs d'équilibres par flash, on définit un facteur d'équilibre pour chaque constituant, K_i (voir équation 3.129), qui s'exprime comme :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i^o} \quad (4.47)$$

avec y_i et x_i^o les fractions molaires des constituants i , respectivement dans les phases gaz et huile. On voit bien ainsi comment l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local lie les fractions molaires entre-elles.

Cette quantité est dépendante de la température et la pression du système, mais aussi de la composition des différentes phases. Dans la littérature pétrolière, il est d'usage de simplifier le calcul d'équilibre de phase en considérant que K_i ne dépend que de la température et la pression [174, 175, 176]. Alors, ce dernier est exprimé par des lois empiriques, telle que celle de Wilson (3.141) qui repose sur les hypothèses de la loi de Raoult (voir section 3.3.2.4.c). On parle alors de méthode "K-value".

Pour illustrer les erreurs faites avec une telle approche, nous allons comparer deux méthodes de calcul d'équilibre diphasiques, en situation flash, de l'huile extra lourde de Zuata recombinaée et non-lumpée. Les données utilisées dans les calculs d'équilibres sont ceux du tableau 3.13. On comparera les résultats obtenus par un flash réel et ceux par un simple calcul fait avec le facteur d'équilibre simplifié. Pour ce dernier, on considèrera l'équation de Wilson 3.141 pour l'estimer. Les calculs d'équilibre seront faits avec le flash utilisé dans sa version diphasique. Si on considère le facteur d'équilibre simplifié, le calcul est fait comme pour un flash classique mais une seule itération (pour la méthode de substitution itérative) est réalisée, ainsi les corrections des K_i par les fugacités n'interviennent pas.

La figure 4.1 représente la distribution de phase (ici la fraction de vapeur), calculée à l'aide du flash complet. On visualise très bien l'enveloppe de phase ainsi que le point critique. On trace en figure 4.2

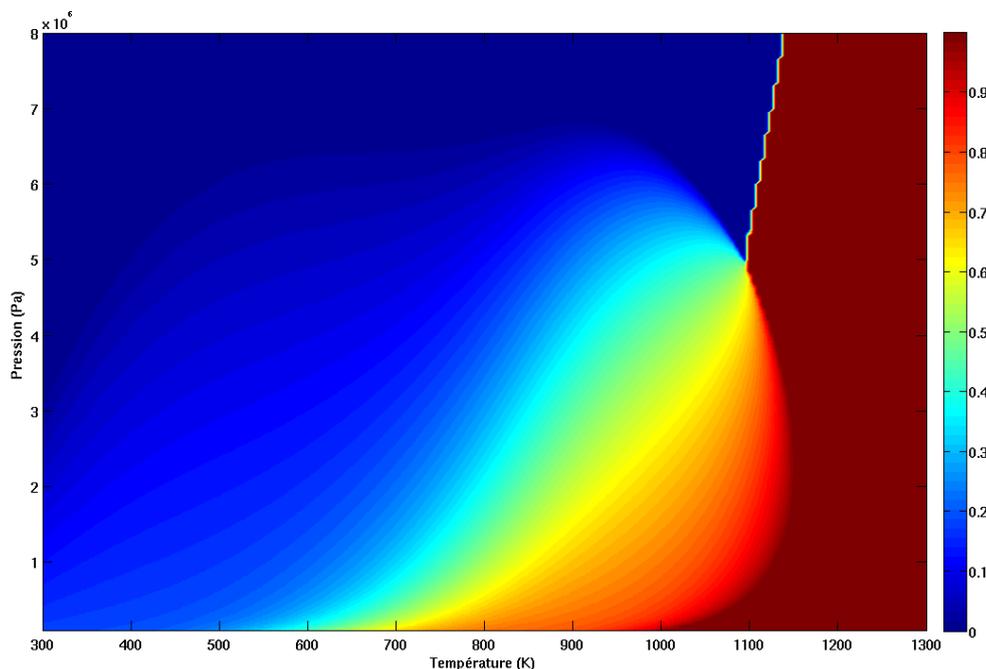


FIG. 4.1 – Distribution de phase représentée par la fraction de vapeur pour l'huile de Zuata recombinaée et non-lumpée

la différence entre la fraction de vapeur calculée avec le flash complet et celle calculé avec la méthode K-value.

On constate que les erreurs les plus importantes se situent proche de la zone critique. On remarque

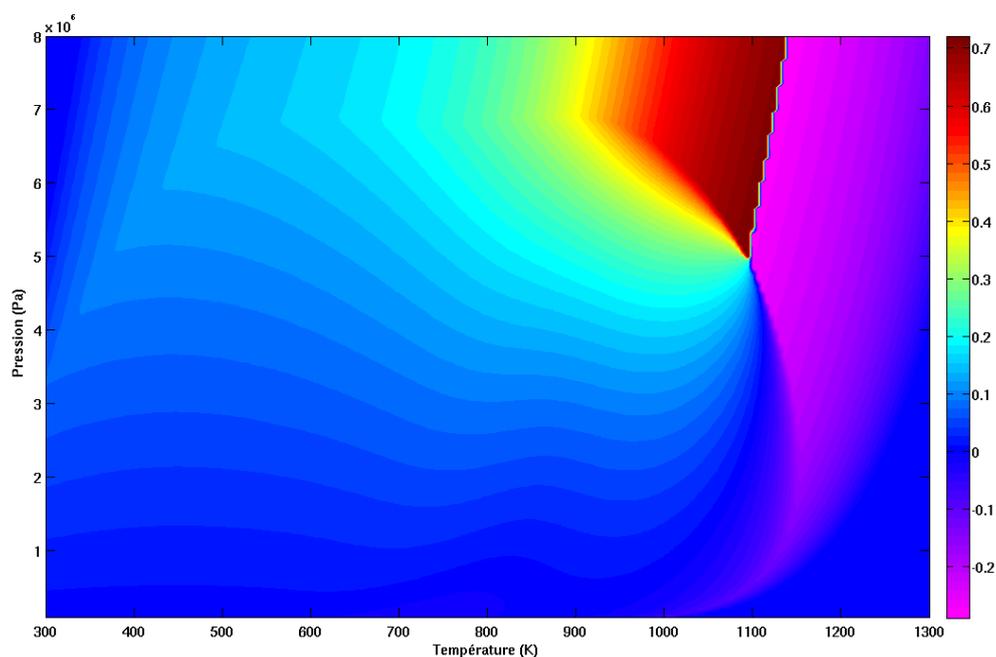


FIG. 4.2 – Différence entre la fraction de vapeur calculée avec le flash complet et celle calculé avec la méthode K-value pour l'huile de Zuata recombinaée et non-lumpée

aussi un décalage sur la prédiction de la position de la zone monophasique vapeur pour des pressions inférieures à la pression critique et à hautes températures. Sur une isobare, avec une pression inférieure à la pression critique et des températures hautes, la méthode K-value sous-estime la température d'évaporation et l'erreur commise est d'autant plus importante que la pression est élevée.

Les expériences que nous avons menées se font à des pressions proches de 7 bar. Regardons alors l'erreur commise sur la vapeur de fraction pour des pressions allant de 0 bar à 10 bar. Les résultats sont tracés en figure 4.3. Pour une pression de 7 bar, l'erreur sur la position de l'apparition de la zone monophasique vapeur ne semble pas être négligeable. Le décalage entre les deux prédictions est d'environ une centaine de Kelvin.

Finalement, on constate que l'erreur est d'autant plus importante que l'on se rapproche de la zone critique et que les pressions sont élevées. Les expériences que nous modélisons sont faites à basse pression (environ 7 bar) et les erreurs commises avec la méthode K-value semblent non-négligeable. Il sera intéressant de comparer les deux approches lors des simulations des expériences en tube pour évaluer la sensibilité des résultats aux méthodes.

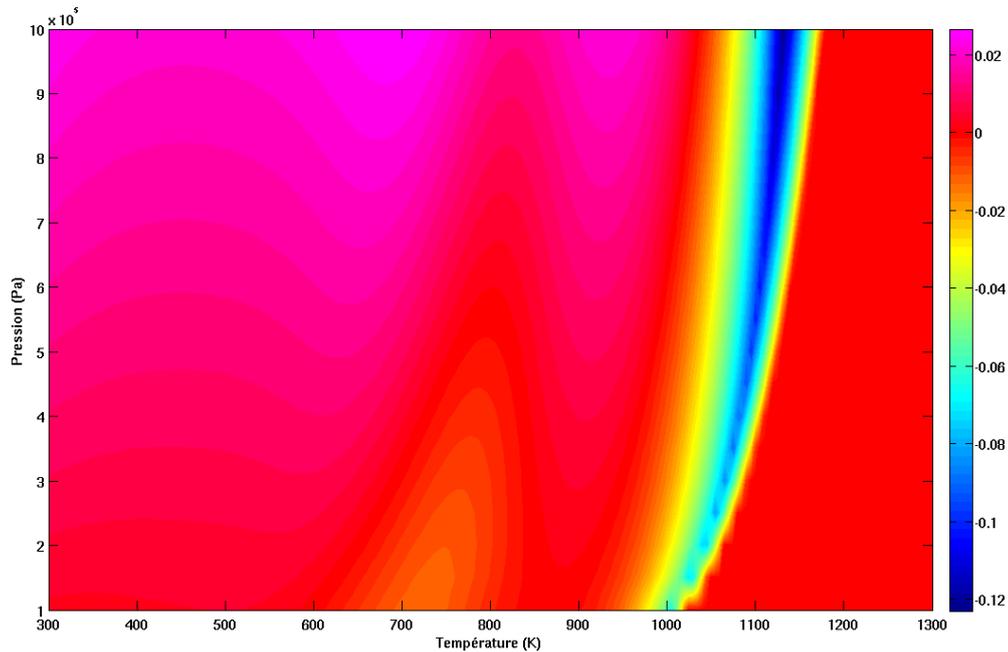


FIG. 4.3 – Différence entre la fraction de vapeur calculée avec le flash complet et celle calculée avec la méthode K-value pour l’huile de Zuata recombinaée et non-lumpée, à des pressions allant de 0 bar à 10 bar

4.1.3.2.b Calcul des masses molaires des phases

Connaissant les fractions molaires de toutes les phases grâce à l’étape précédente, on peut calculer la masse molaire d’une phase γ donnée :

$$M_{w\gamma} = \sum_{i=1}^{N_c} z_i M_{wi} \quad (4.48)$$

où M_{wi} est la masse molaire du constituant i qui est supposée connue.

4.1.3.2.c Masse volumiques des phases

Dans le calcul d’équilibre par le flash free-water, on a fait l’hypothèse que les comportements de toutes les phases étaient régis par l’équation d’état de Peng-Robinson. Grâce à celle-ci, on peut calculer la masse volumique des différentes phases car l’on connaît le facteur de compressibilité, noté Z , déterminé lors de la première étape ainsi que la masse molaire des phases dans l’étape précédente. Pour une phase γ donnée, la masse volumique est calculée ainsi :

$$\rho_\gamma = \frac{PM_{w\gamma}}{Z_\gamma RT} \quad (4.49)$$

4.1.3.2.d Fractions massiques des constituants dans chaque phase

La fraction massique d'un constituant i , dans toutes les phases, est obtenue à l'aide de la fraction molaire dudit constituant et de la masse molaire de la phase. Les relations sont les suivantes :

$$Y_{gi} = \frac{y_i M_{wi}}{M_{wg}} \quad (4.50)$$

$$Y_{oi} = \frac{x_i^o M_{wi}}{M_{wg}} \quad (4.51)$$

$$Y_{wi} = \frac{x_i^w M_{wi}}{M_{wg}} \quad (4.52)$$

4.1.3.2.e Densité molaire globale et saturations des phases

Les saturations des différentes phases s'expriment en fonction de la densité molaire globale, des fractions molaires de phases, des masses molaires et des masses volumiques comme suit :

$$S_g = \frac{FVM_{wg}}{\rho_g} \quad (4.53)$$

$$S_o = \frac{FOM_{wo}}{\rho_o} \quad (4.54)$$

$$S_w = \frac{FWM_{ww}}{\rho_w} \quad (4.55)$$

La densité molaire globale, F , est calculée à l'aide de la relation de contrainte 4.25, exprimée grâce aux relations précédentes :

$$F \left[\frac{VM_{wg}}{\rho_g} + \frac{OM_{wo}}{\rho_o} + \frac{WM_{ww}}{\rho_w} \right] = 1 \quad (4.56)$$

autrement dit,

$$F = \frac{1}{\frac{VM_{wg}}{\rho_g} + \frac{OM_{wo}}{\rho_o} + \frac{WM_{ww}}{\rho_w}} \quad (4.57)$$

Connaissant F , on peut exprimer les saturations.

4.1.3.2.f Viscosité des fluides

Viscosité du gaz Dans le modèle, nous considérons que la viscosité de la phase gaz est constante et vaut $17.6 \times 10^{-6} Pa.s$.

Viscosité de l'huile La modélisation de la viscosité de l'huile est un élément important du modèle global. Nous disposons de données expérimentales sur l'huile de Zuata dégazée (celle utilisée lors des expériences). Elles ont été obtenues à pression atmosphérique grâce à un viscosimètre à disque tournant. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 4.1

Température (°C)	Viscosité (cP)
20	856729
30	206867
40	57412
60	7996
80	1784

TAB. 4.1 – Données expérimentales rhéologiques sur l’huile de Zuata

Nous avons besoin d’une loi qui pourra prédire le comportement de l’huile en fonction de la température et surtout en fonction de sa composition. Il existe de nombreux modèles dans la littérature. Ils répondent souvent au critère de sensibilité à la composition mais sont plutôt adaptés pour prédire des comportements isothermes et non-isobares.

La corrélation LBC (Lohrenz-Bray-Clark) [189] est probablement la plus utilisée en simulation de réservoir, car elle est simple et donc rapide à exécuter. Elle permet d’exprimer la viscosité de l’huile et du gaz, sous la forme d’un polynôme de degré 4, en fonction de la masse volumique réduite :

$$\left[(\eta - \eta^*) \xi + 10^{-4} \right]^{1/4} = a_1 + a_2 \rho_r + a_3 \rho_r^2 + a_4 \rho_r^3 + a_5 \rho_r^4 \quad (4.58)$$

où ρ_r est la masse volumique réduite, η la viscosité du fluide, η^* la viscosité à basse pression du mélange gazeux et ξ un paramètre réduit. Les constantes a_1 à a_5 sont fournies par les auteurs. Cette loi ne fournit pas de résultats convaincants pour l’huile de Zuata. Pedersen [115] conseille de modifier les coefficients de la loi pour que celle-ci soit en accord avec les résultats expérimentaux. C’est ce que nous avons fait. Les résultats sont bien évidemment corrects, car la modification des coefficients rend la loi assez flexible. Cependant, les extrapolations à plus haute température sont aberrantes. La fonction $\eta(T)$ n’est pas totalement décroissante, ceci à cause de la forme polynomiale de celle-ci.

Les modèles de viscosité basés sur l’état correspondant (corresponding state) sont souvent l’alternative dans les simulations réservoirs. Ils sont sensiblement plus complexes et requièrent plus de données. L’idée générale est que n’importe quelle propriété, pour n’importe quel composant, peut être corrélée à celle d’un composant bien connu, dans un état identique. Par exemple, la viscosité réduite ($\eta_r = \eta/\eta_c$), en accord avec le principe de l’état correspondant, peut être reliée à la pression réduite ($P_r = P/P_c$) et à la température réduite ($T_r = T/T_c$) à travers une fonction unique :

$$\eta_r = f(P_r, T_r) \quad (4.59)$$

Si on connaît f pour un constituant (de référence), il sera possible de calculer la viscosité à n’importe quelle pression et température pour n’importe quel autre composant de la même famille. Pedersen et al. [190] utilisent le méthane comme référence, car ces propriétés sont bien connues, mais leur corrélation n’est valable que pour des huiles avec une viscosité inférieure à 10 cP. Des modifications pour les huiles lourdes ont été introduites [191]. Après de multiples essais, là encore les résultats ne sont pas concluants et les erreurs bien trop importantes.

Il existe une autre famille de modèle basée sur les équations d’états. Des similarités entre les relations

PVT et TzP (z pour la viscosité) ont été pointées, et des modèles types équation d'état, ont été développés sur ces observations [192, 193, 194]. Nous avons essayé d'appliquer cette théorie à l'huile de Zuata sans succès.

Les modèles de la littérature ne permettent pas de prédire avec précision le comportement rhéologique de l'huile de Zuata. Ils ont été construits pour être utilisés avec des huiles légères et, malgré certaines corrections pour être appliqués aux huiles lourdes, aucun d'entre eux n'évalue avec précision la viscosité de l'huile, qui est probablement atypique de part sa lourdeur. De plus, ces modèles sont souvent utilisés pour des simulations réservoirs classiques et sont élaborés pour prédire la viscosité pour une large gamme de pression mais une plage étroite de température. Nous souhaitons l'inverse.

Face à tous ces échecs, nous souhaitons élaborer un modèle simple, qui reproduit correctement le comportement de l'huile par rapport aux évolutions de températures et qui prend en compte l'évolution de la composition du fluide. Pendant la combustion in-situ, l'huile subit de nombreuses transformations. Face à l'augmentation de température, les composants s'évaporent progressivement en fonction de leur température d'ébullition : du plus léger au plus lourd. En aval du front de combustion, en zone plus froide, il y a recondensation d'une partie des gaz. Il est alors important de prendre en compte la variation de composition qui influence la viscosité de l'huile.

Nous partons tout d'abord d'une loi exponentielle :

$$\mu = ae^{\frac{b}{T}} \quad (4.60)$$

où μ est la viscosité cinématique de l'huile. On peut réécrire cette dernière ainsi :

$$\ln(\mu) = \ln(a) + \frac{b}{T} \quad (4.61)$$

Alors, les résultats expérimentaux, retravaillés pour être mis sous cette forme, peuvent être ajustés grâce à une droite. Le coefficient directeur et l'abscisse à l'origine de celle-ci sont obtenus par une régression linéaire de type moindres carrés. En référence à la loi 4.60, on obtient $a = 1.2838 \times 10^{-13}$ et $b = 10625.69$. La comparaison entre les données expérimentales et celles fournies par la loi 4.60 sont tracées en figure 4.4. On voit que la loi reproduit correctement le comportement rhéologique de l'huile sur la plage des températures expérimentales. Elle permet aussi d'extrapoler ces résultats pour fournir des prévisions que nous ne pouvons évaluer. Cependant, le comportement aux plus hautes températures est cohérent.

La loi obtenue ne permet pas de prendre en compte les effets de variations de compositions car elle est construite sur des données du mélange. On souhaite, à partir des données obtenues, exprimer la viscosité pour chaque composant de l'huile, μ_i . Nous utilisons la loi de mélange suivante, permettant de donner la viscosité du mélange en fonction de la composition et des viscosités des constituants :

$$\ln\mu = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \ln\mu_i \quad (4.62)$$

avec x_i la fraction molaire du constituant i .

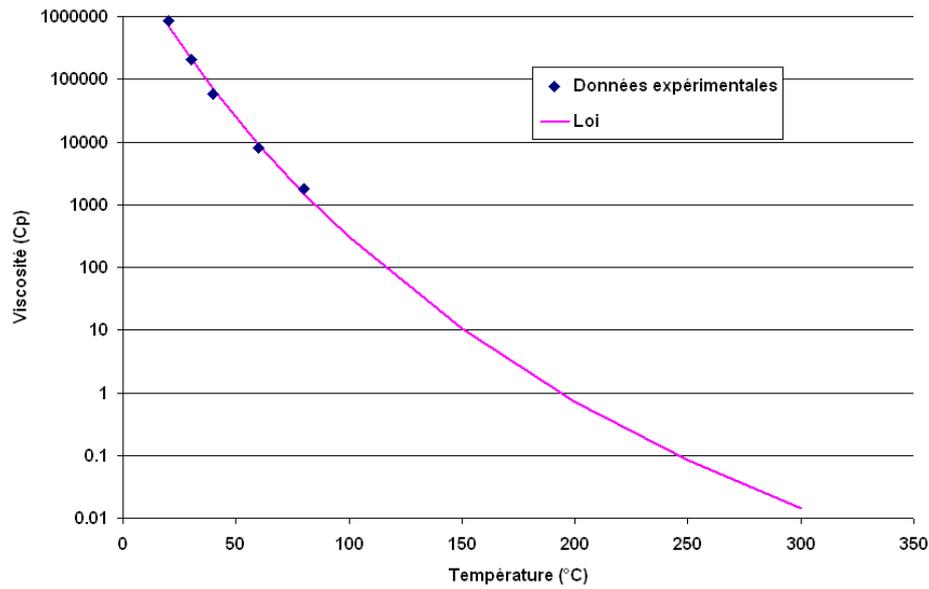


FIG. 4.4 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la loi 4.60

On choisit d'exprimer la viscosité de chaque composant par une loi du type 4.60 :

$$\ln \mu_i = a_i + \frac{b_i}{T} \quad (4.63)$$

On fait l'hypothèse que $a_i = a$ et que $b_i = mM_i + n$, avec M_i la masse molaire du constituant i . Ainsi, on peut lier la viscosité d'un constituant à sa masse molaire. Il faut maintenant exprimer m et n .

Tout d'abord, pour être consistante, la viscosité du mélange doit être égale à la viscosité calculée par la loi 4.60, si la composition est celle initiale. Ceci s'écrit :

$$\ln(a) + \frac{b}{T} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i (mM_i + n) \quad (4.64)$$

En introduisant la masse molaire du mélange définie comme $M_{mel} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i M_i$, on obtient :

$$b = mM_{mel} + n \quad (4.65)$$

La deuxième condition que nous choisissons est de lier la constante b à $b_{C_{50+}}$:

$$kb = n + M_{C_{50+}} m \quad (4.66)$$

Ainsi, la viscosité du composant le plus lourd est corrélée à celle du mélange initial. On pose $k = 1.1$. Finalement, on obtient :

$$m = b \frac{k - 1}{M_{C_{50+}} - M_{mel}} \quad (4.67)$$

$$n = b - mM_{mel} \quad (4.68)$$

Si on applique cette approche au mélange présenté en tableau 3.16, on obtient les résultats présentés en tableau 4.2

Coupe	a_i	b_i
$C_2 - C_{11}$	1.2838×10^{-13}	9.8137×10^3
$C_{12} - C_{16}$	1.2838×10^{-13}	9.8182×10^3
$C_{17} - C_{21}$	1.2838×10^{-13}	1.0063×10^4
$C_{22} - C_{27}$	1.2838×10^{-13}	1.0215×10^4
$C_{28} - C_{35}$	1.2838×10^{-13}	1.0411×10^4
$C_{36} - C_{49}$	1.2838×10^{-13}	1.0708×10^4
C_{50+}	1.2838×10^{-13}	1.1167×10^4

TAB. 4.2 – Coefficients pour la loi de viscosité 4.64 appliquée à l’huile de Zuata

Viscosité de la phase eau La viscosité de l’eau, exprimée en cP, est fournie par un polynôme de degré 4 :

$$\mu = AT^4 + BT^3 + CT^2 + DT + E \quad (4.69)$$

Les coefficients sont obtenues par régressions sur des données expérimentales [130] : $A = 2.1 \times 10^{-11}$, $B = -6.4 \times 10^{-9}$, $C = 7.8 \times 10^{-7}$, $D = -4.9 \times 10^{-5}$ et $E = 1.7 \times 10^{-3}$.

4.1.3.2.g Porosité, perméabilité relative et intrinsèque du milieu poreux

La porosité du milieu poreux est prise constante à 0.345 et la perméabilité intrinsèque à $10^{-12}m^2$. Ces données correspondent à l’évaluation faite pour le sable utilisé dans les expériences.

L’évaluation des perméabilités relatives des différentes phases se fait à l’aide des données diphasiques fournies par TOTAL SA, sur l’huile de Zuata et indiquées dans le tableau 4.3. Nous ne connaissons pas l’exacte origine de ces données mais elles semblent déjà avoir subi un post-traitement.

Nous allons d’abord transformer ces données discrètes en fonctions continues. Pour ce faire, on utilise la loi en puissance de Corey (voir section 1.1.3.1). On souhaite exprimer k_{rw} , k_{ro} , k_{rg} et k_{rl} en fonction des saturations comme :

$$\begin{aligned} k_{rw} &= (S^*)_w^n \\ k_{ro} &= (1 - S^*)_o^n \end{aligned} \quad (4.70)$$

avec S^* défini comme

$$S^* = \frac{S_w - S_{wc}}{1 - S_{wc} - S_{or}} \quad (4.71)$$

et

$$k_{rl} = (S^{**})_l^n$$

Saturation en eau	k_{rw}	k_{ro}	Saturation en liquide	k_{rg}	k_{rl}
0,18	0	1	0,3	0,71807	0
0,2	$2,17 \cdot 10^{-7}$	0,86282	0,32097	0,67211	0,000174
0,22	$3,47 \cdot 10^{-6}$	0,74074	0,3629	0,5848	0,000681
0,235	$1,24 \cdot 10^{-5}$	0,65835	0,40484	0,5036	0,001952
0,25	$3,25 \cdot 10^{-5}$	0,58327	0,44677	0,42852	0,004596
0,265	$7,07 \cdot 10^{-5}$	0,51503	0,53065	0,29667	0,017658
0,28	0,000135	0,45316	0,61452	0,18915	0,049986
0,3	0,000281	0,37984	0,69839	0,10588	0,11677
0,35	0,00113	0,23643	0,74032	0,073298	0,1694
0,4	0,003171	0,13916	0,78226	0,046733	0,23901
0,45	0,007193	0,076303	0,82419	0,026159	0,32926
0,5	0,014193	0,038131	0,86613	0,011546	0,44424
0,55	0,025367	0,016787	0,90807	0,002853	0,58852
0,6	0,042117	0,00615	0,92	0,001	0,63
0,625	0,053007	0,003372	0,93	0,0003	0,67
0,65	0,066047	0,001685	0,94	$5 \cdot 10^{-5}$	0,71
0,7	0,098964	0,000272	0,95	0	0,76715
0,75	0,14288	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1	0	1
0,775	0,16964	$0,31 \cdot 10^{-7}$			
0,8	0,2	0			

TAB. 4.3 – Valeurs des perméabilités relatives diphasiques des systèmes huile/eau et gaz/liquide

$$k_{rg} = (1 - S^{**})_g^{n_g} \quad (4.72)$$

avec S^* défini comme

$$S^{**} = \frac{Sl - S_{lc}}{1 - S_{lc} - S_{gr}} \quad (4.73)$$

Il suffit de trouver les puissances n_w , n_o , n_l et n_g grâce à une régression de type moindres carrés. On obtient les résultats présentés en tableau 4.4. La figure 4.5 montre la comparaison entre les données discrètes et

Phase	Puissance
eau	4.007
huile (eau)	4.5
gaz	2.2426
liquide (gaz)	3.8032

TAB. 4.4 – Valeurs des puissances des lois de type Corey

la loi de Corey.

Le modèle de Stone I présenté en section 1.1.3.1, combiné à l'expression du paramètre S_{om} par la méthode de Fayers et Matthews (voir même section), permet d'exprimer les perméabilités relatives triphasiques, k_{rg} , k_{rw} et k_{ro} , en fonction des données diphasiques.

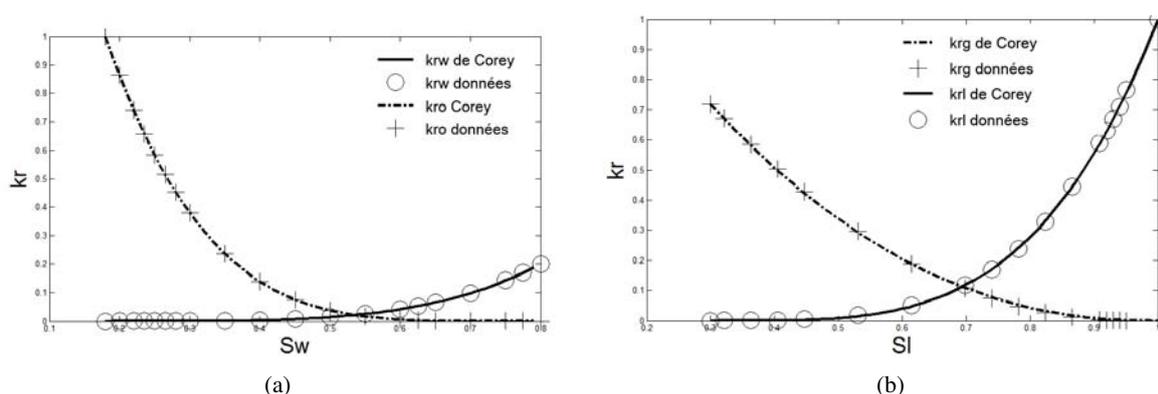


FIG. 4.5 – Comparaison entre les données fournies et les lois de Corey, sur l'approximation des perméabilités relatives eau-huile (a) et gaz liquide (b).

4.1.3.2.h Tenseurs de diffusion-dispersion effectif pour chaque constituant dans chaque phase

Pour chaque phase, le tenseur effectif de diffusion-dispersion D_i^* , se décompose en deux contributions, l'une diffusive et l'autre dispersive :

$$D_i^* = \underbrace{D_{eff,i}}_{\text{Terme diffusif}} + \underbrace{d_i}_{\text{Terme dispersif}} \quad (4.74)$$

Le tenseur de diffusion effectif, $D_{eff,i}$, est isotrope et peut être exprimé à l'aide de la tortuosité et des coefficients de diffusions molaires des différentes espèces :

$$D_{eff,i} = \frac{D_i}{\tau} \mathbf{I} \quad (4.75)$$

où τ définit la tortuosité du milieu et D_i le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i . Il est très difficile d'obtenir ce genre de données pour tous les composants que nous traitons. Des données existent pour les composants courants tels que l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone mais peu de données sont disponibles sur les composés hydrocarbonés complexes, qui sont majoritaires dans notre système. Ainsi, dans la phase huile, les coefficients de diffusions seront fixés à $10^{-10} m^2/s$, qui correspond à l'ordre de grandeur des constituants pour lesquels les valeurs sont connues. Dans la phase gazeuse, ils seront fixés à $10^{-5} m^2/s$. On aurait pu faire un effort de précision sur certains composants gazeux, mais on pense que ce gain de précision serait de l'ordre des erreurs commises sur les autres constituants.

La dispersion est un phénomène anisotrope. On peut écrire, si l'écoulement se fait selon la direction longitudinale, le tenseur de dispersion pour une espèce i , comme :

$$d_i = \begin{pmatrix} D_{L,i} & 0 \\ 0 & D_{T,i} \end{pmatrix} \quad (4.76)$$

avec $D_{L,i}$ le coefficient de dispersion longitudinal et $D_{T,i}$ le coefficient de dispersion transversal. La

dispersion se faisant préférentiellement dans le sens de l'écoulement, on a en règle générale, $D_{L,i}/D_{T,i} \ll 1$.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la dispersion hydrodynamique. Ils ont été initiés par Taylor [195]. Ils ont permis de mettre en évidence que le rapport entre la dispersion longitudinale et la diffusion moléculaire étaient de l'ordre du nombre de Péclet local (P_e) à une certaine puissance :

$$\frac{D_{L,i}}{D_i} \propto P_e^n \quad (4.77)$$

Taylor trouve $n = 2$ pour un écoulement de type Poiseuille. En se basant sur les données de la littérature, on peut dire que $1 < n < 2$. Le nombre de Péclet local est défini ainsi :

$$P_e = \frac{v^* L}{D_i} \quad (4.78)$$

avec v^* la vitesse locale de l'écoulement et L pris ici comme la dimension caractéristique du pore. Son évaluation permet de préjuger de l'importance de la dispersion par rapport à la diffusion moléculaire. Pour la phase huile, on a les ordres de grandeurs suivants :

$$v^* = \frac{v_o}{S_o \phi} \approx \frac{10^{-7}}{0.35 \times 0.30} \approx 10^{-6} m/s \quad (4.79)$$

$$L \approx 10^{-3} m \quad (4.80)$$

$$D_i \approx 10^{-10} m^2/s \quad (4.81)$$

La dimension caractéristique du pore est prise comme le diamètre moyen du grain de sable. Alors le nombre de Péclet est de l'ordre de 10. On fait de même pour la phase gaz :

$$v^* = \frac{v_g}{S_g \phi} \approx \frac{10^{-3}}{0.35 \times 0.40} \approx 10^{-2} m/s \quad (4.82)$$

$$L \approx 10^{-3} m \quad (4.83)$$

$$D_i \approx 10^{-5} m^2/s \quad (4.84)$$

Alors le nombre de Péclet est de l'ordre de 1.

Nous sommes dans une situation limite. Pour la phase huile, les effets de dispersion sont bien supérieurs aux effets de diffusion moléculaire. Pour la phase gaz, les deux phénomènes sont équivalents.

Prenons le nombre de Péclet de maille qui représente le rapport local entre la convection et diffusion-dispersion :

$$P_{e,maille} = \frac{v^* \Delta x}{D_i^*} \quad (4.85)$$

avec Δx le pas d'espace et D_i^* l'ordre de grandeur de la diffusion-dispersion, que nous prenons de l'ordre de la diffusion moléculaire pour la phase gaz, et de dix fois l'ordre de la diffusion moléculaire pour la phase gaz. Le pas d'espace dans les simulations que nous réalisons est au mieux de l'ordre de 1 cm. Dans ce cas, le nombre de Péclet de maille pour la phase gaz est de 10 et de 100 pour la phase huile.

Si on fait le bilan des diverses observations, on voit qu'il faudrait prendre en compte les effets de

dispersion dans notre modèle, cependant, il existe très peu de données dans la littérature traitant de situations similaires à la combustion in-situ (triphase, ...). Il est donc difficile pour nous de calculer une contribution dispersive reposant sur des lois inadaptées et calculées à l'aide de coefficients de diffusion moléculaire eux mêmes incertains. En regardant l'effet de la diffusion-dispersion par rapport à la convection sur l'ensemble du procédé, on remarque que la convection est le phénomène globalement dominant pour le transport de masse. De plus, nous pensons que l'utilisation de schémas d'ordre 1 dans la discrétisation des termes advectifs engendre une diffusion numérique, qui est largement de l'ordre de grandeur de la diffusion-dispersion. Face à toutes ces remarques, nous ne prenons pas en compte la diffusion moléculaire et la dispersion dans le modèle. Cependant, nous pensons qu'il sera intéressant de développer cette partie, c'est pourquoi, les termes diffusifs et dispersifs sont implémentés dans le code de calcul mais non utilisés dans un premier temps.

4.1.3.2.i Conductivités thermiques effectives des phases

Le problème de conduction thermique est similaire à celui de diffusion moléculaire. La diffusion thermique effective d'une phase est constituée de deux contributions, l'un de conduction thermique classique, l'autre de dispersion :

$$\lambda_{\gamma}^* = \underbrace{\lambda_{eff,\gamma}}_{\text{Terme diffusif}} + \underbrace{\lambda_{\gamma}}_{\text{Terme dispersif}} \quad (4.86)$$

avec $\lambda_{eff,\gamma}$ le terme de diffusion thermique de la phase γ et λ_{γ} le terme de dispersion thermique de la phase γ .

Le tenseur de diffusion thermique effectif, $\lambda_{eff,\gamma}$, est isotrope et peut être exprimé à l'aide de la tortuosité :

$$D_{eff,i} = \frac{\lambda_{\gamma}}{\tau} \vec{I} \quad (4.87)$$

où τ définit la tortuosité du milieu et λ_{γ} le coefficient de diffusion thermique de la phase γ . Dans le cas des phases huile et gaz, constituées de plusieurs espèces, il doit être calculé à l'aide d'une loi de mélange, fonction de la conductivité thermique des différentes espèces. Là encore, tout comme pour les coefficients de diffusion moléculaire, les données sur les constituants hydrocarbonés lourds (majoritaire dans l'huile de Zuata) sont peu ou pas fournies. On peut cependant estimer leur ordre de grandeur. Les constituants gazeux ont une conductivité thermique de l'ordre de $2.5 \times 10^{-2} W/m/K$. Plus ils sont lourds, plus leur conductivité thermique diminue. Plus la température augmente, plus elle croît. Les constituants liquides ont une conductivité thermique de l'ordre de $0.15 W/m/K$. Plus ils sont lourds, plus leur conductivité thermique augmente. Plus la température augmente, plus elle décroît.

La dispersion est un phénomène anisotrope. On peut écrire le tenseur de dispersion, si l'écoulement se fait dans la direction longitudinale, pour une phase γ , comme :

$$\lambda_{\gamma d} = \begin{pmatrix} D_{L,\gamma} & 0 \\ 0 & D_{T,\gamma} \end{pmatrix} \quad (4.88)$$

avec $D_{L,\gamma}$ le coefficient de dispersion longitudinal et $D_{T,\gamma}$ le coefficient de dispersion transversal. La dispersion se faisant préférentiellement dans le sens de l'écoulement, on a, en générale, $D_{L,\gamma}/D_{T,\gamma} \ll 1$.

On évalue maintenant l'importance de la dispersion thermique par rapport à la conduction thermique. Pour ce faire, on définit le nombre de Péclet thermique local comme :

$$P_{eT} = \frac{\rho_\gamma C_{p\gamma} v^*}{\lambda_\gamma} \quad (4.89)$$

avec v^* la vitesse local de l'écoulement et L , pris ici comme la dimension caractéristique du pore. Tout comme pour la diffusion moléculaire, le rapport entre la dispersion longitudinale thermique et la conduction thermique est de l'ordre du nombre de Péclet local thermique (P_{eT}) à une certaine puissance :

$$\frac{D_{L,\gamma}}{\lambda_\gamma} \propto P_{eT}^n \quad (4.90)$$

Pour la phase huile, on a les ordres de grandeurs suivants :

$$v^* = \frac{v_o}{S_o\phi} \approx \frac{10^{-7}}{0.35 \times 0.30} \approx 10^{-6} m/s \quad (4.91)$$

$$L \approx 10^{-3} m \quad (4.92)$$

$$\lambda_o \approx 10^{-1} W/m/K \quad (4.93)$$

$$\rho_o \approx 10^3 kg/m^3 \quad (4.94)$$

$$C_{po} \approx 2 \times 10^3 J/kg/K \quad (4.95)$$

Alors le nombre de Péclet est de l'ordre de 10^{-2} . On fait de même pour la phase gaz :

$$v^* = \frac{v_g}{S_g\phi} \approx \frac{10^{-3}}{0.35 \times 0.40} \approx 10^{-2} m/s \quad L \approx 10^{-3} m \quad (4.96)$$

$$\lambda_g \approx 10^{-2} W/m/K \quad (4.97)$$

$$\rho_g \approx 1 kg/m^3 \quad C_{pg} \approx \times 10^3 J/kg/K \quad (4.98)$$

Alors le nombre de Péclet est de l'ordre de 1.

Même si la situation est intermédiaire pour la phase gaz, la dispersion est au plus de l'ordre de la conduction thermique et, par conséquent, largement de l'ordre des incertitudes sur les données permettant de calculer les conductions thermiques. Ainsi, on est amené à négliger la dispersion thermique dans notre modèle.

Prenons le nombre de Péclet thermique de maille, qui représente le rapport local entre la convection et diffusion-dispersion :

$$P_{eT,maille} = \frac{\rho_\gamma C_{p\gamma} v^* \Delta x}{\lambda_\gamma^*} \quad (4.99)$$

avec Δx le pas d'espace et λ_γ^* l'ordre de grandeur de la diffusion-dispersion que nous prenons de l'ordre de la conduction thermique pour la phase gaz et huile. Le pas d'espace dans les simulations que nous

réalisons est au mieux de l'ordre de 1 cm. Dans ce cas, le nombre de Péclet thermique de maille, pour la phase gaz est de 10 et de 10^{-1} pour la phase huile.

Ainsi, au vu des résultats présentés, on peut négliger la conduction thermique dans la phase gaz mais pas dans la phase huile, pour laquelle les effets de dispersions sont négligeables devant les effets de conduction thermiques.

4.1.3.2.j Capacité calorifique thermique massique des constituants gazeux

En section 4.1.3.1.c, lors du développement de l'équation de l'énergie, nous avons fait l'hypothèse que la capacité calorifique ne dépendait que de la température. Cette hypothèse est équivalente à considérer que pour cette quantité, le gaz se comporte comme un gaz parfait. Si cette hypothèse doit être revue, il est usuel de calculer ce que l'on appelle l'écart à l'idéalité, défini comme :

$$E = C_p - C_p^0 \quad (4.100)$$

où C_p est la capacité calorifique molaire. La capacité calorifique a aussi une dépendance à la pression.

Lee et Kesler [123] présentent une corrélation permettant de calculer une forme équivalente de l'écart à l'idéalité, elle s'exprime sous la forme suivante :

$$\left[\frac{C_p - C_p^0}{R} \right] = \left[\frac{C_p - C_p^0}{R} \right]^{(0)} + \omega \left[\frac{C_p - C_p^0}{R} \right]^{(1)} \quad (4.101)$$

où $\left[\frac{C_p - C_p^0}{R} \right]^{(0)}$ et $\left[\frac{C_p - C_p^0}{R} \right]^{(1)}$ sont des valeurs tabulées en fonction des pressions et températures. Afin de valider notre hypothèse simplificatrice pour le calcul des C_p , nous avons étudié les cas de l'eau, du dioxyde de carbone et de quelques hydrocarbures. Nous avons alors calculé l'écart relatif entre les valeurs de C_p et C_p^0 , pour des pressions réduite de 0.1 qui correspondent approximativement aux pressions expérimentales des expériences. Bien que l'on constate des écarts entre les valeurs de C_p réels et de C_p^0 , l'erreur est toujours inférieure à 5%. Lorsque la température augmente, les erreurs relatives diminuent rapidement. Le fait que la correction à l'idéalité soit faible dans cette situation, s'explique par la pression modérée de notre milieu (en-dessous de 10 bars). En effet, la pression est la variable prépondérante pour la prise en compte de l'écart à l'idéalité, puisque le gaz parfait est considéré comme un gaz dont la pression est nulle. Il est donc tout à fait logique que l'on n'obtienne pas de différences majeures entre le gaz réel et le gaz parfait. On peut alors ne pas prendre en compte cette correction et ne calculer que la capacité calorifique dite idéale.

Après une étude bibliographique approfondie, il est apparu assez rapidement que les corrélations disponibles ne concernent que les chaînes carbonées les plus courtes (jusqu'à 20 atomes de carbone environ), alors que nous devons calculer des capacités calorifiques pour des molécules comptant jusqu'à 50 atomes de carbone et plus (voir composition de l'huile en section 3.6). Nous avons donc commencé par vérifier la validité d'une corrélation donnant la capacité calorifique molaire en fonction de la température. Elle est fournie par Reid et al.[121]. Cette corrélation propose de relier les capacités calorifiques idéale

à la température par l'intermédiaire d'un polynôme du troisième degré :

$$C_p^o = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (4.102)$$

Avec A, B, C et D des constantes pour un composé donné.

Nous souhaitons déterminer une loi générique qui permette d'évaluer la capacité calorifique molaire, connaissant le nombre d'atomes de carbone, la température et la pression. Ainsi, cette loi pourra être utilisée pour exprimer les capacités calorifiques des composants plus lourds par extrapolation, faute de données précises pour ceux-ci. Il semble se dégager une certaine corrélation entre capacités calorifiques et nombre d'atomes de carbone présents dans les molécules en question. Nous allons donc chercher à déterminer les éventuels coefficients qui permettraient, pour une température donnée, d'obtenir directement les valeurs de C_p^o à partir du nombre d'atomes de carbone composant une molécule. On choisit d'approximer les données, par un polynôme d'ordre 2, de la sorte :

$$C_p^o = A_{fit} + B_{fit}N_C + C_{fit}N_C^2 \quad (4.103)$$

où N_C est le nombre d'atomes de carbone. Pour ce faire, pour quelques températures, on utilise une régression aux moindres carrés pour obtenir les coefficients du polynôme d'ordre 2. Les coefficients, en fonction de la température, sont tracés en figure 4.6.

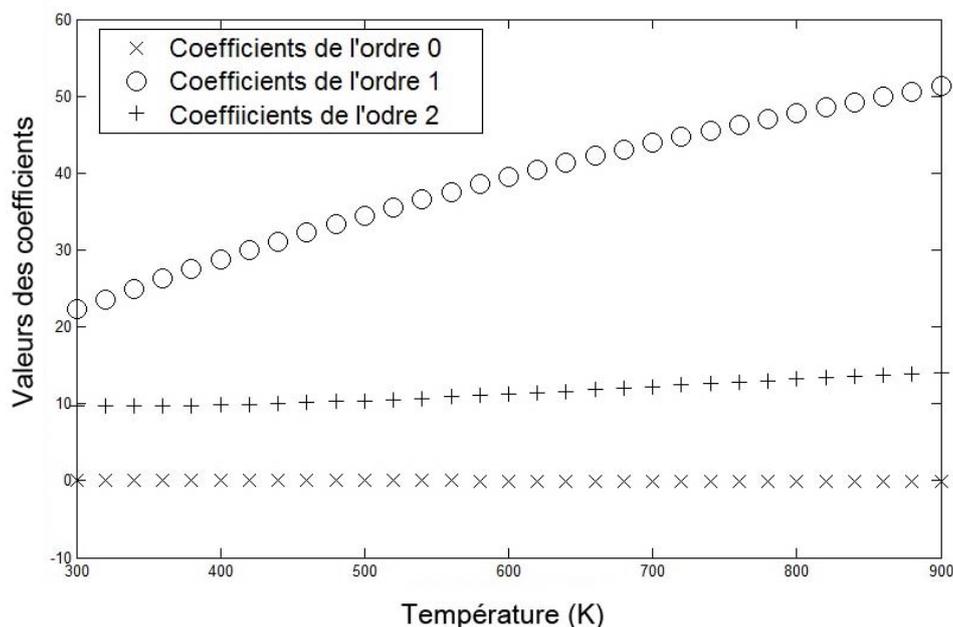


FIG. 4.6 – Coefficients obtenus pour la loi 4.103 en fonction de la température

Une fois les coefficients obtenus pour des températures comprises entre 300 et 900K, nous avons cherché à obtenir une relation entre ces coefficients et la température. On utilise encore un polynôme

d'ordre 2. Finalement, on obtient alors le jeu d'équations suivants pour le calcul des C_p^o :

$$A_{fit} = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 \quad (4.104)$$

$$B_{fit} = \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T^2 \quad (4.105)$$

$$C_{fit} = \alpha_3 + \beta_3 T + \gamma_3 T^2 \quad (4.106)$$

$$C_p^o = A_{fit} + B_{fit} N_C + C_{fit} N_C^2 \quad (4.107)$$

avec N_C le nombre d'atomes de carbone. On compare alors les erreurs commises avec cette nouvelle corrélation et la corrélation 4.102. Les erreurs les plus importantes concernent les composés les plus légers et donc ceux pour lesquels des données plus précises existent. Les erreurs relatives diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente et se situent alors en dessous du pourcent.

Après avoir obtenu un modèle complet pour les capacités calorifiques molaires des hydrocarbures, nous avons cherché à évaluer celles des espèces non-hydrocarbures H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 et CO qui sont des espèces potentiellement utilisées dans le modèle complet. Nous utilisons la corrélation de Daubert et Danner [196] qui exprime la capacité calorifique molaire en fonction de la température :

$$C_p^o = R.(A + B.T + C.T^2 + D.T^3 + E.T^4) \quad (4.108)$$

Les capacités calorifiques molaire C_p^{mol} sont converties en capacités calorifiques massiques, C_p^{mas} ainsi :

$$C_p^{mass} = \frac{C_p^{mol}}{M_{wi}} \quad (4.109)$$

4.1.3.2.k Capacités calorifiques thermique massique des constituants liquides

Nous exprimons la capacité calorifique molaires d'un constituant, présent dans une phase liquide, comme une fonction du nombre d'atomes de carbone N_C et de la température T :

$$C_p^L = A + B(N_C - 1) + C(N_C - 1)T \quad (4.110)$$

où A, B et C sont des constantes. Van Miltenburg [197] étudie et teste cinq triplets possibles pour ces constantes et, à une exception près, les résultats sont très proches les uns des autres. Toutefois, le deuxième jeu de valeurs est conseillé. Les valeurs sont présentées dans le tableau 4.5.

A	B	C
$43.9 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$13.99 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$0.0543 J.mol^{-1}.K^{-2}$

TAB. 4.5 – Données utilisées pour la loi 4.110

4.1.3.2.l Enthalpie de vaporisation

Pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation, notre choix s'est porté sur la corrélation de Riedel [198] car, premièrement, elle présente l'intérêt de faire intervenir les températures critique T_c , les températures d'ébullition, T_b , et la pression critique P_c , données dont nous disposons. L'enthalpie de vaporisation est alors obtenue à la température d'ébullition à l'aide de la relation suivante :

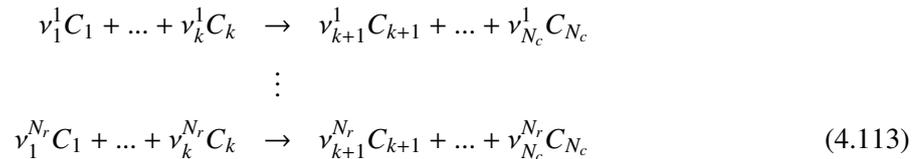
$$\begin{aligned}\Delta H_{nbp}^{vap} &= 1.093RT_c T_{br} \frac{\ln P_c - 1.013}{0.93 - T_{br}} \\ T_{br} &= \frac{T_b}{T_c}\end{aligned}\quad (4.111)$$

L'unité est le joule par mole. Une fois connue l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition, il convient d'utiliser une seconde corrélation afin d'obtenir la valeur à la température désirée. La corrélation choisie est celle de Watson [199] :

$$\begin{aligned}\Delta H^{vap} &= \Delta H_{nbp}^{vap} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^{0.38} \\ T_r &= \frac{T}{T_c}\end{aligned}\quad (4.112)$$

4.1.3.2.m Termes sources liés aux réactions chimiques

Soit N_c constituants présents dans le système, ici le système où se produit la combustion in-situ. Soit N_r réactions irréversibles :



où C_i est le i ème constituant. Par convention, les v_i^j des réactifs sont négatifs, les autres positifs, ceci afin de caractériser la disparition ou l'apparition de l'espèce. Ils peuvent être nuls si le constituant n'intervient pas dans la réaction.

On souhaite tout d'abord exprimer le taux de réaction de la j ème réaction. L'approche classique (voir équation 1.95) consiste, pour une réaction d'oxydation de l'huile, à exprimer celui-ci comme :

$$\tau = \zeta P_{O_2}^a [C_f]^b \quad (4.114)$$

avec ζ , P_{O_2} , $[C_f]$, a et b respectivement, la vitesse de réaction, la pression partielle d'oxygène, la concentration de réactif organique, l'ordre de réaction lié à l'oxygène et celui lié au réactif organique. Nous ne souhaitons pas conserver cette approche faisant intervenir la pression partielle d'oxygène car il nous semble plus juste de considérer la concentration. En effet, la pression partielle ne prend pas en compte la quantité de gaz présent dans le système alors que la concentration globale le fait. Ainsi, pour la j ème

réaction, le taux de réaction s'exprime :

$$\tau^j = k_j \prod_{i=1}^{N_c} [C_i]^{n_{i,j}} \quad (4.115)$$

L'unité est le $mol/m^3/s$. $[C_i]$ est la concentration globale dans le système, elle s'exprime en fonction des autres variables comme :

$$[C_i] = \phi F z_i \quad (4.116)$$

La surface effective est un élément important à prendre à compte pour calculer le taux de réaction. On a vu en section 1.1.2.2.b, que cette notion était intrinsèque au changement d'échelle. On sait que, plus elle est élevée, plus la réaction est forte. Cependant, on ne connaît pas de modèle permettant d'évaluer la surface réactive d'une phase mobile, au comportement complexe, comme l'est l'huile. De plus, toutes nos expériences ont été réalisées avec un milieu poreux identique. Ainsi, faute de connaissance, on n'expliquera pas ce terme. Néanmoins, on peut imaginer que, pour un milieu poreux donné, la surface effective de la phase huile avec la phase gaz est de l'ordre de $[C_i]^\alpha$, si on considère une loi de puissance. Alors, la prise en compte de cet aspect pourra être implicitement inclus dans la puissance $n_{i,j}$, dans l'expression du taux de réaction.

La vitesse de réaction k_j , de la j ème réaction, est exprimée grâce à une loi d'Arrhenius :

$$k_j = k e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (4.117)$$

où k est le facteur pré-exponentiel et Ea l'énergie d'activation.

Finalement, pour un constituant k donné, le terme source massique traduisant les consommations ou apparitions de masse causées par les réactions chimiques est :

$$\dot{r}_k = M_{wk} \sum_{j=1}^{N_r} \nu_k^j \tau_j \quad (4.118)$$

4.1.4 Résolution numérique du problème

Nous avons vu en section 4.1.2.2, que le système principal d'équations aux dérivées partielles que nous souhaitons résoudre est composé de $N_c + 2$ équations :

- une équation traduisant la conservation de la masse totale dans le système 4.27,
- $N_c - 1$ équation traduisant la conservation de la masse d'une espèce mobile dans le système 4.30,
- une équation traduisant la conservation de la masse du coke dans le système 4.31 et
- une équation traduisant la conservation de l'énergie dans le système 4.46.

A celui-ci, nous devons ajouter toutes les relations secondaires exposées en section 4.1.3.2. Nous exposons dans cette partie les différentes méthodes numériques que nous utilisons et les raisons de ces choix.

4.1.4.1 Discrétisation spatiale

4.1.4.1.a Maillage et méthode de discrétisation

La discrétisation spatiale du problème est faite à l'aide de la méthode des volumes finis sur un maillage cylindrique. Cette méthode est justifiée car elle fournit de manière naturelle des formulations discrètes conservatives des équations et, par conséquent est, celle la plus adaptée à la résolution des problèmes exhibant des équations de conservation.

Le maillage cylindrique est naturellement adaptée aux géométries que nous traitons, les tubes. L'écriture des équations s'est faite sur une maille 3D potentiellement irrégulière, mais dans la suite de ce travail, pour des raisons évidentes de symétrie, nous ne considérons que deux dimensions et le maillage utilisé sera régulier : la largeur de chaque bloc est Δz et la hauteur Δr . Ce sont des constantes. La figure 4.7 est une représentation du maillage appliqué à un cylindre (tube à combustion ou cellule cinétique). On

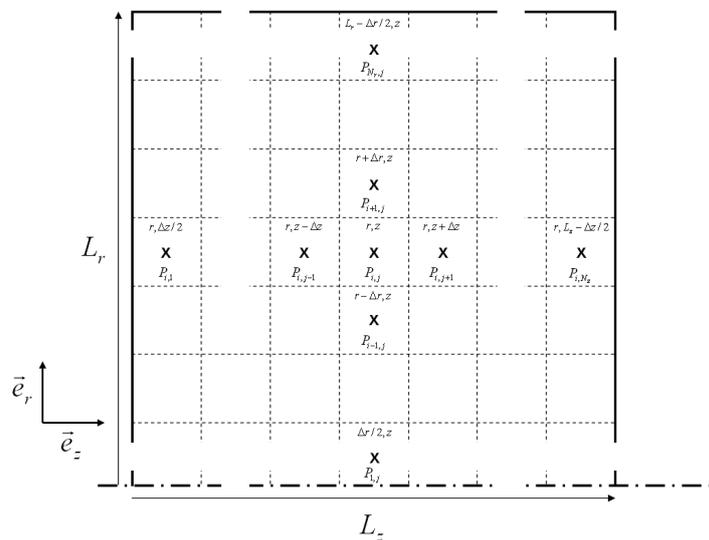


FIG. 4.7 – Description du maillage cylindrique 2D

introduit les notations suivantes : $P_{i,j}$ est le centre du bloc indicé i, j . Les coordonnées cylindriques de ce point sont (r, z) .

Du point de vue du maillage, la modélisation de la combustion in-situ est quelque chose de particulier. Le front de combustion, qui mesure quelques centimètres, est le siège de phénomènes violents : augmentation brutale de la température, changements de phases, réactions chimiques, consommation et production de constituants, L'huile et l'eau liquides se déplaçant, elles peuvent créer des fronts de saturation raides. Ainsi, les phénomènes demandant un raffinement de maillage important, sont confinés dans des zones minces. En utilisant un maillage régulier, les restrictions s'appliquent à tout le maillage, dans tout le domaine de calcul. Il serait alors intéressant de raffiner uniquement dans les zones critiques pour économiser du temps de calcul, mais ces zones sont mobiles. C'est pourquoi certains chercheurs se tournent vers les méthodes AMR (Adaptive Mesh Refinement). L'objectif de ces méthodes est d'adapter le maillage en fonction des zones. Le développement des méthodes AMR appliquées aux problèmes de récupération thermiques, tels que la combustion in-situ, est encore un sujet de recherche ouvert car le

traitement numérique de ce genre de méthode est complexe et il est difficile de caractériser quantitativement une zone, au préalable, pour y estimer le niveau de raffinement souhaitables. Des indicateurs précis et fiables doivent être utilisés. On peut citer les travaux de Nisson et al. [200, 201]

4.1.4.1.b Termes d'accumulation

Considérons tout d'abord la discrétisation des équations. Le traitement des termes d'accumulations, de la forme $\frac{\partial w}{\partial t}$, est trivial. Sur le bloc situé en (r, z) , on intègre sur le volume de celui-ci en considérant que les propriétés au sein d'un bloc sont constantes :

$$\int_{V_{i,j}} \frac{\partial w}{\partial t} dV = \frac{\partial w}{\partial t} \Big|_{P_{i,j}} V_{i,j} \quad (4.119)$$

où $V_{i,j}$ est le volume du bloc indicé (i, j) et $\cdot|_{P_{i,j}}$ est l'évaluation de la quantité \cdot au point indicé (i, j) .

4.1.4.1.c Termes diffusifs

En ce qui concerne les termes diffusifs, nous utilisons des schémas centrés d'ordre 2, particulièrement adaptés pour traiter ce type d'opérateur. Prenons un terme diffusif de la forme générale $a\nabla \cdot (b\nabla Q)$, avec a et b des scalaires. Sur le bloc situé en (r, z) , on l'intègre sur le volume de celui-ci en considérant que les propriétés au sein d'un bloc sont constantes :

$$\int_{V_{i,j}} a\nabla \cdot (b\nabla Q) dV = a|_P \int_{S_{i,j}} b\nabla Q \vec{n}_{ext} dS \quad (4.120)$$

où $S_{i,j}$ est la surface du bloc indicé (i, j) et \vec{n}_{ext} la normale dirigé vers l'extérieur du bloc. Appliquée à notre maillage 2D, l'expression se simplifie :

$$a|_{P_{i,j}} \int_{S_{i,j}} b\nabla Q \vec{n}_{ext} dS = a|_{P_{i,j}} \left[-b\nabla Q \cdot \vec{e}_r \Big|_{P_{i,j-1/2}} S_{i,j-1/2} + b\nabla Q \cdot \vec{e}_r \Big|_{P_{i,j+1/2}} S_{i,j+1/2} \right] \quad (4.121)$$

$$- b\nabla Q \cdot \vec{e}_z \Big|_{P_{i-1/2,j}} S_{i-1/2,j} + b\nabla Q \cdot \vec{e}_z \Big|_{P_{i+1/2,j}} S_{i+1/2,j} \Big] \quad (4.122)$$

Il faut maintenant exprimer les quantités $b\nabla Q$ aux frontières du bloc. On les exprime ainsi :

$$b\nabla Q|_{P_{i+1/2,j}} = \frac{2 b|_{P_{i+1,j}} b|_{P_{i,j}}}{b|_{P_{i+1,j}} + b|_{P_{i,j}}} \times \frac{Q|_{P_{i+1,j}} - Q|_{P_{i,j}}}{\Delta r} \quad (4.123)$$

$$b\nabla Q|_{P_{i-1/2,j}} = \frac{2 b|_{P_{i-1,j}} b|_{P_{i,j}}}{b|_{P_{i-1,j}} + b|_{P_{i,j}}} \times \frac{Q|_{P_{i,j}} - Q|_{P_{i-1,j}}}{\Delta r} \quad (4.124)$$

$$b\nabla Q|_{P_{i,j+1/2}} = \frac{2 b|_{P_{i,j+1}} b|_{P_{i,j}}}{b|_{P_{i,j+1}} + b|_{P_{i,j}}} \times \frac{Q|_{P_{i,j+1}} - Q|_{P_{i,j}}}{\Delta z} \quad (4.125)$$

$$b\nabla Q|_{P_{i,j-1/2}} = \frac{2 b|_{P_{i,j-1}} b|_{P_{i,j}}}{b|_{P_{i,j-1}} + b|_{P_{i,j}}} \times \frac{Q|_{P_{i,j}} - Q|_{P_{i,j-1}}}{\Delta z} \quad (4.126)$$

4.1.4.1.d Termes advectifs

Prenons un terme advectif de la forme $c\nabla \cdot (d\vec{v})$, avec c et d des scalaires. Sur le bloc situé en (r, z) , on l'intègre sur le volume de celui-ci en considérant que les propriétés au sein d'un bloc sont constantes :

$$\int_{V_{i,j}} c\nabla \cdot (d\vec{v}) dV = c|_{P_{i,j}} \int_{S_{i,j}} d\vec{v} \cdot \vec{n}_{ext} dS \quad (4.127)$$

$$= c|_{P_{i,j}} \left[d\vec{v} \cdot \vec{e}_r \Big|_{P_{i,j+1/2}} S_{i,j+1/2} - d\vec{v} \cdot \vec{e}_r \Big|_{P_{i,j-1/2}} S_{i,j-1/2} \right] \quad (4.128)$$

$$+ d\vec{v} \cdot \vec{e}_z \Big|_{P_{i+1/2,j}} S_{i+1/2,j} - d\vec{v} \cdot \vec{e}_z \Big|_{P_{i-1/2,j}} S_{i-1/2,j} \Big] \quad (4.129)$$

Pour exprimer les termes aux frontières, il existe plusieurs alternatives. Le schéma amont d'ordre 1 (voir [202]) est le schéma stable le plus simple pour traiter les termes convectifs dans ce genre de problème. En effet, il a la propriété d'être TVD (Total Variation Diminishing). Un schéma est dit TVD si il garantit le respect de la monotonie de la solution ce qui permet de garantir la stabilité du schéma, y compris dans les zones de fortes variations des gradients. Plus simplement, un tel schéma produit des solutions qui n'oscillent pas en zone proche de front. Le schéma amont conserve la position moyenne des fronts lorsque l'on introduit des discontinuités locales sur la quantité transportée. Néanmoins, la diffusion numérique est d'autant plus importante que le pas d'espace est important. Elle est due au fait que les schémas d'ordre 1, comme le schéma amont, sont intrinsèquement diffusifs, or cette diffusion tend à stabiliser les schémas en rendant les fronts plus diffus contrairement aux schémas d'ordres supérieurs qui, diffusant moins, produisent des oscillations et perdent donc la propriété essentielle de TVD.

Depuis le début des années 80, des alternatives aux schémas classiques amont d'ordre 1 (et centré d'ordre 2) ont été développées afin, à la fois, de suivre correctement les "fronts" et de diminuer la diffusion numérique. Les travaux fondateurs sont dus à Harten [203, 204] et ont ensuite été poursuivis et améliorés par de nombreux auteurs [205]. Ces travaux ont mené à la mise au point d'une classe de méthodes numériques qui produit des résultats non oscillant au voisinage des discontinuités (ou TVD) et précises au moins au second ordre hors des fronts. Le caractère TVD d'un schéma est lié à l'existence d'une quantité minimale de "viscosité numérique" nécessaire dans ce schéma. Les fondements théoriques des méthodes TVD ont été développés pour les problèmes scalaires unidimensionnels. En pratique, l'expérience accumulée dans de nombreuses applications à des problèmes non-linéaires et/ou multidimensionnels, a montré que la théorie unidimensionnelle scalaire peut servir de ligne de conduite pour étendre ces schémas. Les méthodes permettant de déterminer ce coefficient de "viscosité numérique" sont de deux types :

- Les méthodes à limitation de pente.
- Les méthodes à limitation de flux.

Un grand nombre de limiteurs ont été mis au points [206, 207]. Nous ne les décrivons pas en détail ici. Historiquement, les méthodes TVD ont été presque exclusivement appliquées à des schémas à haute précision de type upwind (cf. [208] par exemple). Enfin, d'autres méthodes numériques encore plus performantes dites ENO (Essentially Non Oscillatory) ou encore UNO, WNO mènent à des ordres de précisions supérieurs à 2 [209, 210]. Nous ne les développerons pas ici.

Par souci de simplicité, nous faisons le choix d'utiliser un schéma amont classique. En effet, ce

schéma allie stabilité et simplicité. Nous pensons que, lors de la réalisation d'un outil numérique complexe et nouveau par beaucoup d'aspects, la simplicité est de rigueur, au moins dans un premier temps, pour tester la viabilité de l'outil. Néanmoins, nous sommes convaincus par l'utilité future de remplacer le schéma amont par un schéma d'ordre supérieur.

Le schéma amont évalue les quantités transportées dans une direction en fonction du signe de la vitesse. L'idée est de considérer qu'une "information numérique" en amont de l'écoulement à plus de poids que celle en aval. Ceci se traduit concrètement sur le développement des termes de l'expression 4.129. Si on note $v_r = \vec{v} \cdot \vec{e}_r$ et $v_z = \vec{v} \cdot \vec{e}_z$, alors, en appliquant le schéma amont, on obtient :

$$dv_r|_{P_{i,j+1/2}} = \begin{cases} d|_{P_{i,j}} v_r|_{P_{i,j+1/2}} & \text{si } v_r|_{P_{i,j+1/2}} \geq 0 \\ d|_{P_{i,j+1}} v_r|_{P_{i,j+1/2}} & \text{si } v_r|_{P_{i,j+1/2}} < 0 \end{cases} \quad (4.130)$$

$$dv_r|_{P_{i,j-1/2}} = \begin{cases} d|_{P_{i,j-1}} v_r|_{P_{i,j-1/2}} & \text{si } v_r|_{P_{i,j-1/2}} \geq 0 \\ d|_{P_{i,j}} v_r|_{P_{i,j-1/2}} & \text{si } v_r|_{P_{i,j-1/2}} < 0 \end{cases} \quad (4.131)$$

$$dv_z|_{P_{i+1/2,j}} = \begin{cases} d|_{P_{i,j}} v_r|_{P_{i+1/2,j}} & \text{si } v_r|_{P_{i+1/2,j}} \geq 0 \\ d|_{P_{i+1,j}} v_r|_{P_{i+1/2,j}} & \text{si } v_r|_{P_{i+1/2,j}} < 0 \end{cases} \quad (4.132)$$

$$dv_z|_{P_{i-1/2,j}} = \begin{cases} d|_{P_{i-1,j}} v_r|_{P_{i-1/2,j}} & \text{si } v_r|_{P_{i-1/2,j}} \geq 0 \\ d|_{P_{i,j}} v_r|_{P_{i-1/2,j}} & \text{si } v_r|_{P_{i-1/2,j}} < 0 \end{cases} \quad (4.133)$$

Restent alors à évaluer les vitesses aux points du maillage considérés. Là encore, la discrétisation n'est pas triviale, principalement à cause du couplage entre les variables pression et saturations. Nous avons montré, avec une approche simplifiée, les effets du couplage entre les deux variables (voir section 1.1.3.1.c). Ce couplage trouve son origine dans la dépendance aux saturations, des termes de perméabilité relatives (voir modèle utilisé en section 1.1.3.1) et des termes de pressions capillaires.

La résolution de ce type de problème a été étudiée en détails dans le domaine pétrolier. On pourra notamment se reporter aux travaux de Aziz et Settari [43], Brenier et Jaffre [211] ou plus récemment Eymard et Sonier [212] ou Ewing [213]. Comme le mentionnent Aziz et Settari, c'est le caractère non-linéaire introduit par les termes de perméabilités relatives qui rend la résolution des équations difficile. De ce point de vue, Aziz et Settari distinguent les non-linéarités "faibles" et les non-linéarités "fortes". Les non-linéarités dites faibles concernent les variables qui ne dépendent que de la pression de l'une des phases. Dans ce cas, un schéma centré d'ordre 2 peut être utilisé, la valeur de la vitesse à la frontière aval peut être calculée en prenant la moyenne harmonique ou arithmétique de la fonction considérée. Les non-linéarités fortes correspondent aux variables qui dépendent fortement de la saturation. C'est en particulier le cas des fonctions de perméabilité relative et de pression capillaire. Les termes de transport advectifs présentent alors des non-linéarités fortes. Donc, si l'on utilise un schéma centré pour calculer la valeur de la vitesse, le schéma est instable. Comme le présentent Aziz et Settari [43], il convient alors d'utiliser un schéma amont pour évaluer ces fonctions. Le décentrement de ces fonctions dépend alors

du signe de la vitesse du fluide considéré.

Appliquée aux éléments discrétisés 4.130, 4.131, 4.132 et 4.133, dans le cas où la vitesse est relative à une phase γ , et que celle-ci est évaluée grâce à la loi de Darcy généralisée, cette méthode donne :

$$v_z|_{P_{i-1/2,j}} = \begin{cases} -\frac{k_{r\gamma}(S_\gamma|_{P_{i-1,j}})}{\mu_\gamma} \frac{\Rightarrow}{K} \cdot \left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j}} - P_\gamma|_{P_{i-1,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i-1/2,j}} g_z \right) & \text{si } -\left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j}} - P_\gamma|_{P_{i-1,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i-1/2,j}} g_z \right) \geq 0 \\ -\frac{k_{r\gamma}(S_\gamma|_{P_{i,j}})}{\mu_\gamma} \frac{\Rightarrow}{K} \cdot \left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j}} - P_\gamma|_{P_{i-1,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i-1/2,j}} g_z \right) & \text{si } -\left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j}} - P_\gamma|_{P_{i-1,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i-1/2,j}} g_z \right) < 0 \end{cases} \quad (4.134)$$

$$v_z|_{P_{i+1/2,j}} = \begin{cases} -\frac{k_{r\gamma}(S_\gamma|_{P_{i,j}})}{\mu_\gamma} \frac{\Rightarrow}{K} \cdot \left(\frac{P_\gamma|_{P_{i+1,j}} - P_\gamma|_{P_{i,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i+1/2,j}} g_z \right) & \text{si } -\left(\frac{P_\gamma|_{P_{i+1,j}} - P_\gamma|_{P_{i,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i+1/2,j}} g_z \right) \geq 0 \\ -\frac{k_{r\gamma}(S_\gamma|_{P_{i+1,j}})}{\mu_\gamma} \frac{\Rightarrow}{K} \cdot \left(\frac{P_\gamma|_{P_{i+1,j}} - P_\gamma|_{P_{i,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i+1/2,j}} g_z \right) & \text{si } -\left(\frac{P_\gamma|_{P_{i+1,j}} - P_\gamma|_{P_{i,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i+1/2,j}} g_z \right) < 0 \end{cases} \quad (4.135)$$

$$v_r|_{P_{i,j-1/2}} = \begin{cases} -\frac{k_{r\gamma}(S_\gamma|_{P_{i,j-1}})}{\mu_\gamma} \frac{\Rightarrow}{K} \cdot \left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j}} - P_\gamma|_{P_{i,j-1}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i,j-1/2}} g_r \right) & \text{si } -\left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j}} - P_\gamma|_{P_{i,j-1}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i,j-1/2}} g_r \right) \geq 0 \\ -\frac{k_{r\gamma}(S_\gamma|_{P_{i,j}})}{\mu_\gamma} \frac{\Rightarrow}{K} \cdot \left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j}} - P_\gamma|_{P_{i,j-1}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i,j-1/2}} g_r \right) & \text{si } -\left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j}} - P_\gamma|_{P_{i,j-1}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i,j-1/2}} g_r \right) < 0 \end{cases} \quad (4.136)$$

$$v_r|_{P_{i,j+1/2}} = \begin{cases} -\frac{k_{r\gamma}(S_\gamma|_{P_{i,j}})}{\mu_\gamma} \frac{\Rightarrow}{K} \cdot \left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j+1}} - P_\gamma|_{P_{i,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i,j+1/2}} g_r \right) & \text{si } -\left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j+1}} - P_\gamma|_{P_{i,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i,j+1/2}} g_r \right) \geq 0 \\ -\frac{k_{r\gamma}(S_\gamma|_{P_{i,j+1}})}{\mu_\gamma} \frac{\Rightarrow}{K} \cdot \left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j+1}} - P_\gamma|_{P_{i,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i,j+1/2}} g_r \right) & \text{si } -\left(\frac{P_\gamma|_{P_{i,j+1}} - P_\gamma|_{P_{i,j}}}{\Delta z} - \rho_\gamma|_{P_{i,j+1/2}} g_r \right) < 0 \end{cases} \quad (4.137)$$

Les termes encore exprimés aux frontières sont évalués grâce à une moyenne harmonique.

4.1.4.2 Résolution temporelle

Dans la partie précédente, nous avons traité la résolution spatiale des équations par discrétisation. Les équations que nous avons développées font apparaître des dérivées partielles en temps, ce qui traduit la non-stationnarité des phénomènes. Le traitement du terme d'accumulation des équations peut se faire avec des schémas d'ordres différents. Plus l'ordre sera élevé, plus il faudra faire appel aux variables évaluées à des temps précédents. Nous choisissons un schéma d'ordre 1 pour la discrétisation temporelle. Appliquée à la forme générale 4.119, la discrétisation temporelle donne :

$$\frac{\partial w}{\partial t} \Big|_{P_{i,j}} V_{i,j} = \frac{w|_{P_{i,j}}^{n+1} - w|_{P_{i,j}}^n}{\Delta t} V_{i,j} \quad (4.138)$$

où l'indice $n + 1$ correspond à la variable discrétisée, déjà évaluée à l'itération n , et l'indice $n + 1$ à la variable à l'itération $n + 1$, pour laquelle on cherche la solution.

Pour le traitement des autres termes, il existe plusieurs solutions.

4.1.4.2.a Résolution totalement explicite

Comme son nom l'indique, un schéma explicite en temps permet d'obtenir une solution explicite de l'équation que l'on cherche à résoudre. Pour ce faire, l'ensemble des variables intervenant dans l'équation (autres que les termes d'accumulations) à résoudre est considéré au pas de temps n de l'itération précédent le calcul en cours. L'utilisation de ce type de schéma permet d'avoir une résolution rapide et simple de l'équation considérée. Néanmoins, la stabilité de ce type de schéma n'est pas assurée pour l'ensemble des valeurs de pas de temps et de pas d'espace considérées. En règle générale, l'utilisation de tels schémas nécessite d'utiliser des pas de temps très faibles en comparaison de ceux que l'on peut utiliser avec d'autres méthodes.

Si l'on reprend le formalisme posé en 4.6, que l'on considère que le problème est résolu par un schéma explicite d'ordre 1, alors il peut généralement se simplifier ainsi :

$$\mathbf{I}^{n+1} = \mathcal{E}(\mathbf{I}^n, \Delta t, \Delta x) \quad (4.139)$$

où \mathbf{I} est un vecteur de la dimension du problème discrétisé, N_D , et \mathcal{E} une fonction de N_D dans N_D . On obtient directement les solutions \mathbf{I}^{n+1} par la simple expression directe de la fonction \mathcal{E} évaluée grâce aux variables déjà calculées et connues au pas de temps précédent.

4.1.4.2.b Résolution totalement implicite ou Fully Implicit Method (FIM)

Le principe des schémas implicites en temps est de considérer l'ensemble des variables présentes dans les équations considérées (autres que les termes d'accumulations) au temps $n + 1$ (temps de calcul), plutôt qu'au temps n (temps de l'itération précédente pour laquelle la solution est connue). L'utilisation d'un schéma implicite en temps pour résoudre l'ensemble des équations aux dérivées partielles permet de s'assurer une stabilité inconditionnelle de la résolution. On parle de Fully Implicit Method (FIM). Néanmoins, l'utilisation de schémas implicites introduit de la diffusion artificielle appelée diffusion numérique des grandeurs physiques que nous calculons. Toujours en reprenant le formalisme développé en 4.6 et en considérant cette fois-ci que le problème est résolu de façon totalement implicite, alors le problème discrétisé peut se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_1(\mathbf{I}^{n+1}, \Delta t, \Delta x) &= \mathcal{H}_1(\mathbf{I}^n, \Delta t, \Delta x) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.140)$$

$$\mathcal{D}_{N_D}(\mathbf{I}^{n+1}, \Delta t, \Delta x) = \mathcal{H}_{N_D}(\mathbf{I}^n, \Delta t, \Delta x) \quad (4.141)$$

où \mathcal{D} et \mathcal{H} sont des fonctions de N_D dans N_D . La fonction \mathcal{D} a la particularité d'être non-linéaire quand les phénomènes en jeu dans le problème à résoudre sont couplés. Dans le cas de la combustion in-situ, ils sont fortement couplés. Il faut donc résoudre le système d'équations fortement non-linéaires de type 4.141. On utilise la méthode Newton présentée en section 4.1.1.3 qui requiert la résolution d'un système linéaire et la génération d'une matrice jacobienne. Or, cette résolution peut s'avérer très coûteuse en

4.142, avec pour inconnues les incréments en pressions discrétisées. Connaissant les ΔP_j , on peut exprimer les autres variables. Ainsi, le gain de temps de calcul est considérable mais on perd la stabilité inconditionnelle de la méthode FIM. Le pas de temps doit être considérablement réduit par rapport à celui de la méthode FIM, et ce pour assurer la stabilité. Des tests menés par Chen et al. [188], sur ce type de problèmes, montrent que cette méthode est aussi précise que la méthode FIM mais que le temps total de calcul est bien supérieur.

Il existe d'autres méthodes utilisant des schémas hybrides. On peut par exemple citer la méthode IMPSAT (IMPLICIT Pressure and SATuration). Appliquée à des problèmes isothermes, l'idée est d'améliorer la stabilité de la méthode globale en prenant en compte le couplage fort entre la pression et la saturation pour les écoulements multiphasiques. Là encore, l'idée est de réduire la dimension du système non-linéaire à résoudre de la même manière qu'avec la méthode IMPES. Les variables pressions et saturations discrétisées sont prises implicites, les autres, explicites. Cette formulation oriente préférentiellement vers une formulation aux variables naturelles où la saturation est une inconnue principale du problème mathématique. Dans sa thèse, Cao [187] développe un simulateur réservoir de recherche qui autorise plusieurs formulations : FIM, IMPES et IMPSAT. Cet outil traite les écoulements multiphasiques isothermes. Il conclut que la méthode IMPSAT est le meilleur compromis entre stabilité et temps de calcul.

Comme le présentent Russel et Young [215], et comme cela a été repris régulièrement dans le domaine de la simulation de réservoirs pétroliers, il est possible d'utiliser l'une ou l'autre des méthodes de discrétisation temporelle à différents points du maillage. En effet, le besoin d'"implicité" du schéma dépend grandement de la localisation du bloc de calcul dans l'espace et dans le temps. Il est donc possible de développer des schémas appelés AIM (Adaptive Implicit Method), pour lesquels on utilise par exemple un schéma de type FIM à certains points cruciaux où le risque d'instabilité est élevé et un schéma de type IMPES aux points du domaine où ce risque est restreint. Russel et Young, [215] développent un critère de choix entre les méthodes FIM et IMPES basé à la fois sur des critères de stabilité et de variation des variables de pression et de saturation. Cao [187] propose, quant à lui, un nouveau schéma de type AIM qui mélange les approches IMPSAT et FIM.

Nous faisons le choix de nous tourner vers la méthode FIM. Les tailles de domaines que nous allons traiter sont de l'ordre du mètre alors que les échelles caractéristiques des simulations réservoirs sont plutôt de l'ordre du kilomètre. Ainsi, les temps de calculs assez longs de la méthode FIM se trouvent être raisonnables pour des domaines de petites dimensions. Cependant, une formulation de type IMPSAT autoriserait une réduction de temps de calcul non négligeable pour les applications futures, mais le problème n'est pas aussi simple. La formulation IMPSAT, dans le cas d'écoulements avec phases miscibles n'est pas triviale. Elle oblige quasiment à faire le choix des variables naturelles qui ne sont pas forcément adaptées au problème d'équilibre thermodynamique. Cao a quand même montré qu'il était possible de faire une formulation IMPSAT en variables globales, mais, dans ce cas, l'expression du problème est très complexe et les relations entre variables principales et secondaires deviennent très complexes et sont implicites. Elles nécessitent alors un traitement mathématique lourd et complexe. De plus, les problèmes thermiques, à notre connaissance, sont très peu traités avec des formulations hybrides. Nous pensons que, dans le cas de la simulation in-situ, la variable température doit être obligatoirement traitée de fa-

çon implicite car elle pilote beaucoup de phénomènes comme la variation de densité des fluides, les changements de phases et les réactions chimiques. Pour toutes les raisons évoquées ici, dans le cadre du développement d'un nouveau code de calcul, il nous semble judicieux et prudent d'utiliser l'approche FIM inconditionnellement stable et simple à mettre en oeuvre. Cependant, il semble aussi intéressant de se pencher vers l'étude de formulations hybrides adaptées à la simulation de la combustion in-situ. Ce travail pourrait être conduit à la suite de cette thèse.

4.1.4.3 Traitement des termes réactifs

La méthode la plus intuitive pour traiter les termes réactifs est d'adopter l'approche implicite globale. Les termes sources inhérents aux réactions chimiques sont intégrés sur le volume du bloc et considérés implicites en temps. Ainsi, le problème de "chimie" est résolu globalement avec tous les autres phénomènes en jeu.

Dans les différentes équations aux dérivées partielles que nous devons résoudre, on peut distinguer quatre grands types de phénomènes : le transport par convection, celui par diffusion, les changements de phase et les réactions chimiques. Chacun d'eux possède son temps caractéristique. Du point de vue numérique, le temps caractéristique conditionne le pas de temps de la méthode numérique. Si un des phénomènes a un temps caractéristique bien inférieur aux autres, la résolution du problème couplé sera directement conditionnée par celui-ci. On pourra alors légitimement chercher à le traiter de façon particulière et donc indépendamment des autres. Par exemple, certains opérateurs seront traités avec une méthode explicite, réputée pour leur moindre diffusion numérique, d'autres avec une méthode implicite, pour leur stabilité, et chacun d'eux avec un pas de temps spécifique, adapté et non contraint par un autre opérateur.

Plus généralement, les méthodes de séparation d'opérateurs ou "operator splitting", sont des méthodes qui consistent à résoudre séparément les différents termes des équations. Elles sont beaucoup utilisées dans les problèmes de transferts de masse en milieu poreux [216, 217, 218]. Kanney et al. [219, 220] développent des tests numériques sur les opérateurs de splitting appliqués au cas du transport réactif non-linéaire. Les conclusions de ces tests mettent en évidence l'intérêt des méthodes de splitting d'opérateurs, mais également les difficultés que représente l'évaluation théorique de l'erreur commise lors de l'évaluation de telles méthodes. Mathématiquement, cette erreur est due à la non-commutativité des opérateurs [218], physiquement aux couplages des phénomènes, non pris en compte lors du splitting. Il est d'ailleurs finalement assez difficile de trouver dans la littérature des critères de choix précis quant à la méthode à utiliser suivant la classe de problème que l'on souhaite traiter.

Steeffel et MacQuarrie [221] classifient les méthodes de séparations d'opérateurs en deux grandes familles. Les premières et les plus simples sont les méthodes SNIA (Sequential Non-Iterative Approach). Ces méthodes consistent à résoudre les équations de transport des espèces en deux étapes : une première étape de transport non-réactif suivie d'une étape de réaction sans transport. La solution de la première étape sert de condition initiale à la seconde. Afin de réduire l'erreur associée aux méthodes SNIA, on peut utiliser une méthode centrée en temps ou méthode de Strang Splitting [222, 223]. Elle repose sur le centrage de l'étape relative à l'opérateur de chimie entre deux opérateurs de transport, pour lesquels on considère un demi pas de temps. L'autre famille de méthodes est la famille des méthodes SIA (Sequential Iteration Approach). Comme son nom l'indique, cette classe de méthodes de découplage est itérative. Son

principe consiste à résoudre, lors d'une première étape, l'équation de transport réactif complète avec un terme source évalué à l'aide des conditions initiales. La solution obtenue permet de réévaluer le terme réactif. On recalcule alors la solution de l'équation de transport puis le terme réactif et ce jusqu'à ce que le critère de convergence de la méthode soit atteint.

Carrayrou et al. [224] citent également les méthodes dites SNIA symétriques. Ces méthodes sont également itératives et consistent à utiliser symétriquement deux découplages de type SNI. La première est l'équation de transport avec terme de puits/source lié aux réactions, la seconde est l'équation sans transport mais avec réaction dans laquelle on insère un terme puits/source lié à l'opérateur de transport. Le processus itératif prend fin lorsque le critère de convergence est atteint (cf. [224]). Ce type de méthode est conseillé pour des temps caractéristiques des opérateurs de transport et de réaction proches. En effet, le fait de rendre la méthode SNI symétrique permet de prendre en compte de façon systématique l'impact des réactions sur les transferts et inversement.

Carrayrou et al. [224] comparent l'efficacité de différentes méthodes de splitting itératives et non-itératives et concluent en ordonnant les différentes méthodes selon leur efficacité. D'après eux, la méthode qui introduit le moins d'erreur sur le calcul des fractions massiques est la méthode SI symétrique dans le cas où l'on s'intéresse au découplage des opérateurs de transport et de réaction. Ce résultat semble logique car il fait appel, à plusieurs reprises, à la résolution de différents opérateurs. On peut alors se poser la question des ressources de calculs nécessaires à la résolution du problème physique, par ce genre de méthode numérique. Concernant les méthodes de type SIA, Steefel et MacQuarrie [221], évoquent des problèmes de convergence pour certains type de réactions.

Nous pensons qu'il est difficile de tirer des conclusions, a priori, sur l'utilité ou non des méthodes de séparations d'opérateurs pour traiter les problèmes de transport en milieu poreux réactif. Cependant, nous pensons que ces méthodes ne sont pas adaptées à la modélisation numérique de la combustion in-situ. Une des raisons principales est la particularité du front de combustion. C'est une zone extrêmement mince où les gradients de température, pression et concentration sont très forts. Elle est aussi le lieu des principaux phénomènes pilotant le procédé : réactions chimiques, dégagement de chaleur, consommation et production de matière. On imagine facilement que la moindre erreur dans cette zone pourra avoir de fortes répercussions. Pour illustrer ces propos, on va essayer d'estimer un critère sur l'erreur de splitting en prenant l'exemple de la méthode SNIA appliquée à la modélisation de la combustion en milieu poreux. On néglige les changements de phases et on considère que, pour le pas de temps considéré, on peut supposer que la masse volumique, la saturation et la vitesse de la phase gazeuse sont constantes. Prenons l'équation de transport du constituant O_2 en phase gazeuse, sous ces conditions et en situation 1D :

$$\phi\rho_g S_g \frac{\partial Y_{O_{2g}}}{\partial t} + \rho_g v_g \frac{\partial Y_{O_{2g}}}{\partial x} = \dot{R}_{O_{2g}} \quad (4.143)$$

où $Y_{O_{2g}}$ et $\dot{R}_{O_{2g}}$ sont respectivement la fraction massique de l'oxygène dans le gaz et le terme puits massique (l'oxygène est consommé par la réaction) de l'oxygène. La méthode SNIA consiste à résoudre numériquement les problèmes découplés suivants, dans un même intervalle de temps :

$$\phi\rho_g S_g \frac{\partial Y_{O_{2g}}}{\partial t} + \rho_g v_g \frac{\partial Y_{O_{2g}}}{\partial x} = 0 \quad (4.144)$$

$$\phi \rho_g S_g \frac{\partial Y_{O_2g}}{\partial t} = \dot{R}_{O_2g} \quad (4.145)$$

On suppose que le front de combustion est l'unique siège des réactions chimiques. On suppose aussi que tout l'oxygène traversant le front de combustion est consommé, autrement dit la réaction d'oxydation est très forte devant les autres phénomènes, ce qui est réaliste au vue des observations expérimentales, il est alors impossible d'en retrouver en aval du front de combustion. Par conséquent, dans la méthode de SNIA, l'opérateur de transport, pour une itération temporelle donnée, ne pourra pas transporter la quantité Y_{O_2g} , sur une plus longue distance que l'épaisseur du front de combustion. Ceci se traduit par :

$$\frac{v_g}{\phi S_g} \Delta t < \Delta x_{front} \quad (4.146)$$

avec Δx_{front} , l'épaisseur du front de combustion. Pour le problème discrétisé, l'épaisseur du front est au moins égale au pas d'espace Δx , alors la dernière relation s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{v_g}{\phi S_g} \Delta t &< \Delta x \\ \text{ou } \Delta t &< \frac{\Delta x \phi S_g}{v_g} \end{aligned} \quad (4.147)$$

La contrainte sur Δt dépend linéairement de Δx , par conséquent, plus le pas d'espace est grand, plus on peut prendre un pas de temps important. On prend $\phi = 0.3$, $S_g = 0.7$, $v_g = 10^{-3}$ et $\Delta x = 10^{-2}$. Les valeurs sont prises en respectant les ordres de grandeurs vérifiés expérimentalement, alors $\Delta t < 2.1$ s. Le critère est assez restrictif.

La particularité des réactions chimiques se produisant pendant la combustion in-situ, tend aussi à disqualifier les méthodes de splitting. En effet, on peut, dans une première approche, considérer deux réactions d'oxydations (LTO et HTO). La réaction de LTO se produit à plus basse température que la réaction HTO. Dans la situation de combustion classique, lorsque le régime est établi, les réactions de HTO dominent car elles consomment les parties lourdes de l'huile qui ne peuvent pas être consommées par les réactions LTO et la température du front de combustion est suffisante pour qu'elles sont très actives. Ainsi, les réactions LTO ne peuvent avoir lieu que si les réactions HTO laissent passer de l'oxygène. Comme on vient de le voir, l'utilisation d'une méthode de splitting peut artificiellement laisser passer de l'oxygène à travers un front de réaction et donc alimenter, encore artificiellement, les réactions LTO. Les tests que nous avons menés confirment ces craintes : la méthode de splitting SNIA classique n'est pas adaptée à la modélisation de la combustion in-situ.

Les doutes et incertitudes concernant les méthodes de splitting nous ont amenées à opter pour l'approche implicite globale. Nous n'avons pas voulu poursuivre dans la voie des méthodes de splitting plus complexes, qui auraient pu améliorer la prise en charge du couplage transport/chimie, car des risques d'incompatibilité subsistent. Comme on le verra par la suite, la méthode implicite globale se comporte correctement avec des pas de temps acceptables.

4.1.4.4 Conditions aux limites

Les conditions aux limites ont été choisies pour se rapprocher des conditions expérimentales. Elles ne seront pas toutes données dans cette partie car certaines sont spécifiques à l'expérience (tube à com-

bustion ou cellule cinétique).

Les conditions à l'entrée du domaine, définies selon le sens de l'écoulement, sont imposées par l'injection de gaz. Le flux de masse est imposé. Les fractions molaires globales sont prises comme celles du gaz injecté. La température d'injection est la température du laboratoire.

Les conditions en sortie sont toutes de type continuité de flux et la pression est imposée.

Sur les parois du tube, le flux de masse est imposé nul. Les conditions thermiques aux parois dépendent du type d'expérience.

4.1.4.5 Algorithme général

Nous présentons dans cette partie l'algorithme général dans sa globalité.

1. Initialisation de toutes les variables principales. Le temps initial est $t^{n=0} = 0s$.
2. Incrément ou correction du temps : $t^{n+1} = t^n + \Delta t$.
3. Expression des variables primaires pour la première itération de Newton prises comme celles du temps t^n .
4. Début de l'algorithme de Newton.
 - (a) Expression des variables secondaires en fonction des variables principales.
 - (b) Expression des fonctions discrétisées relatives aux équations de conservations principales résolues.
 - (c) Calcul numérique des éléments potentiellement non-nuls de la matrice jacobienne.
 - (d) Résolution du système linéaire par la librairie fortran SPARSEKIT©(pack de solveur itératifs) ou par la librairie MA48©(solveur direct). Le choix du solveur est laissé à l'utilisateur. Si le solveur diverge, on diminue le pas de temps Δt et on retourne à l'étape 2.
 - (e) Si la méthode de Newton diverge, on diminue le pas de temps Δt et on retourne à l'étape 2.
 - (f) Mise à jour des variables principales selon la procédure dictée par la méthode de Newton
 - (g) Si la précision de convergence n'est pas atteinte, alors retour à l'étape 4.
5. Variables principales obtenues par la méthode de Newton.
6. Si la convergence est atteinte pour x itération temporelles (nous avons choisi $x = 5$), on augmente le pas de temps Δt . Si le temps final de simulation n'est pas atteint ou dépassé, alors retour à l'étape 2.
7. Solution finale.

4.1.5 Post traitement des données

Le logiciel *Tecplot*© est utilisé pour afficher les différents résultats numériques. On notera que, pour les champs spatiaux, nous avons fait le choix, inhérent à la méthode des volumes finis, d'exprimer les quantités aux centres des blocs. Or, *Tecplot*© affiche toujours les valeurs aux noeuds du maillage et procède alors par interpolation. Par conséquent, certains extrema peuvent être artificiellement diminués.

4.2 Modélisation des expériences de cellules cinétiques

4.2.1 Spécificités du modèle

Le modèle utilisé pour la modélisation des expériences de cellules cinétiques est un cas particulier du modèle présenté auparavant. Tout d'abord, on ne considère que deux phases mobiles : le gaz et l'huile. La phase eau est négligée, car dans les expériences de cellules cinétiques, l'eau est toujours injectée sous forme gazeuse et à une température bien supérieure à la température de saturation de l'eau. Les conséquences les plus directes sur le modèle sont :

- la saturation de l'eau est toujours égale à 0,
- le calcul d'équilibre de phase se réduit à un simple calcul diphasique et fait donc appel à la version diphasique du flash free-water et
- les calculs des perméabilités relatives se trouvent être simplifiés à l'utilisation d'une loi de Corey

La température, au sein de la cellule cinétique, est pilotée par un contrôleur de température. Deux possibilités s'offraient à nous. La première était de calculer la conservation de l'énergie dans le système constitué du milieu étudié et des parois de la cellule. Le contrôle de température se faisant à l'aide de résistances électriques, on pourrait considérer des conditions aux limites adaptées pour représenter ceci. Cependant, nous ne connaissons pas en détail l'algorithme du contrôleur de température et nous n'avons aucune idée de la variation de la puissance de chauffe en fonction du temps. C'est pourquoi nous avons opté pour la seconde solution qui consiste à considérer que la température est uniforme dans la cellule cinétique et suit une loi d'évolution connue. Cette loi sera constituée à l'aide des mesures expérimentales de températures. Avec ce formalisme, la température n'est plus une inconnue du problème mais une donnée. L'équation de conservation de l'énergie n'est donc plus résolue.

Le domaine de calcul est un cylindre de 2.54cm de diamètre et 4cm de longueur, ce qui correspond exactement aux dimensions de l'échantillon pour une expérience de cellule cinétique. Toutes les simulations de cellules cinétiques seront faites en une dimension, le domaine ne sera pas discrétisé dans la direction radiale.

Les mesures effectuées lors des expériences de cellules cinétiques sont faites sur l'air, en sortie de dispositif, qui a traversé un condenseur à la température de 0°C et à pression atmosphérique. Ainsi, pour se rapprocher de cette situation, le gaz en sortie de dispositif est flashé dans les mêmes conditions de pression et température et une variable spéciale est créée.

4.2.2 Expériences numériques

Tous les cas tests présentés dans cette section seront faits avec une pression de sortie de dispositif de 6.98bar. Le débit d'injection de gaz est de $1000\text{cm}^3/\text{min}$. La masse d'huile présente dans l'échantillon est 2 grammes.

4.2.2.1 Validation du lumping de l'huile de Zuata

Le premier test que nous avons effectué avec le code de simulation dédié aux expériences de cellules cinétiques, est un test de validation du lumping de l'huile de Zuata. Le lumping a été réalisé en section 3.6.3. Pour rappel, il consistait à diminuer le nombre de constituants de l'huile en créant des pseudo-constituants équivalents mais au nombre réduit. Nous étions passé de 52 à 8 composants.

Pour valider le lumping et surtout vérifier que la réduction du nombre de constituants ne s'est pas faite au détriment de la précision, nous réalisons une expérience virtuelle. Celle-ci consiste à réaliser une expérience de cellule cinétique avec injection d'azote uniquement. Néanmoins, nous interdisons toutes les réactions chimiques. Ainsi, la variation de masse d'huile dans l'échantillon n'est que la conséquence des changements de phases. Cette expérience est idéale pour évaluer la description compositionnelle de l'huile pour le calcul d'équilibre couplé aux transferts de masse. Elle est très pénalisante pour le modèle car les changements de phases sont les principaux responsables des variations de masses dans le système. Elle sera faite avec la description compositionnelle de l'huile de Zuata avec 52 composants et avec 8 composants.

Les données utilisées pour l'huile sont celles développées en section 3.6. La température évolue selon une loi linéaire en fonction du temps. La vitesse de chauffe est imposée à $0.05^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure 4.8 montre les résultats obtenus pour les deux descriptions. Un seul bloc est utilisé pour la discrétisation. L'évolution de la saturation et de la masse volumique pour les deux descriptions est

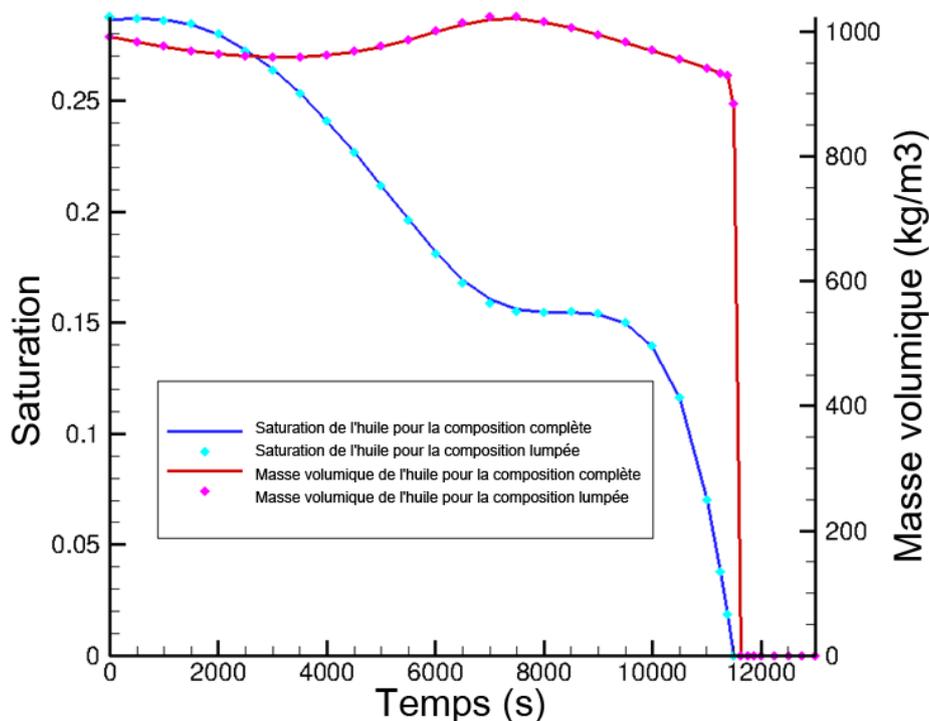


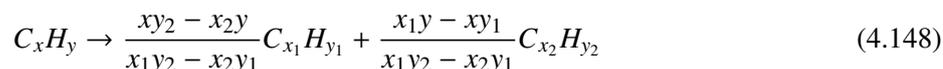
FIG. 4.8 – Evolution de la saturation et masse volumique de l'huile dans la cellule cinétique - Comparaison entre la composition lumpée et la composition complète

similaire. Le lumping n'altère pas la qualité de la modélisation. Pour toute la suite des études numériques, la description compositionnelle de l'huile pourra donc être faite avec la description lumpée.

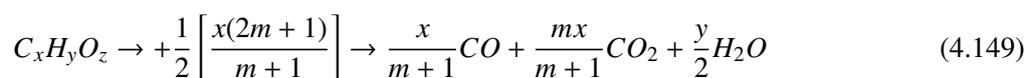
4.2.2.2 Tests en situation expérimentale

Pour évaluer, au moins qualitativement, le code de calcul, nous nous plaçons dans un cas expérimental réel. L'air injecté est composé d'azote et d'oxygène selon les proportions classiques : 20.7% d'oxygène (quantité molaire). On définit l'oxygène consommée apparente comme $X_{O_2 \text{ cons.}} = 0.207 - X_{O_2}$,

avec X_{O_2} la fraction molaire d'oxygène dans le gaz en sortie. Volontairement et en nous basant sur notre expérience, nous avons mis en place un mécanisme réactionnel assez simple mais qui sera suffisant pour reproduire certains comportements clefs de la combustion d'une huile lourde. On suppose qu'il se produit trois réactions chimiques. La première est une réaction de cracking, une partie de l'huile est transformée en coke (solide réactif) et en méthane :



Les deux autres sont des réactions d'oxydation. Elles sont de la forme suivante :



Les données cinétiques relatives aux trois réactions sont présentées dans le tableau 4.6.

Réaction	Réactif hydrocarboné	Energie d'activation	Facteur pré-exponentiel	Ratio CO_2/CO
Cracking	C_{50+}	90000	4×10^3	-
LTO	$C_2 - C_{11}$ $C_{12} - C_{16}$ $C_{17} - C_{21}$ $C_{22} - C_{27}$ $C_{28} - C_{35}$ $C_{36} - C_{49}$	80000	2×10^4	2
HTO	C_{50+} Coke	85000	2×10^2	4

TAB. 4.6 – Données cinétiques utilisées dans la simulation

4.2.2.2.a Évaluation qualitative du code de calcul

Le test est d'abord réalisé avec un maillage de 10 blocs. La figure 4.9 représente l'évolution des fractions molaire d'oxygène, de dioxyde et de monoxyde de carbone en sortie de cellule, dans le gaz. Grâce à l'évolution de la fraction molaire d'oxygène consommée, on remarque les deux familles d'oxydation (LTO et HTO) qui consomment, pour la première, les constituants les plus légers de l'huile, pour la seconde les constituants les plus lourds, et les transforment en monoxyde et dioxyde de carbone.

La figure 4.10 montre l'évolution de la fraction molaire de méthane en sortie de cellule, dans le gaz, et l'évolution de la concentration de coke, dans le dernier bloc. La production de coke engendre une production de méthane qui est ensuite stoppée par l'oxydation de la fraction C_{50+} , ce qui met en évidence la compétition entre deux réactions. On remarque aussi que la production de méthane a un impact non négligeable sur le signal apparent d'oxygène consommée. En effet, étant une fraction molaire, l'apparition d'une autre espèce engendre une diminution du signal qui n'est pas due à la consommation

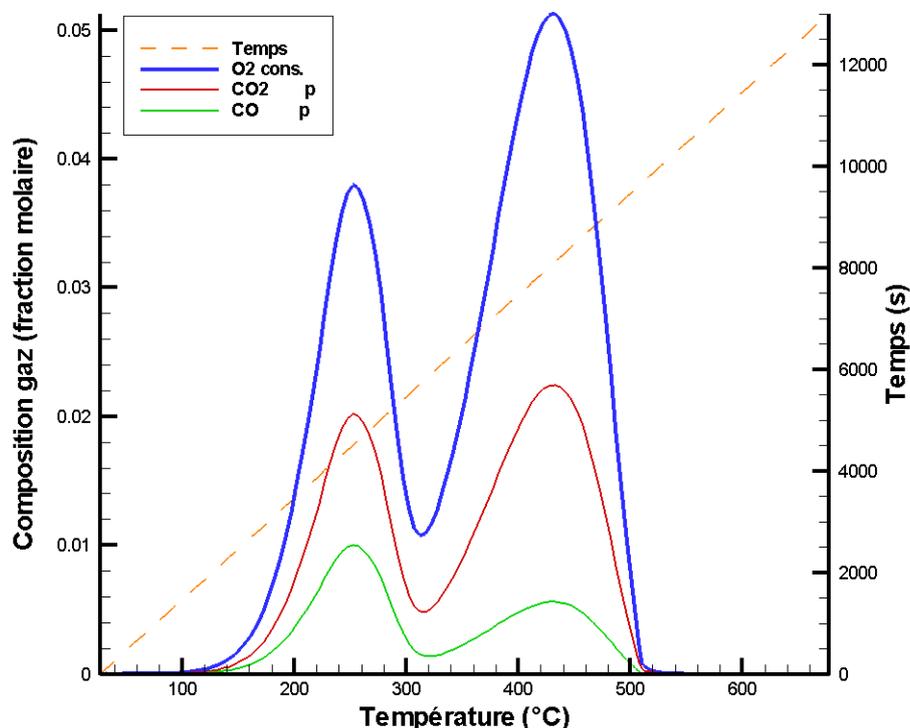


FIG. 4.9 – Évolution de la composition du gaz en sortie de cellule

de l'oxygène par une quelconque réaction.

La figure 4.11 est une représentation de l'évolution de la composition d'oxygène, dans le gaz, en sortie de cellule, et de la composition de l'huile dans le dernier bloc. Cette représentation permet de mettre en évidence la disparition des divers constituants de l'huile. On voit, par exemple, que le constituant $C_{12} - C_{16}$ commence à disparaître de la phase huile avant la première réaction d'oxydation, principalement à cause de son évaporation, alors que le constituant $C_{22} - C_{27}$ semble être un acteur majeur de cette réaction. Au travers cette remarque, nous souhaitons mettre en évidence l'importance du couplage entre les phénomènes chimiques et thermodynamiques. Le type et la quantité de réactif liquide qui réagit dans une réaction est directement lié à l'état thermodynamique du système (pression et température) et, plus indirectement, à la description de l'huile. En effet, une mauvaise modélisation thermodynamique peut impacter fortement sur les réactions chimiques qui peuvent être sous ou sur-alimentées en réactif.

La figure 4.12 représente les champs de saturation d'huile à différents instants. On remarque deux types de comportement. Premièrement, la saturation en huile évolue de façon non-homogène dans le domaine de $t=5s$ à $t=2005s$. L'air ne contenant que de l'oxygène et de l'azote n'est pas en équilibre thermodynamique avec la phase huile. En entrée, elle se charge en constituants pour se mettre en équilibre ce qui diminue la quantité d'huile liquide. De plus, l'augmentation de température engendre une diminution de la masse volumique de l'huile entraînant directement une augmentation de la saturation. Pendant la deuxième phase, la saturation en huile diminue quasiment de façon homogène dans le milieu. Grâce à

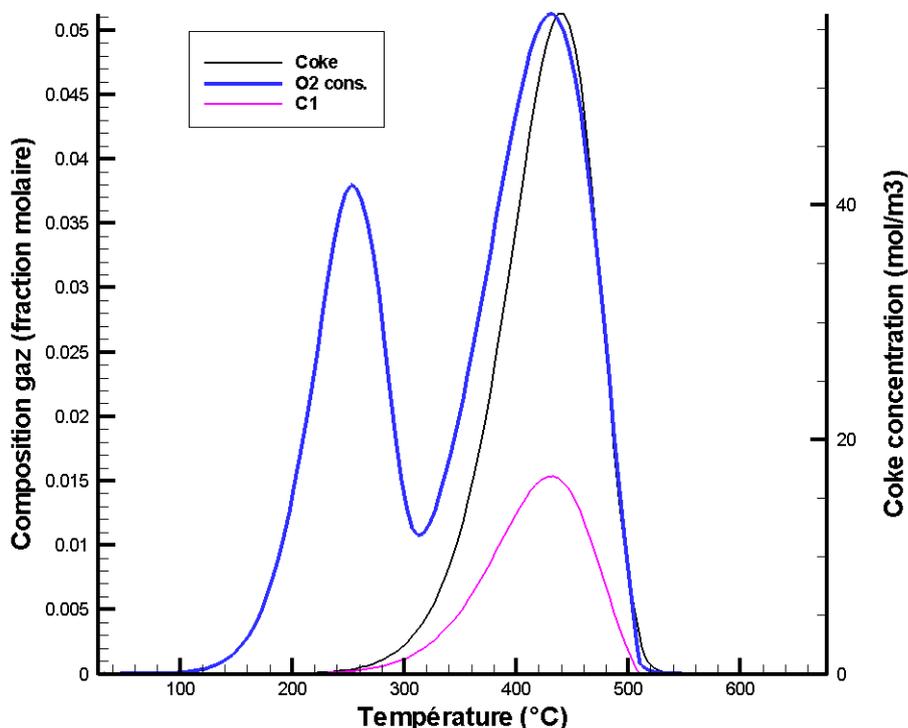


FIG. 4.10 – Évolution de la composition de méthane, dans le gaz, en sortie de cellule, et de la concentration de coke dans le dernier bloc

l'augmentation de la température, l'action des réactions chimiques sur l'huile est dominante et prend le pas sur les autres phénomènes.

En regardant la figure 4.13, on constate que la fraction molaire d'oxygène dans le milieu obéit aussi aux deux types de comportement. Pendant la première phase, elle est quasiment constante dans tout le milieu, les seules variations étant dues à l'apparition de nouveaux constituants dans la phase gazeuse. Lors de la seconde étape, les réactions d'oxydation consomment l'oxygène de manière hétérogène. Le gaz injecté, riche en oxygène, s'appauvrit petit à petit en traversant la cellule, ce qui explique la forme du champ de concentration. Les taux des réactions chimiques d'oxydation étant proportionnels à la concentration en oxygène, ils sont eux aussi hétérogènes dans le milieu.

4.2.2.2.b Influence de la méthode de calcul d'équilibre thermodynamique

Nous souhaitons évaluer l'influence de la méthode de calcul d'équilibre thermodynamique utilisée dans le code. Pour ce faire, on réalise un test dans les mêmes conditions que les précédents, mis à part que les calculs d'équilibres se font grâce à la méthode simplifiée dite K-values (cf section 4.1.3.2.a). La figure 4.14 représente l'évolution de la composition du gaz, en sortie de cellule, pour le cas test 1 et le cas test 2. On remarque que le changement de méthode de calcul des équilibres de phases influence les réactions chimiques d'oxydation qui se trouvent être légèrement diminuées. On trouve l'explication à ce

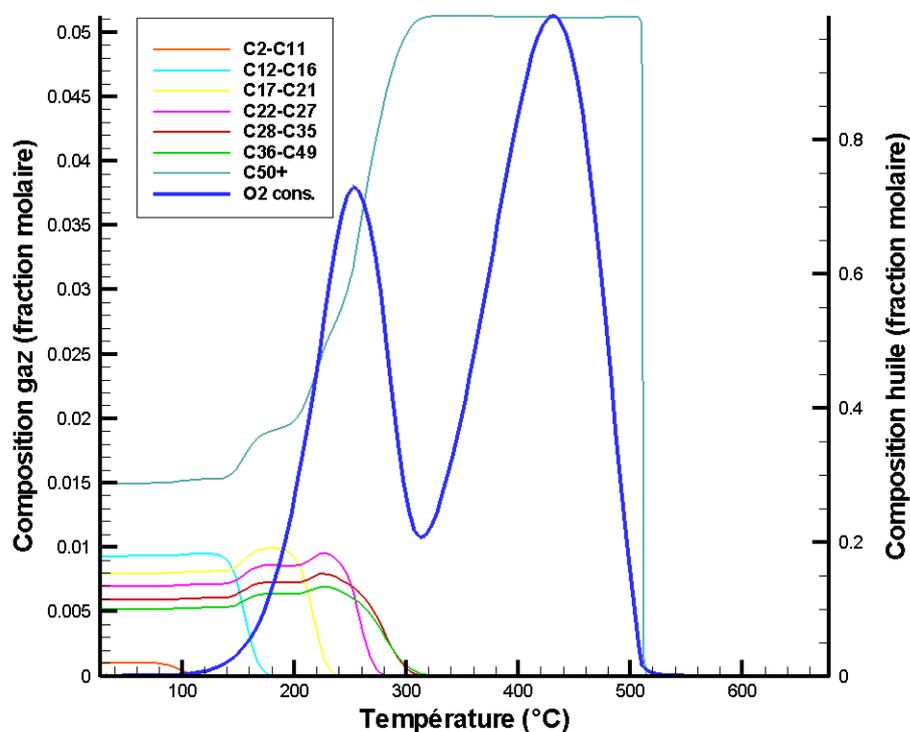


FIG. 4.11 – Évolution de la composition d'oxygène, dans le gaz, en sortie de cellule, et de la composition de divers constituants dans l'huile, dans le dernier bloc

phénomène en regardant la figure 4.15 qui représente l'évolution de la composition d'oxygène, dans le gaz, en sortie de cellule, et de la composition de divers constituants dans l'huile, dans le dernier bloc, pour le cas test 1 et le cas test 2. On constate que le calcul d'équilibre de phase, effectué avec la méthode K-value, a tendance à anticiper l'évaporation des différents constituants de la phase huile. Ainsi, il y a moins de réactif liquide disponible pour les réactions qui se retrouvent affaiblies. Ceci est consistant avec les observations faites en section 4.1.3.2.a qui montraient que cette méthode sous-estime les températures d'évaporation des constituants.

4.2.2.2.c Influence du maillage

Nous testons l'influence du maillage sur les résultats numériques obtenus. Pour ce faire, nous évaluons l'influence du nombre de blocs sur la consommation d'oxygène apparente. Les résultats sont donnés en figure 4.16. Le maillage a une influence évidente sur les résultats numériques. La convergence semble se faire au-delà de 8 blocs. Les différences sont marquées au plus fort des réactions d'oxydation. Ces résultats sont cohérents avec les précédents qui ont mis en avant l'hétérogénéité de certains champs. En effet, un maillage trop grossier ne permet pas de capturer finement les variations spatiales. Il est aussi intéressant de noter que le maillage avec un bloc ne prend pas en compte les différents gradients, et donc éventuellement les fronts, au sein du domaine. Or, les résultats obtenus avec celui-ci sont substantiel-

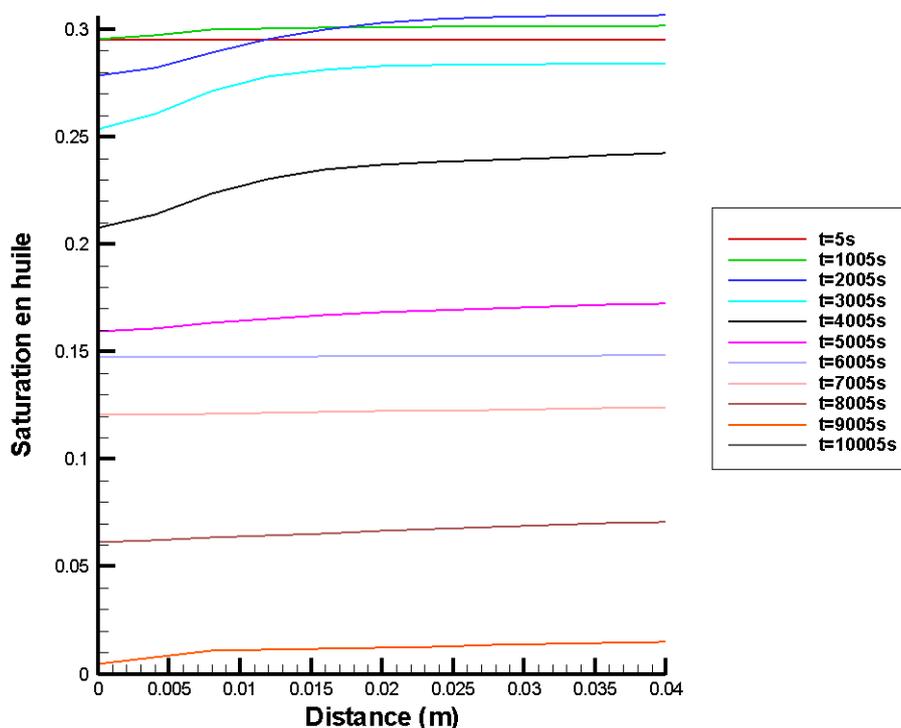


Fig. 4.12 – Champs de saturation d’huile à différents instants

lement différents des résultats obtenus avec le maillage le plus fin qui capture mieux les effets spatiaux dans la cellule.

4.2.2.2.d Bilans sur les différents tests

Le code de calcul permettant de simuler les expériences de cellules cinétiques se comporte très bien en situation expérimentale.

On a remarqué qu’il y avait un couplage assez fort entre les réactions chimiques et les changements de phase. Par conséquent, le comportement chimique vu à travers la consommation apparente d’oxygène, est tributaire de la modélisation thermodynamique. Ainsi, l’approche de type K-value, pour laquelle on avait identifié quelques faiblesses, impacte de façon non-négligeable les résultats finaux par rapport à une approche de type flash complet.

Les différents tests ont mis en exergue l’importance des effets spatiaux du modèle, contrairement aux hypothèses généralement admises. On a pu voir que certains champs se trouvaient être inhomogènes, dans certaines circonstances et nécessitaient un nombre de bloc minimum pour obtenir des résultats convergents.

Cependant, ces observations sont valables pour un schéma réactionnel donné. Il serait intéressant de revoir les différentes situations avec un autre mécanisme réactionnel.

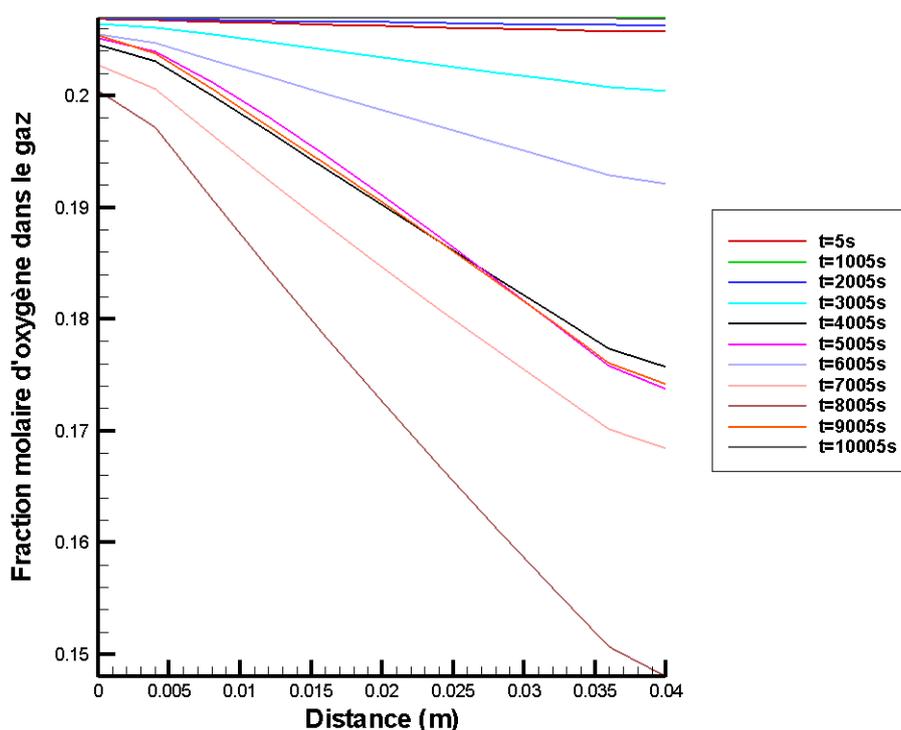


FIG. 4.13 – Champs de fractions molaire d’oxygène dans le gaz à différents instants

4.3 Modélisation des tubes à combustion

Le modèle spécifiquement adapté pour simuler les expériences de tubes à combustion reprend l’essentiel de ce qui a été développé. Néanmoins, pour prendre en compte les spécificités d’une telle expérience, quelques améliorations ont été apportées.

4.3.1 Spécificités du modèle

Le tube à combustion ne peut pas être considéré comme isolé thermiquement bien que l’on cherche expérimentalement à tendre vers cette configuration. Afin de prendre en compte les différents échanges thermiques qui se produisent aux parois, nous utilisons des conditions aux limites particulières. Les échanges thermiques entre le milieu poreux et la paroi en acier, la paroi en acier et l’isolant et l’isolant et l’extérieur, sont modélisés à l’aide d’un sous-domaine. Dans ces parties, nous résolvons l’équation de la chaleur avec des conditions aux limites particulières. Les équations de conservation de l’énergie sont

– pour la paroi

$$\rho_a C_{pa} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda_a \Delta T \quad (4.150)$$

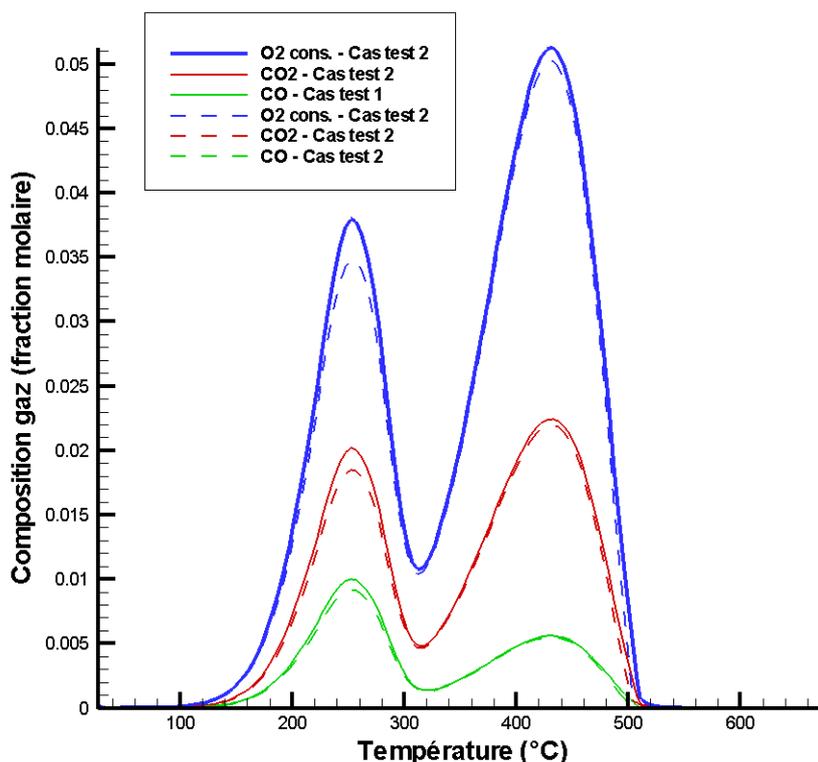


FIG. 4.14 – Évolution de la composition du gaz, en sortie de cellule, pour le cas test 1 et le cas test 2

avec ρ_a , C_{pa} et λ_a , la masse volumique de l'acier, la capacité calorifique de l'acier et la conductivité thermique de l'acier.

– pour l'isolant

$$\rho_{in} C_{pin} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda_{in} \Delta T + h (T_{amb} - T) \quad (4.151)$$

avec ρ_{in} , C_{pin} , λ_{in} , h et T_{amb} , la masse volumique de l'isolant thermique, la conductivité thermique de l'isolant thermique, le coefficient d'échange et la température ambiante.

Les conditions aux limites sont des conditions de continuité de flux. Pour les flux radiaux, une conductivité thermique équivalente est calculée.

L'allumage de l'expérience se fait à l'aide de colliers chauffants (voir section 2.1). Afin de prendre en compte leur rôle dans le procédé, ils sont modélisés à l'aide d'un terme de densité de flux de chaleur ajouté à l'équation de conservation de l'énergie dans les parois du tube.

4.3.2 Expériences numériques

Dans le même esprit que pour les expériences numériques de cellules cinétiques, nous nous plaçons en situation proche de la situation expérimentale des tubes à combustion.

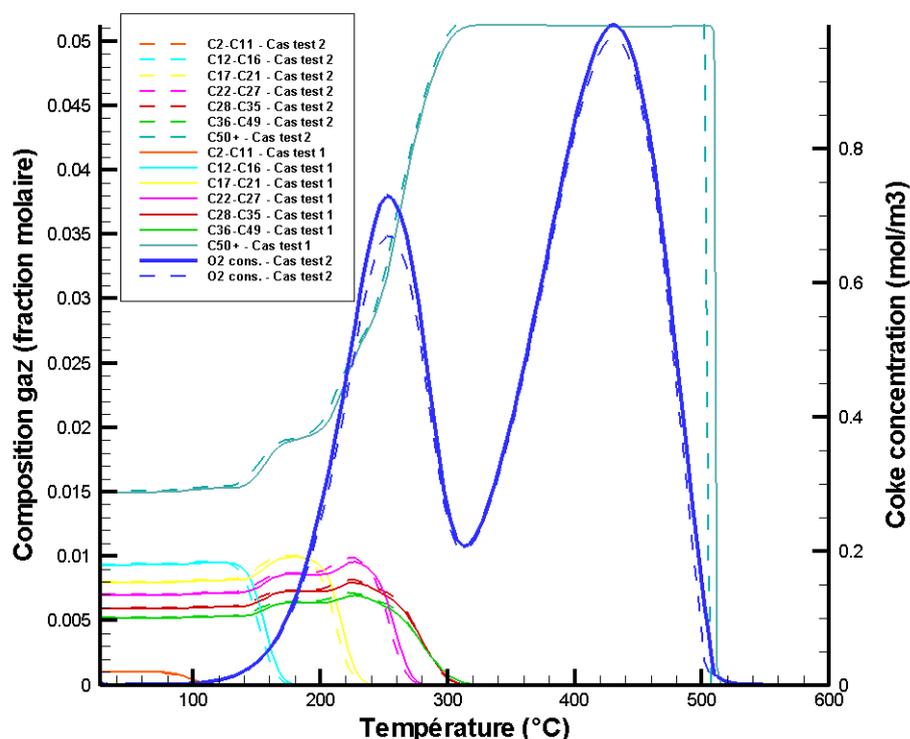


FIG. 4.15 – Évolution de la composition d'oxygène, dans le gaz, en sortie de cellule, et de la composition de divers constituants dans l'huile, dans le dernier bloc, pour le cas test 1 et le cas test 2

Le milieu poreux est constitué de sable (porosité de 0.345), de 6.8% d'huile et 6.8% d'eau. Les pourcentages sont des rapports massiques.

Les parois du tube, d'une épaisseur de 0.6mm, sont caractérisées par les propriétés de l'acier, c'est à dire $\lambda_a = 50W/m/K$, $C_{pa} = 460J/Kg/K$ et $\rho_a = 7700Kg/m^3$. L'isolant thermique a les propriétés thermiques de la laine de verre, $\lambda_{in} = 0.035W/m/K$, $C_{pin} = 720J/Kg/K$ et $\rho_{in} = 12Kg/m^3$. L'épaisseur est de 2cm. Le coefficient d'échange thermique avec l'extérieur, h , est fixé à $10W/m^3/K$.

Les expériences sont faites en deux étapes :

1. Pendant la phase d'allumage, qui dure 4000s, de l'azote pur est injecté à $5 \times 10^{-5}m^3/s$. Le collier chauffant est disposé sur les 5 premiers centimètres de la paroi du tube et est pris en compte par une densité de flux de chaleur de $250W/m^2$.
2. La phase suivante est la phase de combustion. Le débit d'injection d'air reste identique mais un mélange d'oxygène (20.7% du volume) et d'azote est injecté. L'élément chauffant est désactivé.

On remarquera que les conditions expérimentales citées jusqu'ici, sont celles de l'expérience de tube à combustion dénommée RUN2 (voir section 2.2.2.1).

Cependant, la modélisation chimique est faite de la manière la plus simple en considérant une seule réaction globale. On impose que l'ensemble des constituants de l'huile peuvent être oxydés de la façon

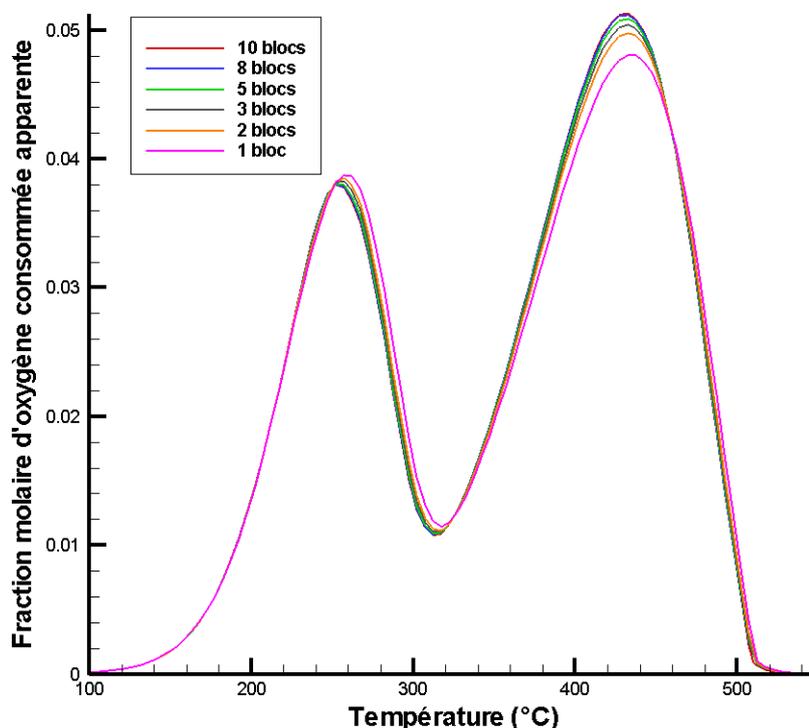
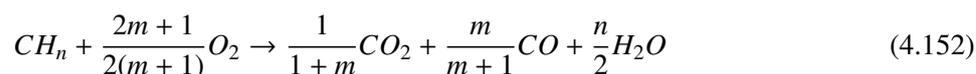


FIG. 4.16 – Évolution de la composition d’oxygène, dans le gaz, en sortie de cellule, pour différents maillages

suivante :



L’énergie d’activation de la réaction vaut 75000J et le facteur pré-exponentiel $0.666 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3/\text{s}$. Ces données cinétiques correspondent à une réaction qui peut être très active à partir de 250°C. Le rapport m est fixé à 4. La chaleur de réaction est de $4.5 \times 10^7 \text{ J/kg}$ (ici par unité de masse du réactif hydrocarboné).

Le solveur linéaire MA48[©] est utilisé pour tous les calculs qui vont suivre. Différents tests ont montré que, pour les tailles de système que nous traitons, ce solveur est celui qui apporte le meilleur compromis entre la garantie de convergence et la rapidité d’exécution.

4.3.2.1 Évaluation qualitative du code de calcul

Nous nous plaçons en situation 1D et considérons 40 blocs dans la direction longitudinale. Cependant, les flux thermiques radiaux entre le domaine principal (milieu poreux) et le domaine secondaire (paroi et isolant) sont pris en compte.

Les résultats de différents champs spatiaux à différents temps, sont présentés en figure 4.17. La figure 4.17a représente le champ de température à différentes instants. Après une période d’allumage, le champ de température progresse dans le milieu. Il a une forme typique des champs de températures que l’on peut

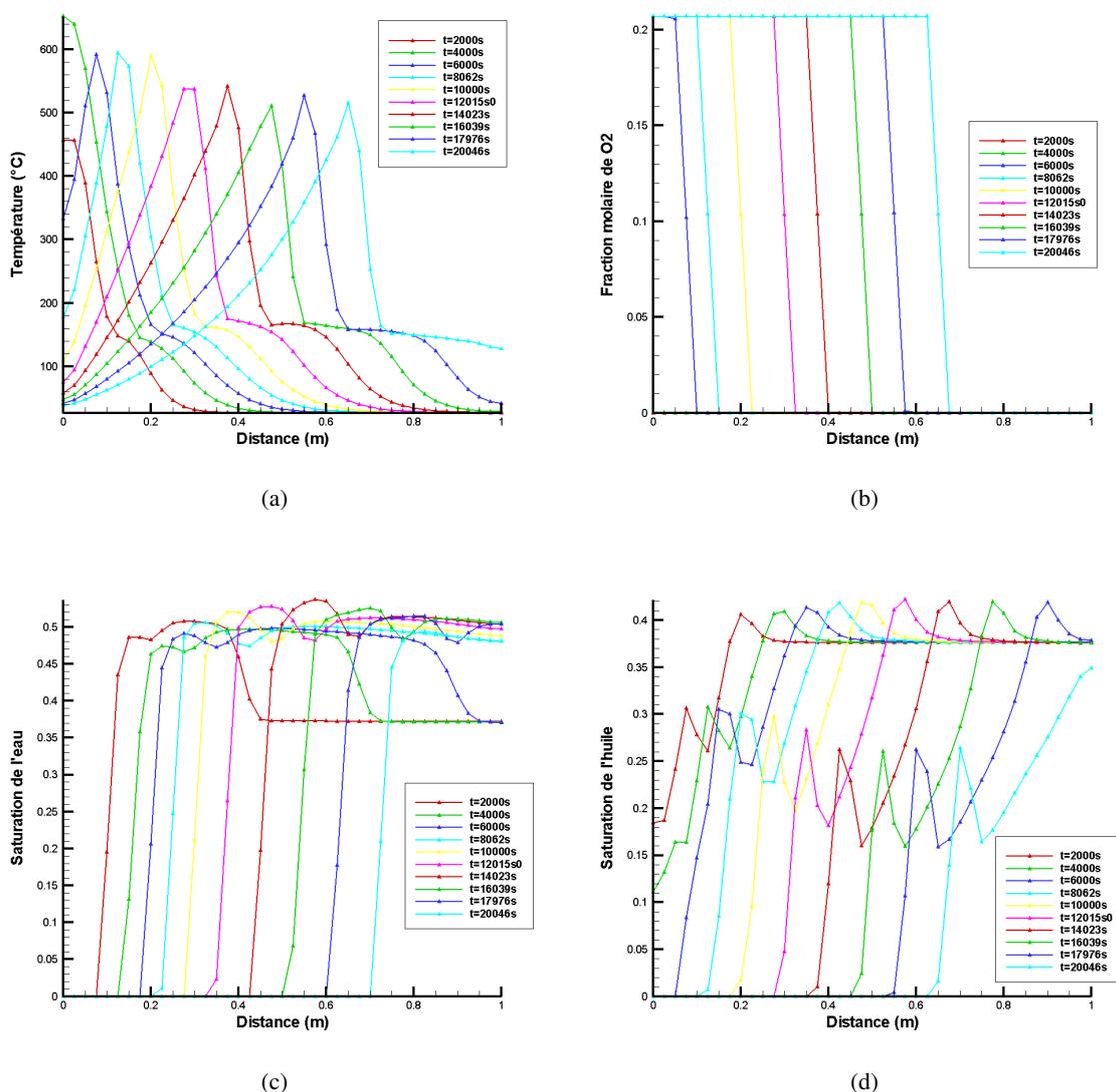


FIG. 4.17 – Résultats numériques de différents champs spatiaux à divers temps pour : (a) température, (b) saturation de l'huile, (c) fraction molaire d'oxygène et (d) saturation de l'eau

observer en expérience (voir section 2.2). Le maximum de température caractérise la zone de réaction chimique. On peut aussi la repérer en observant la consommation d'oxygène dans cette même zone en figure 4.17b. Plus en aval, on observe le plateau de vapeur qui est la conséquence du déplacement de l'eau liquide. Celle-ci transporte la chaleur plus efficacement que le gaz. On peut observer le champ de saturation de l'eau en figure 4.17c. Toujours dans la même zone, l'huile est chassée par l'écoulement. L'augmentation de la température, principalement causée par l'eau plus mobile que l'huile à mêmes conditions, favorise l'écoulement de l'huile comme on peut le voir en figure 4.17d.

La figure 4.18 est une représentation des champs de température, saturations et fraction molaire d'oxygène à $t=10000s$. On observe toute la complexité et la variété des phénomènes qui se produisent dans la zone proche du front de combustion, particulièrement les effets thermiques sur la mobilité des

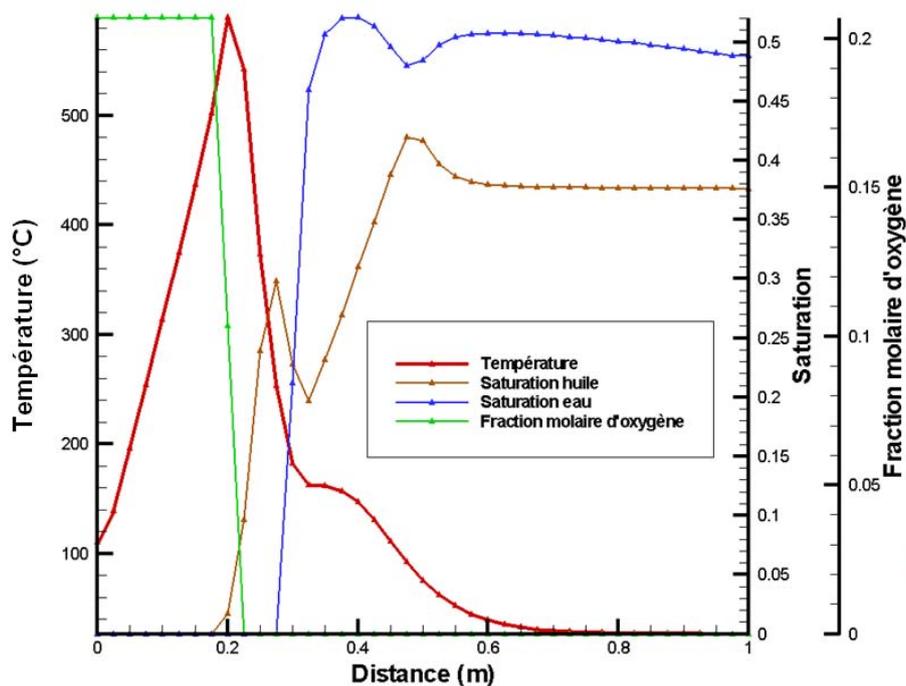


FIG. 4.18 – Champs de température, saturations et fraction molaire d'oxygène à $t=10000s$

différentes phases liquides.

La figure 4.19 montre l'évolution de la fraction molaire de différents gaz ainsi que du pas de temps. En figure 4.19a, on remarque tout d'abord que l'oxygène est rapidement chassé du milieu pendant la

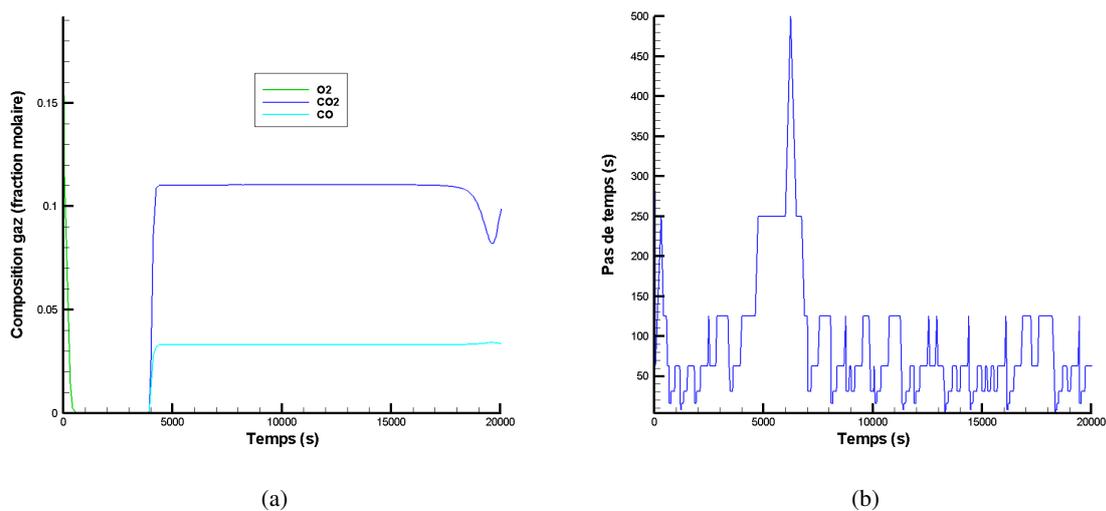


FIG. 4.19 – Évolution des fractions molaires d'oxygène, monoxyde et dioxyde de carbone, en sortie du tube, en fonction de la température (a) et du pas de temps (b)

phase d'allumage. Ensuite, la période d'allumage finie, la réaction de combustion se propage rapidement et consomme tout l'oxygène. Les productions de monoxyde et dioxyde de carbone sont stables et respectent le coefficient $m = 4$. En fin de simulation, la production de dioxyde de carbone chute sans pour autant que celle du monoxyde de carbone suive la tendance. Ceci est causé par l'arrivée du front d'huile, plus chaud que la température initiale du tube et qui favorise la dissolution du dioxyde de carbone dans l'huile. Dans le modèle, il n'est pas prévu que l'huile puisse dégazer lors de la séparation. Ceci pourra être corrigé ultérieurement. La figure 4.19b, indique que le pas de temps, quand la propagation du front est établie, se situe en moyenne aux alentours de 75s.

4.3.2.2 Influence du maillage

Lors du test précédent, 40 blocs dans la direction longitudinale ont été utilisés et l'aspect 2D du problème était occulté malgré les éventuels effets des pertes thermiques radiales. Dans cette partie, nous proposons d'étudier la sensibilité au maillage afin d'avoir une meilleure vision des besoins de discrétisation.

4.3.2.2.a Influence du nombre de blocs dans la direction radiale

Tout d'abord, nous étudions la sensibilité au nombre de blocs dans la direction radiale. On étudie trois situations de maillage : 40×1 blocs, 40×2 blocs et 40×5 blocs. Pour tous les résultats exposés, on se place à $t=18100s$. Ce temps permet à la fois d'être dans une situation où l'on voit correctement tous les fronts et où le front de réaction s'est déplacé assez longtemps.

La figure 4.20 représente le champ spatial de température dans la direction longitudinale et radiale (à $z=57cm$), pour les trois types de maillage. En figure 4.20a, on remarque que le maillage radial n'in-

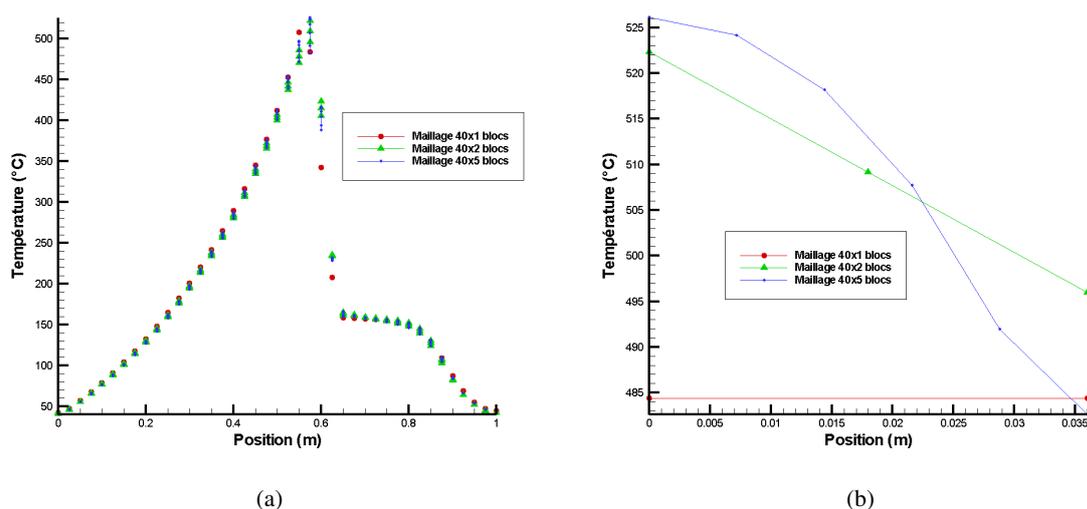


FIG. 4.20 – Champs de température pour les trois types de maillages, (a) en fonction de la position longitudinale et (b) en fonction de la position radiale à $z=57cm$

fluence pas la position du front de température et la forme générale du profil bien que le maximum de

température ne soit pas à la même position pour le maillage 40×1 . Pour une position longitudinale donnée, les différences de température dans la direction radiale sont plus marquées au niveau du maximum de température. Ceci est mis en évidence en figure 4.20b où l'on peut voir le profil de température radial, pour $z=0.57\text{cm}$. Avec le maillage 40×1 , le maximum de température est sous-estimé par rapport aux autres maillages qui fournissent, quant à eux, des résultats proches.

La figure 4.21 représente le champ spatial de saturation d'huile dans la direction longitudinale et radiale (à $z=72\text{cm}$), pour les trois types de maillage. En figure 4.21a, on voit que le maillage radial

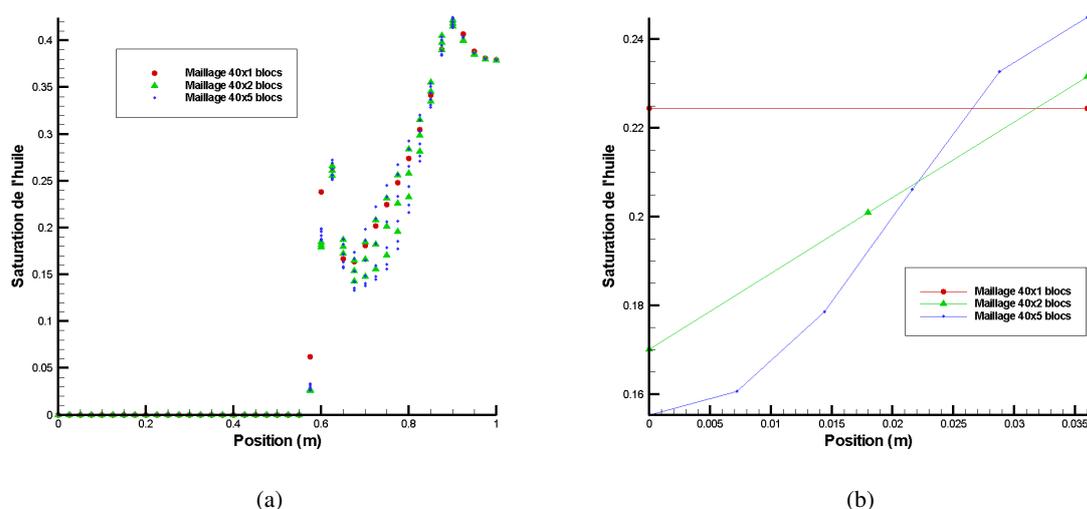


FIG. 4.21 – Champs de saturation d'huile pour les trois types de maillages, (a) en fonction de la position longitudinale et (b) en fonction de la position radiale à $z=72\text{cm}$

n'influence toujours pas la position du front mais les écarts dans la direction radiale sont plus marqués en aval du front de saturation qu'ils pouvaient l'être pour la température. Si on se place en $z=72\text{cm}$, là où les écarts sont les plus importants, on voit grâce à la figure 4.20b, que les gradients de saturation dans la direction radiale sont assez importants.

La figure 4.22 représente le champ spatial de saturation d'eau dans la direction longitudinale et radiale (à $z=67\text{cm}$), pour les trois types de maillage. Là aussi, le même genre de différences est mis en évidence. En figure 4.22a, on constate que les gradients de saturation d'eau dans la direction radiale, sont plus importants en aval du front de saturation d'eau. On peut évaluer leur importance en observant la figure 4.22b qui montre les différences, pour chaque maillage à la position $z=0.67\text{cm}$.

Pour les trois quantités observées, l'influence du nombre de blocs dans la direction radiale est certaine. Les effets des pertes thermiques influencent directement le champ de température qui ne peut plus être considéré comme monodimensionnel. Lui-même impacte sur les autres variables à travers les divers couplages.

La figure 4.23 représente le champ spatial de fraction molaire d'oxygène, dans la direction longitudinale pour les trois types de maillage. Contrairement aux autres situations, la fraction molaire d'oxygène est similaire pour les trois maillages. La réaction choisie est si puissante qu'elle consomme tout l'oxy-

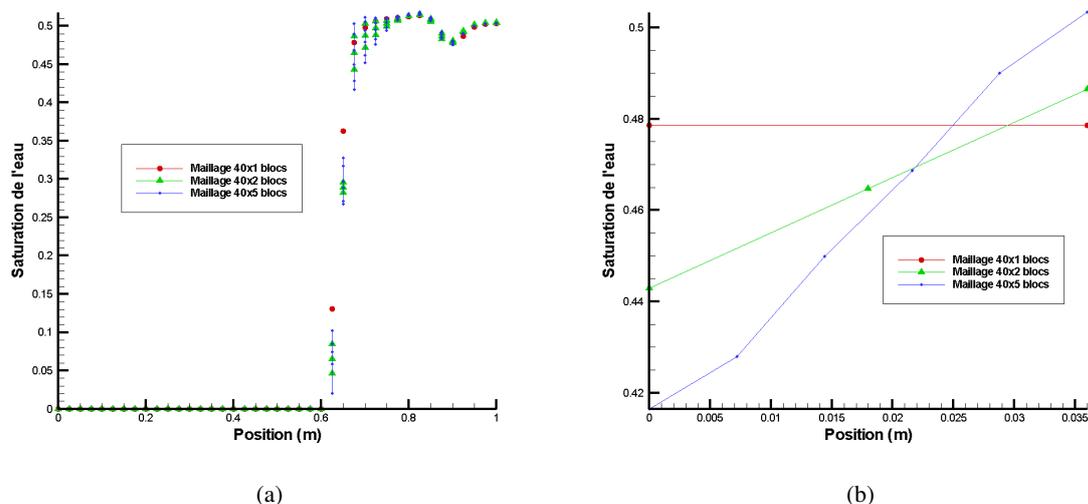


FIG. 4.22 – Champs de saturation d’eau pour les trois types de maillages, (a) en fonction de la position longitudinale et (b) en fonction de la position radiale à $z=67\text{cm}$

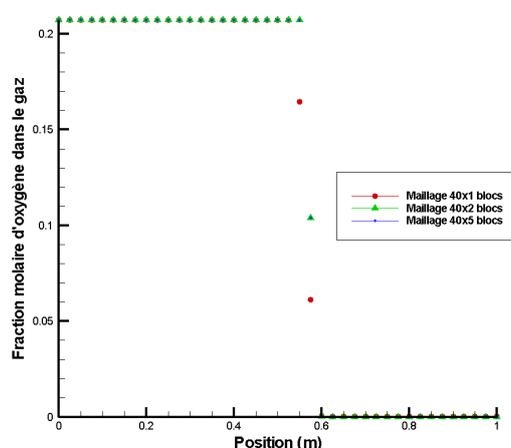


FIG. 4.23 – Évolution de la composition d’oxygène, dans le gaz, en sortie de cellule, pour différents maillages

gène, même en proche paroi, où la température est inférieure à celle du coeur du domaine.

4.3.2.2.b Influence du nombre de blocs dans la direction longitudinale

Après avoir étudié l’influence du nombre de blocs dans la direction radiale, nous étudions celle du nombre de blocs dans la direction longitudinale à travers quatre maillages : 20×2 , 40×2 , 60×2 et 80×2 . Pour ce faire, on regardera les champs spatiaux 1D de différentes quantités, pour une position radiale fixée, ici les valeurs du bloc le plus au centre du domaine.

La figure 4.24 montre les champs de température, saturation d’huile, saturation d’eau et de fraction

molaire d'oxygène à l'instant $t=12000s$, pour les quatre maillages. On constate que le maillage, dans

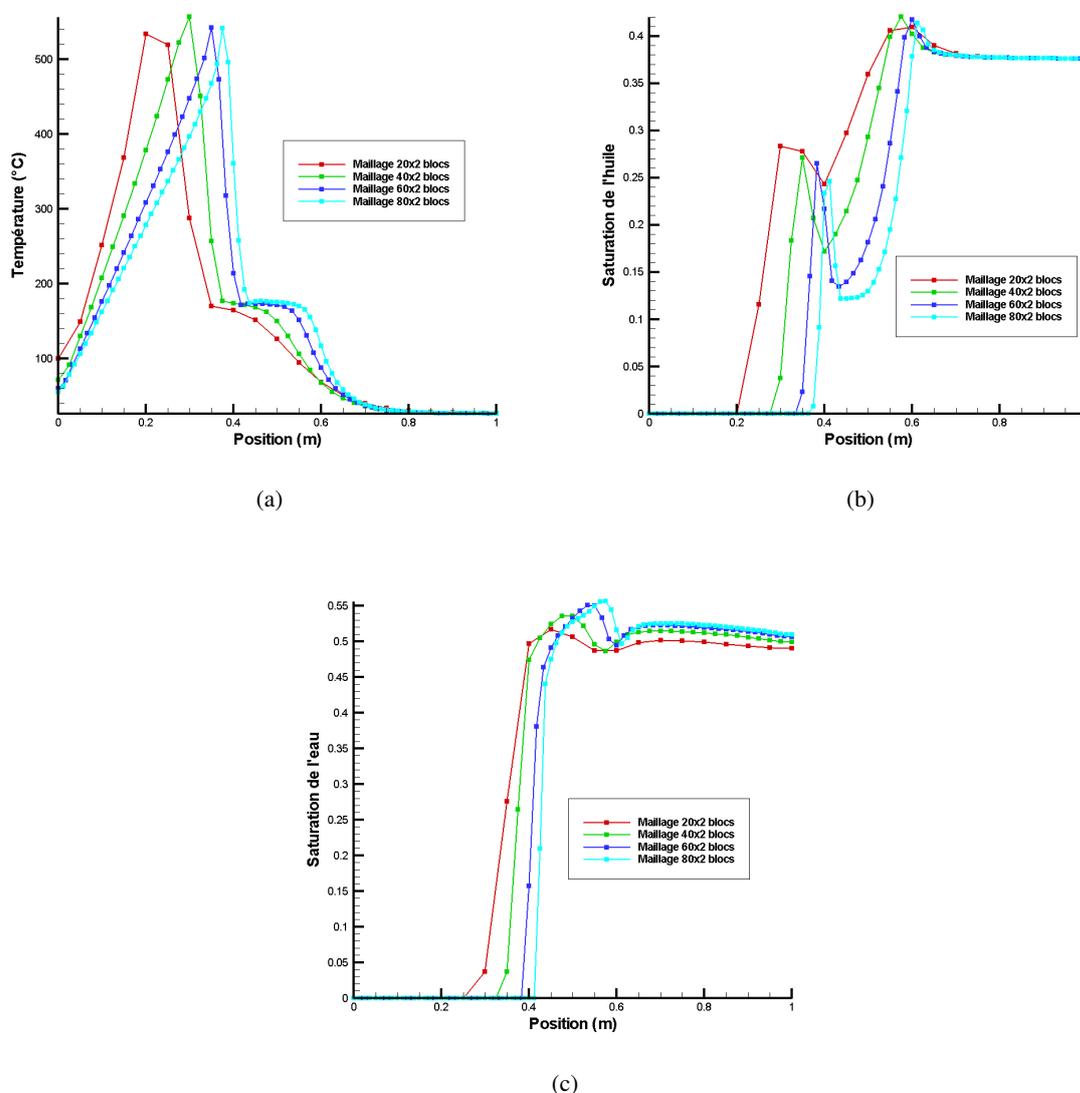


FIG. 4.24 – Champs de : (a) température, (b) saturation de l'huile et (c) saturation de l'eau, pour les quatre types de maillage, à l'instant $t=12000s$

la direction longitudinale, influence fortement le comportement du front de température. La figure 4.24a révèle que le maillage 20×2 sous-estime la vitesse du front de température par rapport au maillage le plus fin, le maillage 80×2 . Plus généralement, on remarque que plus le maillage est lâche, plus la vitesse du front thermique est faible. On voit aussi qu'un maillage grossier favorise l'étalement du plateau de vapeur, ceci à cause de la diffusion numérique plus importante. Les mêmes tendances sont visibles sur les fronts de saturation d'huile en figure 4.24b et de saturation d'eau en figure 4.24c : plus le maillage est fin, plus la vitesse de front est élevée et plus ce dernier est raide.

4.3.2.3 Mise en évidence des effets de pertes thermiques

Nous voulons procéder à une étude préliminaire sur l'influence des effets des pertes thermiques radiales sur l'ensemble du procédé. Pour ce faire, nous étudions trois situations. Pour la première, nous utilisons un isolant thermique à faible performance ($\lambda_{in} = 5W/m/K$), pour la deuxième l'isolant thermique classique ($\lambda_{in} = 0.035W/m/K$) et, pour la dernière, un isolant thermique ne conduisant pas la chaleur ($\lambda_{in} = 10^{-30}W/m/K$). Un maillage 40×5 sera utilisé.

La figure 4.25 illustre les résultats obtenus avec l'isolant thermique à faible performance. En re-

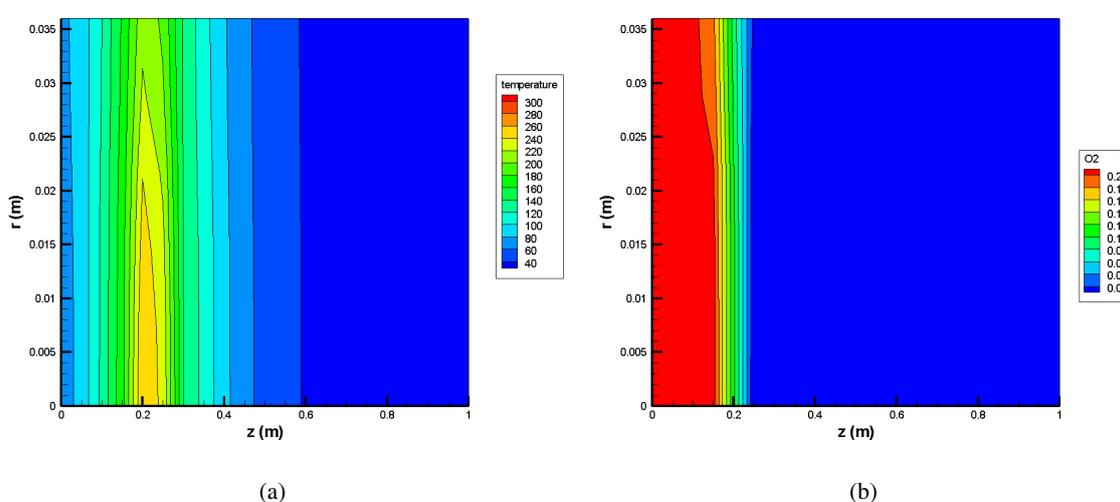


FIG. 4.25 – Champs 2D (a) de température et (b) de fraction molaire d'oxygène, pour un isolant thermique faible, à l'instant $t=18200s$

gardant le champ 2D de température en figure 4.25a, on constate que les pertes thermiques pénalisent l'avancement du front thermique : celui-ci est étalé et lent, et la température de combustion est faible, environ $315^{\circ}C$. De plus, la température en proche paroi est beaucoup plus faible que dans le coeur du domaine, environ $240^{\circ}C$. Cependant, malgré la température basse et grâce aux choix des paramètres cinétiques, la réaction d'oxydation est complète comme on peut le voir en figure 4.25b, en observant le champ de fraction molaire d'oxygène. Ce dernier est néanmoins influencé par les pertes thermiques car la consommation d'oxygène se fait sur une zone plus large en proche paroi.

La figure 4.26 illustre les résultats obtenus avec l'isolant thermique classique. En observant le champ 2D de température en figure 4.26a, on remarque que la propagation du front de température est bien meilleure que dans la situation précédente. Au même instant, le front thermique est bien plus avancé que pour l'expérience numérique avec faible isolation. Ceci peut s'expliquer par la plus haute température de combustion qui régnait dans cette expérience et qui permet l'évaporation d'une plus grande quantité d'huile, proche du front de combustion, et par conséquent, diminue la quantité de réactif disponible. Là encore, le couplage entre les réactions thermiques et les changements de phase est mis en évidence. La température du front de combustion en proche paroi est de $543^{\circ}C$ alors qu'au coeur elle est de $588^{\circ}C$. Si l'on regarde la figure 4.26b, on voit que le champ de fraction molaire d'oxygène est devenu quasi

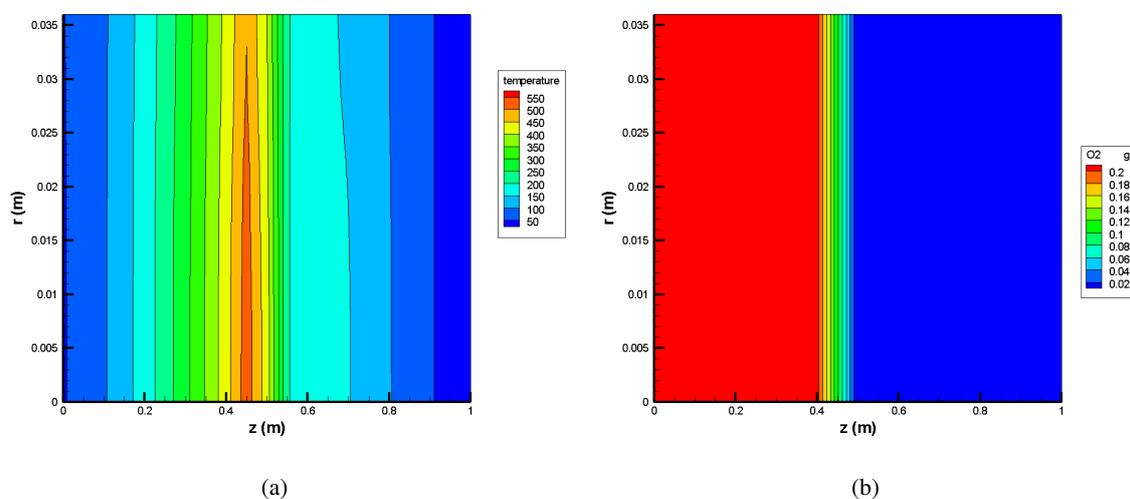


FIG. 4.26 – Champs 2D de température (a) et de fraction molaire d’oxygène (b) pour un isolant thermique classique, à l’instant $t=18200s$

monodimensionnel.

La figure 4.27 illustre les résultats obtenus avec l’isolant thermique non-conducteur. Le champ 2D de

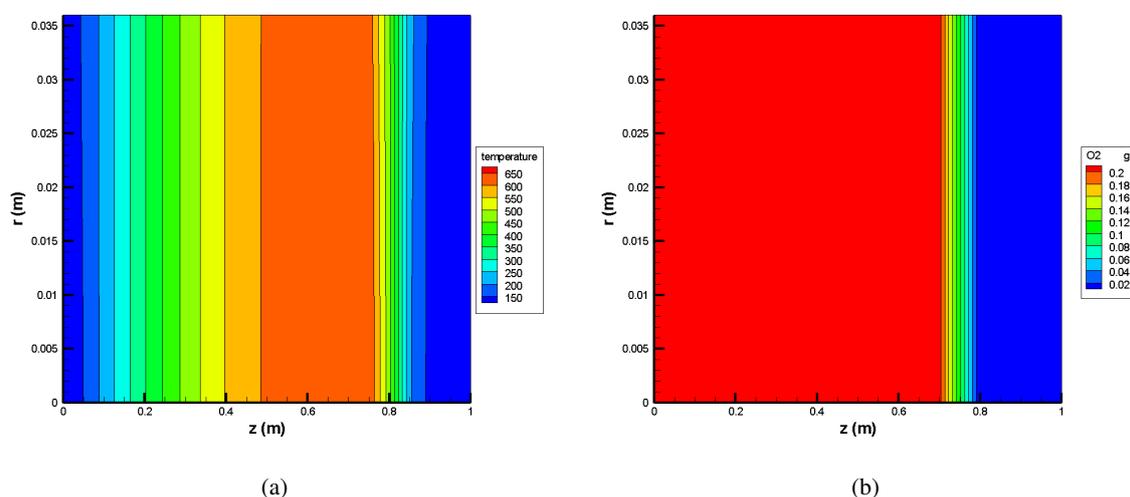


FIG. 4.27 – Champs 2D de température (a) et de fraction molaire d’oxygène (b) pour un isolant thermique non-conducteur, à l’instant $t=18200s$

température, visible en figure 4.27a, montre qu’en situation extrême et sans pertes thermiques radiales, la propagation de la chaleur se fait beaucoup plus facilement. Le front est beaucoup plus avancé, car, là aussi, le front plus chaud autorise une évaporation de l’huile plus importante et donc diminue la quantité de réactif. On remarque aussi, qu’en amont de ce front, le plateau de température est plus large. La

température du front de combustion en proche paroi est de 632°C alors qu'au coeur elle est de 662°C . On voit que celui-ci est presque monodimensionnel, seuls les effets de conceptions thermiques longitudinaux au sein de la paroi en acier empêchent d'être dans une situation totalement monodimensionnelle. On peut quantifier ces effets en notant que la température en proche paroi, un bloc en aval du front de combustion, est de 290°C , alors qu'elle est de 279°C au coeur du domaine. La figure 4.27b montre un champ de fraction molaire d'oxygène quasi monodimensionnel.

Finalement, la figure 4.28 est une représentation 1D du champ de température radial et longitudinal, pour les trois situations. Cette vision 1D confirme toutes les observations faites. Plus le système est isolé,

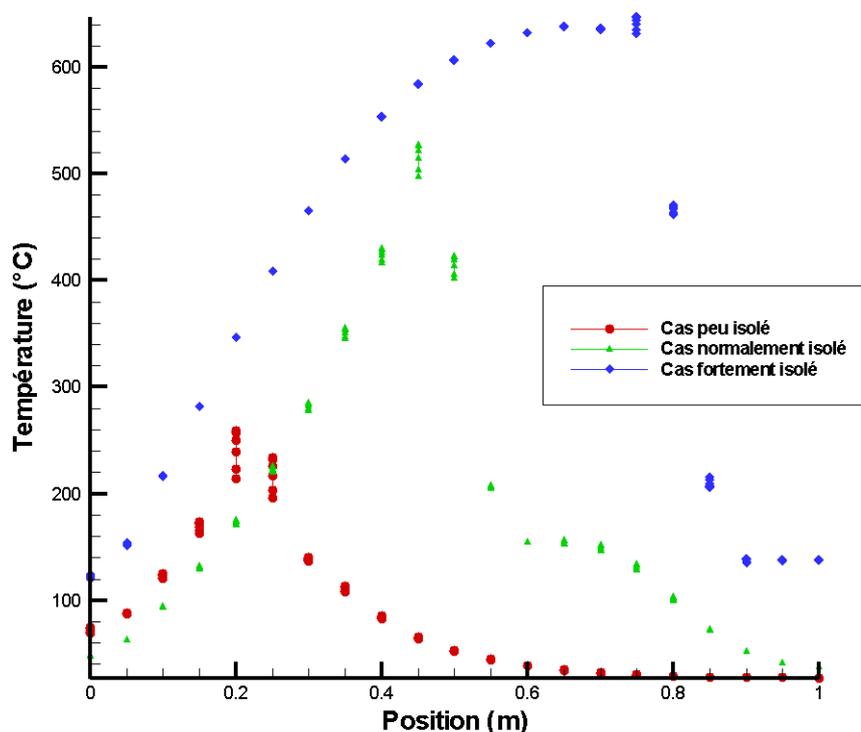


FIG. 4.28 – Champs de température 1D pour les trois types d'isolants, à l'instant $t=18200\text{s}$

plus le front de température se propage rapidement. Ceci s'explique par le couplage entre l'évaporation et les réactions chimiques. On voit aussi qu'une faible isolation thermique tend à rendre la situation bidimensionnelle. Enfin, les pertes thermiques modifient le profil de température en amont du front thermique. Une forte isolation favorise le stockage de la chaleur visible par un plateau de température et peut même changer la courbure du profil.

4.3.2.4 Test sur un mécanisme réactionnel plus complexe

Pour clore cette partie, nous conservons les mêmes données expérimentales et numériques, excepté le mécanisme réactionnel. Pour nous rapprocher de la situation réelle, nous utilisons un mécanisme réactionnel virtuel à deux réactions (LTO et HTO). Les données cinétiques sont celles du tableau 4.6.

La figure 4.29 montre les résultats numériques obtenus pour ce cas à différents instants.

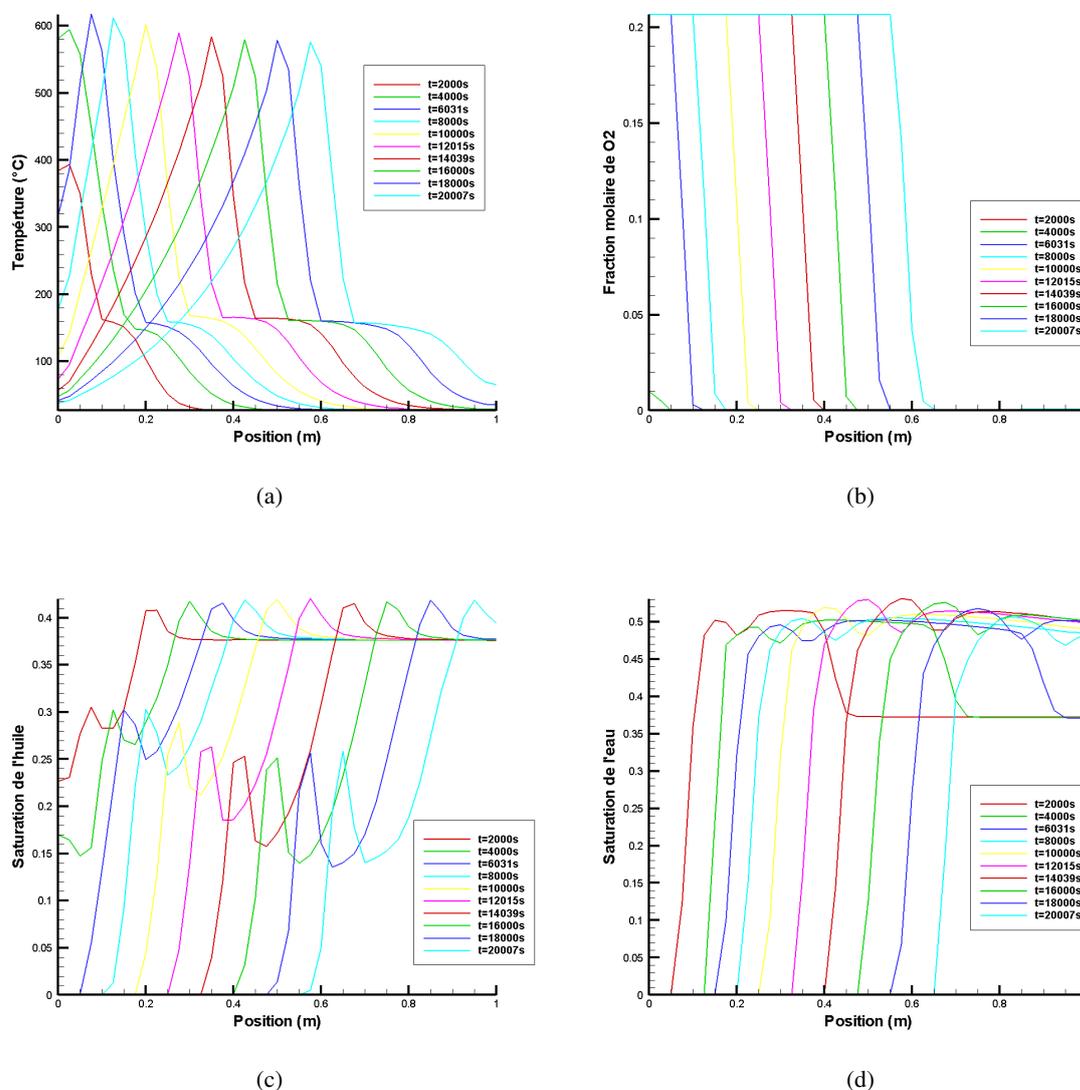


FIG. 4.29 – Résultats numériques de différents champs spatiaux à différents temps : (a)température, (b) fraction molaire d'oxygène, (c) saturation de l'huile et (d) saturation de l'eau

Les champs de température, visibles en figure 4.29a, montrent que la réaction se propage correctement. La consommation d'oxygène est totale comme on constate en figure 4.29b. Par rapport aux résultats avec un mécanisme réactionnel à une réaction, on constate que la propagation du front de réaction se fait beaucoup plus lentement. Elle est ici d'environ 22cm/min alors qu'elle était approximativement de 30cm/min avec le mécanisme réactionnel simple. La zone du plateau de vapeur a aussi une forme plus étalée. Les fronts de saturation d'eau et d'huile, tracés en figures 4.29c et 4.29d ont des formes similaires à ceux produits avec le mécanisme à une réaction.

4.4 Conclusion

Deux codes de calculs ont été développés, l'un pour la modélisation numérique des expériences de cellules cinétiques, l'autre pour les expériences de tubes à combustion. Ils reposent sur une formulation compositionnelle, basée sur une description par les équations d'état. Ainsi, les calculs d'équilibres de phases sont faits avec une grande précision grâce à un calcul flash.

Ces codes ont spécialement été adaptés pour prendre en compte les différentes spécificités des expériences.

Les expériences de cellules cinétiques, pour la première fois, sont modélisées en tenant compte des effets spatiaux au sein du domaine. Différents tests numériques ont tout d'abord permis de soumettre l'outil numérique aux conditions et contraintes en situation proche des conditions expérimentales. Un des mécanismes clefs régissant le procédé est l'interaction entre les changements de phases et les réactions chimiques. A travers des cas tests ciblés, on a pu souligner l'importance de la précision de la modélisation thermodynamique et plus précisément la faiblesse de la méthode K-value face au calcul par un flash complet. Une étude de sensibilité au maillage a démontré que la prise en compte des différents gradients au sein de la cellule est importante.

Les expériences de tubes à combustion sont modélisées avec un outil dédié et non un simulateur réservoir. Ainsi, les effets des parois métalliques et de l'isolation thermique sont directement modélisés et non pris en compte comme de simples termes puits volumiques. Le nouvel outil a montré qualitativement son efficacité sur un cas test proche de la situation expérimentale : les résultats sont tout à fait cohérents avec les observations expérimentales. Différents tests ont permis de mettre en avant la sensibilité au maillage, particulièrement dans la direction longitudinale. On a aussi démontré que les pertes thermiques, ainsi que le choix du mécanisme réactionnel, influençaient les divers phénomènes en jeux et particulièrement la dynamique du front de combustion.

Chapitre 5

Modélisation des réactions chimiques : détermination d'un mécanisme réactionnel et des paramètres cinétiques

La finalité de ce chapitre est de déterminer un modèle complet permettant de caractériser la cinétique chimique de la combustion de l'huile lourde de Zuata avec et sans présence d'eau. Le travail de caractérisation de la cinétique de l'huile se décompose en deux grandes étapes : la détermination d'un mécanisme réactionnel et la paramétrisation cinétique de celui-ci.

Une première étape de caractérisation cinétique de l'huile a été réalisée grâce à des expériences de cellules cinétiques qui ont été présentées en section 2.1. Des observations qualitatives ont permis de mettre en avant certains mécanismes et interactions, particulièrement lorsque de l'eau sous forme vapeur était présente dans le système. En s'appuyant sur ces travaux, nous voulons construire un modèle complet reposant sur un mécanisme réactionnel simple mais complet, et des données cinétiques quantitatives.

La détermination du mécanisme réactionnel ne peut se faire par une méthode mathématique ou automatisée. On doit, grâce à ce que l'on observe expérimentalement, ou à ce qui a été observé dans la littérature, faire des choix de réactions. Il faut néanmoins rester prudent et ne pas vouloir imposer plus de réactions que les observations n'en autorisent. Ainsi, en nous appuyant sur quelques expériences de cellules cinétiques judicieusement choisies et sur les données de la littérature présentées en section 1.2, on déterminera des réactions pouvant reproduire ce que l'on observe.

En section 1.2.1.2, on a pu observer que les travaux passés sur l'extraction de données cinétiques des expériences de cellules cinétiques n'étaient pas concluants car ils reposaient sur des méthodes analytiques trop simples, basées sur des hypothèses trop fortes. C'est pourquoi, nous avons développé un nouvel outil original de simulation numérique, spécialement dédié à la modélisation des expériences de cellules cinétiques. Il a été présenté en section 4.2. Malheureusement, il ne permet pas, à lui seul, de déterminer les paramètres cinétiques d'un mécanisme réactionnel donné. Cependant, en supposant connu le mécanisme réactionnel, on pourrait chercher à "caler" manuellement les paramètres cinétiques en vue d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus expérimentalement. Ce travail, vu la complexité des interactions, s'annonce fastidieux. C'est pourquoi, nous nous tournons vers des outils mathématiques

adaptés : en nous appuyant sur les données expérimentales et l'outil numérique, nous allons mettre en place une stratégie qui repose sur le traitement d'un problème inverse basé sur un algorithme d'optimisation. Cette stratégie est présentée dans la partie suivante.

5.1 Méthode de détermination des paramètres cinétiques

Nous proposons de traiter le problème de la détermination des paramètres cinétiques, d'un mécanisme réactionnel donné, sous la forme d'un problème d'optimisation. Un problème d'optimisation consiste à chercher \mathbf{x} tel que $\mathcal{F}(\mathbf{x})$ soit minimal ou maximal. \mathcal{F} est une fonction de \mathbb{R}^n dans \mathbb{R}^m .

La fonction \mathcal{F} est nommée fonction objectif. On doit la définir de telle sorte qu'elle puisse permettre d'évaluer la qualité du jeu de paramètres \mathbf{x} . Elle peut être définie dans \mathbb{R} ou bien dans \mathbb{R}^n , on parlera alors dans ce cas d'optimisation multi-objectifs.

5.1.1 Nature des paramètres optimisés

La détermination des paramètres à optimiser est directement liée au choix des réactions chimiques. Pour une réaction donnée, on pourra déterminer les paramètres suivants :

- Deux sont inhérents à la loi d'Arrhenius qui exprime la vitesse de la réaction j comme :

$$\zeta_j = k_j e^{-\frac{Ea_j}{RT}} \quad (5.1)$$

Ce sont k_j , le facteur pré-exponentiel et Ea_j l'énergie d'activation de la réaction j .

- Deux autres sont liés à l'expression du facteur de fréquence dans l'expression du taux de la réaction j :

$$\tau_j = \zeta_j \prod_{i=1}^{N_c} [C_i]^{n_{i,j}} \quad (5.2)$$

Ce sont les deux ordres de réactions $n_{i_{R1},j}$ et $n_{i_{R2},j}$, relatifs aux deux réactifs $R1$ et $R2$, respectivement indicés i_{R1} et i_{R2} .

- Le suivant est la proportion du constituant hydrocarboné qui peut réagir dans la réaction j . C'est un facteur compris entre 0 et 1. On le note γ_j .
- Enfin, en fonction de la situation, on peut vouloir déterminer d'autres paramètres relatifs à la structure du réactif.

Alors, $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_i, \dots, x_{N_p \times N_R})$ est défini dans $\mathbb{R}^{N_p \times N_R}$, avec N_R le nombre de réactions et N_p le nombre de paramètres à optimiser. Le jeu de paramètre \mathbf{x} est construit avec les paramètres énoncés qui, pour des raisons physiques, doivent être positifs. On peut même vouloir les borner pour éviter des ordres de grandeurs improbables. Alors, des conditions sont imposées sur \mathbf{x} , on parle de problème contraint.

5.1.2 Construction de la fonction objectif

La fonction objectif est construite par comparaison entre les résultats du code de calcul et les résultats expérimentaux, pour un jeu de paramètre donné.

Pour une expérience de cellule cinétique, nous disposons de l'évolution de différents gaz en fonction du temps. On choisit alors naturellement de comparer ces données avec les données équivalentes sortant du code de calcul et exprimées pour un jeu de paramètre donné. Mais comment comparer ces données ? On peut essayer d'évaluer une sorte d'erreur, qui, par définition est nulle si les deux jeux de données sont identiques. La fonction objectif sera assimilée à l'erreur et le problème d'optimisation deviendra un problème de minimisation. Cependant, de par la nature des données : expérimentales pour les unes et numériques pour les autres, il est difficile, voire impossible, d'atteindre une erreur nulle. Nous cherchons plus à obtenir l'erreur la plus faible. Or, cette notion de faiblesse est relative et surtout sa quantification est directement liée au calcul de l'erreur. Il faut donc s'attacher à définir un calcul d'erreur le plus intelligemment possible.

Soit $\mathbf{v}_{exp}(t^n) = (v_{exp,1}, \dots, v_{exp,N_d})$, les données expérimentales discrètes et $\mathbf{v}_{num}(t^n) = \mathbf{v}_{num}(t^n, \mathbf{x}) = (v_{num,1}, \dots, v_{num,N_d})$ celles numériques. Le nombre de valeurs discrètes est N_d . Pour notre application, les données sont les fractions molaires d'un constituant dans le gaz, en sortie de cellule cinétique.

Une façon courante d'exprimer une erreur pour un problème discret comme celui-ci, est d'exprimer une fonction objectif, notée f_1 , comme :

$$f_1(\mathbf{x}) = \left\{ \sum_{i=1}^{N_p} [v_{exp,i} - v_{num,i}(\mathbf{x})]^2 \right\}^{1/2} \quad (5.3)$$

Cependant, l'optimisation appliquée à cette fonction objectif aura tendance à fournir des résultats qui reproduisent globalement la solution dans le temps mais qui ne capturent pas certaines spécificités physiques des réactions chimiques, comme, par exemple la position des réactions et leur intensité. On construit d'autres fonctions objectifs pour traiter les particularités de notre problème. Pour ce faire, on regarde la figure 5.1 qui illustre une comparaison entre deux jeux de données possibles.

La courbe rouge représente les résultats expérimentaux et la courbe noire les résultats numériques pour un jeu de paramètres quelconque. Les extrema locaux et particulièrement les maxima sont très importants car ils caractérisent une famille de réactions chimiques. Du point de vue phénoménologique, il est important que le modèle réactif conserve la position de ces points particuliers. La position en temps, qui trouve son équivalent en température, détermine la plage de température qui concerne une réaction. Le maximum du signal caractérise l'intensité de la réaction. Ainsi, pour traduire ces informations, on détermine tout d'abord des zones propres aux réactions. Dans cet exemple, ce sont les zones I, II et III. On définit deux autres fonctions objectifs f_2 et f_3 telles que :

$$f_2 = \sum_{i=1}^{N_z} |t_{max,i}^{exp} - t_{max,i}^{num}(\mathbf{x})| \quad (5.4)$$

$$f_3 = \sum_{i=1}^{N_z} |v_{exp}(t_{max,i}^{exp}) - v_{num}(t_{max,i}^{num}, \mathbf{x})| \quad (5.5)$$

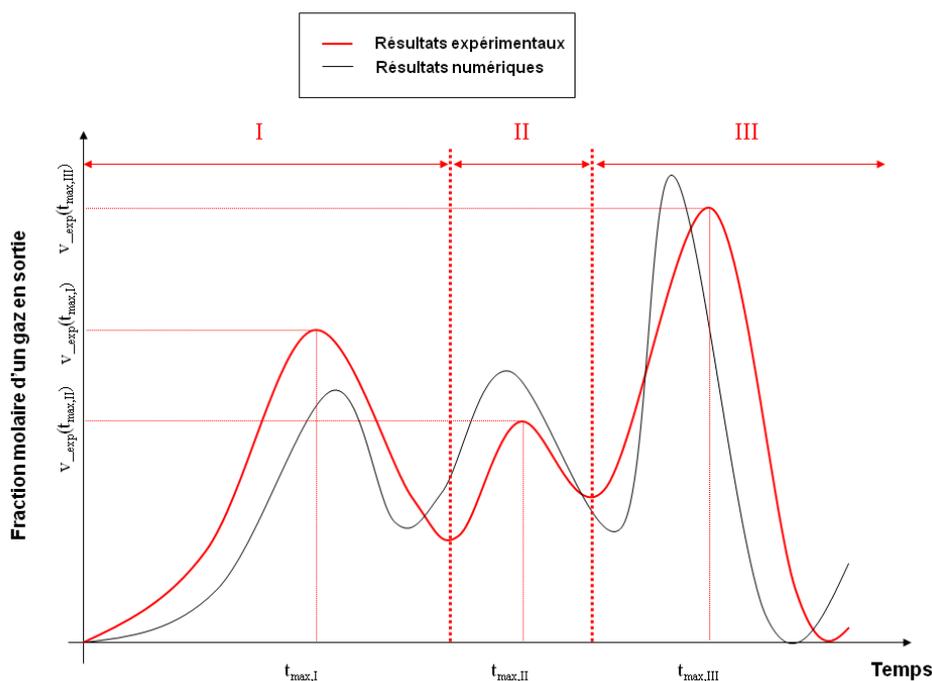


FIG. 5.1 – Illustration de la comparaison entre les résultats numériques et ceux expérimentaux

où N_z est le nombre de zones (3 dans l'exemple), $t_{max,i}^{exp}$ le temps correspondant au maximum du signal, en zone i , pour les données expérimentales et $t_{max,i}^{num}$ le temps correspondant au maximum du signal, en zone i , pour les données numériques.

La fonction objectif, que nous nommerons fonction objectif globale, $\mathcal{F} = (f_1, f_2, f_3)$, est définie dans \mathbb{R}^3 .

Jusqu'ici, on a fait l'hypothèse que, pour une expérience de cellule cinétique, on ne construisait que trois critères fondés sur l'évolution d'un seul gaz, par exemple l'oxygène. On peut vouloir prendre en compte l'évolution de plusieurs gaz, pour corrélérer leurs évolutions. Si n_g gaz sont pris en compte, pour chaque gaz, on peut créer de la même façon que précédemment trois fonctions objectif f_1, f_2 et f_3 , que l'on notera par la suite $f_{i,1}, f_{i,2}$ et $f_{i,3}$, où l'indice i est relatif à l'indice du gaz considéré. En suivant la même logique, on définit la fonction objectif globale propre à chaque gaz :

$$\mathcal{F}_i = (f_{i,1}, f_{i,2}, f_{i,3}) \quad (5.6)$$

et la fonction objectif globale :

$$\mathbf{F} = (\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_{n_g}) \quad (5.7)$$

En considérant les résultats d'expériences cinétiques, les seuls gaz étudiés sont l'oxygène, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et le méthane, ainsi $n_g \leq 4$.

Finalement, nous traitons un problème d'optimisation multi-objectifs, caractérisé par la fonction objectif globale \mathbf{F} de dimension \mathbb{R}^{3n_g} . Elle est fonction du jeu de paramètre considéré \mathbf{x} et les liens entre les

variables sont dictés par la structure du code de calcul : les relations liant les variables x_i entre elles sont fortement non-linéaires. Nous avons donc à traiter un problème d'optimisation non-linéaire, contraint, à multi-objectifs. Ceci est la classe de problème d'optimisation la plus complexe à traiter.

5.1.3 Choix de l'algorithme d'optimisation

Il existe une multitude d'algorithmes d'optimisation et chacun est adapté à un type de problème donné. Il serait fastidieux de faire une liste exhaustive de tous les algorithmes d'optimisation. Leur nombre est important et ils possèdent souvent beaucoup de variantes. C'est pourquoi, dans cette partie, nous allons brièvement introduire les plus connus en décrivant leur degré de compatibilité à notre problème.

Il est délicat de donner une classification univoque des algorithmes d'optimisation. Nous avons fait le choix arbitraire de les classer selon les méthodes qu'ils emploient pour résoudre le problème d'optimisation.

5.1.3.1 Méthodes exactes

On classe dans cette catégorie les méthodes qui fournissent des résultats exacts.

La première catégorie repose sur le calcul de dérivées. On peut par exemple citer les méthodes de type gradient ou Newton qui sont les méthodes mathématiques les plus classiques. Elles permettent de trouver un extremum local de la fonction à optimiser. Elles sont disqualifiées pour notre problème car ce sont des méthodes de recherche locale, or, a priori, rien n'indique que notre fonction objectif ne possède pas de nombreux minima locaux à cause de la nature fortement non-linéaire qui lie les paramètres \mathbf{x} à sa fonction objectif \mathbf{F} . Nous avons donc besoin d'un algorithme à recherche globale. De plus, les méthodes de ce type requièrent que la fonction objectif soit dérivable, car elles utilisent l'expression (ou l'approximation) du gradient ou de la matrice hessienne. Nous pouvons difficilement accéder aux dérivées des fonctions objectifs.

La méthode simplexe, développée initialement par George Dantzig en 1947, est la seule méthode exacte pour résoudre des problèmes linéaires de grande taille. C'est une méthode itérative algébrique utilisant le concept de simplexe qui est un polytope de $N+1$ sommets dans un espace à N dimensions. La méthode de Nelder-Mead [225] est une amélioration de la méthode du simplexe pour traiter l'optimisation non-linéaire. On démarre avec un simplexe dans l'espace des paramètres. La première étape consiste à enlever le point du simplexe où la fonction objectif est maximale et à le remplacer par la réflexion de ce point par rapport au centre de gravité des points restants. Si ce point est meilleur, on étire le simplexe dans cette direction. Sinon, on est dans une vallée et on réduit le simplexe par une similitude centrée sur le point du simplexe où la fonction est minimale. L'efficacité de cette méthode est payée par ses piètres performances sur les problèmes à grandes dimensions. Elle nécessite de nombreux appels à la fonction objectif, qui, dans notre situation est directement liée au code de calcul. Nous ne pouvons pas utiliser cet algorithme.

5.1.3.2 Méthodes metaheuristiques

Les méthodes metaheuristiques forment une famille d'algorithmes d'optimisation visant à résoudre des problèmes d'optimisation difficiles, pour lesquels on ne connaît pas de méthode classique plus efficace. Ce sont généralement des algorithmes stochastiques itératifs qui prennent en compte, à chaque

itération, les informations acquises et les utilisent pour se diriger vers un minimum et éviter les pièges des minima locaux. Ils tendent vers une valeur approchée de l'optimum global mais ne donnent cependant aucunes garanties sur la fiabilité du résultat. Ils ont l'avantage de ne pas requérir de spécificité sur la fonction objectif qui peut être de type "boîte noire". Il existe de nombreux algorithmes metaheuristiques. Nous en présentons quelques-uns.

L'algorithme du grimpeur (ou Hill-climbing) est sûrement le plus simple. Il repose sur la stratégie de l'alpiniste qui choisit la direction de la pente la plus forte pour arriver au sommet le plus vite. On part d'un point donné dans l'espace des paramètres. On évalue la fonction objectif dans le voisinage de ce point et on déplace le point dans la direction la plus favorable. Cependant, à cause de la nature de l'algorithme, c'est aussi une méthode locale et, par conséquent, trop limitée pour être appliquée à notre problème. Elle est en plus très coûteuse en temps de calcul lorsque l'on part loin de la solution finale.

Le recuit simulé est une amélioration du grimpeur. C'est une méthode metaheuristique inspirée d'un processus utilisé en sidérurgie pour refroidir le métal. En effet, lors du refroidissement de l'acier, les atomes s'organisent en structures cristallines. Si la vitesse de refroidissement est rapide, le métal sera fragile. Pour éviter de fragiliser le métal, on effectue un refroidissement par palier qui permet d'éviter les contraintes imposées à un refroidissement rapide. On descend donc la température, puis on attend un certain temps avant de refroidir encore. Le nombre de paliers et leurs paramètres (température, durée) correspond à un programme de recuit. L'algorithme est similaire au grimpeur, mais on introduit un paramètre de température qui est ajusté pendant la recherche. Si la température est élevée, alors la probabilité de faire un grand pas est élevée. Si la température est basse alors les petits pas sont plus probables. Initialement, la température est haute mais elle diminue au fur et à mesure que le temps avance. Ainsi, dans les premières itérations, la probabilité haute d'avoir un pas élevé permet alors d'explorer une plus grande partie de l'espace des solutions et tend à éviter de s'enfermer trop vite dans la recherche d'un optimum local. Dans certaines situations, l'algorithme converge vers un optimum global [226] mais les principaux inconvénients du recuit simulé résident dans le choix des nombreux paramètres, tels que la température initiale, la loi de décroissance de la température, les critères d'arrêt ou la longueur des paliers de température. Ces paramètres sont souvent choisis de manière empirique.

La méthode tabou est un algorithme itératif qualifié de recherche locale au sens large. Il a été introduit par Fred Glover en 1987 [227]. L'idée de la recherche tabou consiste, à partir d'une position donnée, à explorer le voisinage et à choisir la position dans ce voisinage qui minimise la fonction objectif, ce qui est ici très classique. Néanmoins on constitue, au fur et à mesure des itérations, une liste tabou. L'idée de base de la liste tabou est de mémoriser les configurations ou régions visitées et à introduire des mécanismes permettant d'interdire à la recherche de retourner trop rapidement vers ces configurations. Ces mécanismes sont des interdictions temporaires de certains mouvements (mouvements tabous). Il s'agit d'interdire les mouvements qui risqueraient d'annuler l'effet de mouvements effectués récemment. A chaque itération, l'algorithme tabou choisit le meilleur voisin non tabou, même si celui-ci dégrade la fonction objectif. Pour cette raison, on dit de la recherche avec tabou qu'elle est une méthode agressive. Cependant, cette méthode reste locale, dans le sens où elle n'explore pas largement l'espace des solutions.

L'algorithme génétique fait partie de la famille des algorithmes évolutionnaires qui s'inspirent de la génétique et du principe de la sélection naturelle. La notion d'algorithme génétique, introduite par John

H. Holland (1975, 1992), a été considérablement développée au cours des années 80 [228, 229, 230, 231, 232]. Le principe fondateur consiste à considérer tout problème d'optimisation comme un environnement dans lequel évolue une population de solutions potentielles. Cette particularité des algorithmes génétiques leur permet d'explorer l'espace de recherche de manière beaucoup plus efficace, puisque c'est une recherche à la fois multidimensionnelle et capable de déjouer les pièges que constituent les minima locaux. Chacune des solutions de la population est en fait représentée par une structure particulière, qui est l'analogie d'un chromosome. L'évolution s'effectue en mimant les opérateurs de croisement et de mutation, puis en appliquant une sélection basée sur le principe darwinien de la sélection naturelle.

Pour traiter notre problème d'optimisation, nous avons choisi d'opter pour l'algorithme génétique et ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la spécificité "boîte noire" de la fonction objectif ne pose pas de problème. Ensuite, il est réputé pour converger vers au moins un bon minimum local. En effet, l'objectif final de l'optimisation, ici, est d'arriver à reproduire des résultats expérimentaux à partir d'un modèle. Or, les résultats expérimentaux sont intrinsèquement porteurs d'erreurs et, du point de vue mathématique, le jeu de paramètre minimisant la fonction objectif de façon globale n'est pas forcément meilleur qu'un autre jeu de paramètre correspondant à un minimum local très proche du minimum global. C'est pourquoi, notre objectif n'est pas de converger vers le minimum global mais vers un bon minimum local, ce à quoi répond parfaitement à l'esprit de l'algorithme génétique. Enfin, de par la structure de l'algorithme, il peut facilement être parallélisable.

5.2 L'algorithme génétique

5.2.1 Introduction

5.2.1.1 Définitions et notions principales

Comme on l'a précédemment évoqué, l'algorithme génétique considère une population de solutions potentielles qu'il fait évoluer, dans le but de converger vers le minimum global, solution du problème d'optimisation. Le vocabulaire employé pour décrire les composantes de l'algorithme est emprunté à la génétique. A chaque individu, on attribue un génotype $G = (g_1, g_2, \dots, g_i, \dots, g_n)$. Ce génotype est constitué des gènes g_i . Chaque gène peut prendre différentes valeurs, ce sont les allèles. Chaque génotype exprime un ensemble de paramètres physiques, le phénotype, et code donc une solution potentielle. Les gènes peuvent s'exprimer dans différents alphabets \mathcal{A} , qui correspondent à l'ensemble des allèles. Dans la littérature, on trouve deux type de codages, le codage binaire ($\mathcal{A} = (0, 1)$) et le codage réel ($\mathcal{A} = \mathbb{R}$).

5.2.1.2 Description d'un algorithme simple

La structure de base d'un algorithme génétique est la suivante [233] :

1. Génération aléatoire d'une population de N individus.
2. Évaluation de la qualité du phénotype de chaque individu.
3. Sélection d'un couple de parents au moyen d'une procédure appropriée.
4. Croisement de deux individus avec une probabilité P_c de générer deux enfants.
5. Mutation de deux enfants avec une probabilité P_m .
6. Répéter les étapes 3, 4 et 5 jusqu'à ce que la nouvelle population soit renouvelée.

7. Itérer à partir de l'étape 2 jusqu'à ce que l'algorithme converge.

Dans cet algorithme, le processus de sélection est la clef de voûte. Il s'inspire du principe darwinien de sélection naturelle. On doit choisir, dans une population, les individus qui semblent les mieux adaptés. On introduit donc une notion d'adaptation, intrinsèque à chaque individu. On associe donc, à chaque individu, une fonction quantifiant la qualité de celui-ci, on parle de fonction de mérite ou "fitness function".

La construction de cette fonction est un critère important de l'algorithme. La fonction doit pouvoir favoriser les individus les meilleurs, mais, sans pour autant délaisser les autres, qui peuvent contribuer au brassage génétique et donc défavoriser la convergence trop hâtive vers un minimum local. C'est un juste équilibre à trouver. Après le processus de sélection, l'étape de création permet de fabriquer deux individus construits par croisement. Le croisement correspond à la création de deux enfants qui auront un génotype construit à l'aide du génotype des parents choisis par le processus de sélection. Cette étape est celle qui permet la convergence vers une solution ou génotype donné. La mutation revient à faire une modification aléatoire dans le génotype, elle permet d'explorer l'espace des solutions.

5.2.2 La sélection

La sélection est une étape clef de l'algorithme génétique. C'est l'étape qui permettra de sélectionner les protagonistes de la nouvelle génération.

On trouve dans la littérature de nombreuses formes de techniques de sélection ; leur point commun est la pression sélective exercée sur la population. C'est un paramètre très délicat à gérer car une pression sélective trop forte favorise une convergence prématurée vers un minimum local, alors, qu'à l'autre extrême, l'algorithme se comporte comme un algorithme de recherche aléatoire.

Les premiers travaux sur l'élaboration et l'évaluation des différentes méthodes de sélections ont été faits par deJong en 1975 [234]. Nous présentons en suivant les méthodes les plus utilisées. Concernant les approches plus complexes, on pourra voir [235, 236].

5.2.2.1 La roulette

C'est la plus ancienne des méthodes de sélection et la plus utilisée. Elle tire son nom de la roulette du casino. A chaque individu, on affecte une probabilité d'être sélectionné, proportionnelle à sa fonction de mérite. Pour un problème de minimisation, la probabilité sera d'autant plus élevée que l'évaluation de la fonction objectif sera faible. Chaque individu se trouve attribué une partie de l'ensemble $[0, 1]$. On procède à un tirage aléatoires dans $[0, 1]$, le nombre obtenu correspond alors à un individu. Il est sélectionné. On procède de nouveau à des tirages, avec la possibilité de sélectionner à nouveau le même individu, jusqu'à obtention du nombre désiré d'individus.

Avec la technique de la roulette, les meilleurs individus sont susceptibles de jouer un rôle déterminant dans les générations suivantes. Une certaine diversité est cependant maintenue, car même les individus les moins performants conservent une chance d'être choisis. Selon la terminologie proposée par Bäck et Hoffmeister [237], on dit que cette méthode est préservative. C'est un caractère important, car des individus, qui sont apparemment inadaptés, peuvent être porteurs d'informations précieuses qui aideront à éviter une convergence trop rapide vers une mauvaise solution si les meilleurs individus de la population sont concentrés au niveau d'un minimum local.

5.2.2.2 La sélection par rang

La sélection par roulette peut poser problème si les écarts de la fonction objectif sont importants. Par exemple, si la meilleure fonction d'évaluation d'un chromosome représente 90% de la roulette, alors les autres chromosomes auront très peu de chance d'être sélectionnés et le renouvellement de la population serait moindre.

La sélection par rang trie d'abord la population en fonction de la qualité de chaque individu. Ensuite, chacun se voit associé un rang en fonction de sa position. Ainsi le plus mauvais aura le rang 1, le suivant 2, et ainsi de suite jusqu'au meilleur qui aura le rang N (pour une population de N individus). La sélection par rang d'un chromosome est la même que par roulette, mais les proportions sont en relation avec le rang plutôt qu'avec la valeur de l'évaluation. Cette technique de sélection conduit à une convergence plus lente vers la bonne solution. Ceci est dû au fait que les meilleurs individus se distinguent moins des plus mauvais.

5.2.2.3 Le tournoi

Une sélection par tournoi consiste à sélectionner un sous-ensemble de la population et choisir parmi celui-ci un nombre souhaité d'individus. La sélection se fait par une rencontre entre plusieurs individus, pris au hasard dans le sous-ensemble de population. Seul le meilleur est conservé. On répète l'opération jusqu'à avoir sélectionné le nombre d'individus souhaité.

Cette méthode est caractérisée par une pression sélective plus fortes que les méthodes proportionnelles. Pour qu'un individu peu performant soit sélectionné, il faut que ses adversaires soient encore moins forts que lui. Le degré de pression sélective dépend alors de la dimension du sous-ensemble pris.

5.2.2.4 L'élitisme

Le modèle élitiste consiste à conserver systématiquement le meilleur individu de chaque génération pour la suivante. Le caractère aléatoire de la sélection peut éliminer le meilleur individu et par conséquent priver la prochaine génération d'informations précieuses. L'élitisme n'est pas une méthode de sélection mais plutôt une amélioration à apporter à une des méthodes de sélection précédemment citées.

5.2.2.5 Choix et application à la fonction objectif du problème

Nous faisons le choix d'utiliser la méthode de sélection par roulette combinée à l'élitisme. C'est la méthode la plus utilisée, et il nous semble qu'elle offre un bon compromis car elle permet de converger de façon satisfaisante vers les minima tout en explorant largement l'espace de recherche pour se sortir des pièges des minima locaux.

La méthode de la roulette nécessite que l'on attribue à chaque individu une probabilité d'être sélectionné, celle-ci dépendant de l'évaluation faite de l'individu grâce à la fonction objectif. On rappelle que la fonction objectif globale F , qui est définie en 5.7, est de dimension $3n_g$, avec n_g le nombre de gaz qui est pris en compte pour construire la fonction objectif. Pour chacun d'eux, trois objectifs sont posés, 5.3, 5.4 et 5.5. Il faut donc exprimer une probabilité, par définition un scalaire, en fonction de l'évaluation d'une fonction de dimension $3n_g$.

La manière la plus simple de traiter le problème, est sans doute de transformer la fonction objectif dans \mathbb{R}^3 en une fonction objectif équivalente dans \mathbb{R} , par l'intermédiaire d'une combinaison linéaire

pondérée [238]. Cette approche peut être intéressante, dans certains cas particuliers, si l'on est capable, a priori, de déterminer les poids à l'avance et avec précision. Cependant, la diminution de la dimension de la fonction objectif est obligatoirement synonyme de perte d'informations. Les objectifs qui étaient distincts et qui pouvaient être parfois contradictoires, vont devoir être exprimés par un scalaire. Les poids des critères sont difficiles à interpréter [239] et le comportement de l'algorithme peut être très sensible à leurs valeurs [240, 233].

Il existe des alternatives à la méthode précédente qui proviennent de la théorie des jeux. Sefrioui [233] en présente quelques-unes. On peut citer les équilibres de Pareto, les équilibres de Nash et les équilibres de Stackelberg. Bien que fort intéressantes et avec un potentiel important, nous délaissions ces techniques et nous avons choisi d'exprimer une fonction objectif équivalente qui sera exprimée par une combinaison linéaire de tous les objectifs. Ce choix est le choix de la simplicité. Les autres méthodes nécessitent des adaptations de l'algorithme génétique qui sont relativement complexes. Par manque de temps, ce choix nous est apparu comme le plus judicieux, mais nous pensons qu'il serait intéressant de développer les autres méthodes car, comme nous le verrons plus loin, la détermination des poids n'est pas triviale.

Pour chaque fonction objectif $f_{i,j}$, on construit une fonction fitness (ou de mérite) qui doit être définie dans $[0, 1]$. Plus l'individu est de bonne qualité, plus la fonction fitness doit être élevée. On fabrique une fonction fitness qui répond à ces critères. Pour un individu donné k , on a :

$$\tilde{f}_{i,j}^k = \frac{f_{i,j}^k - \max(f_{i,j}^k)}{\min(f_{i,j}^k) - \max(f_{i,j}^k)} \quad (5.8)$$

Dans le but de ramener la fonction fitness à un équivalent de probabilité, on transforme la dernière expression comme :

$$p_{i,j}^k = \frac{\tilde{f}_{i,j}^k}{\sum_{j=1}^N \tilde{f}_{i,j}^k} \quad (5.9)$$

où N est le nombre d'individus dans la population. Finalement, la probabilité qu'un individu k soit tiré à la roulette est exprimée comme suit :

$$P_k = \sum_{i=1}^{n_g} \alpha_i \sum_{j=1}^3 \beta_{i,j} p_{i,j}^k \text{ avec } \sum_{i=1}^{n_g} \alpha_i = 1 \text{ et } \forall i, \sum_{j=1}^3 \beta_{i,j} = 1 \quad (5.10)$$

Au final, $3n_g$ coefficients doivent être déterminés.

5.2.3 Croisement et mutation

L'évaluation a permis de sélectionner un groupe d'individus qui interviendra directement dans la conception de la génération suivante. Habituellement, on sélectionne deux individus qui seront appelés "parents". A partir des parents, on obtient deux nouveaux individus, les "enfants", qui héritent de certaines caractéristiques de leurs parents. L'opérateur de croisement sélectionne des gènes parmi ceux des parents. A partir de ces gènes sont générés les enfants. La probabilité de croisement représente la fré-

quence à laquelle les hybridations sont appliquées. S'il n'y a pas de croisement, les enfants sont l'exacte copie des parents, alors que, s'il y a un croisement, les enfants sont composés d'une partie de chacun de leurs parents.

Les enfants peuvent subir une mutation selon une probabilité donnée. La mutation génère des "erreurs" de copie, afin de créer un nouvel individu qui aurait des caractéristiques nouvelles. Le but est d'éviter à l'algorithme génétique de converger vers des minima locaux et de permettre de créer des éléments originaux.

Il existe différents types d'opérateurs de mutation et de croisement. Leur forme dépend du choix du codage du génome qui peut être binaire ou réel.

5.2.3.1 Codage binaire ou réel

Le codage binaire est la représentation la plus simple mais aussi la première utilisée pour représenter le génome d'un individu dans les algorithmes génétiques. Dans l'algorithme canonique de Holland [241], le génome était représenté sous forme de chaînes de bits contenant toute l'information nécessaire à la description d'un point dans l'espace, ce qui permettait des opérateurs de mutations et de croisements simples. Les bits sont les analogues des nucléotides qui sont les quatre briques élémentaires de l'ADN. Ainsi, les opérations de croisement et de mutations sur les individus se font naturellement. La figure 5.2 est une représentation d'éventuels résultats d'opérations de croisement et mutation sur un génome exprimé en binaire.

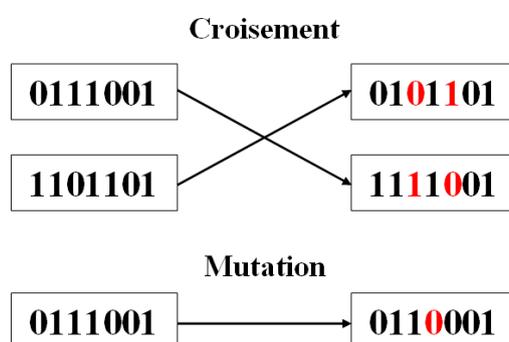


FIG. 5.2 – Illustration des opérations de croisement et mutation sur un génome codé en binaire

On constate que les opérations sont simples et faciles à appliquer. On notera qu'il existe différents opérateurs de croisement : le croisement simple à un point, le croisement multipoints [242] et le croisement uniforme [243]. Ils ont pour point commun de toujours mixer les gènes de deux individus, en inversant les 0 et 1 dans le cas du codage binaire. Cependant, en fonction des méthodes, l'inversion se fait sur un gène ou sur une subdivision du génotype. La mutation se fait toujours aléatoirement sur un gène.

Le codage binaire, bien qu'il soit facile à mettre en place comporte quelques inconvénients. Le principal est que deux individus voisins en terme de codage binaire ne codent pas nécessairement des éléments proches dans l'espace de recherche. C'est pourquoi on se tourne parfois vers le codage réel.

Selon Janikow et Michalewicz [244], il existe de nombreux problèmes pour lesquels un codage réel

est plus approprié et donne de meilleurs résultats. En 1994, Michalewicz [232] propose une étude détaillée des algorithmes évolutionnaires avec codage réel. Il souligne leur robustesse dans le cas d'applications réputées difficiles pour les algorithmes génétiques binaires. Cependant, le codage réel implique de nouveaux opérateurs plus complexes que ceux inhérents au codage binaire.

Nous avons fait le choix du codage réel car il nous semble plus adapté à notre problème.

La section 5.1.1 liste les possibles paramètres que l'on souhaite optimiser. Pour chaque réaction j prise en compte, on peut chercher N_p paramètres qui constitueront exactement le génotype G . Un traitement particulier est appliqué au facteur pré-exponentiel k . Si k évolue de façon exponentielle, les conséquences sur les autres phénomènes sont linéaires. De par sa nature, on cherchera plutôt $\ln(k)$

5.2.3.2 Croisement

La manière la plus intuitive de procéder au croisement avec un codage réel, est de procéder de la même façon que pour le codage binaire. Soient A et A' les parents qui ont été sélectionnés. Ils génèrent deux enfants B_1 et B_2 . Si on suppose que l'on effectue un croisement simple à un point, on obtient :

$$A = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ y_{i+1} \\ \vdots \\ y_{n-1} \\ y_n \end{pmatrix} \text{ et } B = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_i \\ x_{i+1} \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{croisement}} A' = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ x_{i+1} \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{pmatrix} \text{ et } B' = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_i \\ y_{i+1} \\ \vdots \\ y_{n-1} \\ y_n \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Le croisement conserve le même principe que celui du codage binaire, mais il existe une différence majeure : dans le cas réel, le point de coupure tombe nécessairement entre deux variables, alors que dans le cas du codage binaire, il peut tomber entre deux variables. Dans la situation du codage réel, le croisement fait de cette manière s'apparente donc à une simple permutation de variables. Il n'y a jamais de création de nouvelles variables. C'est pourquoi des opérateurs spécifiques au codage réel ont été développés.

Toute une série de nouveaux types de croisements existent. Ils sont majoritairement à base de combinaison linéaires des deux vecteurs considérés.

Le croisement arithmétique, propre à la représentation réelle, est la méthode la plus utilisée [245]. Il s'applique à une paire de chromosomes et se résume à faire une moyenne pondérée des variables des deux parents. Ici, pour deux gènes x et y impliqués dans un croisement, donnent :

$$\begin{cases} x' = \alpha x + (1 - \alpha)y \\ y' = \alpha y + (1 - \alpha)x \end{cases} \quad (5.12)$$

où α est pris aléatoirement dans $[0, 1]$. Cependant, si l'on suppose que $x < y$, les nouvelles valeurs x' et y' sont obligatoirement comprise dans l'intervalle $[x, y]$. Or, dans le croisement avec variables binaires, rien n'indique que c'est la cas. De plus, cette restriction réduit le champ d'exploration. On crée alors un

nouvel opérateur qui, pour deux gènes x et y impliqués dans un croisement, donnent :

$$\begin{cases} x' = \alpha(M - m) + m \\ y' = \alpha(M - m) + m \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} m = \min(x, y) - \lambda |\max(x, y) - \min(x, y)| \\ M = \max(x, y) + \lambda |\max(x, y) - \min(x, y)| \end{cases} \quad (5.13)$$

où α est pris aléatoirement dans $[0, 1]$ et λ fixé par l'utilisateur. Maintenant, si l'on suppose que $x < y$, les nouvelles valeurs x' et y' sont dans l'intervalle $[m, M]$, où $m < x$ et $M > y$. Si le problème est contraint, on ajuste m ou M si nécessaire pour ne pas sortir du domaine des solutions acceptables.

Nous optons pour la dernière solution qui nous semble être celle qui permettra le plus de faire converger la population tout en explorant l'espace des solutions. Nous choisirons $\lambda = 0.366$ et fixerons la probabilité de croisement à 1.

5.2.3.3 Mutation

Pour un algorithme génétique binaire, l'exploration se fait principalement grâce aux croisements. De ce fait, la mutation joue un rôle mineur. Ce n'est pas le cas en codage réel où elle assure une part importante de l'exploration. Dans certaines études, elle est considérée comme le moteur principal de recherche en favorisant le coté exploration [246].

L'opérateur de mutation en codage réel ne consiste pas à calculer aléatoirement la nouvelle valeur d'un gène. Les opérateurs de mutation sont beaucoup plus complexes. Il en existe un certain nombre, et nous avons choisi d'utiliser celui présenté par Janikov et Michalewicz [244]. Si un gène y doit subir une mutation, alors sa nouvelle valeur y' sera généré dans l'intervalle $[Min_y, Max_y]$ qui est l'ensemble de définition de la variable y , ensemble particulièrement important dans le cas où le problème est contraint. y' est calculé ainsi :

$$y' = \begin{cases} y + \Delta(t, Max_y - y) & \text{si } \Gamma = 0 \\ y - \Delta(t, y - Min_y) & \text{si } \Gamma = 1 \end{cases} \quad (5.14)$$

où t est le nombre de générations écoulées et Γ un booléen aléatoire. La fonction $\Delta(t, y)$ peut être définie comme :

$$\Delta(t, y) = yr \left(1 - \frac{t}{T}\right)^b \quad (5.15)$$

avec y la variable à muter, r un nombre aléatoire dans $[0, 1]$, T le nombre de génération maximales autorisées et b un paramètre de raffinement. La fonction Δ est construite de telle sorte qu'elle tende vers 0 quand t tend vers T dans le but de resserrer l'exploration pour les dernières générations et surtout de l'élargir pour les premières afin d'explorer plus largement quand on suppose qu'on est encore loin de la convergence. Le paramètre b ajuste l'importance de la mutation. Plus b est élevé, plus la mutation engendre une valeur proche de l'originale. Ainsi, b peut être considéré comme le paramètre contrôlant l'exploration de l'espace de recherche.

5.2.4 Amélioration de la convergence

Dans cette partie, nous exposons différents concepts que nous allons implémenter dans l'algorithme génétique pour améliorer ses chances de convergence vers le minimum global.

5.2.4.1 Exploration dynamique

Afin de favoriser la convergence, nous proposons d'utiliser l'idée d'exploration dynamique émise par Sefrioui [233]. Il propose de faire varier la valeur de b , dans la fonction 5.15, en fonction du contexte. Au départ, on donne à b une valeur élevée, ce qui permet de raffiner assez rapidement des solutions trouvées dans les premières phases de l'algorithme. Ensuite, il suffit de modifier la valeur de b dès que l'on détecte l'apparition d'un état stationnaire. L'état stationnaire est identifiable par une stagnation de la meilleure solution. Cette stagnation peut signifier que l'optimum global a été atteint, dans ce cas, faire varier b sera inutile mais sans conséquence. Elle peut aussi signifier que l'algorithme est piégé dans un optimum local pour cause de convergence prématurée. Alors, la diminution de b pourra permettre de se sortir de cette situation. Finalement, nous commençons par $b = 5$ et, lorsque la population stagne, c'est à dire le meilleur individu est le même d'une génération à l'autre, on met à jour b ainsi : $b = b \times 0.95$. Nous traçons en figure 5.3, l'évolution de la fonction Δ en fonction du nombre de générations, pour différentes valeurs de b .

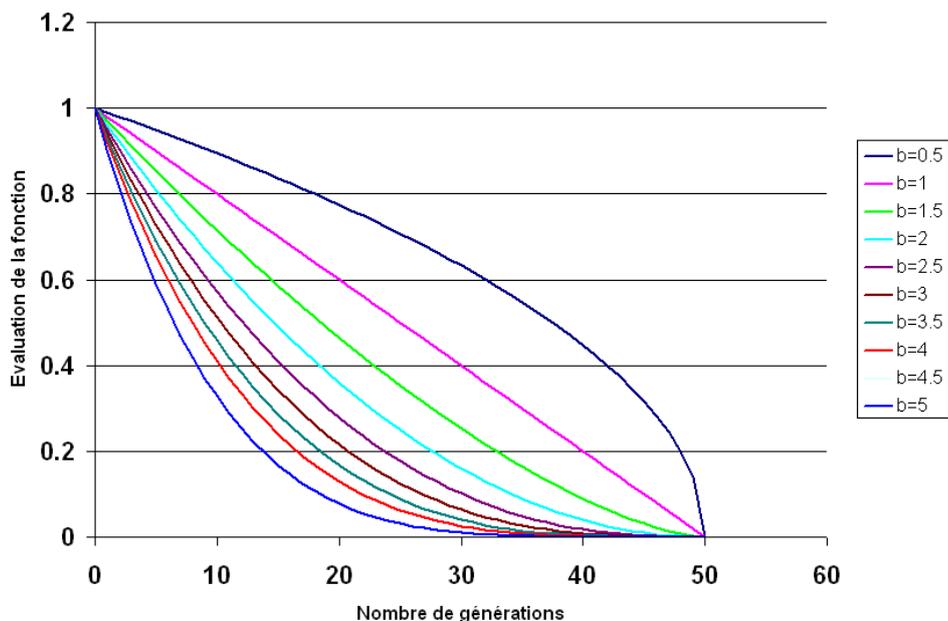


FIG. 5.3 – Représentation de la fonction Δ pour différentes valeurs du paramètre b

5.2.4.2 Probabilité dynamique de mutation

L'idée de base est assez simple et est proposée par Sefrioui [233]. On traite spécifiquement chaque couple d'enfants généré par le croisement. Chaque enfant peut subir une mutation. On souhaite que la probabilité de mutation soit dépendante des similarités entre les individus. Plus précisément, en faisant une analogie avec la biologie, on veut que la probabilité de mutation soit extrêmement faible lorsque deux parents sont très différents. En d'autres termes, on souhaite contrecarrer la consanguinité par une mutation.

Le taux de mutation n'est plus une constante mais une variable qui est calculée de manière dynamique dès qu'un croisement est effectué. Chaque fois qu'un couple d'individus est choisi pour un croisement,

les différences qui les séparent doivent être quantifiées. Pour ce faire, on utilise une distance. Si l'on note, G_i , le génotype de l'individu i et g_i^k , le k ème gène, alors Sefrioui [233] propose que la distance entre deux individus i et j soit définie comme :

$$d(i, j) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left| \frac{g_i^k - g_j^k}{Max^k - Min^k} \right|^{\frac{1}{q}} \quad (5.16)$$

où Max^k et Min^k sont respectivement les bornes supérieures et inférieures de la variable k , n le nombre de gènes d'un individu et q un entier naturel. A partir de cette expression de la distance, on peut définir une probabilité de mutation intrinsèque aux individus i et j :

$$P_m(i, j) = \left(1 - \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left| \frac{g_i^k - g_j^k}{Max^k - Min^k} \right|^{\frac{1}{q}} \right) P_{max} \quad (5.17)$$

où P_{max} est la probabilité maximale de mutation. Nous prendrons $P_{max} = 0.9$ et $q = 5$ pour la suite.

5.2.5 Algorithme final

L'algorithme génétique a été couplé avec le code de cellule cinétique. Il est parallélisé grâce au langage *MPI*. Les appels au code de cellule cinétique peuvent se faire sur un nombre souhaité de processeurs. On distingue le processeur maître et les processeurs esclaves. Le processeur maître sera utilisé pour tous les calculs inhérents à l'algorithmes génétique. L'évaluation des individus, qui représente l'essentiel du temps de calcul, sera partagé entre les différents processeurs.

L'algorithme final se présente ainsi :

1. Génération aléatoire de N (N est impair) individus qui constitueront la population.
2. Évaluation de chaque individu.
3. Sélection du meilleur individu pour la génération suivante.
4. Renouvellement de $N - 1$ individus pour la génération suivante.
 - (a) Sélection de deux parents.
 - (b) Croisement des deux parents.
 - (c) Mutation des enfants selon une probabilité P_m .
 - (d) Retour à l'étape 4(a) jusqu'au renouvellement complet de la population.
5. Arrêt de l'algorithme si le nombre de génération atteint le nombre maximal autorisé ou si tous les individus sont identiques. Sinon retour à l'étape 1.
6. Le génotype du meilleur individu est pris comme solution du problème d'optimisation.

5.3 Résultats

Dans cette partie, nous utilisons l'algorithme génétique pour déterminer les paramètres cinétiques du modèle. Le code de simulation de cellules cinétiques est utilisé avec 3 blocs dans la direction longitudinale. Les résultats présentés en section 4.2.2.2.c ont montré qu'il fallait aller au-delà pour obtenir des

résultats convergents. Néanmoins, c'est pour des raisons de temps de calcul que nous avons opté pour 3 blocs car les résultats de la section 4.2.2.2.c montraient aussi que les écarts entre une configuration à 3 blocs et une à 8 blocs étaient faibles et bien en-deçà des attentes de résultats que fournira l'algorithme d'optimisation.

Une première approche pourrait être de vouloir traiter le problème globalement, d'un seul tenant en prenant en compte plusieurs expériences. Or, comme on le verra par la suite, il est déjà difficile d'optimiser les paramètres cinétiques sur une seule réaction simple, principalement à cause de la nature multi-objectif du problème. Il est alors inconcevable de traiter le problème globalement. C'est pourquoi, nous allons décomposer le travail de détermination en plusieurs étapes, chacune reposant sur une expérience choisie pour mettre en avant un aspect du mécanisme réactionnel. Les différentes étapes sont présentées en suivant.

5.3.1 Détermination de la réaction de pyrolyse

5.3.1.1 Hypothèses

La première réaction considérée dans le mécanisme réactionnel sera la réaction de cracking de l'huile en coke (résidu solide). L'optimisation repose sur l'expérience de cellule cinétique RUN10 (voir tableau 2.3). Pour rappel, cette expérience consistait à faire subir, à un échantillon préalablement pyrolysé, une oxydation. C'est l'étape de pyrolyse qui nous intéresse. Pendant celle-ci, un échantillon classique, composé en partie d'huile, subissait une élévation de température sous injection unique d'azote. Pendant cette expérience, non présentée en section 2.1, on mesurait l'évolution de méthane, dans le gaz évacué, en fonction du temps. La figure 5.4 représente l'évolution de méthane en fonction du temps. Nous nous

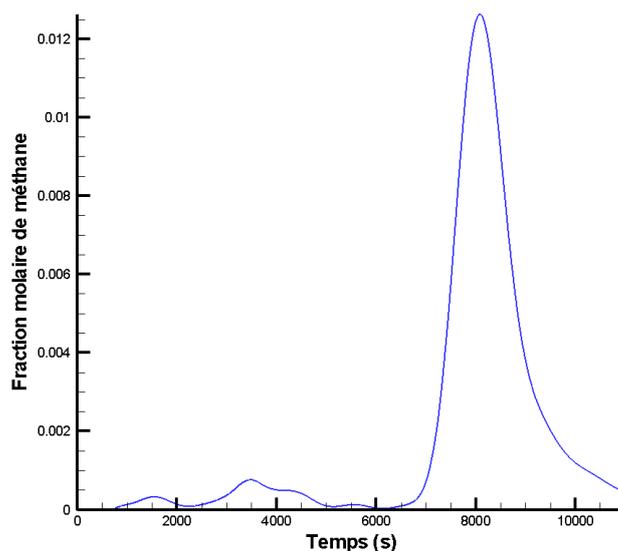


FIG. 5.4 – Évolution de la fraction molaire de méthane en sortie de cellule cinétique, en fonction du temps

servons de cet indicateur pour caractériser la réaction de pyrolyse.

La réaction de pyrolyse que nous considérons est de la forme suivante :



Notre première tentative a été de supposer que :

- seul le constituant le plus lourd de l'huile, le C_{50+} , était pyrolysé,
- la réaction était d'ordre 1 et
- le coke avait les propriétés du carbone pur, c'est à dire $\text{Coke} = C$.

Les paramètres à optimiser sont alors le facteur pre-exponentiel k_1 et l'énergie d'activation Ea_1 de la réaction 5.18. Malheureusement, toutes les tentatives d'optimisation basées sur ces hypothèses ont conduit à l'échec. On pouvait constater qu'il était impossible de reproduire l'amplitude du signal de méthane. Nous pensons que le problème était trop contraint, autrement dit, il n'y avait pas assez de degré de liberté pour rendre possible l'optimisation.

Finalement, afin de rendre le problème d'optimisation résoluble, nous considérons que seule une partie du constituant C_{50+} peut être pyrolysée. Ce constituant est appelé C_{50+p} , sa fraction molaire représentée $\gamma \times z_{C_{50+}}^{init}$, avec $z_{C_{50+}}^{init}$, la fraction molaire de C_{50+} tel qu'il était initialement défini. Les paramètres à optimiser sont donc l'énergie d'activation, le facteur de fréquence et le nouveau paramètre γ_1 .

Il est intéressant de noter l'incompatibilité de la description thermodynamique de l'huile avec la modélisation de la chimie. Le besoin de séparer le constituant C_{50+} en deux autres constituants est révélateur d'un problème important lié, encore une fois, au couplage de la chimie et des changements de phases. En effet, le traitement d'un tel problème couplé nous oblige à avoir une seule description de l'huile pour traiter deux phénomènes physiques complètement différents. L'introduction du paramètre γ_1 est un artifice qui nous permet, pour cet exemple, d'aller au-delà mais nous pensons que le choix de la description compositionnelle de l'huile pour ce genre de problème est un problème encore ouvert qui nécessiterait des études approfondies.

Pour construire la fonction objectif globale, nous traitons une seule zone du signal comprise entre 5000s et 11000s. Ainsi, la production de méthane hors de cette plage est négligée. La pondération de la fonction objectif globale se fait ainsi : on choisit $\beta_1 = 0$, $\beta_2 = 0.5$ et $\beta_3 = 0.5$. La population de l'algorithme génétique est composée de 25 individus, 50 générations sont créées.

5.3.1.2 Comparaison et résultats

La figure 5.5 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques obtenus avec les paramètres optimisés. Les paramètres obtenus sont $Ea_1 = 108969J$, $k_1 = 50092s^{-1}$ et $\gamma_1 = 0.39029$.

Les résultats montrent un bon accord conformément avec la définition de la fonction objectif globale. On voit en effet que le maximum de consommation ainsi que sa situation temporelle sont respectés. Cependant, on remarque que la réaction démarre un peu plus tôt et s'étale plus longuement dans le temps. Nous n'avons pas réussi à capturer ses effets malgré de nombreuses tentatives d'adaptations de la fonction objectif globale. Nous pensons que ceci peut venir des erreurs commises sur la modélisation de l'évaporation de l'huile. En effet, quand l'huile s'évapore, la réaction de cracking est stoppée. Or, si la température de changement de phase est sous-estimée, la réaction est stoppée. On constate, en examinant

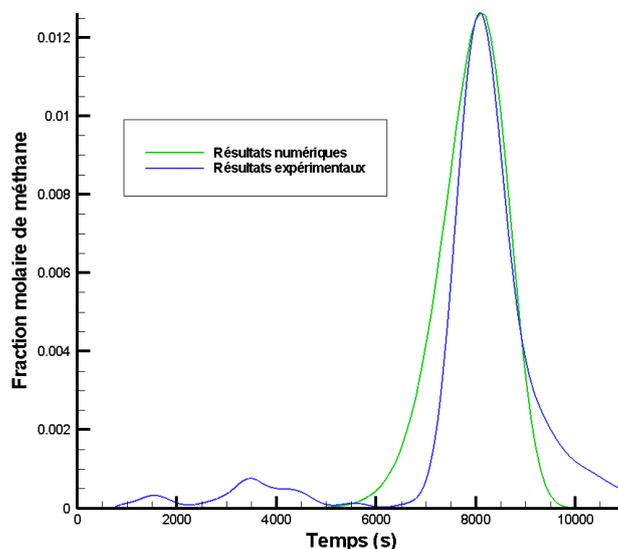


Fig. 5.5 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques obtenus avec les paramètres optimisés

les résultats expérimentaux, qu'un réactif semble subsister bien au-delà de la fin de l'expérience. La modélisation des fractions les plus lourdes, qui sont les plus concernées par les réactions de pyrolyse, en un seul constituant est peut-être trop grossière et ne permet pas de prendre en compte l'état de ces derniers. Cependant, le modèle de pyrolyse tel qu'il est permet de conserver les caractéristiques principales de la réaction.

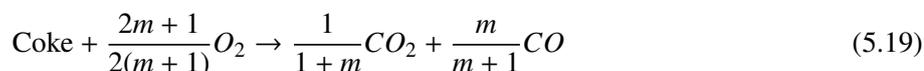
La figure 5.6 illustre l'évolution des objectifs f_2 et f_3 , et des paramètres à optimiser, pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations. La figure 5.6a montre que la convergence est obtenue assez rapidement, vers la vingtième génération, et que l'évolution des objectifs se fait de façon quasi concomitante. Les figures 5.6b, 5.6c et 5.6d illustrent l'évolution des paramètres à optimiser. On peut voir que l'algorithme génétique explore une large gamme et attrape rapidement un optimum.

5.3.2 Détermination de la réaction de combustion du coke

5.3.2.1 Hypothèses

La deuxième réaction prise en compte est naturellement la combustion dudit coke. Nous utilisons la deuxième étape de l'expérience de cellule cinétique RUN10 (voir tableau 2.3). C'est une expérience de combustion classique. La figure 5.7 présente l'évolution de la fraction molaire d'oxygène dans le gaz, en sortie de cellule cinétique, en fonction du temps.

Nous supposons que la réaction de combustion du coke est de la forme suivante :



Le facteur m , qui représente le rapport entre le taux de production de CO_2 et celui de CO , est fixé à 5,

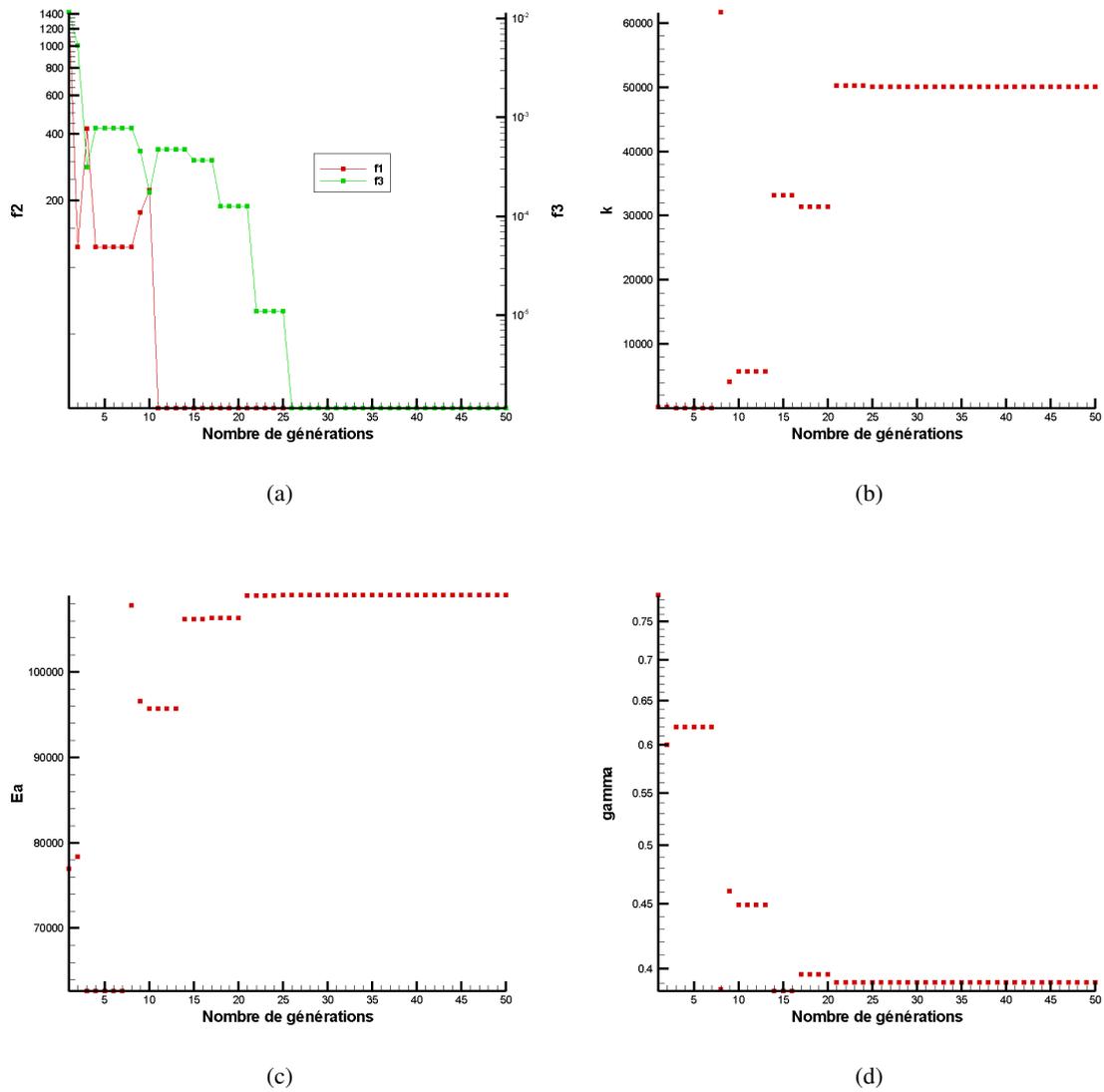


FIG. 5.6 – Évolution des objectifs (a) et paramètres à optimiser, (b) k_1 , (c) Ea_1 et (d) γ_1 , pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations

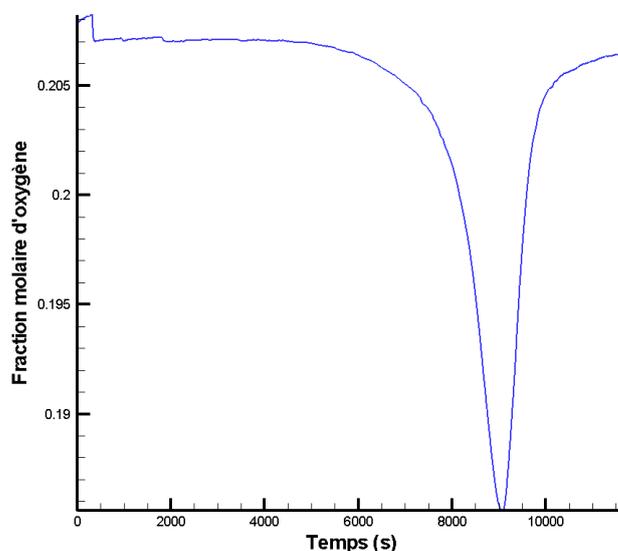


Fig. 5.7 – Évolution de la fraction molaire d’oxygène en sortie de cellule cinétique, en fonction du temps

en se basant sur les observations expérimentales (voir section 2.1.2.5). Nous supposons que la réaction est d’ordre 1 pour le coke et l’oxygène. On pourrait vouloir optimiser l’ordre de réaction selon l’oxygène, mais, pour ce faire, il faudrait traiter le problème d’optimisation sur plusieurs expériences et sous différentes pressions. En effet, optimiser ce paramètre sur une seule expérience ne signifie rien et donnerait trop de degrés de liberté au problème. Nous préférons, dans une première approche, le considérer constant. Il serait intéressant, par la suite, de traiter ce paramètre en se basant sur d’autres expériences.

Pour se mettre dans les conditions expérimentales, et prendre en compte l’expérience préalable de pyrolyse, le milieu poreux est uniquement constitué de coke avec une concentration dictée par l’expérience numérique précédente.

Les paramètres à optimiser sont l’énergie d’activation Ea_2 et le facteur pre-exponentiel k_2 . Pour construire la fonction objectif globale, nous traitons une seule zone du signal comprise entre 7345s et 9975s. La pondération de la fonction objectif se fait ainsi : $\beta_1 = 0$, $\beta_2 = 0.3$ et $\beta_3 = 0.7$. La population de l’algorithme génétique est composée de 25 individus, 50 générations sont créées.

5.3.2.2 Comparaison et résultats

La figure 5.8 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques obtenus avec les paramètres optimisés. Les paramètres obtenus sont $Ea_2 = 127179J$, $k_2 = 1230979m^3/mol/s$.

Ils fournissent des résultats en très bon accord avec les résultats expérimentaux. L’amplitude du pic de consommation d’oxygène est presque respectée alors que sa position est parfaitement reproduite. On remarque aussi qu’en situation expérimentale, la réaction démarre plus tôt mais moins rapidement. Elle se termine aussi légèrement plus tard. Toutefois, les résultats sont très satisfaisants car ils reproduisent les caractéristiques principales de la réaction.

La figure 5.9 illustre l’évolution des objectifs f_2 et f_3 , et des paramètres à optimiser, pour le meilleur

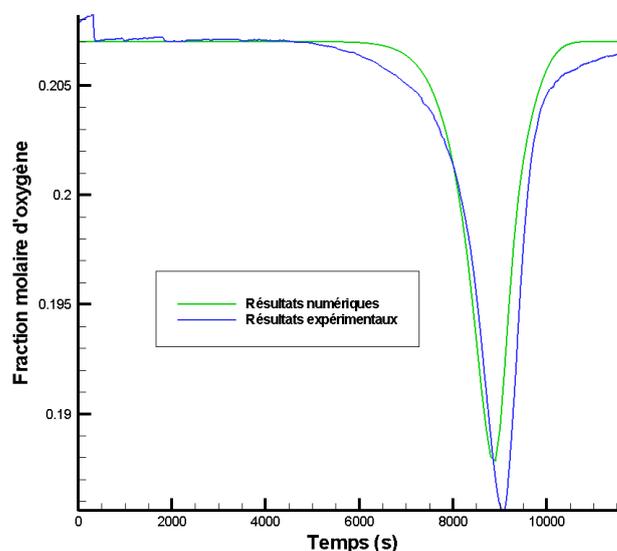


FIG. 5.8 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques obtenus avec les paramètres optimisés

individu en fonction du nombre de générations. La figure 5.9a montre que la convergence est obtenue beaucoup moins rapidement que pour la réaction précédente. On constate une première phase d'exploration large de l'espace des solutions jusqu'à la génération 6, suivie d'une phase d'affinage de la solution. On peut d'ailleurs se demander si la création de plus de générations n'aurait pas permis d'avoir une meilleure solution. Les figures 5.9b et 5.9c présentent l'évolution des paramètres à optimiser. On peut remarquer que l'affinage de la solution s'est surtout fait sur le paramètre k_2 .

5.3.3 Détermination du mécanisme réactionnel complet : expérience sèche

5.3.3.1 Hypothèses

Dans cette section, nous allons essayer de déterminer le mécanisme réactionnel complet de combustion de l'huile. Pour ce faire, nous nous référons à l'expérience RUN12 (voir tableau 2.3), expérience de cellule cinétique classique, que nous avons choisie comme expérience de référence. L'évolution de la fraction molaire d'oxygène et de dioxyde de carbone est présentée en figure 5.10

Il est possible de déterminer un mécanisme réactionnel, paramétré, qui reproduit l'évolution de la consommation d'oxygène comme en figure 5.10a. L'approche la plus simple, est de considérer uniquement deux réactions d'oxydation qui affectent chacune une partie de l'huile. C'est d'ailleurs l'approche classique que l'on retrouve dans la littérature (voir section 1.2). Nous l'avons fait avec succès pour éprouver l'algorithme génétique. On peut aussi, sans grande difficulté et pour enrichir le modèle, prendre en compte les réactions de pyrolyse et oxydation du coke telles qu'elles ont été modélisées dans les sections précédentes. Nous ne voulons pas nous engager dans cette voie, qui, à notre avis, est imprécise. En effet, si on regarde la figure 5.10b, on note que la production de dioxyde de carbone, pour les réactions LTO, n'est pas en phase avec la production d'oxygène. Plus en détails, on voit que les réactions LTO

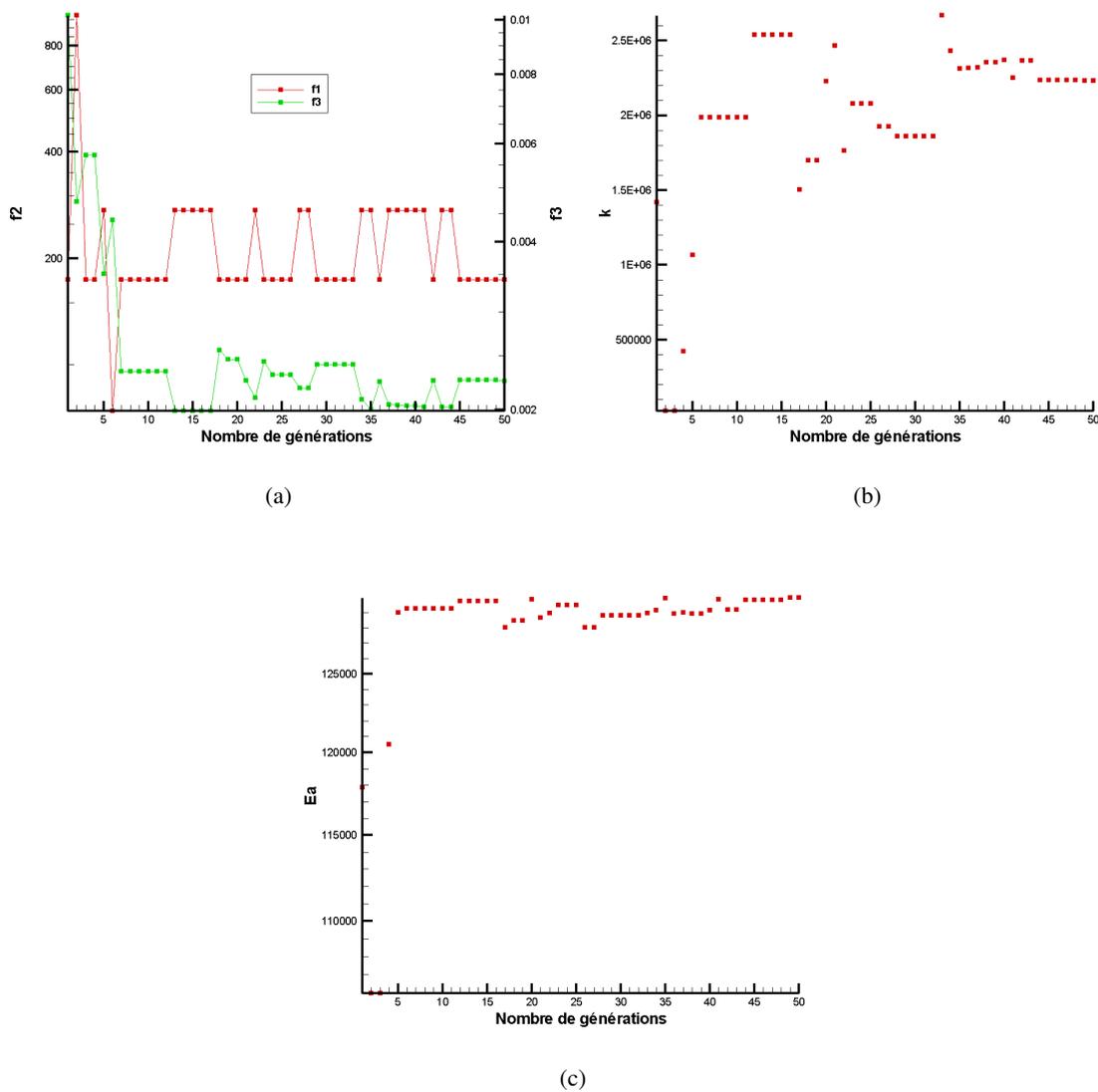


FIG. 5.9 – Évolution des objectifs (a) et paramètres à optimiser, (b) k_2 , (c) Ea_2 , pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations

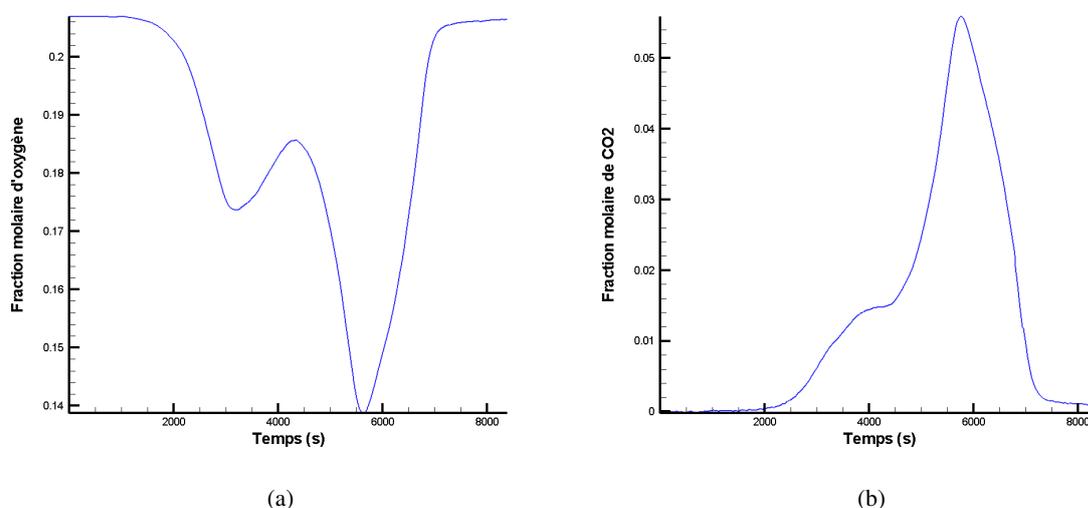


FIG. 5.10 – Évolution de la fraction molaire d’oxygène (a) et de la fraction molaire de CO_2 , en sortie de la cellule cinétique, en fonction du temps

démarrent par une consommation d’oxygène sans production de dioxyde de carbone. Ceci dénote les réactions d’oxydation partielles (voir section 1.2.2). Ainsi, il n’est pas judicieux de faire une optimisation uniquement sur le signal d’oxygène car on néglige des informations cruciales pour construire le modèle.

Nous supposons, en plus des réactions déjà caractérisées, qu’il se produit deux types de réactions supplémentaires faisant intervenir l’oxygène.

La première famille de réactions est l’oxydation partielle. Elle est de la forme suivante :



Elle concerne les six constituants réactifs les plus légers : $C_2 - C_{11}$, $C_{12} - C_{16}$, $C_{17} - C_{21}$, $C_{22} - C_{27}$, $C_{28} - C_{35}$ et $C_{36} - C_{49}$. Ces mêmes constituants vont créer des constituants oxygénés $C_2 - C_{11}Ox$, $C_{12} - C_{16}Ox$, $C_{17} - C_{21}Ox$, $C_{22} - C_{27}Ox$, $C_{28} - C_{35}Ox$ et $C_{36} - C_{49}Ox$.

Nous devons leur attribuer des propriétés, or il est très difficile de caractériser, a priori, ce genre de constituants, car nous ne disposons d’aucune donnée ou analyse expérimentale les concernant. Nous savons seulement qu’un composant oxygéné, par rapport à son homologue non oxygéné, aura tendance à passer de l’état liquide à l’état gazeux à plus haute température. C’est pourquoi, faute de pouvoir faire mieux, nous leur attribuons des propriétés qui respectent ce dernier principe. Leurs propriétés sont fournies dans le tableau 5.1. Pour rappel, M_w , P_c , T_c , ω , N_C et N_H sont respectivement la masse molaire, la pression critique, la température critique, le facteur acentrique, le nombre d’atomes de carbone du constituant et le nombre d’atome d’hydrogène du constituant. N_O est défini comme le nombre d’atome d’oxygène du constituant.

On remarque que certaines propriétés ne sont pas renseignées dans le tableau 5.1. Elles sont toutes dépendantes du paramètre z de l’équation de réaction 5.20 et ne peuvent être calculées qu’en le connaissant.

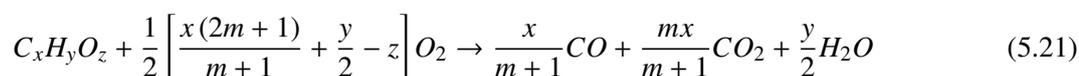
Constituant	M_w (g/mol)	P_c (bar)	T_c (K)	ω	N_C	N_H	N_O
$C_2 - C_{11}Ox$?	13	900	1	10.54	17.17	?
$C_{12} - C_{16}Ox$?	12	930	1	14.18	23.66	?
$C_{17} - C_{21}Ox$?	10	950	1	19.00	35.40	?
$C_{22} - C_{27}Ox$?	7	1050	1.5	24.31	44.57	?
$C_{28} - C_{35}Ox$?	6.1	1120	1.6	31.14	56.79	?
$C_{36} - C_{49}Ox$?	6	1160	1.6	41.46	75.53	?

TAB. 5.1 – Description des constituants oxygénés

On fait l'hypothèse que le nombre d'atomes d'oxygène dans un constituant est directement proportionnel à son nombre d'atomes de carbone. On définit r tel que $r = N_C/N_O$.

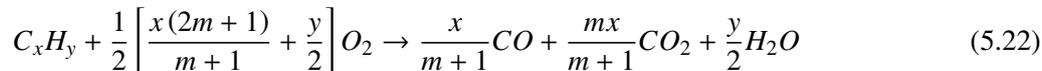
Pour cette famille de réactions, on cherchera à optimiser l'énergie d'activation Ea_3 , le facteur pré-exponentiel k_3 et le paramètre r . On suppose que les réactions sont d'ordre 1.

La deuxième famille de réaction du mécanisme réactionnel est une réaction d'oxydation des composants oxygénés. Elle prend la forme suivante :



Elle concerne les six composants oxygénés. On cherchera à optimiser l'énergie d'activation Ea_4 et le facteur pré-exponentiel k_4 . On supposera que la réaction est d'ordre 1.

Enfin, la dernière réaction est une réaction d'oxydation des constituants lourds. Elle se présente ainsi :



Elle affecte les constituants C_{50+p} et C_{50+} . On cherchera à optimiser l'énergie d'activation Ea_5 et le facteur pré-exponentiel k_5 . On supposera que la réaction est d'ordre 1.

Pour construire la fonction objectif, nous prenons en compte l'évolution des signaux d'oxygène et de dioxyde de carbone. Si l'on se réfère aux notations introduites en section 5.1.2, on a $n_g = 2$. Pour le signal de dioxyde de carbone, on prend en compte trois zones : la première est comprise entre 1s et 4442s, la deuxième entre 4443s et 5000s et la dernière entre 5001s et 7160s. Pour le signal d'oxygène, on prend également en compte trois zones : la première est comprise entre 1s et 4285s, la deuxième entre 4286s et 4328s et la dernière entre 4329s et 7300s.

Pour ce type de problème à nombreux objectifs, il est très difficile de choisir, a priori, les poids α_i et $\beta_{i,j}$ relatifs à la construction de la fonction objectif globale. Nous avons procédé à de multiples essais et finalement conservé le jeu de paramètre suivant : $\alpha_1 = 0.2$, $\alpha_2 = 0.8$, $\beta_{1,1} = 1$, $\beta_{1,2} = 0$, $\beta_{1,3} = 0$, $\beta_{2,1} = 0.3$, $\beta_{2,2} = 0.3$ et $\beta_{2,3} = 0.4$. Cette difficulté pour définir les poids traduit la faiblesse de l'approche avec pondération pour un problème multi-objectifs tel que celui-ci.

La population de l'algorithme génétique est composée de 25 individus, 50 générations sont créées.

5.3.3.2 Comparaison et résultats

La figure 5.11 représente la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques obtenus avec les paramètres optimisés. Les paramètres obtenus sont $Ea_3 = 98487J$, $k_3 = 114305s^{-1}$, $r = 3.2259$, $Ea_4 = 71078J$, $k_4 = 2738m^3/mol/s$, $Ea_5 = 85069J$ et $k_5 = 168m^3/mol/s$. Les comparaisons

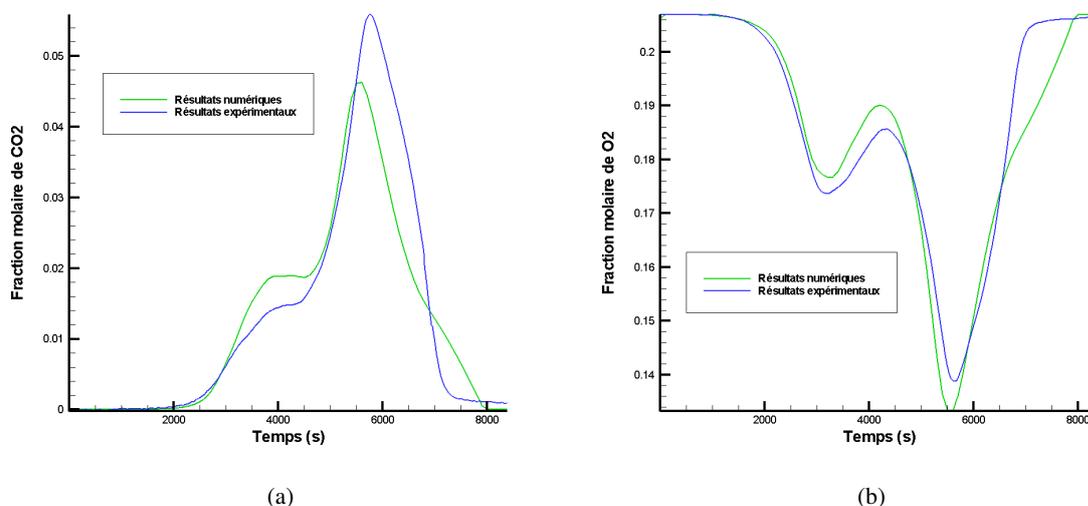


FIG. 5.11 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques obtenus avec les paramètres optimisés : évolution de la fraction molaire de CO_2 (a) et de la fraction molaire d'oxygène (b), en sortie de la cellule cinétique, en fonction du temps

présentées en figure 5.11 montrent une bonne adéquation. On constate que la position des nombreux points d'inflexion est bien respectée. Les résultats numériques concordent peu lorsque l'intensité des réactions HTO diminue. Cette période correspond à de plus fortes variations de température causées par le contrôleur de température. Ces variations peuvent favoriser les déséquilibres en tout genre, thermiques et thermodynamiques, et rendre nos modèles, dits "à l'équilibre", peu fiables. Ils peuvent aussi changer les comportements chimiques.

On remarque que la simulation surestime la production de dioxyde de carbone lors des réactions LTO mais elle la sous-estime pendant les réactions HTO. La tendance inverse se produit avec la fraction molaire d'oxygène. La consommation d'oxygène est sous-estimée pendant les réactions LTO, alors qu'elle est surestimée pendant les réactions HTO. Ces effets peuvent traduire :

- une mauvaise stoechiométrie dans les réactions chimiques, qui est directement liée aux nombres d'atomes de carbones et d'hydrogène caractérisant les composants. En effet, le rapport N_H/N_C déterminera la production d'eau au détriment des autres gaz. Nous avons pris partie, par souci de cohérence et faute d'avoir d'autres solutions, d'étendre la description compositionnelle thermodynamique de l'huile pour calculer les facteurs stoechiométriques des réactions chimiques. Or, il semble que l'extension ne soit pas si triviale, particulièrement si les molécules d'une même coupe ne réagissent pas de la même façon, ce qui semble très probable. Là encore, nous souhaitons souligner l'importance des études de caractérisations et la nécessité de nouvelles études et recherches sur ce sujet, qui est, à notre avis, un des points-clés pour traiter ce genre de problème.
- de certains choix marqués. Les constituants affectés par les réactions chimiques sont issus de la séparation implicite que nous avons fait entre les constituants lourds (nombre d'atomes de carbone supérieur à 50) et ceux légers. Il est évident que ce n'est pas aussi simple, mais faute d'étude

chimique poussée sur le sujet, et en se basant sur des test préliminaires, ce choix nous paraît être le plus favorable. On pourrait néanmoins imaginer chercher à optimiser un paramètre qui quantifierait la séparation entre "lourds" et "légers" mais on ajouterait de la complexité au problème.

La figure 5.12 représente l'évolution des différentes fonctions objectifs en fonction du nombre de générations. On voit une première phase de recherche de solutions assez longue, jusqu'à la 34ème gé-

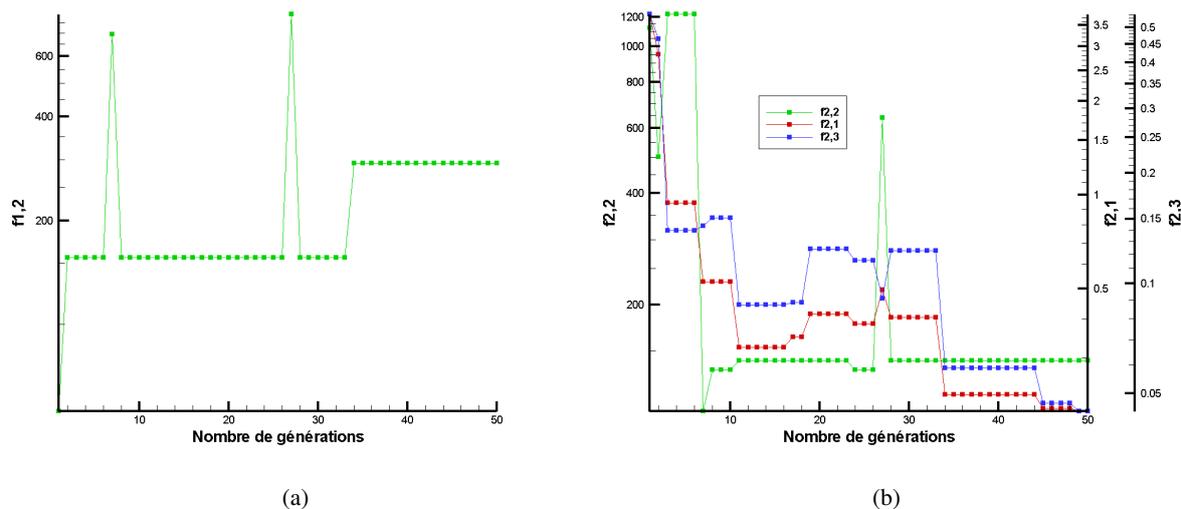


FIG. 5.12 – Évolution des objectifs, (a) pour le dioxyde de carbone ($f_{1,i}$) et (b) pour l'oxygène ($f_{2,i}$)

nération. Ensuite, la recherche semble plus ciblée et l'amélioration des solutions se fait essentiellement par rapport aux fonctions objectifs relatives à l'oxygène (les $f_{2,i}$), au détriment de la fonction objectif relative au dioxyde de carbone, ce qui est possible car $\alpha_2 > \alpha_1$.

La figure 5.13 présente l'évolution des paramètres à optimiser, pour la réaction 3 et pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations.

Sur la figure 5.14, on peut voir l'évolution des paramètres à optimiser, pour la réaction 3 et pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations.

Sur la figure 5.14, illustre l'évolution des paramètres à optimiser, pour la réaction 4 et pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations.

En figure 5.16, on met en évidence la complexité de la chimie mise en place grâce au nouveau mécanisme réactionnel. On voit que pour les réactions HTO, la production de dioxyde de carbone et la consommation d'oxygène sont complètement corrélées. Par contre, la chimie mise en jeu lors des réactions LTO est beaucoup plus complexe. L'oxygène est tout d'abord consommée par les réactions d'oxydation partielle qui ne produisent pas de dioxyde de carbone. Les constituants oxygénés, présents dans l'huiles, sont ensuite consommés par les réactions d'oxydation ou bien chassés par l'écoulement gazeux s'ils s'évaporent. On remarque aussi la production de méthane par la réaction de pyrolyse.

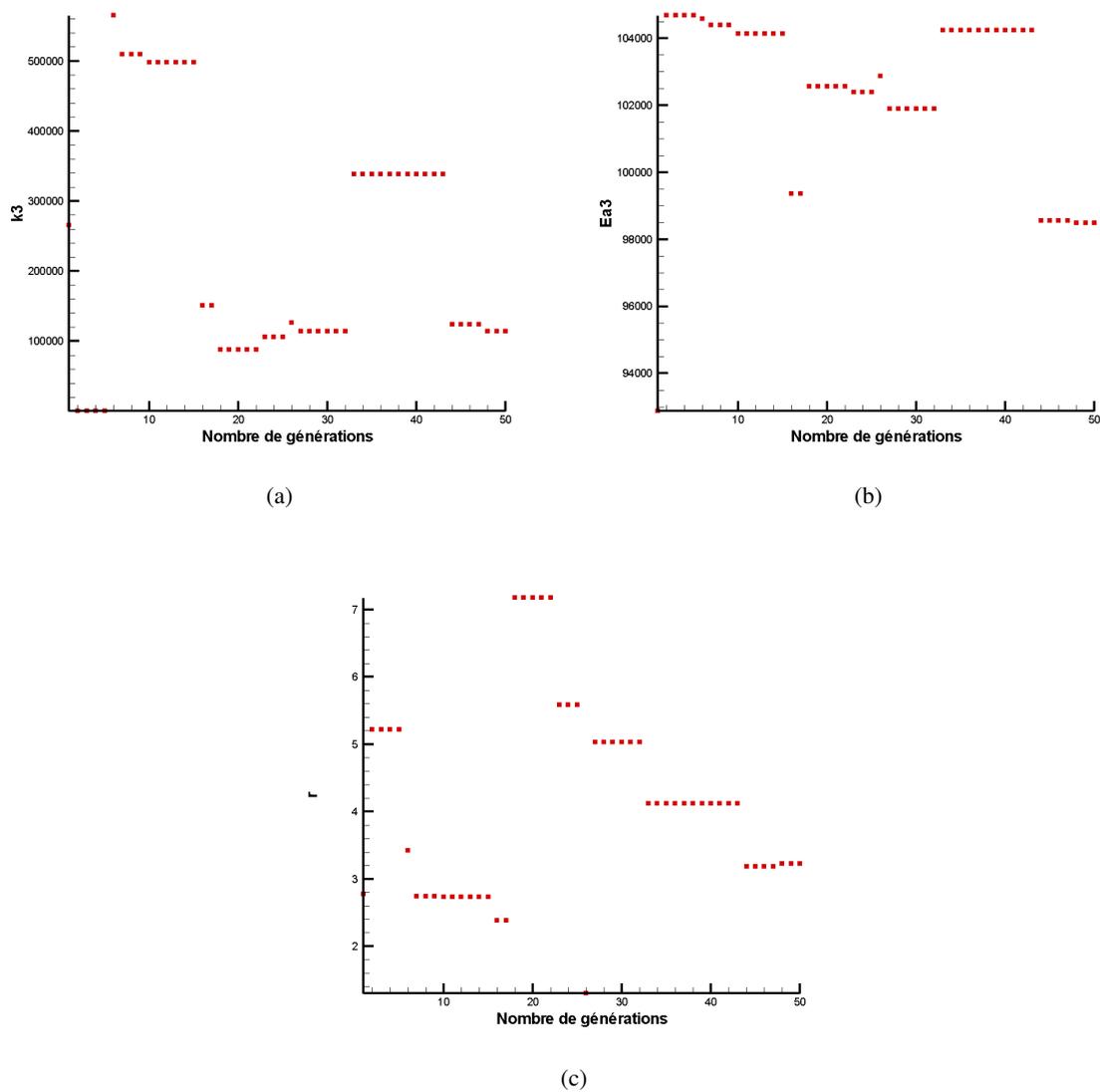


FIG. 5.13 – Évolution des paramètres à optimiser de la réaction 3, (a) k_3 , (b) Ea_3 et (c) r , pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations

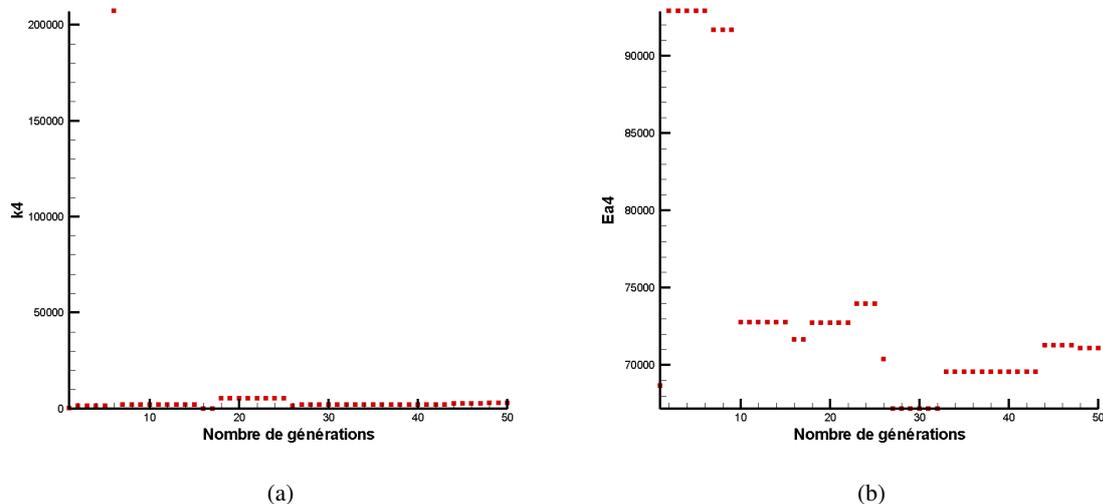


FIG. 5.14 – Évolution des paramètres à optimiser de la réaction 4, (a) k_4 et (b) E_{a4} , pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations

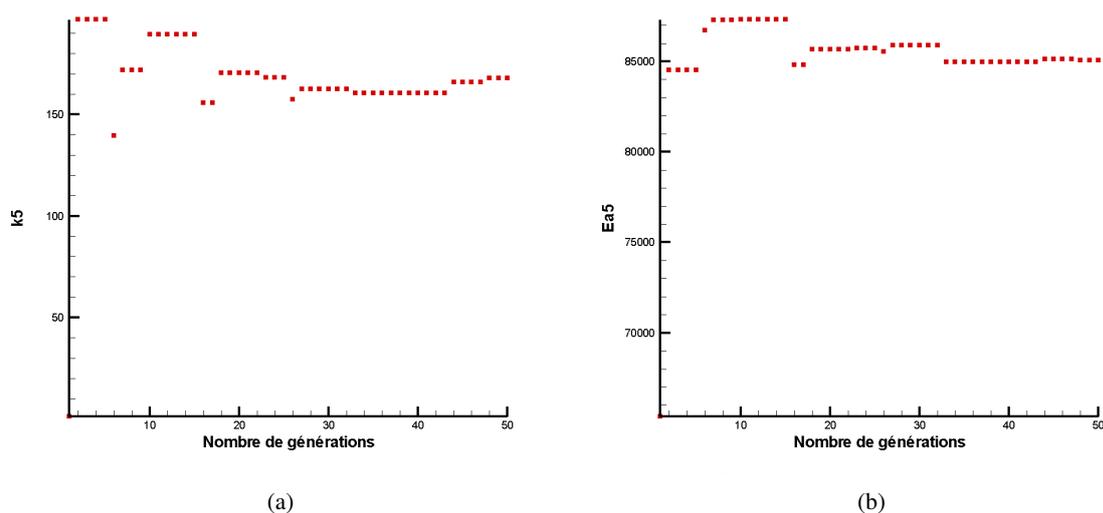


FIG. 5.15 – Évolution des paramètres à optimiser de la réaction 4, (a) k_4 et (b) E_{a4} , pour le meilleur individu en fonction du nombre de générations

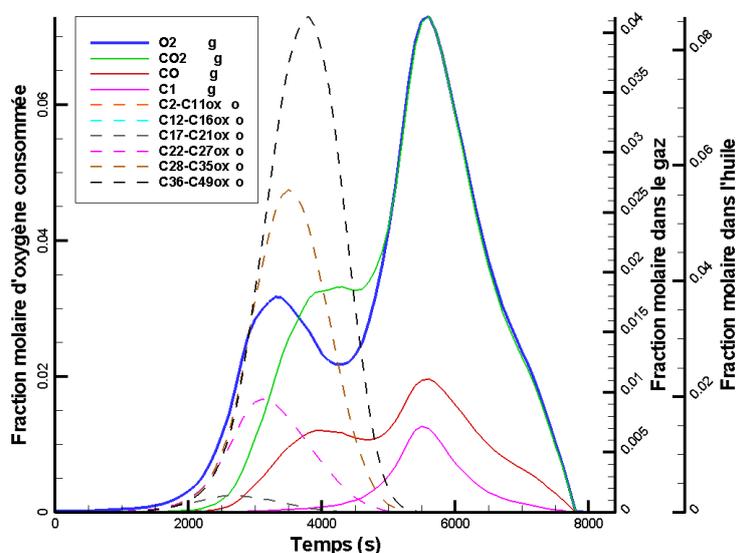


FIG. 5.16 – Évolution de la fraction molaire des constituants dans le gaz et dans l'huile

5.3.4 Détermination du mécanisme réactionnel complet : expérience humide

Nous souhaitons adapter le mécanisme réactionnel produit pour les expériences avec injection de vapeur. Pour ce faire, nous utilisons les résultats de l'expérience RUN16 (voir tableau 2.3). Nous rappelons les résultats obtenus en figure 5.17.

Regardons tout d'abord, en figure 5.18, les résultats numériques, obtenus grâce au mécanisme réactionnel précédent, par rapport aux résultats expérimentaux. Les résultats numériques permettent de reproduire certaines spécificités de l'expérience avec injection de vapeur par rapport à l'expérience sans injection de vapeur. On constate que le modèle numérique prédit particulièrement bien l'intensité des réactions HTO et un peu moins bien celle des réactions LTO. L'ajout de vapeur d'eau dans le gaz injecté modifie l'équilibre thermodynamique du système et le débit molaire d'injection. Ainsi, la quantité d'huile évaporée est plus importante avec la vapeur d'eau et par conséquent la quantité de réactif en place moins importante. C'est pourquoi, notre modèle sans modification est capable, grâce à l'effort qui a été porté sur la modélisation thermodynamique, de reproduire ces effets.

Par contre, on constate deux points importants que notre modèle ne capture pas. Avec l'injection de vapeur, le pic de consommation d'oxygène des réactions LTO se confond en partie dans les réactions HTO et la réaction HTO s'étale largement dans le temps. La première particularité peut faire penser à une diminution d'un facteur cinétique pour la réaction d'oxydation partielle et/ou d'oxydation des constituants oxygénés. Par contre, le dernier point ne semble pas pouvoir être modélisé par une loi d'Arrhenius classique.

Afin de reproduire ces comportements, nous avons retravaillé avec le même mécanisme réactionnel. L'optimisation a porté sur les paramètres des réactions d'oxydation. Nous pensions pouvoir corrélérer les paramètres cinétiques obtenus pour chaque expérience au taux de présence d'eau dans le gaz. Les essais d'optimisations ont été infructueux malgré de nombreuses tentatives. Nous pensons que l'eau, en plus

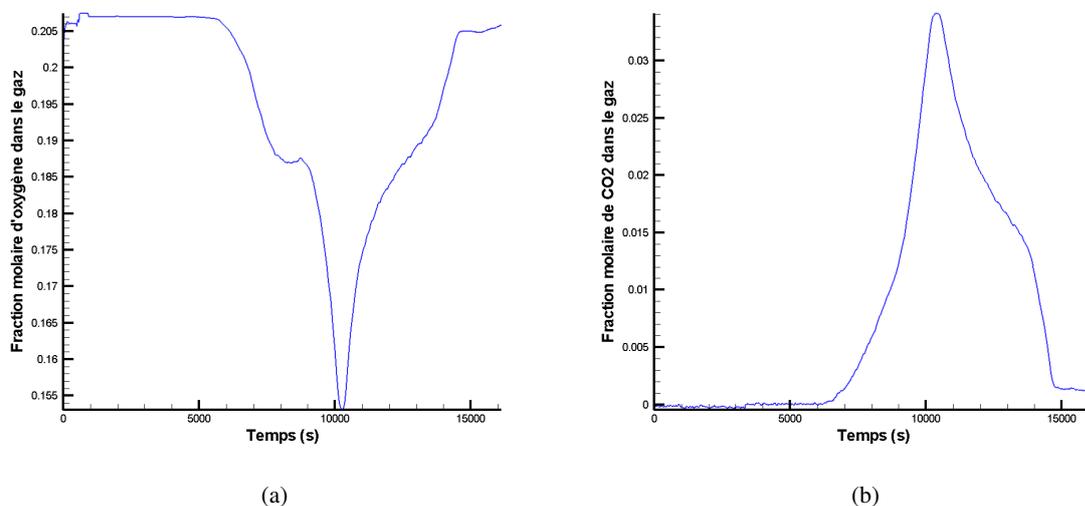


FIG. 5.17 – Évolution de la fraction molaire d'oxygène (a) et de la fraction molaire de CO_2 , en sortie de la cellule cinétique, en fonction du temps

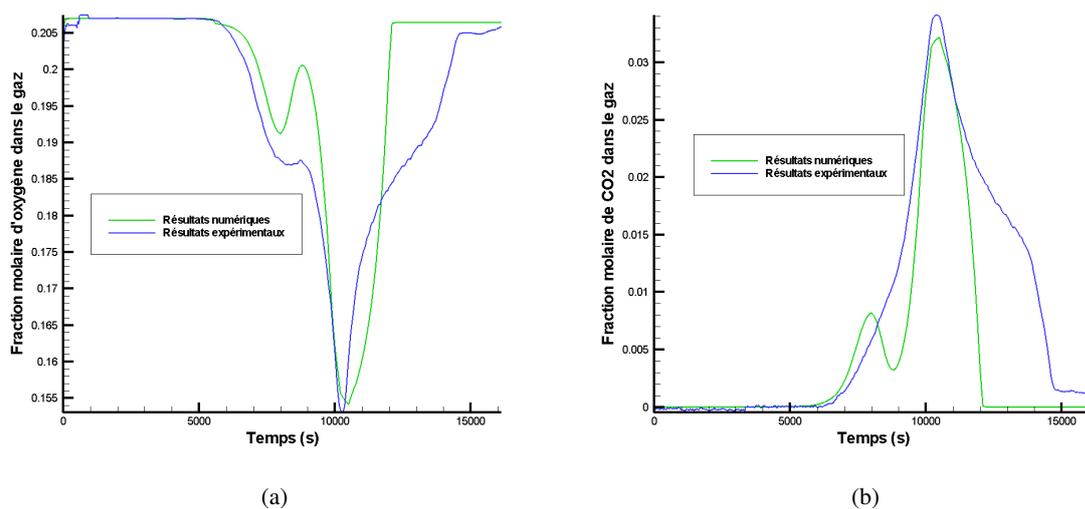


FIG. 5.18 – Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux sur l'évolution de la fraction molaire d'oxygène (a) et de la fraction molaire de CO_2 , en sortie de la cellule cinétique, en fonction du temps

d'influencer la cinétique chimique de l'huile, influence le mécanisme réactionnel plus en profondeur. Or, nous ne disposons pas de données expérimentales qui pourraient nous renseigner sur ces éventuels effets de l'eau. Nous pensons que des travaux doivent être entrepris, à une échelle inférieure, pour mieux comprendre les effets de l'eau sur les réactions chimiques qui se produisent pendant la combustion in-situ.

5.4 Conclusion

Nous avons choisi de déterminer le modèle cinétique de la combustion de l'huile de Zuata en procédant par problème inverse par rapport aux données expérimentales que nous avons recueillies en section 2.1. Pour ce faire, nous avons développé un algorithme génétique spécifique pour traiter ce problème. Le nouvel outil est parallélisé afin de réduire le temps de calcul majoritairement dépendant des appels au code de calcul de cellule cinétique.

En se servant de trois expériences de cellules cinétiques, nous sommes arrivés à déterminer un mécanisme réactionnel qui reproduisait de façon satisfaisante les données quantitatives expérimentales, et ce pour l'évolution de différents gaz. Le nouveau mécanisme réactionnel est constitué de cinq groupes de réactions. Il a la particularité de prendre en compte les réactions d'oxydation partielle de l'huile. Il serait utile d'enrichir le modèle par la prise en compte des ordres de réactions en se basant sur des expériences à pressions différentes.

Cependant, quelques difficultés ont ressurgi. Premièrement, le traitement du problème d'optimisation multi-objectif a semblé atteindre ses limites lors de la dernière étape d'optimisation pour les expériences sans injection d'eau. Il a été très difficile de définir les pondérations des fonctions objectifs pour créer la fonction objectif globale. Nous pensons, au vu des résultats obtenus, qu'il serait intéressant d'améliorer l'algorithme de résolution par un autre traitement des objectifs. De plus, à plusieurs reprises, nous avons mis en avant la difficulté à utiliser la description compositionnelle de type atomique pour la modélisation des réactions chimiques. Nous avons dû introduire de nouveaux constituants pour prendre en compte les différences de comportements entre molécules d'une même coupe. Nous pensons que des recherches complémentaires doivent être menées pour déterminer une description compositionnelle unifiée.

Enfin, nous ne sommes pas parvenus à définir un mécanisme réactionnel capable de reproduire les effets de l'eau sur les réactions chimiques. Bien que le mécanisme proposé puisse reproduire certains comportements directement liés aux changements de phases, il est incapable d'en prévoir d'autres. Nous pensons que des études complémentaires, à une échelle inférieure à celle de la cellule cinétique, doivent être menées pour améliorer la compréhension des interactions de l'eau sur les réactions chimiques.

Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés pendant cette thèse, grâce à une approche pluridisciplinaire, ont permis de faire des avancées substantielles dans la modélisation du procédé de combustion in-situ.

Ces améliorations se traduisent, en partie, à travers la réalisation de deux codes de calcul. Ils sont tous deux basés sur une description compositionnelle et une formulation reposant sur l'équation d'état de Peng-Robinson. Ces choix permettent l'utilisation de calculs flash.

Le premier code est dédié à la modélisation des expériences de cellules cinétiques. C'est le premier outil du genre qui est capable de simuler ce type d'expériences avec, conjointement, la prise en compte des effets dimensionnels et le calcul d'équilibres par un flash diphasique. Plusieurs tests de validation ont permis de mettre en évidence l'efficacité du nouvel outil. On a montré que les effets de gradients pouvaient être importants et que les résultats cinétiques étaient sensibles aux méthodes de calcul d'équilibre de phase. Ce dernier point s'explique par le couplage très fort qui existe entre les réactions chimiques et les changements de phases, qui a été mis en avant à plusieurs reprises dans nos travaux et qui est, selon nous, un des points-clefs de la modélisation.

Le second code de calcul est un simulateur triphasique compositionnel. Il est dédié à la simulation des expériences de tubes à combustion et prend en compte les spécificités de cette expérience, principalement à travers la modélisation des transferts thermiques dans les parois et isolant de l'expérience. Le calcul d'équilibre de phase est fait à l'aide d'une nouvelle formulation. Face aux faiblesses des outils existants, nous avons développé un nouveau flash free-water. Il permet le calcul des équilibres de phase de type huile-eau-gaz. Il a été validé par confrontations à des résultats expérimentaux et numériques. Ce nouvel outil permet un gain de temps de calcul non négligeable et a été intégré au code triphasique. Le code complet a été testé en conditions expérimentales. Nous avons remarqué que la prise en compte des pertes thermiques était un point non négligeable. Les tests sur les différents types d'isolants nous ont montré que l'isolation influençait des données critiques, comme la vitesse du front de combustion, qui servent habituellement de critères de comparaison avec les résultats expérimentaux. Nous avons aussi montré que la sensibilité au maillage pouvait être assez importante et que la qualité des résultats était conditionnée à un maillage fin qui est capable de capturer les phénomènes se produisant dans la zone du front de combustion, zone très mince.

Après avoir fait le choix du calcul flash pour obtenir les résultats les plus précis pour le calcul des équilibres de phases, la cohérence nous imposait de nous pencher avec attention sur la description compositionnelle de l'huile. Pour ce faire, l'huile étudiée a été décrite avec précision en huit pseudo-constituants. La spécificité de l'huile nous a amené à proposer une méthodologie spécifique et originale, basée sur l'adéquation avec les résultats expérimentaux. Cependant, cette méthode est limitée par les

outils utilisés, initialement conçus pour la description d'huiles plus légères. C'est pourquoi nous pensons que des études fines doivent être conduites pour la caractérisation d'huile extra-lourdes, par exemple pour prendre en compte les effets de floculation et émulsions propres à ces huiles. On peut aussi se questionner sur la compatibilité de la description compositionnelle de type "thermodynamique" pour le traitement du problème réactif. Nous croyons que des efforts théoriques et expérimentaux doivent être menés dans cette voie, pour essayer de définir une façon universelle de décrire une huile.

En complément de l'approche théorique et numérique des travaux expérimentaux ont été réalisés en deux volets.

Premièrement, des expériences de cellules cinétiques ont permis une analyse qualitative de l'huile étudiée. Grâce à un protocole expérimental original, nous avons mis en évidence des effets et interactions complexes de l'eau sur les réactions chimiques de l'huile. Jamais, auparavant, de telles observations n'avaient été faites. Un algorithme génétique a été développé pour l'obtention de paramètres cinétiques relatifs au mécanisme réactionnel que nous proposons. Nous avons obtenu des résultats concluants pour les expériences sans injection de vapeur : les expériences sont correctement reproduites par le mécanisme réactionnel. Par contre, nous ne sommes pas arrivés à définir un mécanisme réactionnel pouvant prédire les expériences avec injection de vapeur correctement, bien que celui proposé pour le cas sec reproduise certains aspects. Nous avons souligné les effets de l'eau à l'échelle macroscopique mais nous pensons que des études complémentaires à une échelle inférieure doivent être conduites pour avoir une idée plus précise des interactions de l'eau : nouvelles réactions ? Catalyse ? Inhibition ?

Des expériences de tubes à combustion ont permis de caractériser la combustion de l'huile avec et sans injection d'eau. On a pu mettre en avant les effets de l'eau sur le procédé à plus grande échelle. Grâce aux quatre expériences réalisées, nous disposons d'une base de données expérimentales complète. Nous souhaitons valider le nouveau mécanisme réactionnel obtenu mais, par manque de temps, nous n'avons pas pu y parvenir.

C'est ainsi que la première perspective que l'on envisage est la validation du mécanisme réactionnel obtenu, utilisé avec le simulateur triphasique, par confrontation aux expériences de tubes à combustion.

Beaucoup de perspectives s'ouvrent quant au développement des outils numériques.

Il serait intéressant d'améliorer la gestion des fonctions multi-objectifs dans l'algorithme génétique et de lui adjoindre une méthode de recherche locale qui permettrait d'affiner les résultats.

Nous pensons que le code de calcul triphasique est la première étape d'un éventuel code de calcul plus élaboré. Il serait utile d'améliorer ses performances de calcul, car dans sa version actuelle, le code est limité à des tailles de domaines réduites. On pourrait travailler sur le développement d'une méthode implicite adaptative, ce qui représente encore un sujet ouvert de recherche pour le genre de problème que nous traitons. Nous pensons aussi que les méthodes à maillages adaptatifs seraient fortement utiles car, avec l'utilisation d'un maillage régulier, les contraintes imposées dans les zones de fronts (réactifs et de saturations) sont très restrictives alors qu'elle ne concernent que des zones localisées. Enfin, la parallélisation permettrait de diminuer significativement les temps de calcul.

Les efforts expérimentaux doivent être poursuivis pour mieux comprendre les réactions chimiques se produisant lors de la combustion in-situ et particulièrement en présence de vapeur d'eau. Les expériences de cellules cinétiques pourraient être reproduites sur d'autres huiles pour évaluer sur celles-ci

l'importance des effets déjà observés. Elles pourraient être complétées d'expériences de types analyses thermo-gravimétriques qui offriraient une vision à une autre échelle.

Bibliographie

- [1] Gold Russell and Ann Davis. Oil officials see limit looming on production. *The Wall Street Journal*, <http://online.wsj.com/article/SB119543677899797558.html>, 2007.
- [2] George Monbiot. When will the oil run out? *The Guardian*, <http://www.guardian.co.uk/business/2008/dec/15/oil-peak-energy-iea>, 2008.
- [3] Hussein Alboudwarej, Jao Felix, shawn Taylor, Rob Badry, Chad Dremner, Brent Brough, Craig Skeates, Andy Baker, Daniel Palmer, Katherine Pattison, Mohamed Beshry, Paul Krawchuk, George Brown, Rodrigo Calvo, Jesus Alberto Canas Triana, Roy Hathcock, Kyle Koerner, Trevor Hughes, Dibyatanu Kundu, Jorge Lopez de Cardenas, and Christ Xest. Highlighting heavy oil. *Oilfield Review*, Summer :34–53, 2006.
- [4] Canada's oil sands opportunities and challenges to 2015 : an update. Technical report, National Energy Board, June 2006.
- [5] L.W. Lake. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall, 1989.
- [6] W.L. Penberthy and H.J. Ramey. Design and operation of laboratory combustion tubes. *Soc. of Pet. Eng. J.*, June :183–198, 1966.
- [7] S. Bagci. Estimation of combustion zone thickness during in situ combustion processes. *Energy & Fuel*, 12 :1153–1160, 1998.
- [8] J. Burger, P. Sourieau, and M. Combarous. *Récupération Assistée du Pétrole : Les Méthodes Thermiques*. Publications de l'Institut Français du Pétrole, 1984.
- [9] S. Vossoughi and Y. El-Shoubary. Kinetics of crude oil coke combustion. *SPE Reservoir Engineering*, pages 201–206, 1989.
- [10] I.S. Bousaid and H.J. Ramey. Oxidation of crude oil in porous media. *SPE Journal*, *SPE* 1937, 1968.
- [11] B. Goyeau, T. Benihaddadene, D. Gobin, and M. Quintard. Numerical calculation of the permeability in a dendritic mushy zone. *Metallurgical and Materials Transactions*, B 30B :613–622, 1999.
- [12] D. Bailly. *Vers une modélisation des écoulements dans les milieux très fissurés de type Karst : étude morphologique, hydraulique et changement d'échelle*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2009.

- [13] S.E. Power, L.M. Abriola, and W.J. weber. An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems : Steady state mass transfer rates. *Water Resour. Res.*, 28(10) :2691–2705, 1992.
- [14] C.T. Miller, G. Christakos, P.T. Imhoff, J.F. McBride, and J.A. Pedit. Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media : Challenges and approaches. *Advances In Water Resources*, 21(2) :77–120, 1998.
- [15] G. Rowan. Theory of acid treatment of limestone formations. *J. Inst. Petrol.*, 45(431), 1959.
- [16] F. Chang, Q. Qu, and W. Frenier. A novel self-diverting acid developed for matrix stimulation of carbonate reservoirs’, spe 65033, presented at the int. symposium on oil-eld chem., houston. In *Int. Symposium on Oilfield Chem., SPE65033*, 2001.
- [17] D. Chenu. *Modélisation des transferts réactifs de masse et de chaleur dans les installations de stockage de déchets ménagers : application aux installations de type bioréacteurs*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [18] F. Henon. *Caractérisation et modélisation des écoulements gazeux au cours du compostage de déchets organiques en taille réelle - application à l’expertise et l’optimisation de procédé*. PhD thesis, Université de Rennes I, 2008.
- [19] T.J. Ohlemiller. Modeling of smoldering combustion propagation. *Prog. Combust. Sci.*, 11 :277–310, 1985.
- [20] C. Lu and Y.C. Yortsos. The dynamics of combustion in porous media at the pore-network scale. In *ECMOR VII, BAveno, Italy*, 2000.
- [21] C. Redl. In situ combustion modeling in porous media using lattice boltzmann methods. In *ECMOR VIII, Freiberg, Germany*, 2002.
- [22] G. Debenest, V.V. Mourzenko, and J.F. Thovert. Smouldering in fixed beds of oil shale grains : Governing parameters and global gegimes. *Combustion Theory and Modelling*, 2 :301–321, 2005.
- [23] J. Bear and Y. Bachmat. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*. Kluwer Academic Publisher, 1991.
- [24] S. Whitaker. *The Method of Volume Averaging*. Kluwer, Dordrecht, 1999.
- [25] G. Dagan. *Flow and Transport in Porous Formations*. Springer-Verlag, 1989.
- [26] A. Bensoussan, J.L. Lions, and G. Papanicolaou. *Asymptotic Analysis for Periodic Structures*. Volume 5 of Studies in Mathematics and Its applications, 1978.
- [27] S. Whitaker. Diffusion and dispersion in porous media. *AICHE Journal*, 13 :420–427, 1967.
- [28] C.M. Marle. Ecoulements monophasiques en milieux poreux. *Revue de l’institut francais du pétrole*, 22(10) :1471–1509, 1967.
- [29] W.G. Gray. A derivation of the equations for multiphase transport. *Chemical Engineering Science*, 30 :229–233, 1975.
- [30] H. Darcy. Les fontaines publiques de la ville de dijon. *Victor Dalmont*, 1856.

- [31] S. Whitaker. Flow in porous media i : a theoretical derivation of darcy's law. *Transport in Porous Media*, 1(1) :3–25, 1986.
- [32] E. Sanchez-Palencia. Lecture note : Nonhomogeneous media and vibration theory. *Physics*, 127, 1980.
- [33] M. Muskat and B.G. Botset. Flow of gas through porous material. *Physics*, 1, 1931.
- [34] D. Lasseux, M. Quintard, and S. Whitaker. Determination of permeability tensors for two-phase flow in homogeneous porous media : Theory. *Transport in Porous Media*, 24(2) :107–137, 1996.
- [35] S. Whitaker. The closure problem for two-phase flow in porous media. *Chemical Engineering Science*, 49 :765–780, 1991.
- [36] J. Rubin. Transport of reacting solutes in porous media : relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Wat. Resour. Res.*, 19 :1231–1252, 1983.
- [37] S. Whitaker. The species mass jump condition at a singular surface. *Chem. Engng. Sci.*, 47 :1677–1685, 1992.
- [38] M. Quintard, L. Bletzacker, D. Chenu, and S. Whitaker. Nonlinear, multicomponent, mass transport in porous media. *Chemical Engineering Science*, 61 :2643 – 2669, 2006.
- [39] B.D. Wood, F. Golfier, and M. Quintard. Dispersive transport in porous media with biofilms : Local mass equilibrium in simple unit cells. *Int. J. of Environment and Waste Management*, 2009.
- [40] M. Quintard and S. Whitaker. One- and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase system. *Advances in Heat Transfer*, 23 :369–459, 1993.
- [41] C. Gobbé and M. Quintard. Macroscopic description of unsteady heat transfer in heterogeneous media. *High Temperatures - High Pressures*, 26 :1–14, 1994.
- [42] S.E. Buckley and M.C. Leverett. Mechanism of fluid displacement in sands. *Trans. AIME*, 146 :107–116, 1942.
- [43] K. Aziz and A. Settari. *Petroleum Reservoir Simulation*. Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [44] P.A. Lyford, D.C. Shallcross, H.R.C. Pratt, and F. Grieser. The marangoni effect and enhanced oil recovery part 2. interfacial tension and drop instability. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(2) :175–182, 1998.
- [45] M.C. Leverett and W.B. Lewis. Steady flow of gas-oil-water mixtures through unconsolidated sands. *Trans. SPE of AIME*, 142 :107–116, 1941.
- [46] M. Danis and M. Quintard. Modélisation d'un écoulement diphasique dans une succession de pores. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 39(1) :37–45, 1985.
- [47] R.H. Brooks and A.T. Corey. Hydraulic properties of porous media. *Hydrology Papers* 3, 24, 1964.
- [48] W.W Owens and D.L. Archer. The effect of rock wettability on oil-water relative permeability relationships. *Trans. SPE of AIME*, 251 :873–878, 1971.
- [49] A.T. Corey, C.H. Rathjens, J.H. Hendersen, and M.R.J. Wyllie. Three phase relative permeability. *Trans. SPE of AIME*, 207 :349–351, 1956.

- [50] L.I. Oliveira and A.H. Demond. Estimation of primary drainage three-phase relative permeability for organic liquid transport in the vadose zone. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66 :261–285, 2003.
- [51] H.L. Stone. Probability model for estimating three-phase relative permeability. *Journal of Petroleum Technology*, 22 :214–218, 1970.
- [52] H.L. Stone. Estimation of three-phase relative permeability and residual oil data. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 12 :53–61, 1973.
- [53] F.J. Fayers and J.D. Matthews. Evaluation of normalized stone’s methods for estimating three-phase relative permeabilities. *SPE Journal*, 24(2) :224–232, 1984.
- [54] D.W. Peaceman. *Fundamentals of Numerical Reservoir Simulation*. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [55] J.R. Fanchi. *Principles of Applied Reservoir Simulation*. Elsevier, 2006.
- [56] N. Van Quy, P. Simandoux, and J. Corteville. A numerical study of diphasic multicomponent flow. *SPEJ*, 263 :171–184, 1972.
- [57] R.B. Crookston, W.E. Culham, and W.H. Chen. A numerical simulation model for thermal recovery processes. *SPE*, Février 1979.
- [58] K.H. Coats. In situ combustion model. *SPE*, 20(6) :533–554, 1980.
- [59] L.C. Young and R.E. Stephenson. A generalized compositional approach for reservoir simulation. *SPE Journal*, pages 727–742, 1983.
- [60] M.C.H. Chien, S.T. Lee, , and W.H. Chen. A new fully implicit compositional simulator. In *Reservoir simulation Symposium, Dallas*, 1985.
- [61] J.W. Watts. A compositional formulation of the pressure and saturation equations. *SPE Reservoir Engineering*, 1(3) :243–252, 1986.
- [62] Z. Chen and R.E. Ewing. Comparison of various formulations of three-phase flow in porous media. *Journal of Computational Physics*, 132 :362–373, 1997.
- [63] M. Quintard, M. Kaviany, and S. Whitaker. Two-medium treatment of heat transport in porous media : Numerical results for effective properties. *Advances in Water Ressources*, 20 :77–94, 1997.
- [64] A. Lapene, G. Debenest, M. Quintard, M. Martins, and S. Salvador. Numerical simulation of combustion in reactive porous media. *IREME*, 2008.
- [65] G. Debenest. *Simulation numérique tridimensionnelle, à la microéchelle, de la combustion en lit fixe de schistes bitumineux*. PhD thesis, E.N.S.M.A et Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 2003.
- [66] D.A. Schult, B.J. Matkowsky, V.A. Volpert, and A.C. Fernandez-Pello. Propagation and extinction of forced opposed flow smolder waves. *Combust. Flame*, 101 :471–490, 1995.
- [67] J. Weijdemans. Studies on the oxidation kinetics of liquid hydrocarbons in porous media with regard to subterranean combustion. In *Erdol & Kohle. Erdgas Petrochem*, (September 1968) 520-526.

- [68] M.K. Dabbous and P.F. Fulton. Low-temperature oxidation reaction kinetics and effects on the in-situ combustion process. In *Society of Petroleum Engineers Journal*, (June 1974) 253-262.
- [69] G.W. Thomas, A.P. Buthod, and O. Allag. An experimental study of the kinetics of dry, forward combustion - final report. Technical report, Report No. BETC-1820-1, Dept. of Energy, February 1979.
- [70] R.G. Moore. New strategies for in-situ combustion. *J. Can. Pet. Tech.*, 32 :11–13, 1993.
- [71] D.D. Mamora, H.J. Ramey, W.E. Brigham, and L.M. Castanier. Kinetics of in situ combustion. Technical report, Stanford University, 1993.
- [72] Y. Ren, N.P. Freitag, and N. Mahinpey. A simple kinetic model for coke combustion during an in situ combustion (isc) process. *Canadian International Petroleum Conference*, 7-9 Juin 2005.
- [73] S. Vossoughi, G.W. Barlett, and G.P. Willhite. Prediction of in-situ combustion process by use of tga&dsc techniques and the effect of sand strain specific surface area on the process. *SPE*, 1985.
- [74] M.R. Jha and B. Verkoczy. The role of thermal analysis techniques in the in-situ combustion process. In *SPE/DOE 4th Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma*, April 15-18, July 1986.
- [75] O. Drici and S. Vossoughi. Study of the surface area effect on crude oil combustion by thermal analysis techniques. *SPE*, Avril 1985.
- [76] E.S. Freeman and B. Carroll. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics; the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Phys. Chem.*, 62 :394–397, 1958.
- [77] A.W. Coats and J.P. Redfern. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201 :68–69, 1964.
- [78] L. Reich and S.S. Stivala. Kinetic parameters from thermogravimetric curves. *Thermochimica Acta*, 24 :9–16, 1978.
- [79] M.R. Fassih, W.E. Brigham, and H.J. Ramey. Reaction kinetics of in situ combustion- part 2 modeling. *SPE Journal*, *SPE 9454*, August 1984.
- [80] J.G. Burger and B.C. Sahuquet. Chemical aspects of in-situ combustion - heat of combustion and kinetics. In *SPE 46 th Annual Meeting*, *SPE 3599*, October 1972.
- [81] M. Cinar, L.M. Castanier, and A.R. Kovscek. Improved analysis of the kinetics of crude-oil in-situ combustion. In *SPE Western Regional*, 2008.
- [82] A.K. Burnham and L.N. Dinh. A comparison of iso-conversional model fitting approaches to kinetic parameter estimation and application predictions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(2) :479–490, 2007.
- [83] R.S. Prasad and J.A. Slater. High pressure combustion tube tests. In *5th SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery. Tulsa, Oklahoma. April 20-23*, 1986.
- [84] P.S. Sarathi. In situ combustion handbook. Technical report, Department of Energy, 1999.

- [85] W.E. Brigham and L.M. Castanier. *In-situ combustion*. Society of Petroleum Engineers Handbook, 2004.
- [86] A. Fish. The cool flames of hydrocarbons. *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 7 :45, 1968.
- [87] F. Buda. *Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures*. PhD thesis, ENSIC-NANCY, 2006.
- [88] M.H. Fassihi, K.O. Meyers, and P.F. Basile. Low temperature oxydation of viscous crude oils. In *SPE Annual Technical Conference, SPE 15648*, November 1990.
- [89] G.F. Gates and H.J. Ramey. Field results of south belridge thermal recovery experiment. *Trans., AIME*, 213 :236–244, 1958.
- [90] J.D. Alexander, W.L. Martin, and J.N. Dew. Factors affecting fuel availability and composition during in-situ combustion. *Journal of Petroleum Technology (Oct. 1962) 1154-1164.*, pages 1154–1164, October 1962.
- [91] J.H. Bae. Characterization of crude oil for fireflooding using thermal analysis methods. *Soc. of Pet. Eng. J.*, pages 211–217, 1977.
- [92] B. He, Q. Chen, L.M. Castanier, and A.R. Kovscek. Improved in-situ combustion performance with metallic salt additives. In *Source SPE Western Regional Meeting, Irvine, California*, March 30 - April 01, 2005.
- [93] N.P. Freitag and D.R. Exelby. Heavy oil production by in situ combustion - distinguishing the effects of the steam and fire fronts. *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, 37, n°4 :25–32, April 1998.
- [94] V.B. Verma, A.C. Reynolds, and G.W. Thomas. A theoretical investigation of forward combustion in a one dimensional system. *SPE*, 1-3 October 1978.
- [95] D.G. Lee and N.A. Noureldin. Effect of water on the low-temperature oxidation of heavy oil. *Energy & Fuels*, 3 :713–715, 1989.
- [96] D.L. Urban and K.S. Udell and. The effect of steam on the combustion of oil on sand. *SPE Reservoir Engineering*, pages 170–176, May 1990.
- [97] S. Bagci. Reaction kinetics of wet combustion of crude oils. *Energy Sources*, 28 :233–244, 2006.
- [98] K.O. Adegbesan, J.K. Donnelly, R.G. Moore, and D.W. Bennion. Low-temperature oxidation kinetic parameters for in-situ combustion : Numerical simulation. *SPE*, 1987.
- [99] A.L. Benham and F.H. Poetmann. The thermal recovery process-an analysis of laboratory combustion data. *Trans., AIME*, 213 :406–408, 1958.
- [100] M. Hayashitani, J.K. Donnelly, and R.G. Moore. Thermal cracking models for athabasca oil sands oil. *SPE*, Octobre 1978.
- [101] P. Ungerer, F. Behar, M. Villalba, and O.R. Heum. Kinetic modelling of oil cracking. *Advances in Organic Geochemistry*, 13 :857–868, 1987.
- [102] S. Akin, S. Bagci, and M.V. Kok. Experimental and numerical analysis of dry forward combustion with diverse well configuration. *Energy & Fuel*, 16 :892–903, 2002.

- [103] M.I. Kuhlman. Expanded uses of nitrogen, oxygen and rich air for increased production of both light oil and heavy oil... *SPE*, 16-18 mars 2004.
- [104] N.P. Freitag and B. Verkoczy. Low-temperature oxidation of oils in terms of sara fractions ; why simple reaction models don't work. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 44 :54–60, Février 2005.
- [105] N.P. Freitag and D.R. Exelby. A sara-based model for simulating the pyrolysis reactions that occur in high-temperature oer processes. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 45 :38–44, Mars 2006.
- [106] R. Coates, S. Lorimer, and J. Ivory. Experimental and numerical simulations of a novel top down in-situ combustion process. *SPE*, 1995.
- [107] E.C. Lau. Basal combustion - a recovery technology for heavy oils reservoirs underlain by bottom water. *Canadian International Petroleum Conference*, 4-8 Juin 2000.
- [108] M. Gerritsen. Experimental investigation and high resolution. 2006.
- [109] M.R. Kristensen, M.G. Gerritsen, P.G. Thomsen, M.L. Michelsen, and E.H. Stenby. Efficient integration of stiff kinetics with phase change detection for reactive reservoir processes. *Transport in Porous Media*, 69-3 :383–409, 2007.
- [110] A. Lapene, L.M. Castanier, G. Debenest, M. Quintard, A.M. Kamp, and B. Corre. Effects of steam on heavy oil combustion. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12(4) :508–517, 2009.
- [111] A. Savitzky and M. J. E. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36 :1627–1639, 1964.
- [112] A. Lapene, L.M. Castanier, G. Debenest, M. Quintard, A.M. Kamp, and B. Corre. Effects of water on kinetics of wet in-situ combustion. In *2009 SPE Western Regional Meeting held in San Jose, California, USA*, 2009.
- [113] M. Greaves, G. Javanmardi, and R.W. Field. In situ combustion in fractured heavy oil reservoirs. In *6th European IOR-Symposium in Stavanger, Norway*, 1991.
- [114] D.N. Dietz and J. Weijdema. Wet and partially quenched combustion. *JPT*, 20(4) :411–415, 1968.
- [115] K.S. Pedersen and P.L. Christensen. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
- [116] D.F. Bergman, M.R. Tek, and D.L. Katz. *Retrograde Condensation in Natural Gas Pipelines*. Monograph Series, American Gas Association, 1975.
- [117] D.L. Katz and A. Firoozabadi. Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients. *JPT*, 20 :1649–1655, 1978.
- [118] M.R. Riazi and T.E. Daubert. Characterization parameters for petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26 :755–759, 1987.
- [119] C.H. Whitson. Characterizing hydrocarbon plus fraction. *SPE Journal*, pages 683–694, 1983.
- [120] K.S. Pitzer. The volumetric and thermodynamic properties of fluids : I : Theoretical basis and virial coefficients. *Journal of American Chemical Society*, 77 :3427–3433, 1955.

- [121] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E. Poling. *Properties of Gases and Liquids*. Mc-Graw Hill, 1987.
- [122] M.R. Riazi and T.E. Daubert. Simplify property predictions. *Hydrocarbon Processing*, 59 :115–116, 1980.
- [123] B.I Lee and M.G. Kesler. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding state. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 21 :510–527, 1975.
- [124] M.G. Kesler and B.I. Lee. Improve prediction of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon Processing*, 55 :153–158, 1976.
- [125] C.H. Twu. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 16 :137–150, 1984.
- [126] W.C. Edmister. Applied hydrocarbon thermodynamics, part 4 : Compressibility factors and equation of state. *Petroleum Refiner*, 37 :173–179, 1958.
- [127] T. Ahmed. *Equation of State and PVT Analysis*. Gulf Publishing Company, 2007.
- [128] *Aspen Plus, "Introductory Manual Software Version"*.
- [129] *Winprop, A COMPLETEER*.
- [130] M.R. Riazi. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM, 2005.
- [131] C.H. Whitson and M.R. Brule. *Phase behavior*. SPE, 2000.
- [132] W.B. Kay. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressure. *Ind. Eng. Chem*, 28 :114–119, 1936.
- [133] A. Danesh, D. Xu, and A.C. Todd. A grouping method to optimize description for compositional simulation of gas injection process. *SPE*, pages 343–348, 1992.
- [134] C.F. Leibovici. A consistent procedure for the estimation of properties associated to lumped systems. *Fluid Phase Equilibria*, 87 :189–197, 1993.
- [135] J.D. Van der Waals. *Over de continuïteit van den Gas- en vloeistoestand. (Über die Kontinuität des Gas- und Flüssigkeitszustands)*. PhD thesis, Universität Leiden, Niederlande, deutsche Übersetzung, Leipzig, 1899.
- [136] O. Redlich and J. N. S. Kwong. On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44 :233–244, 1949.
- [137] G. Soave. Equilibrium constants for modified redlich-kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 4 :1197–1203, 1972.
- [138] D. Y. Peng and D. B. Robinson. A new two parameters equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundem.*, 15 :59–64, 1976.
- [139] G. G. Fuller. A modified redlich-kwong-soave equation of state capable of representing the liquid state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(12) :4351–4363, 1995.
- [140] G. Heyen. A cubic equation of state with extended range of application. *Chemical Engineering Thermodynamics*, page 175, 1980.

- [141] G. Schmidt and H. Wenzel. A modified van der waals type equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 35 :1503–1512, 1980.
- [142] A. Harmens and H. Knapp. Three-parameter cubic equation of state for normal substances. *Ind. Eng. Chem. Fundem.*, 19 :291–294, 1980.
- [143] W. L. Kubic. A modification of the martin equation of state calculating vapour liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibrium*, 9 :79–97, 1982.
- [144] N. C. Patel and A. S. Teja. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 37 :463–473, 1982.
- [145] Y. Adachi, B. C.-Y Lu, and A. H. Sugie. Three parameter equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 13 :133–142, 1983.
- [146] M. A. Trebble and P. R. Bishnoi. Development of a new four-parameter equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 35 :1–18, 1987.
- [147] A. Peneloux, E. Rauzy, and R. Fréze. A consistent correction for redlich-kwong-soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8 :7–23, 1982.
- [148] B.S. Jhaveri and G.K. Youngren. Three-parameter modification of the peng-robinson equation of state to improve volumetric predictions. *SPE Reservoir Engineering*, 8 :1033–1040, 1988.
- [149] I. Soreide. *Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State*. PhD thesis, Novergian Institute of Technology, 1989.
- [150] K. Magoulas and D. Tassios. Thermophysical properties of n-alkanes from c1 to c20 and their predictions for higher ones. *Fluid Phase Equilibria*, 56 :119–140, 1990.
- [151] L. Coniglio. *Estimation des propriétés thermophysiques des hydrocarbures lourds*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille, 1993.
- [152] P. Ungerer and C. Batut. Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée. *Revue de l'Institut Francais du Pétrole*, 52(6) :609–623, 1997.
- [153] C. Coquelet. *Etude des fluides frigorigènes. Mesures et modélisations*. PhD thesis, Ecole des mines de Paris, 2003.
- [154] J.M. Prautniz, R.N. Lichtenthaler, and E.G. Azevedo. Molecular theory of gases and liquids. Wiley, 1964.
- [155] M.L. Michelsen. Multiphase isenthalpic and isentropic flash algorithms. *Fluid Phase Equilib.*, 33 :13–27, 1987.
- [156] M.O. Ohanomah and D.W. Thompson. Computation of multicomponent phase equilibria- part i. vapour-liquid equilibria. *Comp. Chem. Engng.*, 8 :147–156, 1984.
- [157] P.A. Nelson. Rapid phase determination in multiple phase flash calculations. *Comput. Chem. Eng.*, 11 :581–591, 1987.
- [158] A.P. Bünz, R. Dohrn, and J.M. Prausnitz. Three-phase flash calculations for multicomponent systems. *Comp. Chem. Engng.*, 15(1) :47–51, 1991.

- [159] Y. Sofyan, A.J. Ghajar, and K.A.M. Gasem. Multiphase equilibrium calculations using minimization techniques. *Ind. Eng. Chem Res.*, 42 :3786–3801, 2003.
- [160] R. Gautam and W.D. Seider. Computation of phase and chemical equilibrium : Part i, local and constrained minima in gibbs free energy. *AIChE J.*, 25 :911–1006, 1979.
- [161] A. Firoozabadi. *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. Mc Graw Hill, 1999.
- [162] H. H. Rachford and J.D. Rice. Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium. *Trans. AIME*, 195 :327–328, 1952.
- [163] C.H. Whitson and M.L. Michelsen. The negative flash. *Fluid Phase Equilibria*, 53 :51–71, 1989.
- [164] G.M. Wilson. A modified redlich-kwong equation of state, application to general physical data calculation. *AIChE 65th National Meeting*, 1969.
- [165] M. Michelsen. The isothermal flash problem. part i : Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9 :1–19, 1982.
- [166] M. Michelsen. The isothermal flash problem : Part ii : Phase split calculation. *Fluid Phase Equilibria*, 9 :21–40, 1982.
- [167] R. Nutakki, A. Firoozabadi, T.W. Wong, and K. Aziz. Calculation of multiphase equilibrium for water-hydrocarbon systems at high temperature. *Enhanced Oil Recovery Symposium, Tuke, Oklahoma*, 1988.
- [168] D.Y. Peng and D.R. Robinson. Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 54 :595–599, 1976.
- [169] A. Lapene, D.V. Nichita, G. Debenest, and M. Quintard. Three-phase free-water flash calculations using a new modified rachford-rice equation. *Fluid Phase Equilibria*, Submitted.
- [170] A. Varavei and K. Sepehrnoori. An eos-based compositional thermal reservoir simulator. In *SPE Reservoir Simulation Symposium, The Woodlands, Texas*, 2009.
- [171] A. Iranshahr, D.V. Voskov, and H.A. Tchelepi. Phase equilibrium computations are no longer the bottleneck in thermal compositional eos based simulation. In *SPE Reservoir Simulation Symposium, The Woodlands, Texas*, 2009.
- [172] K. Liu, G. Subramanian, D.I. Dratler, J.P. Lebel, and J.A. Yerian. A general unstructured-grid, equation-of-state-based, fully implicit thermal simulator for complex reservoir processes. *SPE Journal*, 14 :355–36, 2009.
- [173] M.F. Wheeler M. Delshad, S.G. Thomas. Parallel numerical reservoir simulations of nonisothermal compositional flow and chemistry. In *SPE Reservoir Simulation Symposium, The Woodlands, Texas*, 2009.
- [174] H. Fadaei, M. Quintard, G. Debenest, G. Renard, and A.M. Kamp. How in-situ combustion process works in a fractured system : Two-dimensional, core and block scale. *Simulation International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, Calgary, Alberta, Canada.*, 2008.
- [175] S. Akin and S. Bagci. A laboratory study of single-well steam-assisted gravity drainage process. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 32 :23–33, 2001.

- [176] *Computer Modelling Group, 2008. STARS Version 2008 User's Guide. Computer Modelling Group, Calgary, Alberta, Canada.*
- [177] Y. Tang and S. Saha. An efficient method to calculate three-phase free-water flash for water-hydrocarbon systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 :189–197, 2003.
- [178] C.F. Leibovici and J. Neoschil. A new look at the rachford-rice equation. *Fluid Phase Equilibria*, 74 :303–308, 1992.
- [179] W. Wagner and A. Pruss. International equation for the saturation properties of ordinary water substance. *Revised according to the international temperature scale of 1990. J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22 :783–787, 1993.
- [180] A.H. Wehe and J.J. McKett. n-butene-water sytem in the three-phase region. *J. Chem. Eng. Data*, 6 :167–172, 1961.
- [181] D.V. Nichita, D. Broseta, P. Elhorga, and F. Montel. Pseudo-component delumping for multiphase equilibrium in hydrocarbon-water mixtures. *Petrol. Sci. Technol.*, 26 :2058–2077, 2008.
- [182] V. Szewczyk and E. Behar. Compositional model for predicting asphaltenes flocculation. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160 :459–469, 1999.
- [183] R.A. Aguilar Zurita and W.D. McCain. An efficient tuning strategy to calibrate cubic eos for compositional simulation. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 29 September-2 October, San Antonio, Texas, 2002.*
- [184] H.G. Rackett. Equation of state for saturated liquids. *Journal of Chemical and Engineerind Data*, 15(4) :514–517, 1970.
- [185] C.F Spencer and S.B. Adler. Improved equation for predicting of saturated density liquid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 17(2) :236–241, 1972.
- [186] T.G. Yamada. Saturated liquid molar volume : the rackett equation. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 18(2) :234–236, 1973.
- [187] H. Cao. *Development of Techniques for General Purpose Simulator*. PhD thesis, Stanford University, 2002.
- [188] Z. Chen, G. Huan, and H. Wang. Simulation of a compositional model for multiphase flow in porous media. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, 21(4) :726–741, 2003.
- [189] J. Lohrenz, B.G. Bray, and C.R. Clark. Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions. *Journal of Petroleum Technology*, pages 1171–1176, 1964.
- [190] K.S. Pedersen, Aa Fredenslund, P.L. Christensen, and P. Thomassen. Viscosity of crude oils. *Chem. Eng. Sci.*, 42 :182–186, 1984.
- [191] K.S. Pedersen and Aa Fredenslund. An improved corresponding states model for the prediction of oil and gas viscosities and thermal conductivities. *Chem. Eng. Sci.*, 42 :182–186, 1987.
- [192] J.E. Little and June (1968) 157. H.T. Kennedy, SPE J. A correlation of the viscosity of hydrocarbon systems with pressure, temperature and composition. *SPE Journal*, 1968.

- [193] A.S. Lawal. Prediction of vapor and liquid viscosities from the lawal-lake-silberberg equation of state. *presented at the 5th Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April 20 23, 1986.*
- [194] X.-Q. Guo, L.-S. Wang, S.-X. Rong, and T.-M. Guo. Viscosity model based on equations of state for hydrocarbon liquids and gases. *Fluid Phase Equilibria*, 139 :405–421, 1997.
- [195] G.I. Taylor. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 219 :186–203, 1953.
- [196] T.E. Daubert and R.P. Danner. *API Technical Data Book-Petroleum Refining, 6th ed.* American Petroleum Institute, 1997.
- [197] J.C. Van Miltenburg. Fitting the heat capacity of liquid n-alkanes : new measurements of n-heptadecane and n-octadecane. *Thermochimica acta*, 343 :57–62, 2000.
- [198] L. Riedel. Eine neue universelle dampfdruckformel. untersuchungen über eine erweiterung des theorems der übereinstimmenden zustände. teil i. *Chem.Ing.Tech.*, 26(2) :83–89, 1954.
- [199] IC. M. Watson, E.E. Nelson, and G.B. Murphy. Characterization of petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 27 :1460–1464, 1935.
- [200] J. Nilsson, M. Gerritsen, and R. Younis. A novel adaptive anisotropic grid framework for efficient reservoir simulation. In *SPE Reservoir Simulation Symposium, 31 January-2 February, The Woodlands, Texas*, 2005.
- [201] X.H. Wang, M. Quintard, and G. Darche. Adaptive mesh refinement for one-dimensional three-phase flow with phase change in porous media. *Numerical heat transfer. Part B, fundamentals*, 50(3) :231–268, 2006.
- [202] S. V. Patankar. *Numerical Heat Transfer*. Mc GrawHill, New-York, 1980.
- [203] A. Harten. High-resolution schemes for hyperbolic conservation laws. *Journal of Computational Physics*, 49 :357–393, 1983.
- [204] A. Harten. On a class of high-resolution total variation stable finite difference schemes. *SIAM Journal Numerical Analysis*, 21 :1–23, 1984.
- [205] R.A. Cox and T. Nishikawa. A new total variation diminishing scheme for the solution of advective-dominant solute transport. *Water Resource Research*, 27 :2645–2654, 1991.
- [206] P.L. Roe. Some contributions to the modelling of discontinuous flows. In *In proceedings of the SIAM/AMS Seminar, San Diego*, 1983.
- [207] B. Van Leer. Towards the ultimate conservation difference scheme I. The quest of monotonicity. *Lecture Notes in Physics*, 18 :163–168, 1973.
- [208] Y.-S. Wu and P. A. Forsyth. Efficient schemes for reducing numerical dispersion in modeling multiphase transport through porous and fractured media. In *Proceedings of TOUGH Symposium 2006, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California*, 2006.
- [209] H. Nessyahu and E. Tadmor. Non-oscillatory central differencing for hyperbolic conservation laws. *Journal of Computational Physics*, 87 :408–463, 1990.

- [210] A. Kurganov and E. Tadmor. New high-resolution central schemes for nonlinear conservation laws and convection-diffusion equations. *Journal of Computational Physics*, 160 :241–282, 2000.
- [211] Y. Brenier and J. Jaffre. Upstream differencing for multiphase flow in reservoir simulation. Rapports de recherche, INRIA, 1989.
- [212] R. Eymard and F. Sonier. Mathematical and numerical properties of control-volume finite-element scheme for reservoir simulation. *SPE Reservoir Engineering*, 9 :283–289, 1994.
- [213] R.E. Ewing. Numerical simulation of the multiphase flow of contaminants in porous media. *Modeling and Computation in Environmental Sciences*, 59 :133–145, 1997.
- [214] Myron B. Allen. Numerical modelling of multiphase flow in porous media. *Adv. Water Resources*, 8 :162–187, December 1985.
- [215] T. F. Russell and L. C. Young. Implementation of an adaptive implicit method. In *Proceedings of the Twelfth SPE Symposium on Reservoir Simulation, Society of Petroleum Engineers, Dallas*, pages 113–126, 1993.
- [216] D. A. Barry, K. Bajracharya, and C. T. Miller. Alternative split-operator approach for solving chemical reaction/groundwater transport models. *Advances in Water Resources*, 19 :261–275, 1996.
- [217] D.A. Barry, C.T. Miller, E.J. Culligan, and K. Bajracharya. Analysis of split operator methods for nonlinear and multispecies groundwater chemical transport models. *Mathematics and Computers in Simulation*, 43 :331–341, 1997.
- [218] N. Puiroux. *Transferts Thermiques et d’Humidité dans les Matériaux Composites Ablables : Effet des Hétérogénéités*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [219] J.F. Kanney, C.T. Miller, and C.T. Kelley. Convergence of iterative split-operator approaches for approximating nonlinear reactive transport problems. *Advances in Water Resources*, 26(3) :247–261, March 2003.
- [220] J.F. Kanney, C.T. Miller, and D.A. Barry. Comparison of fully coupled approaches for approximating nonlinear transport and reaction problems. *Advances in Water Resources*, 26(4) :353–372, April 2003.
- [221] C.I. Steefel and K.T.B. MacQuarrie. Approaches to modeling reactive transport in porous media. in reactive transport in porous media (p.c. lichtner, c.i. steefel, and e.h. oelkers, eds.). *Rev. Mineral*, 34 :83–125, 1996.
- [222] G. Strang. On the construction and comparison of difference schemes 517. *SIAM J Numer Anal*, pages 5–506, 1968.
- [223] A. Zysset and F. Stauffer. Modeling of microbial processes in groundwater infiltration systems. in mathematical modelling in water resources (t.f. russell, r.e. ewing, c.a. brebbia, w.g. gray, and g.f. pinder, eds.). *Computational Mechanics Publications, Billerica, Mass.*, 1992.
- [224] J. Carayrou, R. Mose, and P. Behra. Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68(3-4) :239–268, February 2004.

- [225] J. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7(4) :308–313, 1965.
- [226] E.H.L. Aarts and V. Laarhoven. Statistical cooling : A general approach to combinatorial optimization problems. *Philips J. Res.*, 40(4) :193–226, 1985.
- [227] F. Glover. Tabu search methods in artificial intelligence and operations research. *ORSA Artificial Intelligence*, 1(2) :6, 1987.
- [228] D.E. Goldberg. *Genetic algorithms in search, optimisation and machine learning*. Addison-Wesley., 1989.
- [229] L. Davis. *Handbook of Genetic Algorithms*. New York : Van Nostrand Reinhold, 1991.
- [230] G.J.E. Rawlins. *Foundations of Genetic Algorithms*. San Mateo, CA : Morgan Kaufmann, 1991.
- [231] F.J. Varela and P. Bourguine. Toward a practice of autonomous systems. In *Proc. 1st Europ Conf Artificial Life, Cambridge, MA : MIT Press.*, 1992.
- [232] Z. Michalewicz. *Genetic algorithms + data structures = evolution programs (2nd, extended ed.)*. Springer-Verlag New York, Inc., New York, NY, USA, 1994.
- [233] M. Sefrioui. *Algorithmes Evolutionnaires pour le calcul scientifique. Application à l'électromagnétisme et à la mécanique des fluides numériques*. PhD thesis, Université de Paris 6, 1998.
- [234] K.A. deJong. *Analysis of Behavior of a Class of Genetic Adaptive Systems*. PhD thesis, University of Michigan, 1975.
- [235] J.E. Baker. Adaptive selection methods for genetic algorithms. *Proceedings of 1st International Conference on Genetic Algorithm*, pages 101–111, 1985.
- [236] J.E. Baker. Reducing bias and inefficiency in the selection algorithm. In *Proceedings of the Second International Conference on Genetic Algorithms on Genetic algorithms and their application*, 1987.
- [237] T.s Bäck and F. Hoffmeister. Extended selection mechanisms in genetic algorithms. pages 92–99. Morgan Kaufmann, 1991.
- [238] W. Stadler. *Multicriteria Optimization in Engineering and in the Sciences*. Plenum Press, 1988.
- [239] J.T. Richardson, M.R. Palmer, G.E. Liepins, and M.R. Hilliard. Some guidelines for genetic algorithms with penalty functions. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Genetic Algorithms*, pages 191–197, San Francisco, CA, USA, 1989. Morgan Kaufmann Publishers Inc.
- [240] J. Periaux, B. Mantel, M. Sefrioui, B. Stoufflet, A. Dervieux, and N. Marco. Numerical vs. non-numerical robust optimisers for aerodynamic design using transonic finite-element solvers. In *12th American Institute of Aeronautics and Astronautics Conference, San Diego*, 1995.
- [241] J.H. Holland. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975.
- [242] William Spears. On the virtues of parameterized uniform crossover, 1991.
- [243] G. Sywerda. Uniform crossover in genetic algorithms. In *Proceedings of the third international conference on Genetic algorithms*, pages 2–9, San Francisco, CA, USA, 1989. Morgan Kaufmann Publishers Inc.

-
- [244] C.Z. Janikow and Z. Michalewicz. An experimental comparison of binary and floating point representations in genetic algorithms. *ICGA*, pages 31–36, 1991.
- [245] L. J. Eshelman and J. D. Schaffer. Real-coded genetic algorithms and interval-schemata. pages 187–202, 1992.
- [246] D.B. Fogel. *Evolutionary computation : toward a new philosophy of machine intelligence*. IEEE Press, Piscataway, NJ, USA, 1995.