

**Université Pierre et Marie Curie, École des Mines de Paris
& École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts**

**Master 2 Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie
Parcours Hydrologie-Hydrogéologie**

**Modélisation de la minéralisation *in situ* du CO₂ et de
l'injection de SO₂ dans des réservoirs de gaz acides**

Estelle Bonnaud

Directeurs de recherche : Sylvain Thibeau et Benoît Madé



TOTAL C.S.T.J.F

De février à Juillet 2007

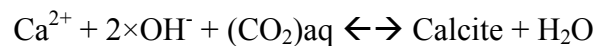


1. RESUME ET CONCLUSION

Pour des raisons économiques, techniques et environnementales, l'exploitation pétrolière de réservoirs acides (forte teneur en CO₂ et H₂S) reste à ce jour impossible. L'objectif de mon stage était d'évaluer deux schémas innovants qui permettraient de diminuer la teneur de ces gaz et rendraient ainsi possible leurs exploitations. Ainsi, deux schémas ont été étudiés :

➤ Minéralisation in situ du CO₂

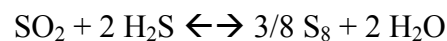
Afin de limiter les teneurs en dioxyde de carbone d'un réservoir acide, on se propose d'injecter des ions (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺) capables de réagir avec ce gaz pour former des carbonates. Il est nécessaire d'ajouter au système géochimique des bases pour que la précipitation puisse se faire :



Afin de précipiter le CO₂ aqueux, il faut donc injecter des hydroxydes (Portlandite : Ca(OH)₂, Brucite : Mg(OH)₂, Fe(OH)₂). L'efficacité de réaction est identique pour chaque hydroxyde. Ainsi, la modélisation sous le logiciel GEM-GHG a été réalisée pour une injection de Portlandite dissoute. La précipitation de calcite va engendrer une diminution de porosité à proximité du puits. D'après les résultats acquis, le temps de fermeture de l'injecteur est très rapide (quelques jours), de ce fait, la fraction molaire du méthane produit ne peut pas augmenter considérablement.

➤ Injection de H₂S

L'injection du dioxyde de soufre (SO₂) dans un réservoir acide va entraîner une diminution de la teneur en H₂S. En effet, ces deux gaz vont réagir ensemble pour former du soufre (liquide non aqueux) ainsi que de l'eau :



La modélisation de ce phénomène a été effectuée grâce au logiciel Éclipse qui est capable de traiter des écoulements triphasiques. Comme la densité du soufre est extrêmement forte, ce dernier va au cours du temps migrer en profondeur. De ce fait, l'injection de SO₂ va perdurer des dizaines d'années et la fraction molaire du méthane produit augmenter très fortement (jusqu'à 70 % de méthane produit).

Je tiens à remercier les personnes de Total (C.S.T.J.F) avec lesquelles j'ai été en contact, pour leur amabilité et leur contribution tout au long de ce stage.

En particulier :

- Mes directeurs de recherches :

- Sylvain Thibeau, qui a fait preuve d'une grande disponibilité pour répondre à toutes mes questions avec beaucoup de patience et le sourire,
- Benoît Madé, qui a suivi mon stage de près malgré la distance,
- Pierre Chiquet (Ajilon) qui m'a aidé à maîtriser Chess et Eclipse, et Stéphane Teinturier, pour ses conseils en géochimie minérale,
- les membres du Service des Statistiques, pour m'avoir accueilli chaleureusement dans leur locaux,

Ainsi que les autres personnes qui se sont intéressés à mes recherches,

Avec toute ma reconnaissance.

Merci

TABLE DES MATIERES

1.	Résumé et conclusion.....	2
2.	Présentation de l'entreprise Total.....	6
2.1.	Historique.....	6
2.2.	Activités et implantations.....	6
3.	Introduction.....	7
4.	Minéralisation in situ du CO ₂	8
4.1.	Introduction et objectifs.....	8
4.2.	Modélisation géochimique préliminaire sous Chess.....	9
4.2.1.	Présentation du logiciel Chess.....	9
4.2.2.	Précipitation des carbonates.....	9
4.2.3.	Détermination de la fugacité du CO ₂	11
4.2.4.	Injection des différents hydroxydes.....	12
4.3.	Dimensionnement.....	16
4.3.1.	Estimation du nombre de moles de CO ₂ à dissoudre.....	16
4.3.2.	Estimation du temps nécessaire pour dissoudre tout le CO ₂	16
4.3.3.	Estimation de la molalité maximale en ions Ca ²⁺ et OH ⁻ d'une eau.....	17
4.4.	Construction de la modélisation sous GEM-GHG.....	19
4.4.1.	Présentation du logiciel.....	19
4.4.2.	Construction d'un réservoir type.....	19
4.4.3.	Modèle de dissolution du CO ₂	20
4.4.4.	Construction du système géochimique.....	21
4.4.5.	Caractéristiques de l'injecteur et du producteur.....	25
4.5.	Présentation des résultats obtenus sous GEM-GHG.....	28
4.5.1.	Modélisation avec 1 puits.....	28
4.5.2.	Modélisation avec 2 puits alignés verticalement.....	30
4.5.3.	Modélisation avec 2 puits alignés horizontalement.....	32
4.5.4.	Influence des paramètres sur les résultats.....	32
4.6.	Limites du logiciel GEM-GHG.....	38
4.7.	Conclusion.....	39
5.	Injection de SO ₂	40
5.1.	Introduction et objectifs.....	40

5.2.	Principe d'injection	40
5.3.	Propriétés des fluides	41
5.4.	Construction du modèle reservoir avec le logiciel Éclipse	41
5.4.1.	Présentation du logiciel	41
5.4.2.	Construction d'un réservoir type.....	42
5.4.3.	Réaction chimique.....	43
5.4.4.	Caractéristiques de l'injecteur et du producteur.....	43
5.5.	Présentation des résultats	44
5.5.1.	Évolution de la fraction molaire des différents composants	44
5.5.2.	Évolution de la fraction molaire produite	47
5.6.	Conclusion.....	48
6.	Bibliographie.....	49
7.	Table des figures	50
8.	Table des tableaux.....	51
9.	Annexes.....	52

2. PRESENTATION DE L'ENTREPRISE TOTAL

2.1. HISTORIQUE

L'entreprise Total a été créée en 1924 avec la mise en place de la compagnie Française des pétroles (CFP). A l'heure actuelle, le groupe Total résulte de deux fusions successives : la première réalisée en 1999 avec la société belge Petrofina a donné naissance à TotalFina, la deuxième en 2000 avec l'entreprise Elf Aquitaine a abouti à la création du groupe que nous connaissons actuellement, TotalFinaElf, appelé plus simplement Total depuis Mai 2003. Ce groupe qui emploie plus de 111 000 collaborateurs de part le monde est coté en bourse depuis 1929 et est présent sur les places financières de Paris, New York et Bruxelles.

2.2. ACTIVITES ET IMPLANTATIONS

Les activités de Total, quatrième groupe pétrolier international, couvrent l'ensemble de la chaîne de l'industrie pétrolière, depuis l'exploration, le développement et la production de pétrole et de gaz (secteur Amont), jusqu'au raffinage et la distribution des produits pétroliers en passant par le commerce international (secteur Aval). Avec sa filiale Arkema, Total joue également un rôle majeur dans le secteur de la chimie. Les réserves prouvées du groupe Total atteignaient fin 2004 environ 11,15 milliards de barils équivalents pétroles. Elles se répartissent en quatre zones géographiques : l'Afrique, l'Europe, le Moyen Orient et le reste du monde principalement l'Asie et l'Amérique du Sud, ce qui confère à cette entreprise l'assurance d'un portefeuille solide et diversifié.

Le groupe Total mène aujourd'hui des activités de recherche et de production dans 44 pays et produit du pétrole et du gaz dans 27 pays. Ses principales zones de production sont situées en mer du Nord, en Afrique et au Moyen Orient, viennent ensuite l'Asie du Sud-Est et l'Amérique du Sud.

Bien qu'actuellement quatrième groupe pétrolier au niveau mondial derrière Exxon-Mobil, Shell et British Petroleum, le groupe Total se distingue par une croissance rapide et continue de ses réserves, l'exploration étant un axe privilégié de son développement. En effet, son objectif de croissance de production de pétrole et de gaz de 4 % par an jusqu'en 2008 constitue un rythme de croissance supérieur à la moyenne des principaux groupes pétroliers internationaux.

3. INTRODUCTION

Actuellement, la question du réchauffement planétaire et du risque climatique est un enjeu incontournable de la politique énergétique mondiale. Depuis la convention des Nations Unies sur le changement climatique, signée en mai 1992, et la conférence de Kyoto (décembre 1997), une réelle volonté de limiter les rejets anthropiques de gaz à effet de serre est née. Le premier d'entre eux est le dioxyde de carbone. Aujourd'hui, 85% de la consommation actuelle d'énergie dépend des combustibles fossiles (pétrole, gaz et charbon), et bien que ces derniers contribuent au réchauffement climatique, la société actuelle ne sait pas encore comment s'en passer pour accompagner son développement.

Le gaz naturel a vu sa demande croître continuellement depuis 30 ans. En 1973, il participait pour 18% à la satisfaction des besoins énergétiques mondiaux, alors qu'aujourd'hui, sa part atteint 23%. Cette progression, le gaz naturel la doit avant tout à ses qualités environnementales. Il s'agit, en effet, d'une énergie propre dont la combustion ne produit pas de résidus lourds, tels que la suie et le goudron, et peu de gaz à effet de serre.

Bien qu'abondantes, les réserves mondiales de gaz naturel – estimées à 165 000 milliards de mètres cubes – contiennent, pour un tiers d'entre elles, de fortes teneurs en gaz carbonique et en sulfure d'hydrogène (CO_2 et H_2S). Pour des raisons économiques, techniques et environnementales, leur valorisation reste à ce jour impossible. De ce fait, la mise au point de nouveaux procédés de traitement de ces gaz très acides est l'une des priorités du département de recherche « Exploration & Production » de Total.

L'objectif de mon stage est d'évaluer deux schémas innovants qui permettent de diminuer les teneurs en gaz acides (CO_2 et H_2S) au sein des réservoirs et peuvent ainsi rendre possible leurs exploitations. Les schémas testés sont les suivants :

- L'injection dans un réservoir d'une eau chargée en ions capables de précipiter le CO_2 aqueux et ainsi produire des carbonates,
- L'injection de SO_2 dans un réservoir acide contenant du H_2S pour former du soufre S_8 ,

Attention, dans ce rapport, lorsque le mot puits sera utilisé, il désignera le terme injecteur.

4. MINERALISATION IN SITU DU CO₂

Pour cette étude, dans un premier temps, nous présenterons les bilans chimiques puis volumétriques. En effet, nous déterminerons les espèces capables de faire précipiter le CO₂ aqueux ainsi que leur efficacité en fonction de la cinétique de réaction. Nous exposerons ensuite les dimensionnements du réservoir afin d'estimer la quantité nécessaire de réactant à injecter pour précipiter tout le CO₂. Pour conclure, on effectuera des modélisations dynamiques de réservoir couplées à une géochimie simplifiée (GEM-GHG)[1] pour reproduire les phénomènes à l'échelle du réservoir et le comportement des injecteurs (= puits) et des producteurs. La modélisation est divisée en deux parties, la première présente la construction du modèle et la seconde expose et commente les résultats obtenus.

4.1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Aujourd'hui, le schéma classique consiste à séparer en surface le méthane du dioxyde de carbone par décarbonatation, et à réinjecter ce dernier soit dans le réservoir de production soit dans un ancien réservoir.

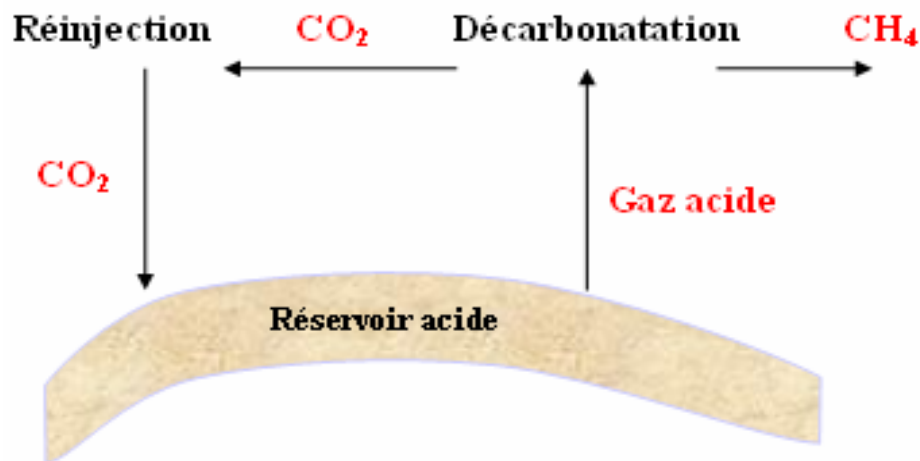


Figure 1 : Schéma classique de production de méthane

L'objectif de cette partie de l'étude est de tester la possibilité de précipiter *in situ* du CO₂ sous forme de minéraux carbonatés afin de diminuer sa concentration gazeuse au sein du réservoir (et ainsi réduire la teneur en CO₂ produit). Il s'agit donc de favoriser une réaction visant à changer de phase le CO₂ (liquide → solide). La partie décarbonatation en surface, aura toujours lieu.

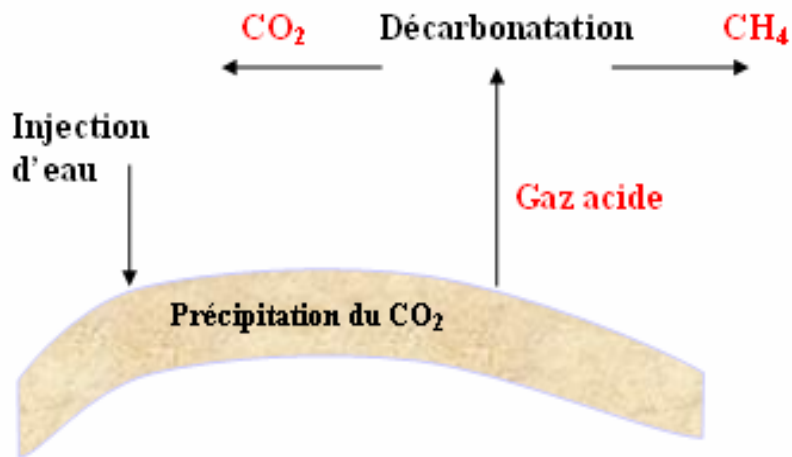


Figure 2 : Schéma innovant d'injection d'eau

4.2. MODELISATION GEOCHIMIQUE PRELIMINAIRE SOUS CHESS

Afin de mieux appréhender les résultats obtenus à l'aide du modèle GEM-GHG, il est important de commencer par une phase préliminaire en utilisant le logiciel Chess afin de calibrer notre système géochimique. Ainsi, cela va nous permettre d'observer la stabilité des phases solides ainsi que de mettre en évidence la spéciation des ions en solutions et les principales réactions de dissolution-précipitation des minéraux constituant le système.

4.2.1. Présentation du logiciel Chess

Le modèle géochimique Chess (*CHEMical Equilibrium of Species and Surfaces*) a été développé à l'École des Mines de Paris (van der Lee, 1993)[2]. C'est un code de spéciation chimique en phase aqueuse. Il simule l'état d'équilibre thermodynamique pour un système solide-liquide-gaz, à une température donnée (entre 0 et 300°C) et à une pression de vapeur saturante. À la fin d'une simulation on obtient divers paramètres physico-chimiques tels que le pH, le potentiel redox, la concentration d'espèces aqueuses et minérales, la fugacité des espèces gazeuses. Les calculs sont effectués à partir d'une base de données thermo-chimiques.

Pour les simulations effectuées sous Chess, notre système est défini par 3 paramètres qui sont la température, la salinité de l'eau et la fugacité du CO₂.

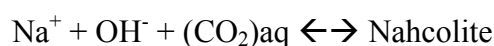
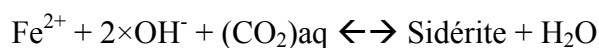
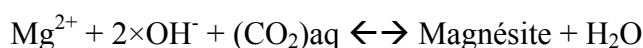
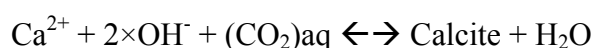
4.2.2. Précipitation des carbonates

Afin de précipiter le CO₂ aqueux du réservoir sous forme de minéraux carbonatés, plusieurs ions réactants sont envisagés.

Réactants	Minéralisation du CO ₂ en :
Calcium (Ca ²⁺)	Calcite : CaCO ₃
Magnésium (Mg ²⁺)	Magnésite : MgCO ₃
Fer (Fe ²⁺)	Sidérite : FeCO ₃
Sodium (Na ⁺)	Nahcolite : NaHCO ₃

Pour que le CO₂ aqueux du réservoir et les ions réactants cités interagissent afin de former des carbonates solides, il est nécessaire d'ajouter des bases au système géochimique.

On répertorie alors 4 chemins privilégiés pour précipiter des carbonates :



Pour 1 mol/kg d'eau de Ca²⁺, Mg²⁺ ou Fe²⁺ et 2 mol/kg d'eau d'OH⁻ en présence de CO₂ aqueux, il est possible de faire précipiter 1 mole de carbonate solide (Calcite (CaCO₃), Magnésite (MgCO₃), Sidérite (FeCO₃)). Pour former de la Nahcolite (NaHCO₃), il faut la même molalité de sodium et de base. L'injection de cations seuls, ne permet pas de minéraliser le CO₂, il faut ajouter une solution basique. Ainsi pour précipiter des carbonates, il est nécessaire d'incorporer à une eau calcique (CaCl₂), une quantité de base sous forme de NaOH par exemple.

Dans le logiciel Chess, lorsque l'on injecte des ions Na⁺ et une base (NaOH) en présence de CO₂, on obtient la précipitation de Nahcolite. Dans la littérature, ce minéral est observé essentiellement dans les environnements évaporitiques continentaux. Sa présence dans les réservoirs pétroliers ou gaziers n'est jamais mentionnée. De ce fait, dans ce rapport, les résultats des simulations obtenus à l'aide du logiciel GEM-GHG, ne tiennent pas compte de cette réaction. Nous en reparlerons pour le cas d'une injection avec deux puits.

Afin de minéraliser le CO₂ dans le réservoir, il est nécessaire d'injecter soit de la Chaux (CaO), de la Portlandite (Ca(OH)₂), de la Brucite (Mg(OH)₂), de l'hydroxyde de fer (Fe(OH)₂), ou bien encore du CaCl₂ associé à du NaOH.

A noter que la réaction qui permet d'obtenir de la chaux vive provoque un fort

dégagement de CO_2 puisque elle est obtenu par calcination du calcaire à $900\text{ }^\circ\text{C}$ (CaCO_3) suivant la réaction : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

On est dans un cercle vicieux. De plus, la chaux vive CaO est très réactive, lorsqu'elle est mise en contact avec de l'eau, il se produit une réaction exothermique avec la formation de chaux éteinte ou Portlandite : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

4.2.3. Détermination de la fugacité du CO_2

La fugacité du CO_2 est fonction de la pression partielle du gaz, de la température et de la salinité du système. Sa détermination est importante, puisqu'elle traduit la tendance du dioxyde de carbone au transfert d'une phase à l'autre. Dans le modèle thermodynamique Chess, c'est elle qui détermine la concentration du CO_2 aqueux (loi de Henry).

Puisque l'on ne connaît pas la valeur de la pression partielle de ce gaz dans les conditions réservoirs, on va chercher la concentration en CO_2 de l'eau donnée par les simulations réalisées avec GEM-GHG. Elle est de 0,8 moles par kg d'eau lorsque celle-ci est à l'équilibre dans les conditions de réservoir. On va donc chercher, à l'aide du modèle Chess, une fugacité qui permet d'obtenir une teneur identique en CO_2 aqueux. Cette fugacité est égale à 163.

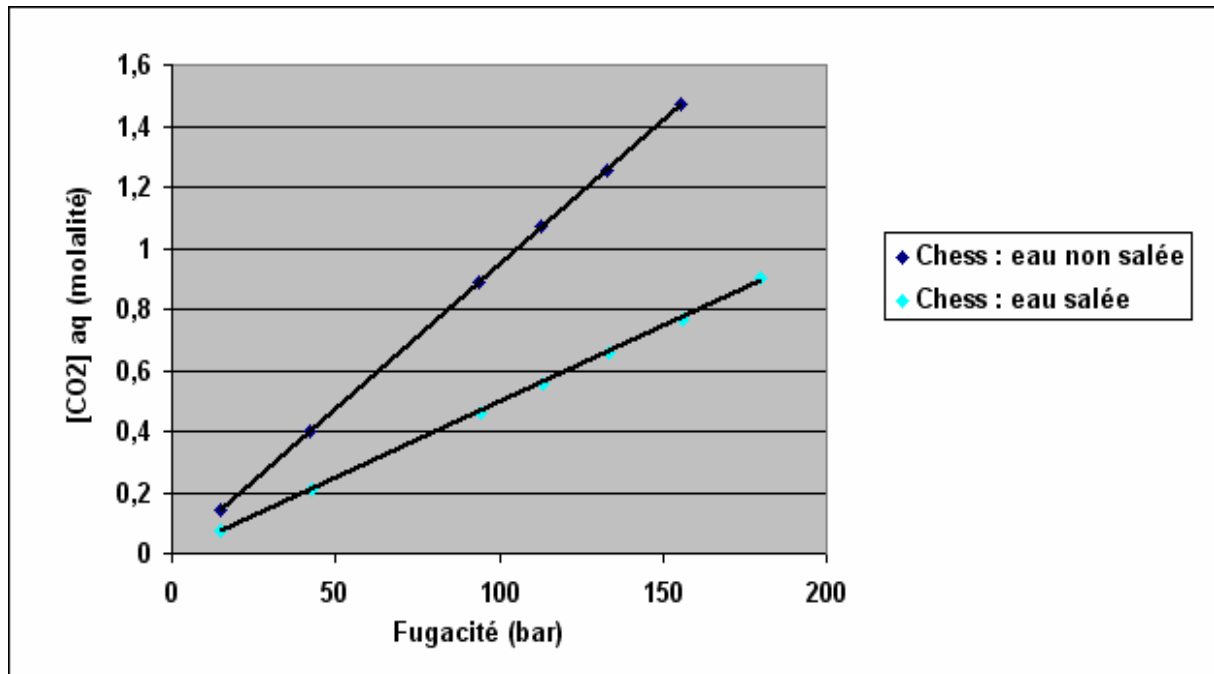


Figure 3 : $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$ en fonction de la fugacité pour une eau douce et une eau salée en condition isotherme $T^\circ = 125^\circ\text{C}$

Le modèle géochimique Chess définit l'état standard comme une solution à dilution

infinie. C'est pour cela, que la molalité en CO₂ aqueux augmente de façon linéaire en fonction de la fugacité. Comme, les points sont alignés, il est possible de déterminer un coefficient directeur dont la valeur représente la constante d'Henry H :

$$H = \text{Fugacité (CO}_2\text{)} / [\text{CO}_2]_{\text{aq}}$$

On obtient alors une constante d'Henry pour une eau pure de 105,7 et pour une eau salée de 203,0.

4.2.4. Injection des différents hydroxydes

On va réaliser plusieurs simulations isothermes (125°C) pour des pressions différentes (200, 300, 330 et 400 bars), et pour différentes concentrations d'hydroxydes injectés (1, 4 et 10 mol/kg)

On se met dans un système très simple où seules les températures, fugacité du CO₂, et concentrations (en mol/kg) des espèces à dissoudre sont prises en compte.

4.2.4.1. Efficacité des différents hydroxydes

Afin de connaître l'efficacité de précipitation de chaque hydroxyde, à l'aide d'un calcul Chess, on injecte par exemple, 4 mol/kg de chaque hydroxyde dans une eau pure, non salée et où la fugacité du CO₂ est de 163 bars. On peut alors observer, la concentration de carbonate minéralisé. D'après les chemins réactifs vus précédemment, on doit obtenir autant de carbonate que de réactant injecté. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau suivant :

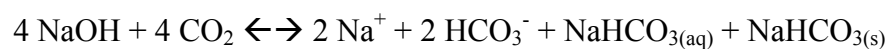
Hydroxyde injecté	Carbonate précipité (mol/kg)	% réactif	pH final
Eau douce	0	0	4,58
Chaux	3,988	99,7	4,58
Portlandite	3,988	99,7	4,58
Brucite	3,991	99,78	4,45
Fe(OH) ₂	3,998	99,95	3,81
NaOH	0,826	20,65	6,59

Tableau 1 : Concentration des carbonates précipités selon l'hydroxyde injecté (eau douce : eau à l'équilibre avec de la calcite)

Pour 4 moles/kg d'eau d'hydroxydes (Chaux, Portlandite, Brucite, Fe(OH)₂) injectés, environ 99,8% de ces moles permettent d'obtenir des minéraux carbonatés. L'efficacité des réactions calculées à l'aide de Chess vérifie bien ce qui a été dit dans le chapitre précédent.

Le pH final de l'eau douce est faible (pH = 4,58) à cause de la forte teneur en CO₂ aqueux du réservoir. On remarque que plus l'efficacité de la réaction avec l'hydroxyde injecté est importante, plus le pH final est faible. Cela s'explique par le fait que, presque tous les ions OH⁻ injectés ont été consommés lors de la précipitation des carbonates. Il ne reste alors très peu de base en solution.

L'efficacité de la réaction avec le NaOH est beaucoup plus faible, puisque seulement 20,65% des moles injectées vont précipiter en Nahcolite. Comme les ions OH⁻ vont majoritairement rester en solution, le pH final est plus élevé (pH = 6,59) que celui obtenu pour les autres réactifs. La précipitation du carbonate est secondaire. En fait cette réaction produit plus particulièrement des ions : Na⁺ et HCO₃⁻ :



C'est pour cette raison que cette réaction n'est pas très efficace vis-à-vis de la précipitation de la Nahcolite et du piégeage potentiel du CO₂ sous forme solide.

On ne montrera par la suite que les résultats obtenus avec l'injection de Portlandite dissoute, puisque l'on vient de constater que l'efficacité des ions injectés est sensiblement identique.

4.2.4.2.Effet de la cinétique de réaction

On a la possibilité sous Chess, d'accepter ou de refuser la précipitation des minéraux susceptibles d'être produits lors des réactions géochimiques. Le premier cas peut être assimilé à un système où la vitesse de précipitation de la calcite est considérée assez rapide et le deuxième cas, où elle est très lente. On va tester l'évolution du système dans les deux cas.

➤ Précipitation de minéral secondaire non autorisée

Dans un premier temps, nous allons observer comment la concentration des ions carbonatés évolue en fonction de l'augmentation de la concentration en Portlandite dissoute injectée, en interdisant la précipitation potentielle de calcite.

On réalise ces réactions à des pressions différentes (200, 300, 330 et 400 bars), pour 3 molalités de Portlandite dissoute injectée (1, 4 et 10 mol/kg d'eau) dans de l'eau pure où la température est fixée à 125°C et la fugacité du CO₂ à 163 bars.

Le réservoir dans lequel on va décrire les réactions, a une épaisseur de 200 m. Les variations de pression avec la profondeur seront très faibles (de 330 bars au sommet du réservoir à 340 bars en profondeur). Cependant l'injection d'eau et la production de gaz entraînent de forts changements de pression au sein du réservoir. Il y aura une pression très importante au niveau du puits (afin d'injecter de l'eau), et une pression très faible à proximité du producteur (afin de récupérer le gaz). Il est intéressant de connaître le comportement de la concentration en carbonates en fonction de la pression.

Sur la figure 4, pour une teneur donnée de Portlandite injectée, il semble que lorsque la pression augmente, la concentration totale en carbonates dissous augmente très légèrement et que le pH diminue faiblement. Avec l'augmentation du pH, ces variations semblent s'accroître. Cependant, les écarts restent très faibles, ils sont considérés comme négligeables.

En revanche, pour une pression donnée, on constate que l'augmentation de la teneur de Portlandite injectée, induit un fort changement sur la valeur du pH. Plus le pH augmente, plus la dissolution des carbonates est importante.

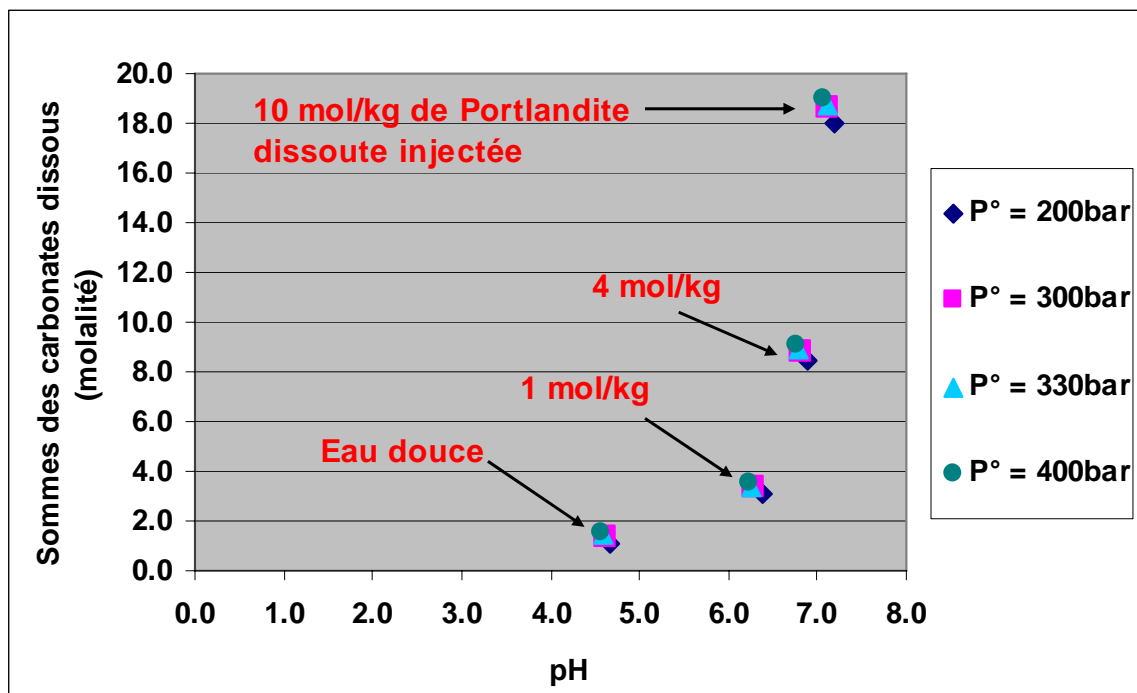


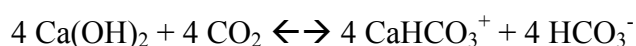
Figure 4 : Somme des carbonates dissous en fonction du pH pour différentes pressions et différentes molalités d'hydroxydes injectés (calcul Chess)

Les résultats de la figure 4 sont résumés ci-dessous pour une pression de 330 bars :

[Ca(OH)₂] dissous injectés (molalité)	Cumul des carbonates dissous (molalité)	pH
0	1,557	4,58
1	3,141	6,16
4	8,460	6,74
10	19,16	7,09

Tableau 2 : Teneurs en carbonates dissous, pour différentes molalités de Portlandite injectées à une pression de 330 bars (calcul Chess, précipitation non autorisée)

Comme la précipitation des minéraux est interdite, la réaction est différente de celle notée dans le chapitre 4.2.2, elle s'écrit de la façon suivante (par exemple pour une molalité de 4 mol/kg de Portlandite dissoute injectée) :



Lorsque la précipitation est lente, pour 4 moles de Portlandite dissoutes par kg d'eau injectée, on dissout environ 8 moles de carbonates.

➤ Précipitation autorisée

Dans ce cas, on permet la précipitation de la calcite dans les simulations Chess. On injecte 3 molalités différentes de Portlandite dissoute (1, 4 et 10 mol/kg d'eau) dans de l'eau douce. Les pression, température et fugacité de CO₂ du système géochimique sont respectivement de 330 bars, 125°C et 163 bars. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

[Ca(OH)₂] injecté (molalité)	Cumul des carbonates dissous (molalité)	Calcite	pH
0	1,557	0	4,58
1	1,557	0,98	4,58
4	1,557	3,98	4,58
10	1,557	9,98	4,58

Tableau 3 : Cumul des carbonates dissous, pour des molalités différentes d'hydroxydes injectés, sous Chess, lorsque la précipitation est acceptée, à une pression de 330 bars

Lorsque la précipitation des carbonates est autorisée, la concentration totale en ions carbonatés et la valeur du pH restent constantes, contrôlées par la phase solide formée, la Calcite, dont la quantité augmente dans le système géochimique (ce test met en évidence le pouvoir tampon de ce minéral). Ainsi, avec une cinétique de réaction rapide, pour 4 moles de Portlandite dissoute par kg d'eau injectée, on précipite un peu moins de 4 moles de calcite.

En comparant les résultats obtenus pour les deux cas testés, on constate que lorsque la précipitation est interdite le cumul des CO₂ dissous est environ deux fois plus important que le cumul des CO₂ minéralisés. La cinétique de réaction de la calcite va donc jouer un rôle important dans la solubilisation du CO₂.

4.3. DIMENSIONNEMENT

Avant de commencer la modélisation avec le logiciel GEM, il est nécessaire d'avoir un ordre de grandeur du nombre de moles de dioxyde de carbone présent dans le réservoir ainsi que du temps nécessaire pour le dissoudre entièrement. Tous les calculs qui ont permis d'obtenir les résultats exposés dans ce chapitre sont expliqués en annexes.

4.3.1. Estimation du nombre de moles de CO₂ à dissoudre

Comme les conditions de pression et de température sont différentes en surface et en profondeur ; lorsque l'on injecte 1000 m³ d'eau par jour aux conditions de surface, cela représente 1044 m³ d'eau par jour aux conditions réservoir. Dans le réservoir, il est important de ne pas créer de surpression, afin d'éviter qu'il ne se fracture, pour cela, il est nécessaire de veiller à ce que le débit de gaz produit soit égal ou supérieur au débit d'eau injectée dans le réservoir. Il faut donc produire au minimum 1044 m³ de gaz par jour aux conditions réservoir si l'on veut éviter une surpression.

Dans le volume gazeux produit, il y a initialement 50% de moles de méthane et 50% de moles de dioxyde de carbone, ce qui représente environ 6 millions de moles de CO₂ produites quotidiennement (Annexe 1). Soit, une production de 6 moles de CO₂ environ, pour l'injection d'un litre d'eau. Donc pour espérer optimiser la production de méthane, il faut pouvoir dissoudre 6 moles de CO₂ par litre d'eau injectée.

4.3.2. Estimation du temps nécessaire pour dissoudre tout le CO₂

Dans le réservoir que l'on modélise à l'aide du logiciel GEM-GHG, le nombre de moles de CO₂ total à dissoudre de 6,5.10¹¹. Si l'on considère que 6 moles de CO₂ peuvent se dissoudre par litre d'eau injectée, le volume d'eau total à injecter est de 108,3 milliards de litres (soit 108,3.10⁰⁶ m³ d'eau).

En supposant que l'on injecte 1000 m³ d'eau par puits et par jour, et que l'on en dispose

de 50 alors, on apporte au réservoir un volume de 50000 m³ d'eau par jour. Ainsi, il faut donc approximativement 6 ans pour diluer tout le CO₂ gazeux contenu dans le réservoir (Annexe 2).

D'après les calculs précédents, il est nécessaire de pouvoir dissoudre 6 moles de CO₂ afin d'optimiser la production de méthane. Le temps d'exploitation d'une réserve gazière est en moyenne d'une dizaine d'année, donc la durée estimée nécessaire de 6 ans pour une dilution totale du dioxyde de carbone semble correcte vis-à-vis d'un projet d'exploitation. Cependant, afin de dissoudre 6 moles de CO₂ par kg d'eau injectée, il faut être capable d'apporter dans le réservoir 6 moles de calcium et 12 moles de base par kg d'eau injectée.

4.3.3. Estimation de la molalité maximale en ions Ca²⁺ et OH⁻ d'une eau

Dans cette partie, on va déterminer la molalité en ions Ca²⁺ et OH⁻ de l'eau à injecter, obtenue soit après injection de Portlandite dissoute, soit après ajout séparé de CaCl₂ et de NaOH. Cela va permettre de savoir s'il est possible de dissoudre 6 moles de CO₂ par jour.

4.3.3.1. Injection de Portlandite dissoute

On dissout de la Portlandite dans de l'eau pure à 125°C. On obtient alors une eau dont la molalité en Ca²⁺ et en OH⁻ est indiquée dans le tableau 4.

Paramètres			
pH	9,77	Température	125°C
Espèces aqueuses	Molalité	Coef. d'activité	Activité
OH ⁻	0,008	0,864	0,0075
Ca ²⁺	0,004	0,583	0,0025
.....			

Tableau 4 : Molalité des ions Ca²⁺ et OH⁻ obtenus par dissolution de Portlandite (calcul Chess)

Quelque soit la molalité de Portlandite injectée, la teneur en Ca²⁺ et OH⁻ de l'eau ne varie pas. Ce minéral ne peut se dissoudre en plus grande quantité. Comme on l'a vu dans le chapitre 2.2.1, la réaction qui permet de précipiter 1 mole de calcite consomme 1 mole de CO₂, 1 mole de Ca²⁺ et 2 moles de OH⁻. Avec les teneurs en ions Ca²⁺ et OH⁻ obtenus, on ne pourra jamais espérer précipiter plus de 0,004 mol/kg de CO₂.

A la vue des résultats exposés dans le tableau 4, la dissolution seule de la Portlandite ne

permet pas d'acquérir des molalités en Ca^{2+} et OH^- suffisantes. Pour atteindre une molalité en calcium de 6 mol/kg, il faudrait donc injecter de la Portlandite sous forme de petits granulats (solide). Ces derniers se dissoudraient dans l'eau du réservoir puisqu'elle contient une forte teneur de CO_2 aqueux. L'étude réalisée n'a porté que sur l'injection d'eau, il serait aussi possible d'expérimenter l'injection de granulats.

Il est aussi possible de séparer l'injection de ces deux ions. Dans ce qui suit, nous allons donc tester d'un côté, la dissolution du CaCl_2 pour l'apport d'ions calcium et de l'autre, la dissolution du NaOH pour l'apport de base OH^- .

4.3.3.2. Injection séparée de CaCl_2 et de NaOH

Lorsque l'on ajoute séparément 1 mole de CaCl_2 et 2 moles de NaOH par kg d'eau, on obtient les molalités en ions Ca^{2+} et OH^- exposées dans les tableaux 5 et 6 suivants :

Paramètres			
pH	11,91	Température	125°C
Espèces aqueuses	Molalité	Coef. d'activité	Activité
Ca^{2+}	1	0,289	0,289
.....			

Tableau 5 : Molalité des ions Ca^{2+} obtenus par ajout de CaCl_2 (calcul Chess).

Paramètres			
pH	9,92	Température	125°C
Espèces aqueuses	Molalité	Coef. d'activité	Activité
OH^-	2	0,679	1,357
.....			

Tableau 6 : Molalité des ions OH^- obtenus par ajout NaOH (calcul Chess).

Si l'on injecte dans un puits du CaCl_2 et dans un autre du NaOH , il est alors possible d'obtenir des molalités en Ca^{2+} et OH^- importantes.

En résumé, dans le premier cas testé, l'eau ne peut atteindre une molalité en ions Ca^{2+} de 6 moles/kg sans ajout de petits granulats de Portlandite, alors que dans le cas de l'injection séparée (CaCl_2 et NaOH), l'obtention de cette concentration est possible.

Avec l'injection d'une eau capable de minéraliser le dioxyde de carbone, il faut s'attendre à ce que le puits soit obstrué progressivement par la calcite. C'est pourquoi dans cette partie, j'ai essayé d'estimer le temps de fermeture du puits de façon analytique ou en utilisant le logiciel Chess, mais les résultats obtenus ne sont pas cohérents.

4.4. CONSTRUCTION DE LA MODELISATION SOUS GEM-GHG

4.4.1. Présentation du logiciel

GEM est un outil très robuste qui a été créé par la société CMG (Computer Modelling Group)[3]. Il est utilisé pour simuler n'importe quel type de réservoir où l'importance de la composition des fluides et leurs interactions est essentielle. Le logiciel GEM-GHG est une version du logiciel GEM (logiciel réservoir avec une représentation compositionnelle des fluides et des équilibres de phases basés sur une équation d'état) incorporant un modèle géochimique simplifié. Il permet de traiter et de modéliser des systèmes triphasiques (gaz-huile-eau) en 3 dimensions. Du fait de l'absence de base de données géochimiques, il est nécessaire de définir le système chimique étudié :

- Les minéraux et leur réaction (précipitation/dissolution) de transfert avec la phase aqueuse,
- Les espèces aqueuses considérées et leur réaction en phase aqueuse.

Ce travail a pu être réalisé à l'aide du modèle géochimique Chess.

4.4.2. Construction d'un réservoir type

Pour la modélisation de la minéralisation *in situ* du CO₂, un modèle en 3 dimensions est construit. Le réservoir étudié est homogène et géométriquement simple (type « boîte de sucre »). Le but n'est pas de réaliser une modélisation sur un cas réel, mais de tester dans un premier temps la possibilité de précipiter du CO₂ dans des conditions réservoir. Les valeurs spatiales données ci-dessous sont donc choisies arbitrairement.

- Le réservoir est découpé en 3 x 20 x 20 cellules. On limite le nombre de celles-ci afin de diminuer le temps de calcul. La taille des mailles varie dans l'espace. Elles sont très fines au niveau de l'injecteur et du producteur. Plus on s'éloigne de ces derniers, plus le maillage devient grossier.

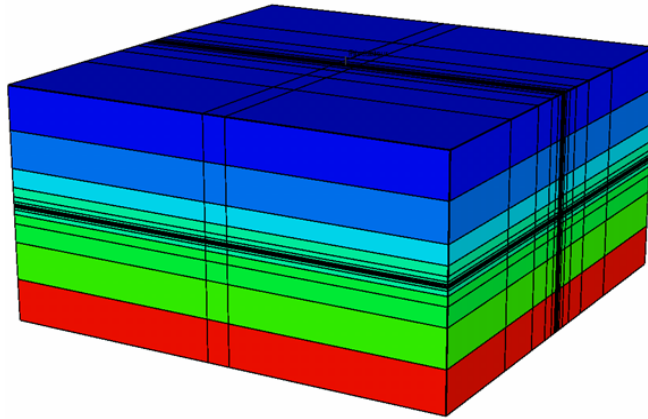


Figure 5 : Géométrie du réservoir (les différentes couleurs correspondent aux légères variations de pression dans le réservoir)

- La porosité est imposée à 30%, ce qui représente un volume total poreux de 242 millions de m³,
- Le réservoir se situe à 3000 m de profondeur, à son sommet la température et la pression sont imposées à 125°C et 330 bars.
- La perméabilité de 1000 mD est constante selon les axes x, y, z,
- La saturation en gaz des pores est à 70%,
- Composition du gaz : 50% de moles de CH₄ + 50% de moles de CO₂,
- Des perméabilités relatives fictives pour l'huile doivent être entrées puisque le logiciel est triphasique.

4.4.3. Modèle de dissolution du CO₂

Plusieurs modèles de dissolution sont disponibles : le modèle de Soreide & Whitson (1992)[4], d'Enick & Klara (1990)[5] et de la constante d'Henry. On utilise le modèle d'Enick & Klara puisqu'il tient compte des variations de la constante d'Henry. En effet, cette constante est dépendante de la température ainsi que de la salinité (*cf* : chapitre 4.2.3). Dans le réservoir simulé, l'eau résiduelle a une concentration en NaCl de 200 g/l alors que l'eau injectée est douce. Au cours de l'injection, l'eau de formation va se diluer et ainsi diminuer sa teneur en sel dissous. Le modèle d'Enick & Klara calcule l'évolution de cette constante d'Henry à chaque instant.

4.4.4. Construction du système géochimique

Il est nécessaire de définir un système géochimique comprenant :

- Un modèle de dissolution des gaz en phase aqueuse et des propriétés de la phase aqueuse,
- Des ions,
- Des minéraux,
- Des réactions, soit en phase aqueuse (à l'équilibre thermodynamique) soit impliquant une phase minérale (hors équilibre thermodynamique donc nécessitant l'introduction de constantes cinétiques).

4.4.4.1. Sélection des minéraux et de leur réaction associée

Comme on considère que la matrice rocheuse est constituée principalement de calcite et que ce minéral est le seul à précipiter lors de l'injection d'eau.

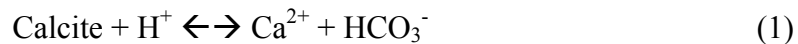
On considère que la matrice rocheuse est constituée à 70% de calcite (porosité 30%)

Les propriétés à introduire dans le logiciel GEM sont :

- La masse molaire : 100,087 g/mol,
- La masse volumique : 2709,89 kg/m³.

Ces deux valeurs sont tirées de la base de données thermodynamiques du modèle Chess.

La réaction de dissolution / précipitation impliquant la matrice est la suivante :



4.4.4.2. Sélection des ions et réactions associées

Trois réactions de spéciations (réactions en phase aqueuse exclusivement) sont introduites :





La force ionique de la saumure va intervenir dans le calcul des coefficients d'activité des espèces aqueuses considérées dans notre système géochimique, et également dans celui de la masse volumique de l'eau. Les ions Na^+ et Cl^- sont donc ajoutés au système pour représenter une concentration initiale en sels de 200 g/L..

Le système retenu pour la modélisation à l'aide du modèle GEM considère donc les ions suivants : H^+ , OH^- , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ et Cl^- ainsi que la calcite.

Pour chacun des ions, les paramètres suivants sont renseignés : la masse volumique, la taille des ions (pour le modèle d'activité) et la charge électrique. Ces paramètres sont tirés de la base de données du logiciel Chess.

4.4.4.3. Modèle d'activité, constantes d'équilibre et de cinétique

L'activité d'un corps en phase aqueuse (ion ou gaz dissous) est le produit de sa molalité par son coefficient d'activité. Ce dernier est calculé dans GEM-GHG (comme dans Chess) par le modèle B-dot (Helgeson, 1969) [6] :

- La force ionique de la saumure est calculée,
- Le coefficient d'activité d'un ion est calculé à partir de la force ionique, des coefficients A, B et B-dot du modèle et des paramètres de charge et de taille de l'ion.

La valeur du coefficient d'activité des gaz dissous calculée par les modèles GEM-GHG et Chess diffère. Pour le logiciel GEM-GHG, ce coefficient est pris égal à 1,0 alors qu'une formule fonction de la force ionique existant dans Chess, conduit à la valeur de 1,942 (Jacquemet & Thibeau, 2005) [7].

➤ Les constantes d'équilibres

Dans GEM, elles sont introduites de la façon suivante :

- Pour les équilibres ne faisant pas intervenir l'espèce $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$, la constante de la base de données thermodynamiques Chess peut être directement utilisée. Pour les réactions (1), (2), et (4), à 125°C, on obtient les logarithmes des constantes d'équilibre suivants :

$$(1) : -11,903. \quad (2) : -10,121. \quad (4) : 0,436.$$

- Pour la réaction de spéciation du CO₂ (3), la constante d'équilibre doit être corrigée du coefficient d'activité de l'espèce (CO₂)_{aq}. Le logarithme de la constante de formation de cette espèce retenu dans GEM est égal à -6,247 au lieu de -6,535 issu de la base de données de Chess.

➤ La cinétique de précipitation de la calcite

Elle est proportionnelle au produit de 2 termes :

- La surface réactive de précipitation de la calcite avec une valeur égale à :

$$\hat{A}_\beta = 30 \text{ m}^2/\text{m}^3 \text{ de Calcite, [8]}$$

- La constante cinétique de précipitation de la calcite avec une valeur égale à :

$$k_\beta = 10^{-4} \text{ mol}/\text{m}^2/\text{s, [8]}$$

4.4.4.4. Initialisation du problème

➤ Composition de l'eau initiale dans le réservoir

Les compositions de l'eau résiduelle de formation (tableau 6) sont calculées par le logiciel Chess avec les conditions suivantes :

- Température : 125°C,
- Modèle de correction d'activité : B-dot,
- Fugacité du CO₂ : 163,
- Concentration en NaCl : 200 g/l,
- On rentre une 1 mole de Calcite par kg d'eau afin que l'eau du réservoir soit à l'équilibre vis-à-vis de ce minéral.

Paramètres			
pH	4,7265		
Force ionique	2,8838		
Espèces aqueuses	Molalité	Coef. d'activité	Activité
Na ⁺	2,8343	0,647	1,8334
Cl ⁻	2,8325	0,552	1,5636
CO ₂	0,79399	1,000	0,7939
HCO ₃ ⁻	0,037038	0,647	0,02395
Ca ²⁺	0,01423	0,150	0,002137
H ⁺	2,05E-05	0,916	1,88E-05
CO ₃ ²⁻	1,10E-06	0,088	9,65E-08
OH ⁻	1,11E-07	0,602	6,66E-08
.....			

Tableau 6 : Composition de l'eau initiale dans le réservoir (calcul Chess)

➤ Composition de l'eau injectée dans le réservoir

La spéciation de l'eau injectée est calculée par Chess suivant :

- Température : 125°C,
- Modèle de correction d'activité : B-dot,
- Concentration en OH⁻ : 2 mol/kg,
- Concentration en Ca²⁺ : 1 mol/kg,

Paramètres			
pH	11,9786		
Force ionique	2,9396		
Espèces aqueuses	Molalité	Coef. d'activité	Activité
OH ⁻	1,97	0,6042	1,19E+00
Ca ²⁺	0,97	0,15043	0,14589
H ⁺	1,14E-12	0,92114	1,05E-12
...			

Tableau 7 : Composition de l'eau injectée dans le réservoir (calcul Chess)

➤ Couplage perméabilité-porosité

Au cours de l'injection d'eau, la porosité du réservoir va évoluer en fonction du taux de

précipitation de la calcite. Dans le modèle GEM-GHG, on peut choisir de :

- Tenir compte de l'évolution de la porosité au cours de la minéralisation,
- De ne pas tenir compte de la porosité, et donc de pouvoir faire potentiellement précipiter plus de calcite qu'il n'y a de volume de pores disponible,
- De créer un couplage perméabilité-porosité (l'évolution de la porosité affecte la perméabilité). Dans le logiciel GEM-GHG, la relation entre ces deux paramètres est donnée par l'équation de Kozemi-Carman :

$$K \propto \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2}$$

Dans le cas que l'on étudie, la précipitation de la calcite à proximité du puits va engendrer une diminution de la porosité ainsi que de la perméabilité. Dans le modèle, on choisit donc de tenir compte du couplage existant entre la perméabilité et la porosité.

4.4.5. Caractéristiques de l'injecteur et du producteur

➤ Injecteur

On impose un débit d'injection de 1000 m³ d'eau par jour ainsi qu'une pression maximale au sein du puits (BHP = Bottom Hole Pressure) de 335,5 bars. Afin que l'injection d'eau dans le réservoir soit possible, le BHP doit être obligatoirement supérieure à la pression du réservoir (BP = Block Pressure) de 330 bars.

Comme le but est de faire précipiter de la calcite, il faut s'attendre à ce que le puits se colmate progressivement au cours du temps. La pression au sein du puits va donc augmenter afin de permettre au débit d'injection de demeurer constant. Une fois que la pression maximale au niveau du BHP est atteinte, elle se stabilise. Cependant, l'injection de 1000 m³ d'eau nécessite toujours un BHP de plus en plus élevé. Comme ce dernier ne peut plus augmenter, le débit d'injection va alors diminuer progressivement au cours de l'obstruction du puits. Lorsque ce n'est plus possible d'injecter de l'eau, la simulation en cours s'arrête. Sur la figure 6, on observe un arrêt au bout de 205 jours. Pourtant, rien dans le script n'indique que le logiciel doit cesser de tourner. On rencontre ici une limite du logiciel GEM-GHG.

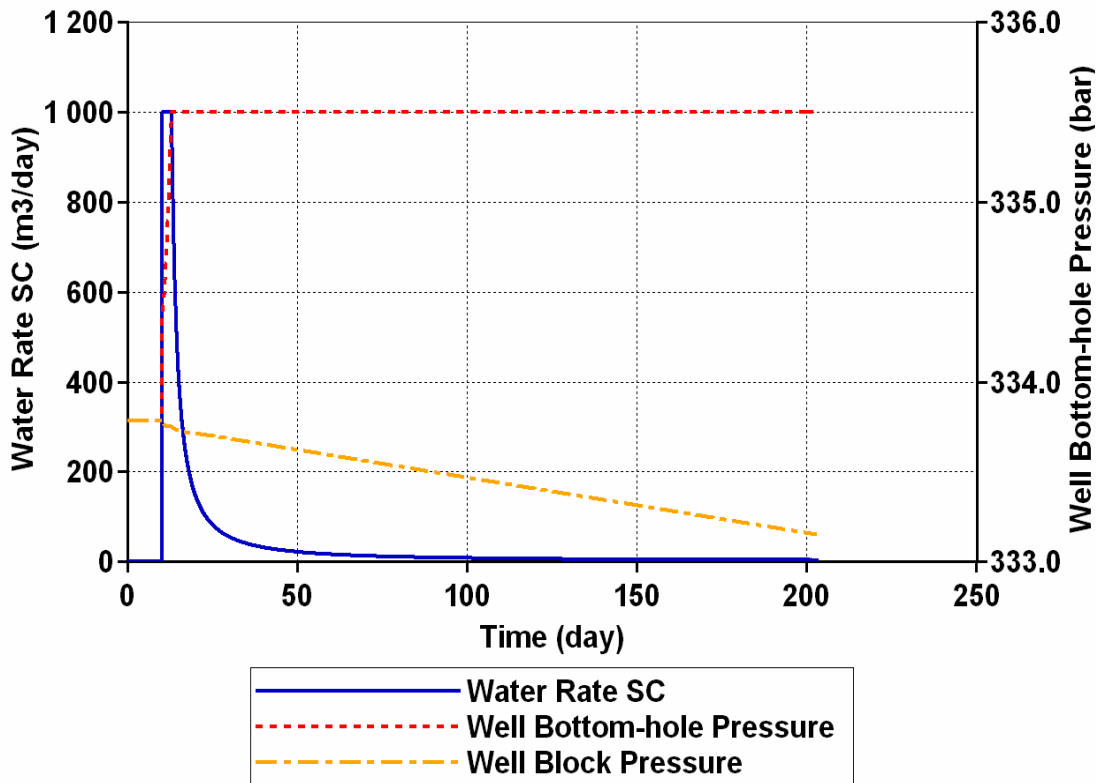


Figure 6 : Débit d'injection, BHP et Pression dans le réservoir au cours du temps (calcul GEM)

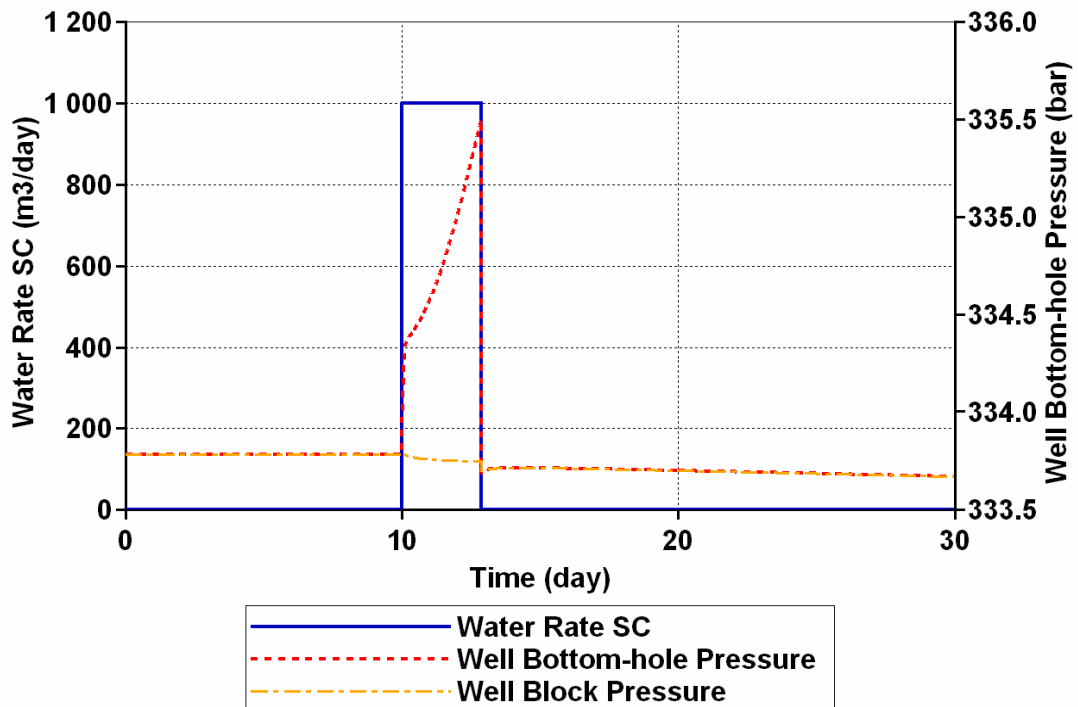


Figure 7 : Débit d'injection, BHP et Pression dans le réservoir au cours du temps (calcul GEM)

L'observation du rapport CH_4/CO_2 produit au cours du temps, même si l'injection d'eau est très faible voire nulle, est intéressante pour notre étude. Afin de contourner ce problème, il faut préciser que lorsque le débit d'injection est inférieur à $999,5 \text{ m}^3$ par jour, le puits doit arrêter d'injecter. Ainsi, le modèle continue de tourner (figure 7).

➤ Producteur

Si le volume de gaz produit n'est pas supérieur au volume d'eau injectée, la pression au sein du réservoir va augmenter progressivement et provoquer la fracturation des roches. Il est donc très important de veiller à ce que le débit de production soit au minimum égal au débit d'eau injectée. On impose donc un débit minimum de production qui est de 322536 m^3 de gaz par jour (Annexe 3).

On impose un BHP minimum de 315 bars. A l'inverse du puits, pour récupérer le gaz du réservoir, la pression au sein du producteur doit être inférieure à celle du milieu.

On espère produire plus de CH_4 que de CO_2 en faisant précipiter ce dernier dans la calcite. Pour espérer obtenir une production optimale de méthane, il faut placer judicieusement le producteur. Comme la densité du CH_4 ($153,23 \text{ kg/m}^3$) est beaucoup plus faible que celle du CO_2 ($607,24 \text{ kg/m}^3$), on s'attend à ce que le rapport CH_4/CO_2 soit le plus élevé au-dessus de l'injecteur. Le producteur sera donc placé juste au-dessus de ce dernier.

➤ Plusieurs scénarios d'injection

Deux scénarios d'injection ont été réalisés :

- Un injecteur : 1 mole de Ca^{2+} et 2 moles de OH^- par kg d'eau injectée. On considère que ces 2 ions ne précipitent pas de Portlandite dans le puits (Semblable à 2 puits extrêmement proches).
- Deux injecteurs : avec d'une part, un puits qui injecte 1 mole de CaCl_2 par kg d'eau injectée et de l'autre, un puits qui injecte 2 moles de NaOH par kg d'eau injectée.

On simule l'injection de l'eau 10 jours après le début de la modélisation, afin de s'assurer de la stabilité géochimique du réservoir.

4.5. PRESENTATION DES RESULTATS OBTENUS SOUS GEM-GHG

Dans ce chapitre, nous allons présenter et expliquer les résultats obtenus pour une modélisation avec un puits. Dans les cas de 2 injecteurs, on commentera juste les résultats obtenus. Enfin, pour finir, l'influence de différents paramètres sur les temps de fermeture du puits et sur la fraction molaire de méthane de la phase gazeuse produite sera exposée.

4.5.1. Modélisation avec 1 puits

4.5.1.1. *Évolution de la porosité et de la perméabilité dans les cellules de l'injecteur*

La minéralisation du CO₂ par injection d'eau va engendrer une baisse considérable de la porosité et de la perméabilité. L'observation dans un premier temps de la variation de porosité (figure 8) ainsi que de la perméabilité initiale/perméabilité à l'instant t dans les cellules du puits renseigne sur la durée d'injection.

Au début de la simulation, lorsque l'injection n'a pas encore eu lieu, la porosité est de 30%. Lorsque l'injection commence (10^{ème} jour), la variation de porosité augmente progressivement pour atteindre un palier après 3 jours d'apport d'eau. La variation totale de la porosité est de 10%, la porosité finale dans les cellules du puits est donc de 20%. Cette diminution n'a lieu que dans les cellules de l'injecteur. La diminution de la porosité avec un couplage porosité-perméabilité affecte la perméabilité. Initialement, la valeur de celle-ci est égale à 1000 mD. Au cours de l'injection, elle diminue de plus de 4 fois sa valeur initiale. Ainsi, au 13^{ème} jour, début du palier, la valeur calculée de la perméabilité est de 230 mD.

Sur la figure 8, la variation de porosité est positive lorsque celle-ci diminue, et réciproquement, elle est négative lorsqu'elle augmente.

La perméabilité étant beaucoup plus faible, il devient très difficile d'injecter de l'eau dans le réservoir. Afin d'y arriver, la pression au sein du puits augmente mais ne peut pas dépasser sa valeur maximale sous peine d'abîmer le puits. Le débit d'apport en eau diminue et l'injection d'eau est alors stopper. L'apport en eau ne peut donc durer que 3 jours, ce qui est très peu. Il faut regarder en parallèle si le débit molaire en méthane produit augmente de façon intéressante.

D'autre part, lorsque l'on observe la répartition spatiale de la minéralisation de la calcite, on constate qu'elle n'a lieu que dans les cellules du puits. Comme les cellules de l'injecteur sont de 200 m^3 , la minéralisation a lieu assez proche du puits.

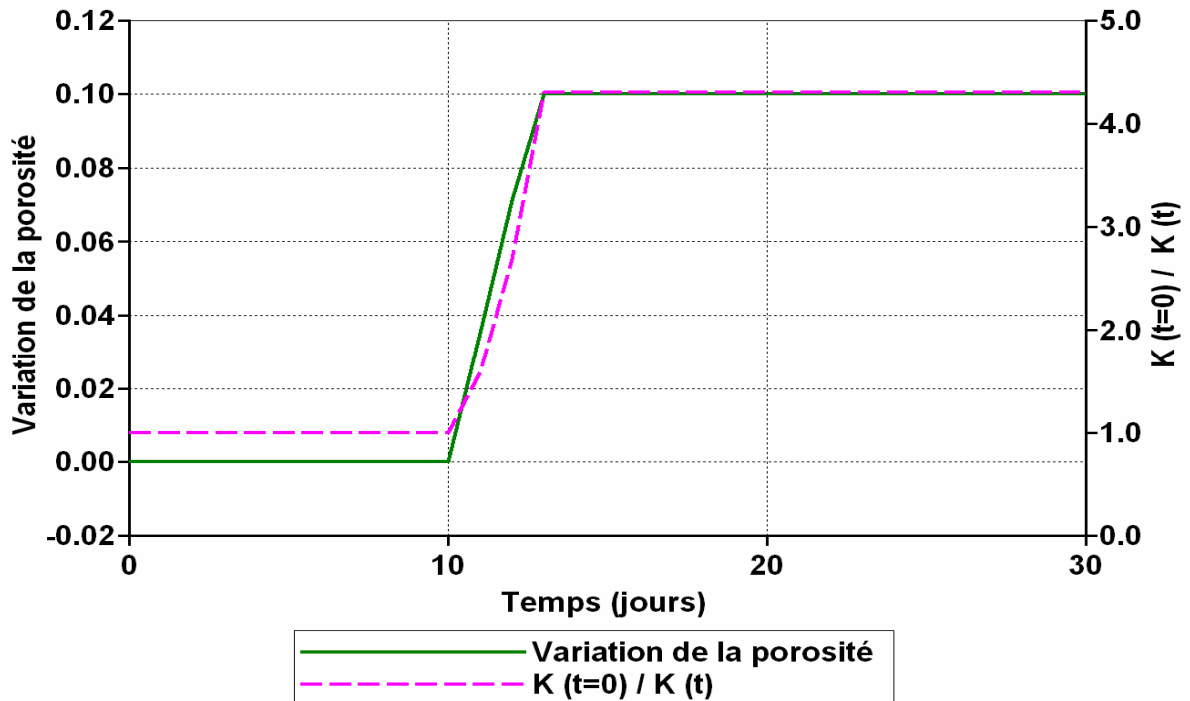


Figure 8 : Évolution de la porosité et de la perméabilité au cours du temps (calcul GEM)

4.5.1.2. Évolution du débit molaire du méthane dans la phase gazeuse du producteur

Pendant les 3 jours d'injection, le CO_2 a minéralisé à proximité du puits, le rapport CH_4/CO_2 produit a augmenté en conséquence.

Avant l'injection d'eau, environ 6,8 millions de moles par jour de méthane sont produites et également le même nombre de moles de dioxyde de carbone. Au cours de l'injection, le débit molaire de méthane produit augmente au détriment de celui du CO_2 . Au bout de 3 jours, on en produit 7,7 millions de moles par jour. Cependant, comme l'apport en eau est arrêté, le CO_2 ne peut plus être minéralisé. La zone où la teneur en méthane est élevée est alors absorbée progressivement par le producteur et s'étale dans l'espace d'où une diminution progressive jusqu'à sa teneur d'origine.

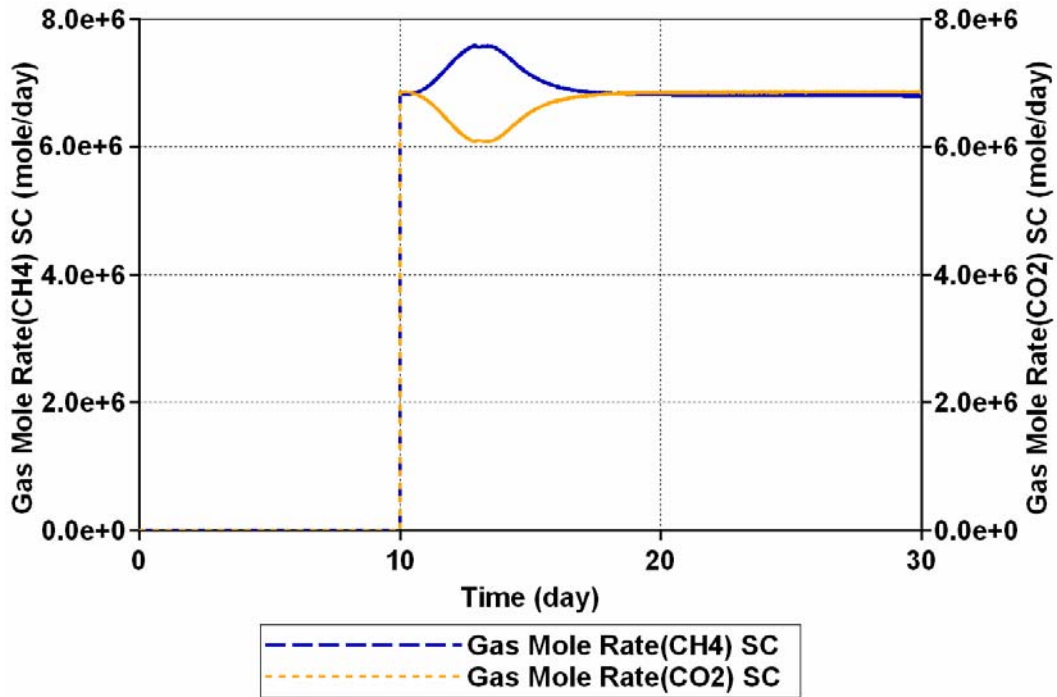


Figure 9 : Débit molaire du CH₄ et du CO₂ au niveau du producteur (calcul GEM)

4.5.1.3. Évolution spatiale de la fraction molaire du méthane dans la phase gazeuse

Sur la figure 10, on peut observer l'évolution de la fraction molaire du CH₄ jour après jour, du début de l'injection, le 11/01/2008 jusqu'au 18/01/2008. Comme on l'a précisé dans le chapitre 4.4.5, grâce à la très faible densité du méthane, les plus fortes teneurs se situent au-dessus de l'injecteur. La géométrie spatiale de la fraction molaire en méthane est due au maillage.

4.5.2. Modélisation avec 2 puits alignés verticalement

Comme l'injection est stoppée par la précipitation de calcite à proximité du puits, on va essayer de séparer l'injection du Ca²⁺ et du OH⁻. On espère ainsi obtenir un panache de calcite plus éloigné du puits et ainsi pouvoir injecter plus longtemps. Un puits injecte 1 mole de CaCl₂ et l'autre 2 moles de NaOH par kg d'eau. On place l'injecteur de CaCl₂ sous le puits de NaOH.

Cependant, même dans ce cas, le puits qui injecte le Ca²⁺ se colmate très rapidement.

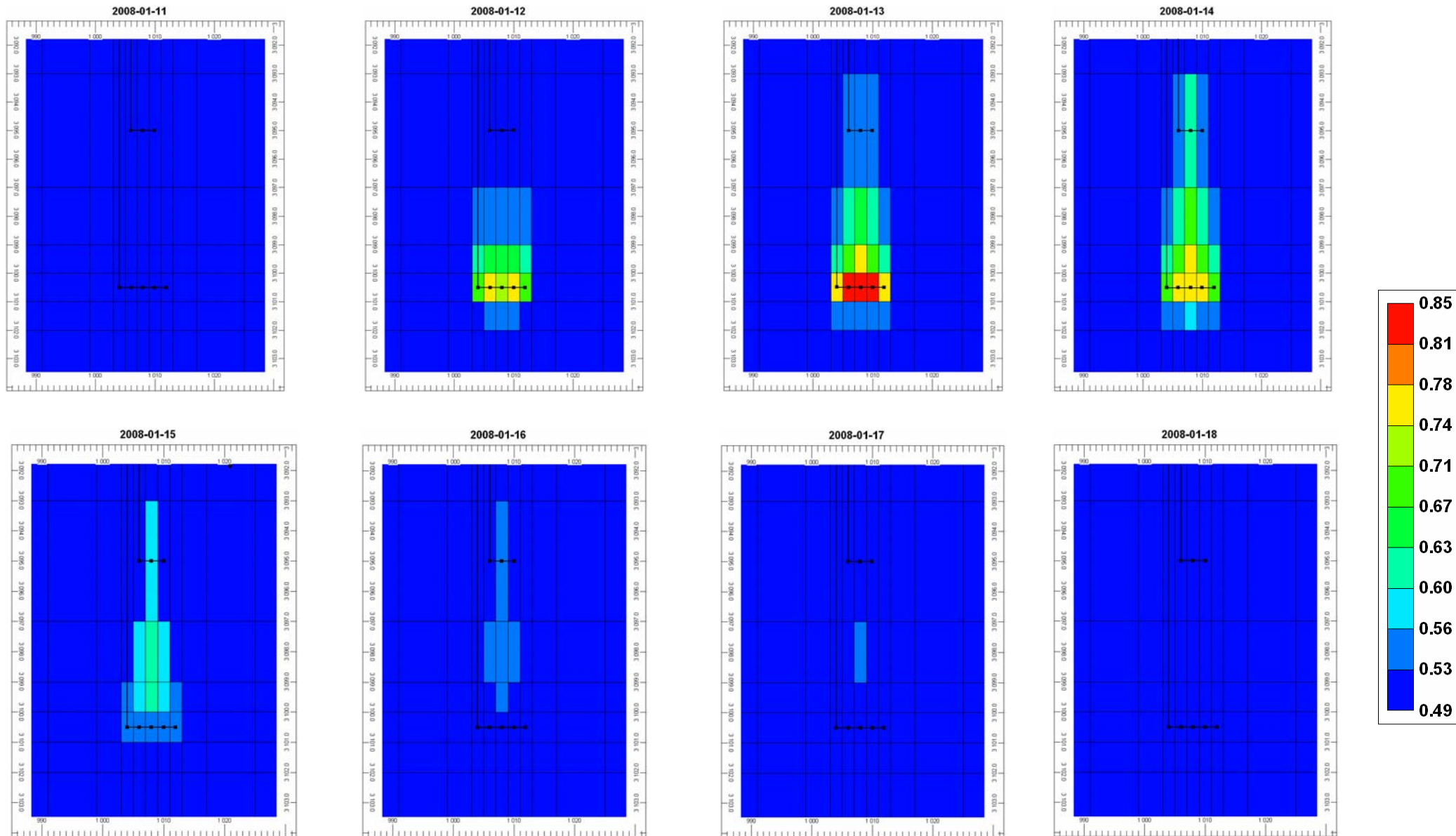


Figure 10 : Évolution de la répartition de la fraction molaire du CH₄ au cours de l'injection (en 2D : plan où se situe l'injecteur et le producteur (calcul GEM))

La fraction molaire en méthane est très élevée (elle atteint 70 %) au niveau de l'injecteur d'ions OH⁻ car ce dernier réagit avec le CO₂ aqueux pour former des bicarbonates. Cela est dû au fait que l'on néglige dans le système géochimique, la précipitation de Nahcolite. Cette observation rejoint ce qui a été dit au chapitre 4.2.5, pour les simulations Chess, lorsque l'on interdisait la précipitation des carbonates, on constatait que l'on consommait plus de CO₂ gazeux. Si cette réaction est prise en compte, la fraction molaire du méthane au niveau de l'injecteur de OH⁻ est beaucoup plus faible, et on observe la fermeture progressive du puits. Ceci est un problème, car soit on néglige la possible précipitation de la Nahcolite (elle n'est mentionnée nulle part dans la bibliographie concernant les réservoirs) et on obtient une fraction molaire de méthane très importante, soit on tient compte de ce minéral (obtenu dans les simulations Chess) et alors, on assiste au colmatage progressif du puits avec une faible fraction molaire de méthane produit.

4.5.3. Modélisation avec 2 puits alignés horizontalement

Un puits injecte 1 mole de Ca²⁺ et l'autre 2 moles de OH⁻ par kg d'eau. Le producteur est placé au-dessus et à égale distance des deux puits. Avec ce système, aucun des deux puits ne peut être obstrué, car le peu de calcite qui précipite se trouve plus en profondeur. La fraction molaire de méthane produite augmente légèrement du fait de la forte dissolution du CO₂ en présence d'ions OH⁻. Pour une meilleure production, il faudrait placer le producteur au-dessus du puits qui injecte la solution NaOH. On rencontre le même problème que lors de la modélisation avec deux puits alignés verticalement.

4.5.4. Influence des paramètres sur les résultats

Sur le modèle de base décrit précédemment (injection avec un puits), on fait varier pour chaque modélisation un seul paramètre, afin de jauger son importance sur les résultats obtenus vis-à-vis du temps de fermeture du puits et de la fraction molaire de méthane produit. Les paramètres testés sont la taille des cellules du maillage, la molalité des ions injectés, la cinétique de réaction de précipitation de la calcite, la surface de réaction de la calcite, ainsi que l'éloignement entre le puits injecteur et le puits producteur.

4.5.4.1. Influence du maillage

Avec un maillage très fin, le logiciel n'arrive pas à faire tourner le modèle de réservoir

retenu du fait de la saturation rapide des cellules. Classiquement, la finesse du maillage joue sur les résultats obtenus, mais dans quelle proportion ? On va déterminer l'influence du volume des cellules du puits sur le temps de colmatage de ce dernier.

Sur la figure 11, on remarque que le temps de fermeture de l'injecteur est proportionnel aux volumes des cellules. Plus le volume des cellules du puits est grand, plus le temps de fermeture de l'injecteur est long. Il faut donc essayer de créer un maillage le plus précis possible, afin d'affiner les résultats de temps de fermeture. Dans notre modèle, les cellules du puits sont de 200 m^3 , il n'a pas été possible de les choisir plus petites pour des problèmes de saturation rapide vis-à-vis de la calcite.

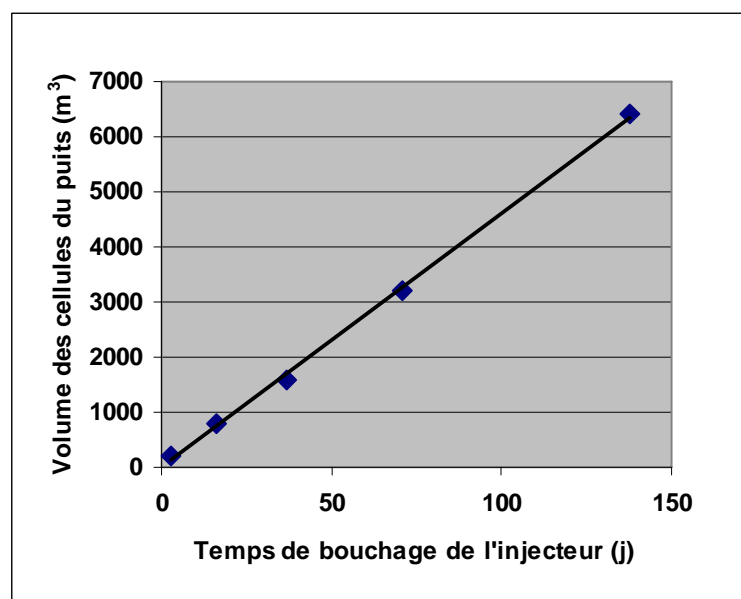


Figure 11 : Volume de cellules du puits en fonction du temps de bouchage de l'injecteur (calcul GEM)

4.5.4.2. Influence de la cinétique de réaction et de la surface spécifique de la calcite

Les données de cinétique de réaction ainsi que de surface spécifique de la calcite peuvent varier d'un auteur à un autre. Il est donc intéressant de comparer l'influence de ces paramètres sur les résultats obtenus grâce au logiciel GEM-GHG. On va réaliser alors plusieurs modèles pour des cinétiques de réaction et des surfaces spécifiques variables.

Sur la figure 12,

- Les points roses représentent les résultats obtenus pour des surfaces spécifiques variables,
- Les points bleus représentent les résultats acquis pour des constantes cinétiques variables.

Pour plus de clarté, sur le graphe, l'échelle des axes est logarithmique.

La ligne verticale représente le temps minimal nécessaire afin d'obstruer le puits. Sachant que l'on arrête l'injection quand la porosité atteint un minimum de 20 %, et que l'on injecte 1000 m^3 d'eau par jour avec une molalité en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 1 mol/kg , il faut au moins 2,7 jours pour colmater l'injecteur. Donc, avec des cinétiques de précipitation très rapides pour la calcite, le temps de fermeture du puits est proche de 2,7 jours.

A partir d'une certaine valeur de la cinétique de précipitation (environ $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), le temps de bouchage suit une droite sub-horizontale de coefficient directeur égal à -1.

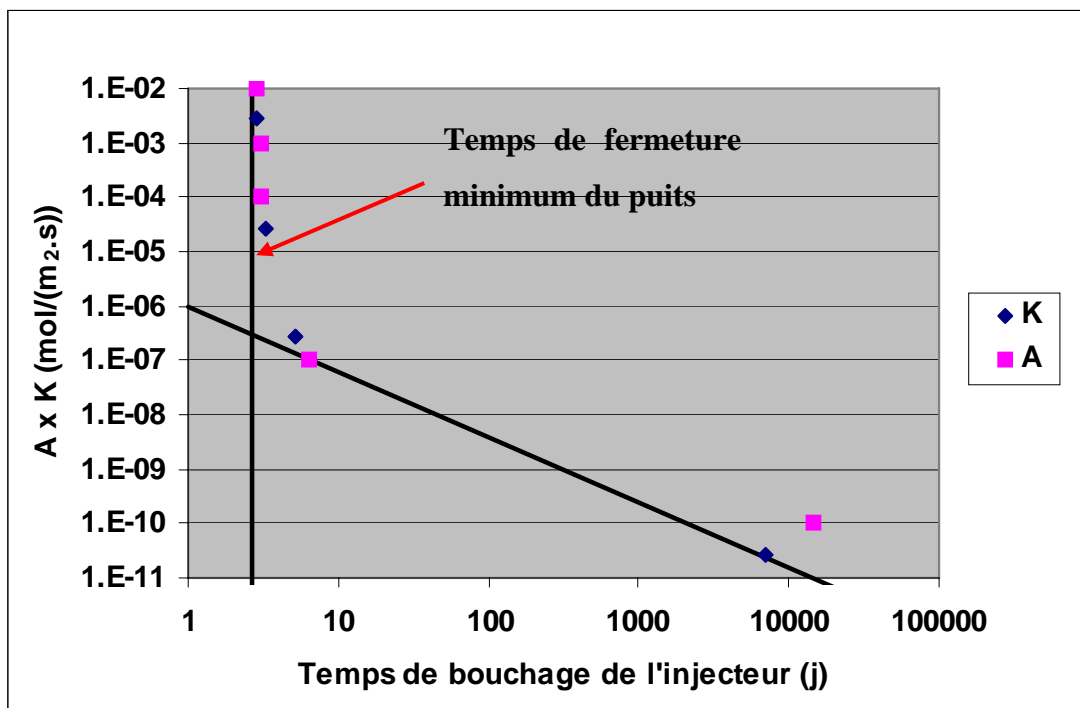


Figure 12 : Cinétique de précipitation de la Calcite en fonction du temps de colmatage de l'injecteur ($K =$ Constante cinétique ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), $A =$ Surface spécifique (m^2/m^3) (calcul GEM)

La variation de la constante cinétique de réaction et de la surface spécifique engendre de grandes différences de temps de fermeture du puits. Pour une valeur de cinétique de réaction très forte, l'injecteur est obstrué en quelques jours alors que pour des valeurs très faibles, il faut des dizaines d'années.

Des modélisations avec des cinétiques de réaction très fortes ont été réalisées, mais soit le logiciel est extrêmement long, soit les résultats obtenus sont absurdes. On obtient par exemple, lorsque la cinétique de réaction a une valeur de 0,1, une durée d'injection de 5 jours.

4.5.4.3. *Influence de la quantité de Portlandite dissoute injectée*

La molalité de Ca(OH)_2 injectée dans le réservoir va jouer un rôle prépondérant sur le temps de colmatage de l'injecteur ainsi que sur la fraction molaire de méthane dans la phase gazeuse.

Sur la figure 13, on remarque que lorsque la molalité injectée est faible, le temps de bouchage augmente progressivement. Pour des fortes teneurs injectées, le modèle s'arrête pour cause de saturation des cellules, on n'observe donc pas de courbe suivant la droite de fermeture minimum du puits.

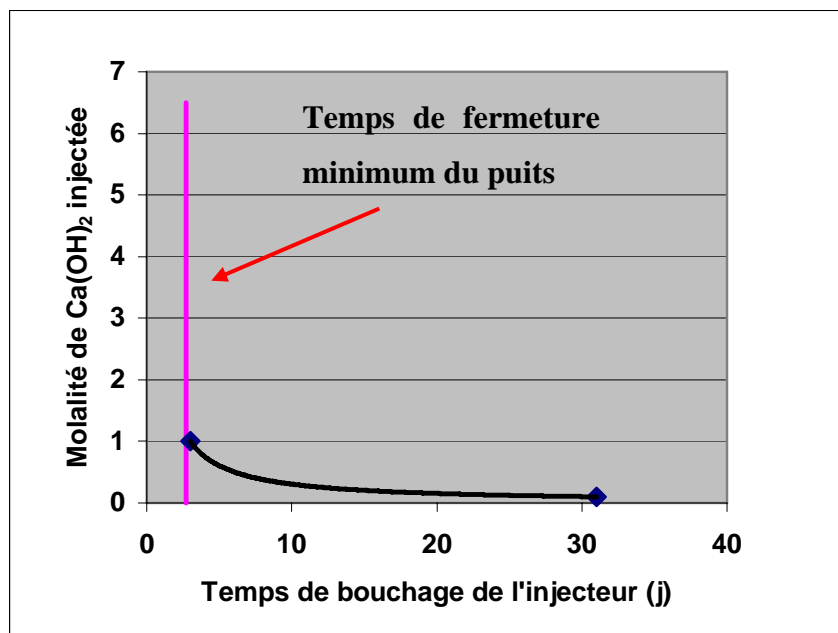


Figure 13 : Temps de bouchage du puits pour une molalité de Ca(OH)_2 injectée (calcul GEM)

Sur la figure 14, on remarque que lorsque la molalité injectée est très importante, la fraction molaire du méthane produit atteint un maximum de 55%. Au contraire, pour des concentrations en Ca(OH)_2 très faibles, la fraction molaire de méthane maximale produite est proche de 53 %.

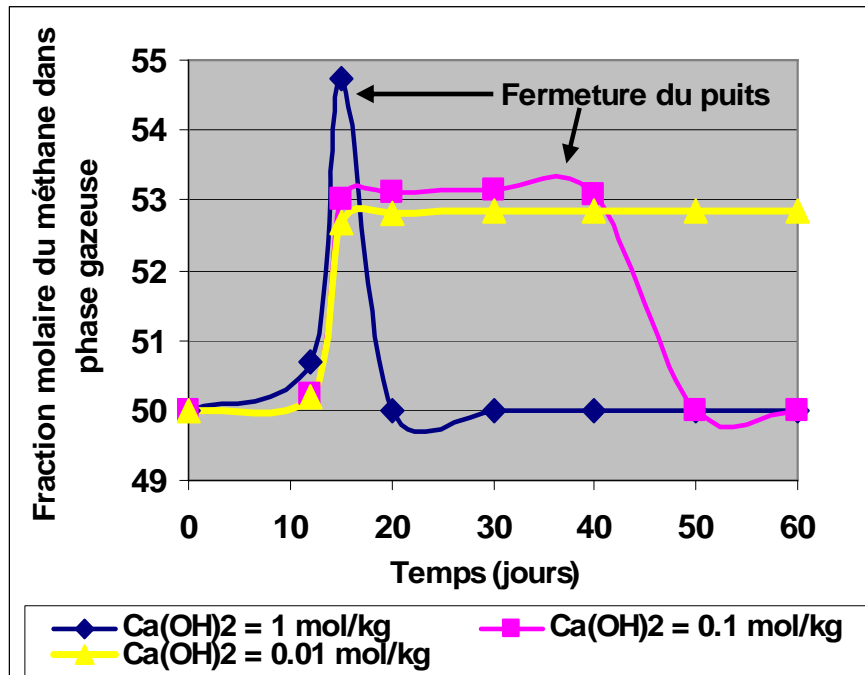


Figure 14 : Fraction molaire du méthane de la phase gazeuse au cours du temps selon la molalité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ injectée. (calcul GEM)

D'après ces deux figures, il semble d'un côté, qu'il faille injecter des fortes teneurs pour obtenir une fraction molaire en méthane de la phase gazeuse intéressante pour la production, et d'un autre, injecter de très faibles teneurs afin d'obtenir une durée d'injection suffisamment longue. Cependant, la différence entre les fractions molaires du méthane obtenues selon la molalité en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ injectée reste très faible.

4.5.4.4. Influence de la distance injecteur-producteur

Pour finir, on peut faire varier la distance sur l'axe des z entre le producteur et l'injecteur, pour optimiser la production de méthane. Il est inutile de la faire varier sur les autres axes, car la fraction molaire la plus forte de méthane sera toujours au-dessus de l'injecteur. La modélisation est réalisée avec un injecteur qui se trouve dans la cellule $k = 10$. Dans le modèle, la cellule $k = 1$ est celle au sommet du réservoir. Donc, lorsque le producteur est dans la cellule $k = 9$, il est juste au-dessus du puits, et au contraire quand il est positionné dans la cellule $k = 5$, il est éloigné.

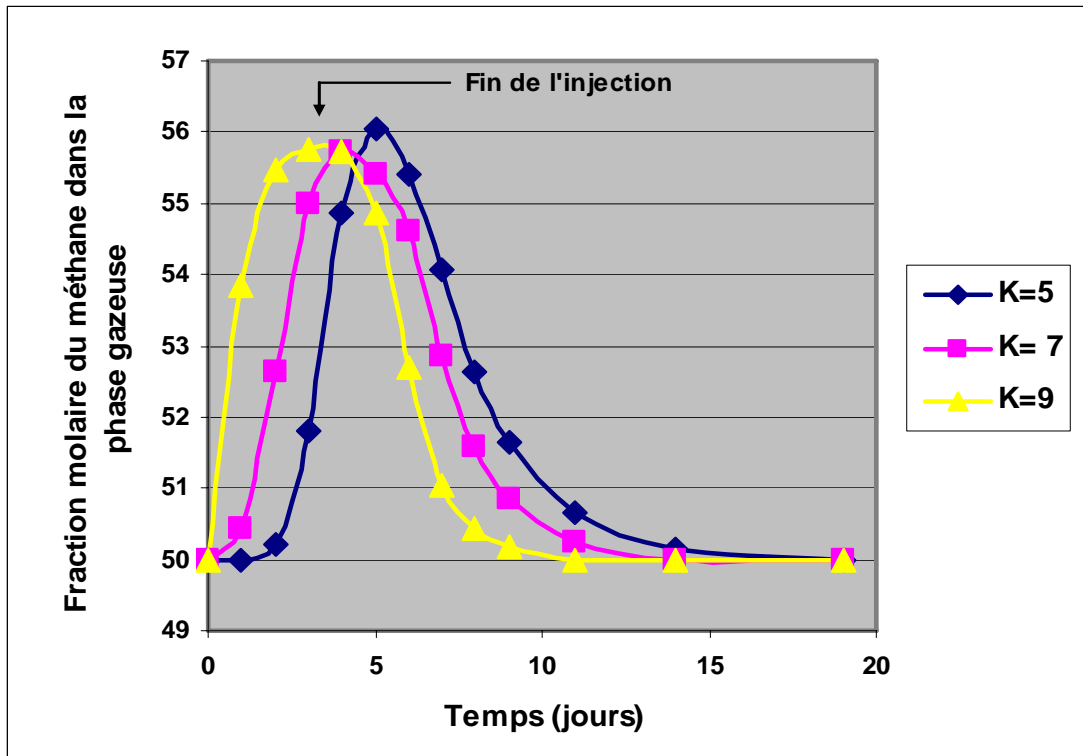


Figure 15 : Fraction molaire du méthane dans la phase gazeuse au cours du temps pour des distances injecteur-producteur variables (calcul GEM)

D'après la figure 15, il semble que plus le producteur est éloigné, plus la fraction molaire de méthane met du temps à atteindre son maximum. En effet, comme le producteur est éloigné, le trajet de la phase gazeuse riche en CH_4 sera plus long que pour un producteur proche du puits. En fait, les 3 courbes sont décalées dans le temps.

Au final, lorsque l'on compare la production de méthane au bout d'un mois, pour chacun des cas, on remarque qu'elle est la même quelque soit la position du producteur. L'éloignement de ce dernier ne modifie donc pas la production totale de méthane.

Tous ces résultats montrent que la date de fermeture de l'injecteur est fortement dépendante du maillage, de la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoute dans l'eau, de la cinétique de réaction de la calcite ainsi que de sa surface spécifique. Seule, la distance injecteur-producteur sur l'axe des z n'affecte pas la production de méthane.

4.6. LIMITES DU LOGICIEL GEM-GHG.

Lors de la modélisation de la minéralisation *in situ* du CO₂ aqueux, plusieurs problèmes ont été rencontrés sur le logiciel.

➤ Temps de calcul très lent

Le maillage du réservoir sous GEM est décrit de façon grossière (3 x 20 x 20 cellules) afin d'éviter des temps de calculs très longs. Les résultats obtenus, sont de ce fait moins précis. D'autre part, le temps nécessaire pour visionner un graphique peut atteindre parfois 15 minutes.

➤ Pour la géochimie, ajustement du modèle Chess sur le logiciel GEM-GHG

En utilisant le modèle de dissolution du CO₂ de Enick et Klara, on ne connaît pas la valeur de la constante d'Henry utilisée par GEM. Sous Chess, pour choisir la fugacité du CO₂ la plus cohérente, il faut l'ajuster en fonction des teneurs en CO₂ aqueux obtenues sous GEM.

➤ Nécessité de préciser le couplage perméabilité-porosité

Lorsque l'on fait tourner le modèle sans préciser le couplage perméabilité-porosité ; à proximité du puits, la quantité de calcite précipitée est largement supérieure à ce que le volume poreux n'autorise. En effet, après 20 jours d'injection, on obtient un nombre de moles de calcite précipitée de 20319 par m³, soit un volume de 0,75 m³, alors que la porosité ne permet seulement que 0,3 m³. De plus, puisque le modèle ne tient pas compte du colmatage de l'injecteur, ce dernier continue d'apporter de l'eau dans le réservoir, ce qui n'est pas cohérent.

➤ Nécessité de préciser des limites de débit d'injection

Dans le script, il est aussi nécessaire de mentionner que lorsque le débit est trop faible, l'injection de l'eau doit cesser. Si cela n'est pas signalé, le modèle s'arrête et on n'a pas la possibilité de suivre l'évolution du rapport CH₄/CO₂ au cours du temps (*cf* : chapitre 4.4.4.1).

➤ Incohérence avec la surface réactive

Dans le modèle, la précipitation probable de Nahcolite a été testée dans le cas d'injection avec 2 puits. C'est un minéral secondaire potentiellement stable thermodynamiquement puisqu'il n'est pas présent initialement dans le réservoir. Cependant, sous GEM-GHG, pour que le modèle puisse tourner, on est obligé de tenir compte de la Nahcolite dans la

composition initiale. L'équilibre chimique initial est alors légèrement modifié.

4.7. CONCLUSION

On a vu, dans un premier temps, qu'une injection seule d'eau calcique ne suffit pas à faire précipiter le CO₂, et qu'il est nécessaire d'ajouter une concentration en base.

D'autre part, la molalité en CO₂ minéralisé espérée pour que cette technique soit intéressante est de environ 6 mol/kg. Il faut donc être capable d'injecter 6 moles de Ca²⁺ et 12 moles de OH⁻ par kg d'eau. Ces molalités importantes peuvent être atteinte soit lors d'une injection avec 1 puits, où l'apport de granulats de Portlandite serait nécessaire (cette étude n'a pas été réalisée) ; soit avec 2 puits, où l'un apporterait d'une part des ions Ca²⁺ et 2Cl⁻ et de l'autre des ions Na⁺ et OH⁻.

A la vue des résultats obtenus à l'aide du modèle GEM-GHG, la précipitation de la calcite a lieu au niveau des injecteurs et non en profondeur comme il aurait été techniquement souhaitable. De ce fait, les puits ont tendance à s'obstruer beaucoup trop rapidement pour espérer aboutir à un gain de méthane important au niveau du producteur. De ce fait, cette technique de précipitation du CO₂ semble inexploitable.

5. INJECTION DE SO₂

La deuxième partie de notre étude concerne l'injection de SO₂ dans un réservoir de gaz acides (H₂S). Tout d'abord, on exposera le principe d'injection, puis les propriétés des fluides présents au sein du réservoir afin de mieux appréhender leur écoulement avant de modéliser ce processus. Enfin, on commentera les résultats de la modélisation obtenus grâce au logiciel Éclipse.

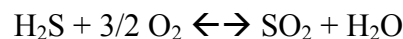
5.1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Comme on l'a mentionné dans le contexte, les nouvelles ressources gazières s'avèrent souvent de qualité médiocre. Il est donc nécessaire de trouver de nouveaux procédés de traitement afin de rendre sûr et rentable les réserves mondiales de gaz très acides, dont les principaux se trouvent dans les grands réservoirs carbonatés du Moyen-Orient.

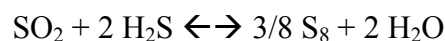
Dans cette seconde partie, l'injection du gaz dioxyde de soufre (SO₂) au sein du réservoir va être testé, afin de diminuer la teneur en gaz acide du réservoir. Cette réaction va produire du soufre S₈ qui est un liquide visqueux ; les problèmes rencontrés précédemment au sujet du colmatage des puits par précipitation de carbonates ne sont donc pas rencontrés.

5.2. PRINCIPE D'INJECTION

Au départ, le gaz produit est constitué de 50% de moles de CH₄ et 50% de moles de H₂S. A la surface, ces deux gaz sont séparés ; le méthane va être commercialisé alors que le sulfure d'hydrogène va être oxydé pour former du SO₂ et de l'eau :



Le SO₂ obtenu est ensuite réinjecté dans le réservoir. Il va réagir avec l'H₂S pour produire du Soufre S₈ ainsi que de l'eau :



Le réservoir, au cours de l'injection, va se remplir progressivement d'eau et de soufre (phase liquide). Pour mieux appréhender l'écoulement des différents fluides, on va déterminer dans un premier temps, leur densité ainsi que leur viscosité respectives.

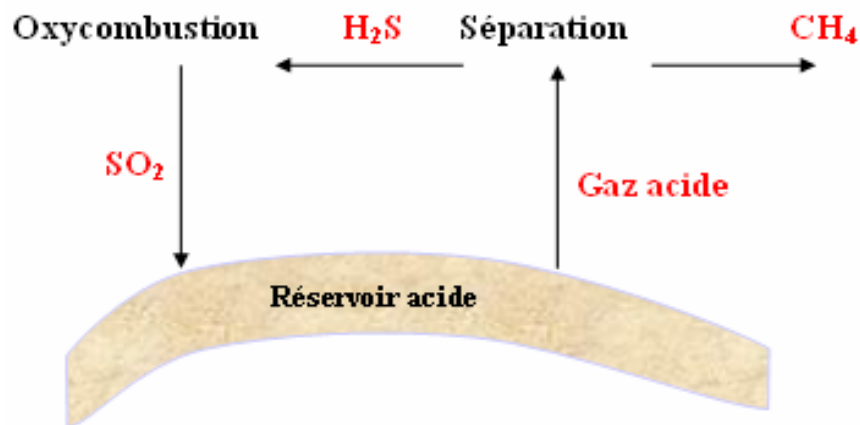


Figure 16 : Principe d'injection de SO₂ dans un réservoir de gaz acide

5.3. PROPRIETES DES FLUIDES

Les propriétés des différents composés sont obtenues grâce au logiciel BEST 10.0 (logiciel développé par Total) et le rapport d'Isabelle Do (2002)[9]. Le tableau 8 présente les résultats acquis pour une température de 125°C et une pression de 330 bars.

Fluide	Phase	Densité	Viscosité (cP)
CH ₄ + H ₂ S	gaz	300,0	0,0350
SO ₂	supercritique	1200,0	0,1500
S ₈	liquide	1800,0	8,8000

Tableau 8 : Propriétés des fluides

D'après les résultats du tableau précédent, on constate que le SO₂ dans les conditions de réservoir est un fluide supercritique, d'où sa forte densité. Le soufre, lui est un liquide dont la densité et la viscosité sont très élevées.

5.4. CONSTRUCTION DU MODELE RESERVOIR AVEC LE LOGICIEL ÉCLIPSE

5.4.1. Présentation du logiciel

Eclipse est un logiciel de simulation qui a été développé par Schlumberger il y a une vingtaine d'années. C'est l'un des outils les plus puissants pour guider la gestion des réservoirs. Il permet de traiter des écoulements triphasiques pour un réservoir en 3 dimensions. Contrairement aux simulations réalisées à l'aide modèle GEM-GHG, on ne définit pas de composition géochimique du système. Seuls les paramètres physiques sont pris

en compte.

5.4.2. Construction d'un réservoir type

Dans cette partie, le réservoir étudié possède les mêmes propriétés que celles décrites dans l'étude précédente, sans la composition géochimique (*cf*: chapitre 4.4.2). Dans ce cas, la composition initiale des espèces gazeuses est: 50 % de moles de méthane et 50 % de moles de sulfure d'hydrogène (H_2S).

Cependant, on ajoute au système les perméabilités relatives à l'eau, au liquide non aqueux et au gaz qui sont données par les figures 17 et 18.

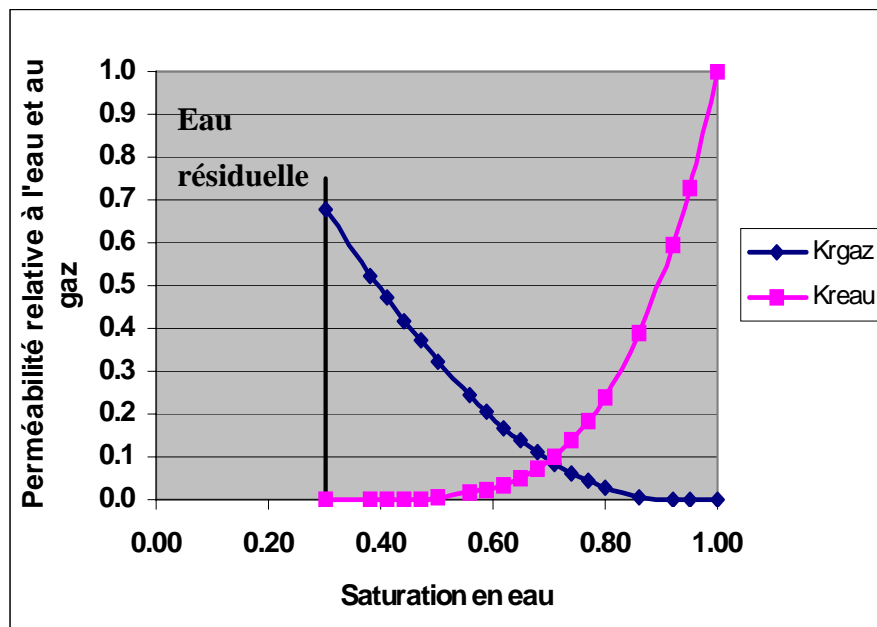


Figure 17 : Perméabilité relative à l'eau et au gaz en fonction de la saturation en eau

Dans le réservoir, à cause des 30 % d'eau résiduelle, la saturation minimale en gaz et en liquide non aqueux est de 70 %. La perméabilité relative maximale au gaz est de 0,7, alors que pour l'eau et le liquide non aqueux, sa valeur est de 1.

La perméabilité relative au liquide non aqueux est très importante puisqu'elle augmente de façon linéaire. Pour une saturation en eau de 50 %, la perméabilité relative correspondante est seulement de 0,01, alors que pour une même saturation en liquide, la perméabilité relative est de 0,75. Ainsi, lorsqu'une phase est saturée à 50 % dans le réservoir ; la perméabilité relative à l'eau est de 0,01, celle du gaz de 0,35 et celle du liquide non aqueux de 0,75.

Le liquide non aqueux a une perméabilité relative très importante comparée à celle du gaz et de l'eau.

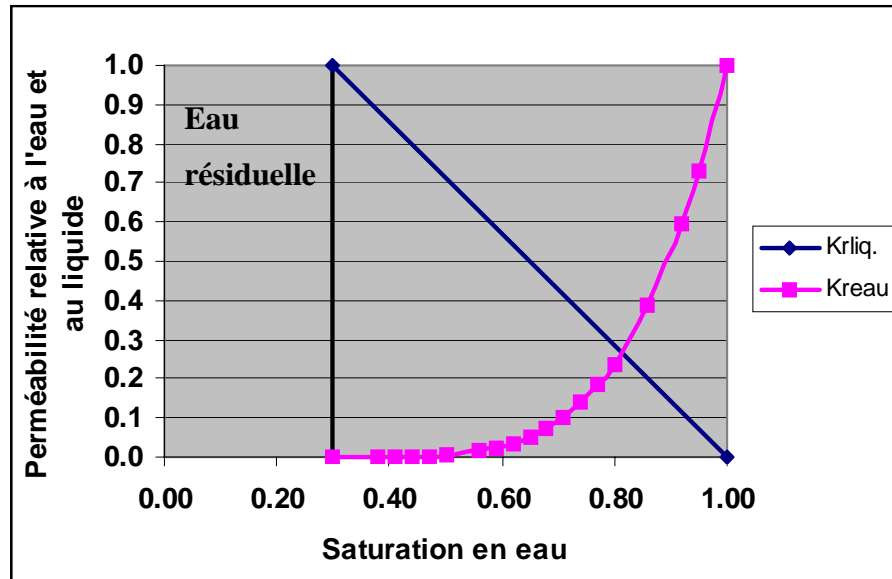


Figure 18 : Perméabilité relative à l'eau et au liquide en fonction de la saturation en eau

5.4.3. Réaction chimique

Dans le logiciel Éclipse, les réactions chimiques [10] sont décrites par les paramètres suivants :

- Coefficients stœchiométriques des réactants,
- Coefficients stœchiométriques des produits,
- Constante cinétique,
- Énergie d'activation,
- Phase des réactants.

La cinétique de réaction entre le SO_2 et l' H_2S peut être considérée comme instantanée (Do, 2002)[9]. La constante cinétique ainsi que l'énergie d'activation sont choisies afin d'obtenir ce comportement.

5.4.4. Caractéristiques de l'injecteur et du producteur

➤ *Injecteur*

L'injecteur horizontal apporte au réservoir du dioxyde de soufre avec un débit de 500000 m^3 par jour. Ce débit représente la moitié du débit de gaz produit, puisque comme on l'a expliqué dans le chapitre 5.2, on récupère le H_2S du réservoir pour le transformer en SO_2 . La fraction molaire du méthane et du sulfure d'hydrogène produit va évoluer au cours de

l'injection. La production en H₂S va devenir plus faible. L'injection commence directement au début de la simulation le 01/01/2010 et se prolonge jusqu'au 01/01/2030. Seule la production de gaz continue jusqu'au 01/01/2050.

➤ *Producteur*

Le débit de production de 1000000 m³, reste constant au cours du temps. Le producteur ne peut pas être à proximité de l'injecteur afin d'éviter qu'il absorbe le SO₂ injecté ainsi que le S₈ formé à la suite de la réaction, au sein du réservoir. Avec sa très forte viscosité, le soufre sous forme S₈ risque de provoquer la fermeture progressive du producteur.

Puisqu'on injecte 2 fois moins de gaz que ce que l'on en produit, le réservoir devient en dépression au cours du temps ; il faut donc autoriser un BHP de production très faible si l'on veut que le producteur soit encore capable de produire.

5.5. PRESENTATION DES RESULTATS

5.5.1. Évolution de la fraction molaire des différents composants

Sur les figures 19 et 20, on peut suivre l'évolution des différentes phases présentes : aqueuse (bleue), gazeuse (rouge), et liquide non aqueuse (vert) dans le réservoir, à deux instants (20 et 120 jours).

On observe que dès le début de l'injection de SO₂ (figure 19), il se forme à proximité du puits, du liquide non aqueux (S₈) et de l'eau qui, au cours du temps, vont migrer en profondeur en raison de leur forte densité (figure 20). L'apparition de ces phases s'explique par la réaction qui se produit dans le réservoir.

Les figures 21 et 22 illustrent la réaction qui a lieu au niveau d'une cellule (mentionnée par une étoile sur les figures précédentes) sous l'injecteur au cours des quatre premiers mois. Au départ, la phase gazeuse est constituée à 50% de méthane et 50% de sulfure de dihydrogène. La maille étudiée étant située à une dizaine de mètre du puits, les effets de l'injection ne se font pas ressentir immédiatement. En effet, il faut une dizaine de jours pour observer des changements. L'introduction de SO₂, fait diminuer la teneur en H₂S de la cellule puisque ces deux gaz réagissent ensemble pour former de l'eau et du S₈. Au bout d'environ une vingtaine de jours, l'H₂S a pratiquement disparu, on voit alors apparaître le SO₂ dans la phase gazeuse. Comme il n'y a plus d'H₂S dans la cellule, il n'y a plus de réaction possible, d'où l'arrêt de formation de soufre. Avec sa forte densité, celui-ci va migrer progressivement

en profondeur, d'où une diminution de sa teneur au cours le temps.

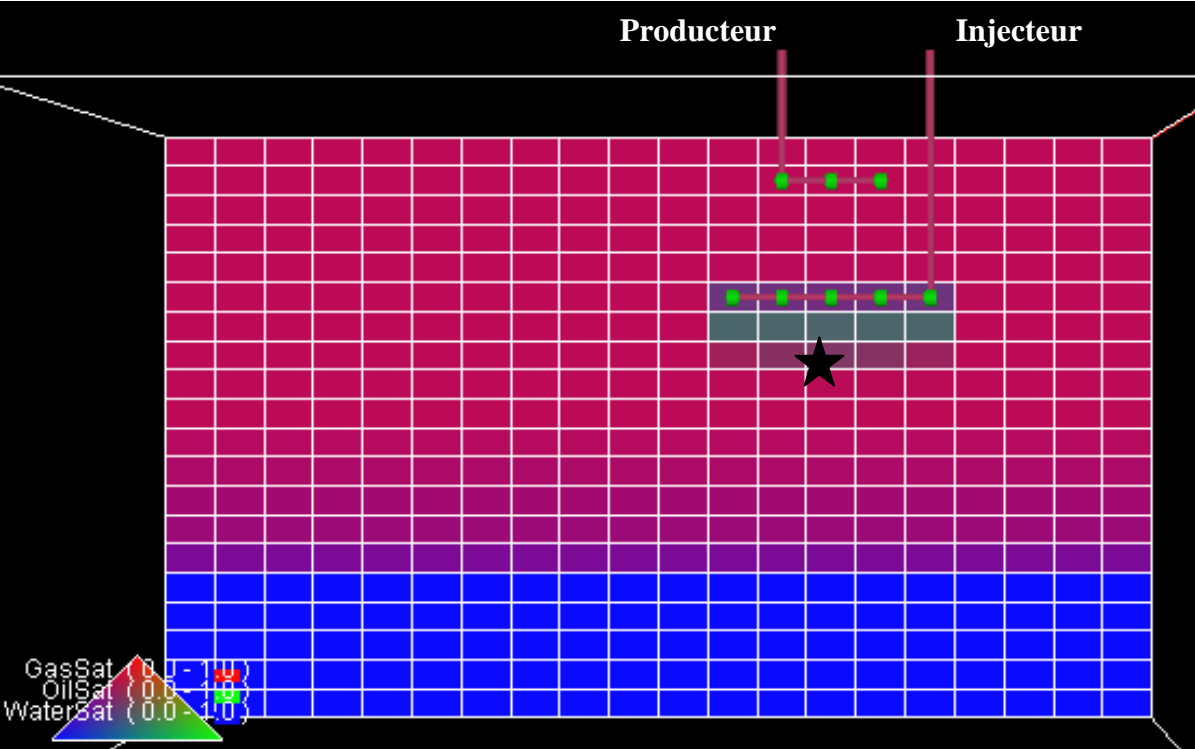


Figure 19 : Évolution des 3 phases (gaz, liquide non aqueux et eau) après 20 jours d'injection

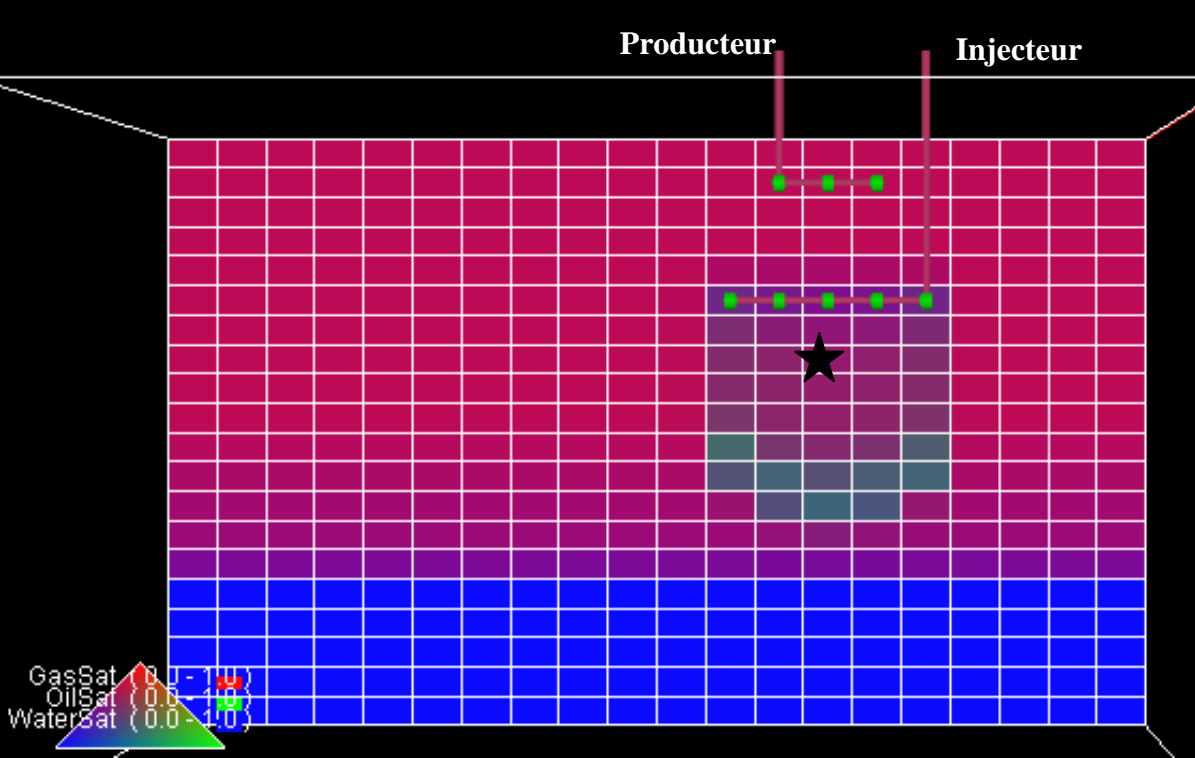


Figure 20 : Évolution des 3 phases (gaz, liquide non aqueux et eau) après 120 jours d'injection

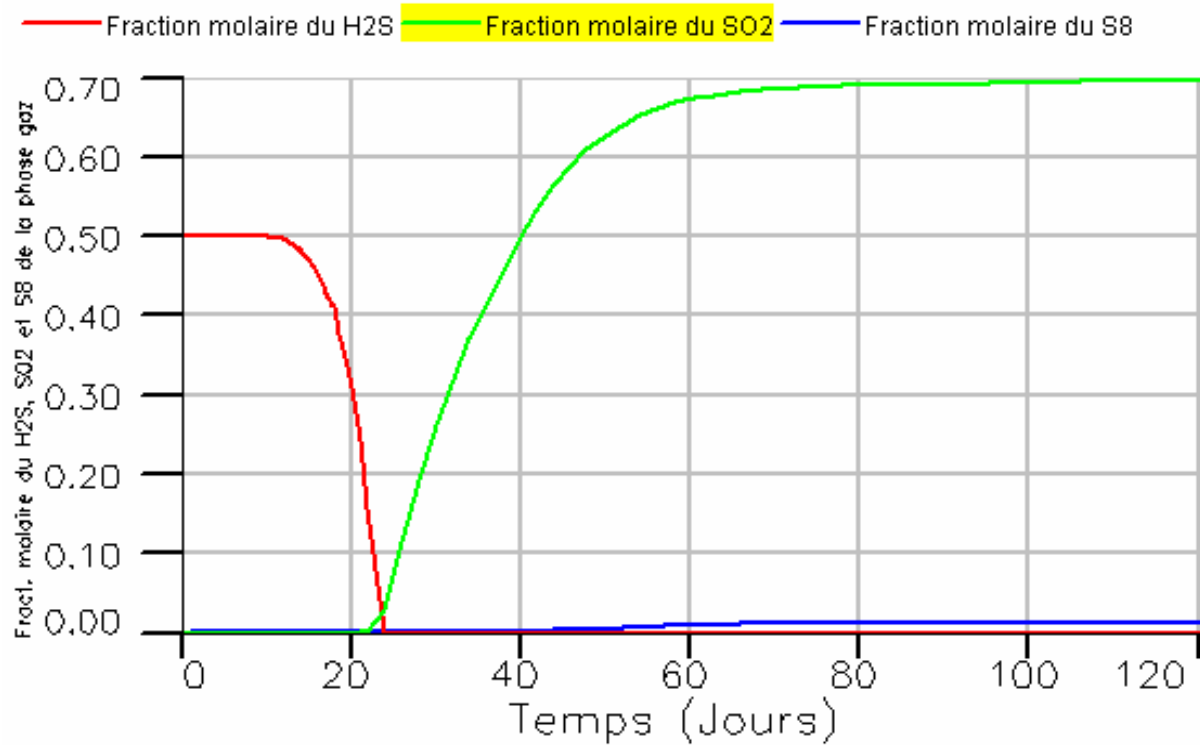


Figure 21 : Fraction molaire du H₂S, SO₂ et S₈ de la phase gazeuse au début de l'injection pour une cellule se situant sous l'injecteur

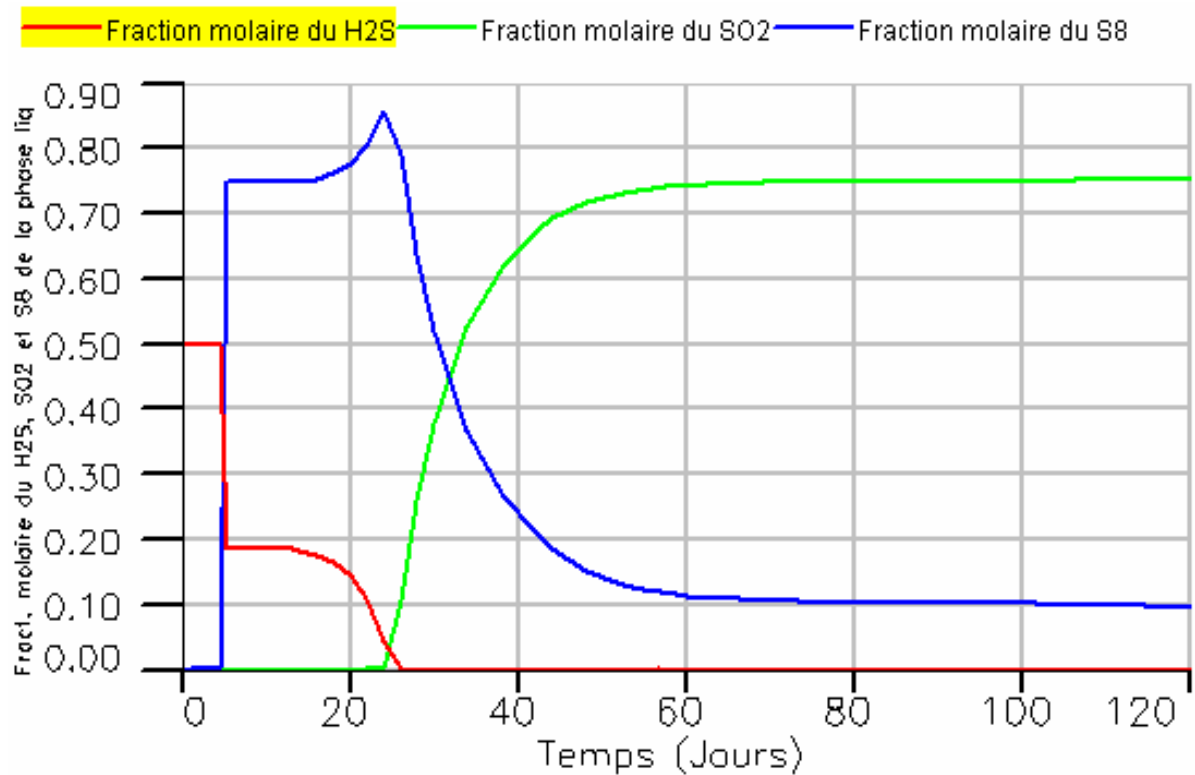


Figure 22 : Fractions molaires du H₂S, S₈ et SO₂ de la phase liquide au début de l'injection pour une cellule se situant sous l'injecteur

Il est possible, grâce à la figure 23, d'examiner plus précisément l'évolution de ces phases pour une cellule donnée, au cours de l'injection. Au départ, cette maille est composée à 70 % de gaz et 30 % d'eau résiduelle. Puis avec le temps, la saturation en eau et en liquide va augmenter dans la cellule.

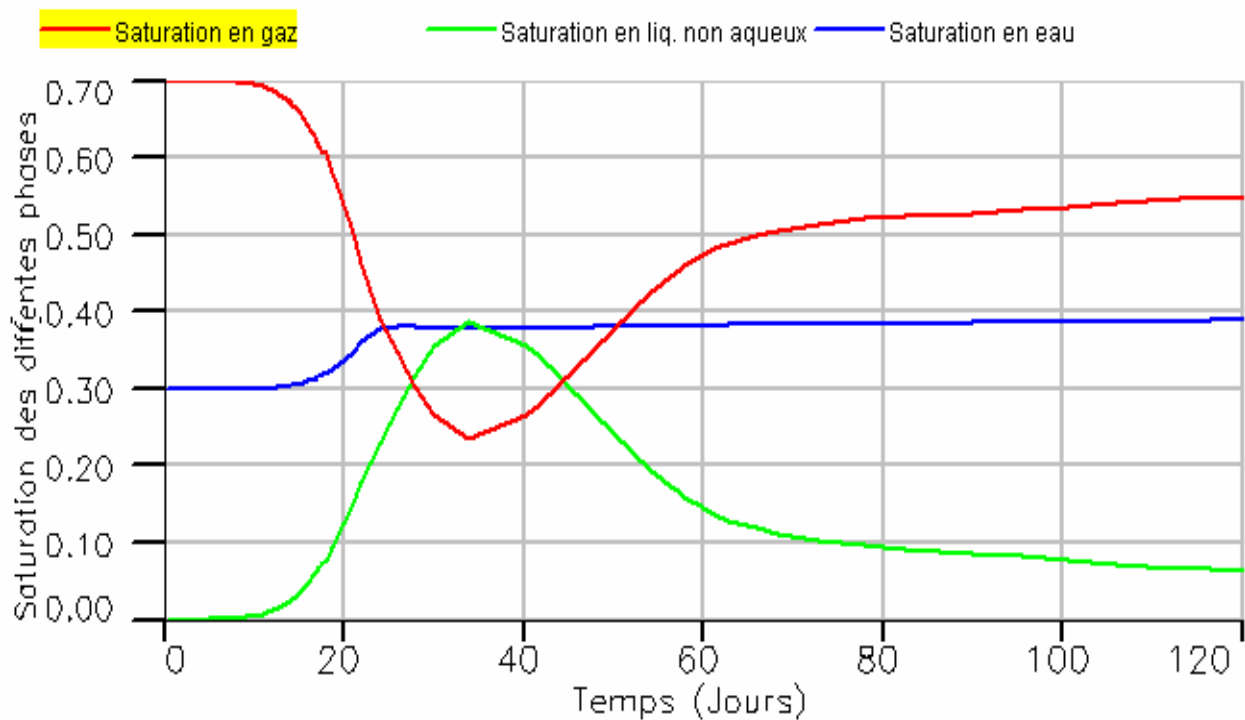


Figure 23 : Évolution des 3 phases (gaz, liquide non aqueux et eau) pour une cellule se situant sous l'injecteur

5.5.2. Évolution de la fraction molaire produite

Sur la figure 24, on peut suivre l'évolution de la fraction molaire produite de CH_4 , H_2S , SO_2 et S_8 tout au long de la simulation. On constate que l'on produit essentiellement du méthane et du sulfure d'hydrogène. Le SO_2 et le S_8 ne sont que très faiblement produits, puisqu'ils représentent moins de 0,1 % de la production totale. Cette faible quantité de S_8 produit ne risque pas de provoquer la fermeture du producteur. Sur la figure 24, on voit clairement que le rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ augmente au cours de l'injection. Le pourcentage de méthane produit atteint presque 70 % à la fin de l'injection. Ce résultat est très intéressant car on arrive à diminuer de 15 % la fraction molaire en H_2S produit. Lorsque l'apport en SO_2 du système est arrêté, ce pourcentage diminue très rapidement, puisqu'en 5 ans, il aboutit à 55 % de méthane produit.

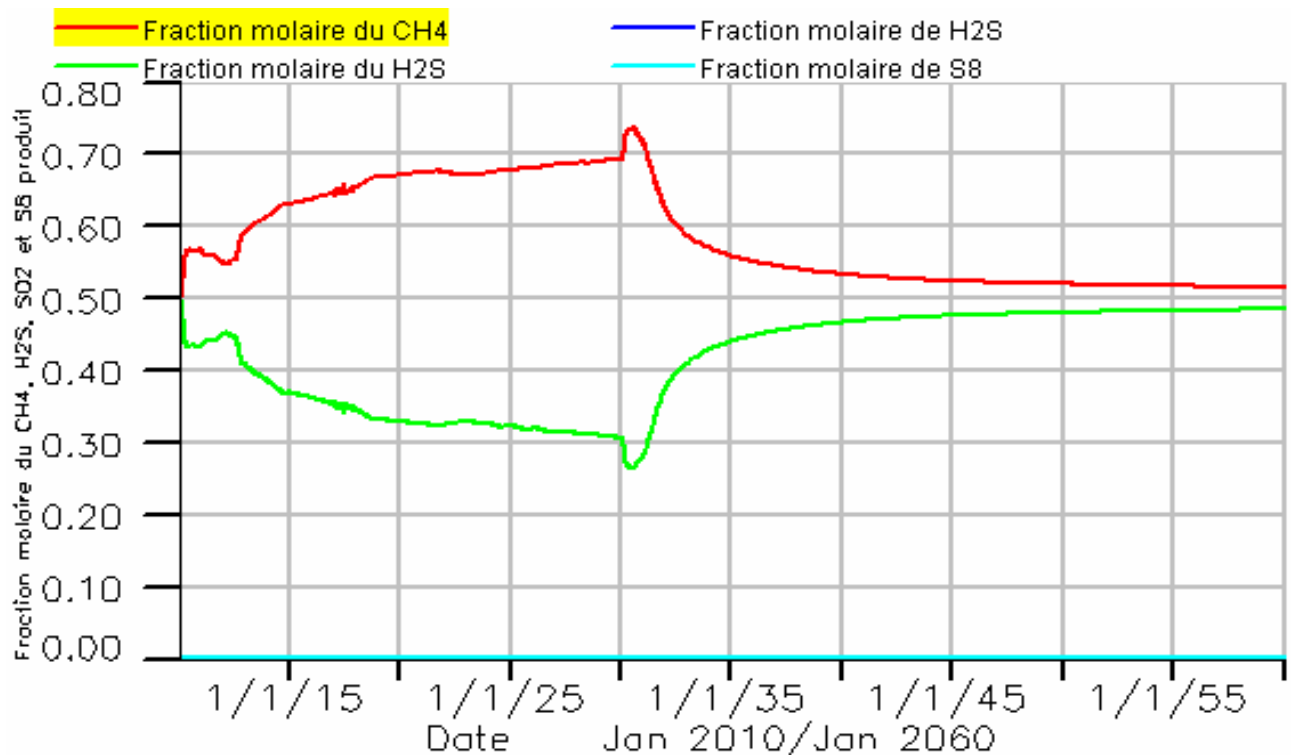


Figure 24 : Fractions molaires du CH₄, H₂S, SO₂ et S₈ produits tout au long de la simulation

5.6. CONCLUSION

A la vue des résultats obtenus par la modélisation à l'aide du logiciel Éclipse, il semble que cette méthode soit prometteuse. En effet, pendant l'injection de SO₂ la fraction molaire de méthane produit est élevée, puisqu'elle passe d'une valeur initiale de 50 % à environ 70 %. La réaction qui a lieu dans le réservoir, lors de l'injection produit de l'eau et du soufre. Comme la densité de ce dernier est élevée, il migre en profondeur et, de ce fait, est très faiblement produit. De plus, le problème de la fermeture progressive de l'injecteur est sans doute à écarter.

Mais ce modèle reste notionnel, il faudrait appliquer ce type d'injection sur un champ réel de gaz acides comme par exemple celui d'Abou Dhabi, et pouvoir comparer ainsi la production de méthane à un cas de réinjection de H₂S.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Nghiem, L., Sammon, P., Grabenstetter, J. and Ohkuma, H.: Modeling CO₂ Storage in Aquifers with a Fully-Coupled Geochemical EOS Compositional Simulator, paper SPE 89474 presented at the 2004 SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, USA (17-21 April 2004)
- [2] J. Van der Lee et L. DE Windt. CHESST tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Users Manual Nr. LHM/RD/02/13, École de Mines de Paris, Fontainebleau, France (2002)
- [3] <http://www.cmgroup.com>
- [4] I. Soreide, and C.H. Whitson. Peng-Robinson Predictions fo Hydrocarbons, CO₂ N₂, and H₂S with Pure Water and NaCl Brine, *id Phase Equilibria*, Vol. 77 (1992), pp. 217–240.
- [5] R. M. Enick et S. M. Klara. CO₂ solubility in water and brine under resersoir conditions, *Chem. Eng. Comm.* Vol. 90 (1990), pp. 23-33.
- [6] H.C. Helgeson. Thermodynamics model of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, *Am. J. Sci.*, Vol. 267 (1969), pp. 729–804.
- [7] N. Jacquemet et S. Thibeau. État d’avancement : Modélisation d’une percolation d’eau chargée en CO₂ dans un échantillon de calcaire. Centre de recherches sur la géologie des matières premières minérales et énergétiques (2005).
- [8] T. Xu, E. Sonnenthal, N. Spycher, K. Pruess. TOUGHREACT-A simulation saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration. *Computers & Geosciences*, Vol 32 (2006), pp. 145-165.
- [9] I. Do. Injection of SO₂ into hydrocarbons reservoirs (2002).
- [10] K. H. Coats. In-Situ Combustion Model, *SPE Journal*, (December 1980), pp. 533-554.

7. TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma classique de production de méthane	8
Figure 2 : Schéma innovant d'injection d'eau	9
Figure 3 : [CO ₂] aqueux en fonction de la fugacité pour une eau douce et une eau salée en condition isotherme T° = 125°C	11
Figure 4 : Somme des carbonates dissous en fonction du pH pour différentes pressions et différentes molalités d'hydroxydes injectés (calcul Chess)	14
Figure 5 : Géométrie du réservoir (les différentes couleurs correspondent aux légères variations de pression dans le réservoir)	20
Figure 6 : Débit d'injection, BHP et Pression dans le réservoir au cours du temps (calcul GEM).....	26
Figure 7 : Débit d'injection, BHP et Pression dans le réservoir au cours du temps (calcul GEM).....	26
Figure 8 : Évolution de la porosité et de la perméabilité au cours du temps (calcul GEM)	29
Figure 9 : Débit molaire du CH ₄ et du CO ₂ au niveau du producteur (calcul GEM).....	30
Figure 10 : Évolution de la répartition de la fraction molaire du CH ₄ au cours de l'injection (en 2D : plan où se situe l'injecteur et le producteur (calcul GEM)	31
Figure 11 : Volume de cellules du puits en fonction du temps de bouchage de l'injecteur (calcul GEM).....	33
Figure 12 : Cinétique de précipitation de la Calcite en fonction du temps de colmatage de l'injecteur (K = Constante cinétique (mol/(m ² .s), A = Surface spécifique (m ² /m ³) (calcul GEM).....	34
Figure 13 : Temps de bouchage du puits pour une molalité de Ca(OH) ₂ injectée (calcul	35
Figure 14 : Fraction molaire du méthane de la phase gazeuse au cours du temps selon la molalité de Ca(OH) ₂ injectée. (calcul GEM)	36
Figure 15 : Fraction molaire du méthane dans la phase gazeuse au cours du temps pour des distances injecteur-producteur variables (calcul GEM)	37
Figure 16 : Principe d'injection de SO ₂ dans un réservoir de gaz acide	41
Figure 17 : Perméabilité relative à l'eau et au gaz en fonction de la saturation en eau	42
Figure 18 : Perméabilité relative à l'eau et au liquide en fonction de la saturation en eau.	43

Figure 19 : Évolution des 3 phases (gaz, liquide non aqueux et eau) après 20 jours d'injection.....	45
Figure 20 : Évolution des 3 phases (gaz, liquide non aqueux et eau) après 120 jours d'injection.....	45
Figure 21 : Fraction molaire du H ₂ S, SO ₂ et S ₈ de la phase gazeuse au début de l'injection pour une cellule se situant sous l'injecteur.....	46
Figure 22 : Fractions molaires du H ₂ S, S ₈ et SO ₂ de la phase liquide au début de l'injection pour une cellule se situant sous l'injecteur.....	46
Figure 23 : Évolution des 3 phases (gaz, liquide non aqueux et eau) pour une cellule se situant sous l'injecteur.....	47
Figure 24 : Fractions molaires du CH ₄ , H ₂ S, SO ₂ et S ₈ produits tout au long de la simulation.....	48

8. TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Concentration des carbonates précipités selon l'hydroxyde injecté (eau douce : eau à l'équilibre avec de la calcite).....	12
Tableau 2 : Teneurs en carbonates dissous, pour différentes molalités de Portlandite injectées à une pression de 330 bars (calcul Chess, précipitation non autorisée).....	15
Tableau 3 : Cumul des carbonates dissous, pour des molalités différentes d'hydroxydes injectés, sous Chess, lorsque la précipitation est acceptée, à une pression de 330 bars.....	15
Tableau 4 : Molalité des ions Ca ²⁺ et OH ⁻ obtenus par dissolution de Portlandite (calcul Chess).....	17
Tableau 5 : Molalité des ions Ca ²⁺ obtenus par ajout de CaCl ₂ (calcul Chess).....	18
Tableau 6 : Composition de l'eau initiale dans le réservoir (calcul Chess).....	24
Tableau 7 : Composition de l'eau injectée dans le réservoir (calcul Chess).....	24
Tableau 8 : Propriétés des fluides.....	41

9. ANNEXES

➤ 1/ Estimation du nombre de moles de CO₂ produit par jour

Aux conditions réservoir : (P = 330 bar, T = 125°C)

Masse volumique de l'eau = $\rho_{\text{eau-R}} = 954.84 \text{ kg/m}^3$

Débit d'eau injecté = $Q_{\text{inj-R}} = Q_{\text{inj-S}} / (\rho_{\text{eau-R}} \times \rho_{\text{eau-S}}) = 1\,044 \text{ Rm}^3/\text{j}$

Volume molaire produit de CO₂ = $VM_{\text{CO}_2} = 13\,798 \text{ mol/m}^3$

Volume molaire produit de CH₄ = $VM_{\text{CH}_4} = 9\,551.5 \text{ mol/m}^3 \rightarrow 13\,798 \text{ mol}/1.44 \text{ m}^3$

Volume molaire produit moyen = $V_{\text{moy}} = 13\,798 \times 2 / (1 + 1.44) = 11\,309.8 \text{ mol/m}^3$

Nombre de moles de CO₂ produit = $n_{\text{CO}_2\text{-prod}} = (Q_{\text{inj-R}} \times V_{\text{moy}}) / 2 = \underline{5.90 \text{ E}+06 \text{ mol/j}}$

➤ 2/ Estimation du temps nécessaire pour dissoudre tout le CO₂

En supposant que l'on injecte 1 000 m³ d'eau par jour par puits et que l'on dispose de 50 puits

Volume injecté = $V_{\text{inj-eau}} = 5 \text{ E}+04 \text{ Sm}^3/\text{j}$

Nombre de moles de CO₂ dans le réservoir = $n_{\text{CO}_2\text{-reserv}} = 6.5 \text{ E}+11 \text{ moles (GEM-GHG)}$

Si on considère que l'on peut dissoudre 6 moles de CO₂ par litre d'eau injectée

Volume d'eau total à injecter = $V_{\text{eau-total}} = 108.3 \text{ E}+06 \text{ m}^3$

Temps = $V_{\text{eau-total}} / V_{\text{inj-eau}} = \underline{2\,166 \text{ jours}}$

➤ 3/ Estimation du débit de production de gaz

Aux conditions de réservoir : (P = 330 bar, T = 125°C)

Masse volumique de l'eau = $\rho_{\text{eau-R}} = 954.84 \text{ kg/m}^3$

Débit d'eau injecté = $Q_{\text{inj-R}} = Q_{\text{inj-S}} / (\rho_{\text{eau-R}} \times \rho_{\text{eau-S}}) = 1\,044 \text{ Rm}^3/\text{j}$

$$\text{Masse volumique du gaz} = \rho_{\text{gaz}}(\text{CH}_4\text{-CO}_2)\text{-R} = 380 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Débit de gaz produit} = Q_{\text{prod-R}} = \rho_{\text{gaz}}(\text{CH}_4\text{-CO}_2)\text{-R} \times Q_{\text{inj-R}} = 396\,720 \text{ kg/j}$$

Aux conditions de surface: (P = 1.0132 bar, T = 25°C)

$$\text{Masse volumique du gaz} = \rho_{\text{gaz}}(\text{CH}_4\text{-CO}_2)\text{-S} = 1.23 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Débit de gaz produit} = Q_{\text{prod-S}} = Q_{\text{prod-R}} / \rho_{\text{gaz}}(\text{CH}_4\text{-CO}_2)\text{-S} = \underline{322\,536 \text{ Sm}^3/\text{j}}$$