



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1997/09/15

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1998/03/16

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2006/06/20

(30) Priorité/Priority: 1996/09/16 (FREN. 96/11537)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *G01N 33/28* (2006.01),
E21B 49/00 (2006.01)

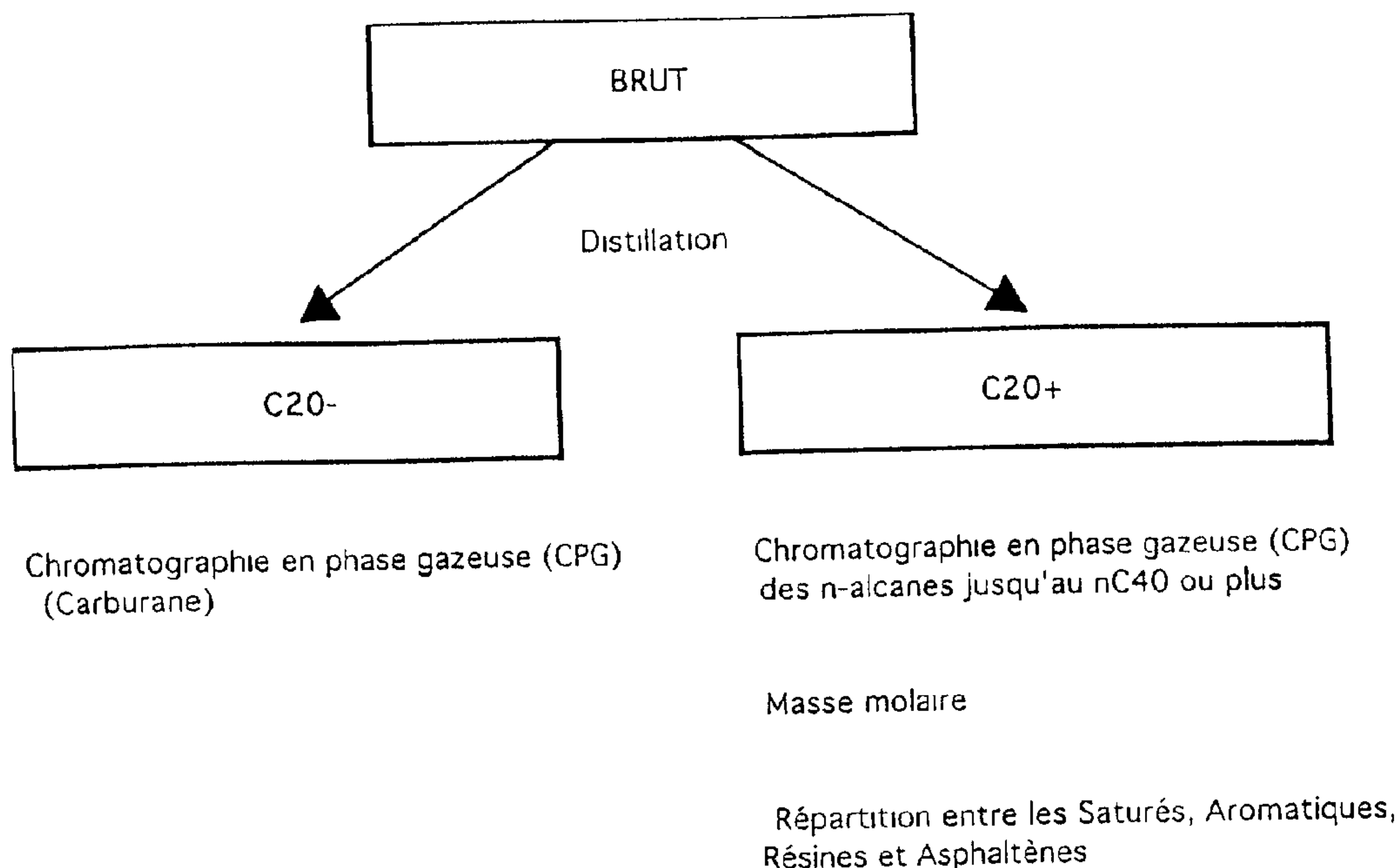
(72) Inventeurs/Inventors:
CALANGE, SANDRA, FR;
RUFFIER-MERAY, VERONIQUE, FR;
BEHAR, EMMANUEL, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : METHODE POUR MODELISER LA CRISTALLISATION DES PARAFFINES DANS DES FLUIDES
PETROLIERS

(54) Title: METHOD FOR MODELLING THE CRYSTALLIZATION OF PARAFFINS IN PETROLEUM FLUIDS



(57) Abrégé/Abstract:

- Le modèle thermodynamique formé permet de déterminer la température d'apparition des cires ou paraffines dans des fluides pétroliers et notamment dans les bruts, ainsi que la fraction solide qui précipite quand leur température descend au-dessous de cette valeur critique. Une différenciation étant faite entre les n-paraffines, les iso-paraffines, les naphthènes et les aromatiques. Le modèle propose une représentation analytique des fluides par des pseudo-composants, les paramètres physico-chimiques de la plupart d'entre eux étant déterminés par combinaison des paramètres correspondants d'un certain nombre N d'hydrocarbures purs regroupés dans une base de données. Il prend en compte la non-idéalité des phases solide, liquide, gazeuse. On représente deux des pseudo-constituants regroupant les fractions les plus lourdes par deux molécules fictives définies chacune par une répartition molaire entre différents groupes qui les constituent, et on utilise une méthode de contribution de groupe pour le calcul de leurs propriétés thermodynamiques. - Application à l'optimisation de la production et du transport des fluides pétroliers par des conduites.

PRÉCIS DE LA DIVULGATION :

- Le modèle thermodynamique formé permet de déterminer la température d'apparition des cires ou paraffines dans des fluides pétroliers et notamment dans les bruts, ainsi que la fraction solide qui précipite quand leur température descend au-dessous de cette valeur critique. Une différenciation étant faite entre les n-paraffines, les iso-paraffines, les naphtènes et les aromatiques. Le modèle propose une représentation analytique des fluides par des pseudo-composants, les paramètres physico-chimiques de la plupart d'entre eux étant déterminés par combinaison des paramètres correspondants d'un certain nombre N d'hydrocarbures purs regroupés dans une base de données. Il prend en compte la non-idéalité des phases solide, liquide, gazeuse. On représente deux des pseudo-constituants regroupant les fractions les plus lourdes par deux molécules fictives définies chacune par une répartition molaire entre différents groupes qui les constituent, et on utilise une méthode de contribution de groupe pour le calcul de leurs propriétés thermodynamiques.
- Application à l'optimisation de la production et du transport des fluides pétroliers par des conduites.

METHODE POUR MODELISER LA CRISTALLISATION DES PARAFFINES DANS DES FLUIDES PETROLIERS

La présente invention concerne une méthode pour réaliser un modèle de la cristallisation des paraffines dans un fluide pétrolier en fonction de sa composition.

10 La majorité des bruts pétroliers comportent des hydrocarbures lourds qui présentent une phase cireuse solide aux températures suffisamment basses. La cire qui se forme se dépose sur les parois des puits et des pipelines avec pour résultat notamment une augmentation de la perte de charge. C'est vrai particulièrement pour les pipelines immergés dans des eaux froides dont la température est souvent inférieure à celle du point de trouble (cloud point) du fluide. Dans des situations extrêmes, les dépôts de cire peuvent aller jusqu'au blocage complet des conduites de production et de transport.

Il est connu d'ajouter aux fluides à acheminer des additifs chimiques ou des solvants susceptibles de contrarier les dépôts cireux mais ces procédés sont coûteux.

20 Pour lutter contre ces phénomènes qui peuvent avoir des conséquences économiques considérables, il importe de bien maîtriser les conditions de formation des dépôts de façon à mieux les prévenir et notamment de savoir calculer la température d'apparition des paraffines ainsi que l'évolution des dépôts en fonction de la température.

La méthode selon l'invention a pour objet de former un modèle thermodynamique compositionnel permettant de déterminer pour un mélange d'hydrocarbures de composition donnée,

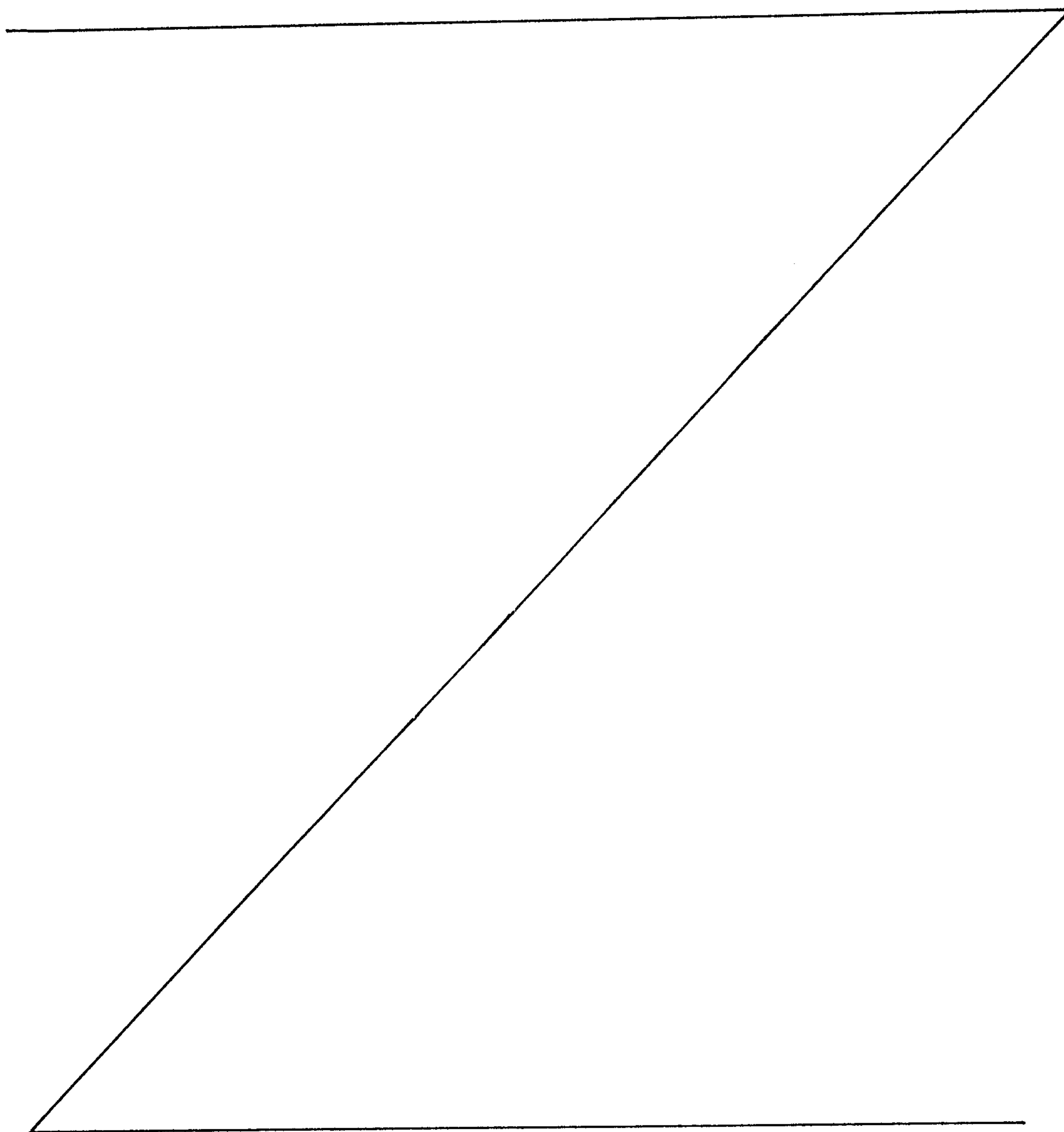
- les conditions thermodynamiques (température T et pression P) à partir desquelles la cristallisation se produit, et notamment, pour une pression donnée, la température de cristallisation commençante, i.e. celle à partir de laquelle les premiers cristaux solides se forment lors du refroidissement du mélange; et
- 30 - la quantité et la composition des dépôts formés pour T et P fixées.

L'élaboration de ce modèle thermodynamique compositionnel destiné à décrire le comportement d'un brut paraffinique passe par :

1a

- 1) la représentation analytique du brut par des pseudo-constituants ;
- 2) la détermination des grandeurs physico-chimiques intervenant dans les différentes équations du modèle et qui sont caractéristiques de chacun des pseudo-constituants du fluide étudié ;
- 3) le choix des modèles thermodynamiques représentant le comportement non idéal des phases liquide, gazeuse et solide.

10



Il est alors possible, si l'on possède des données mesurées au laboratoire, d'ajuster sur celles-ci, le paramètre d'interaction binaire en phase solide A. La connaissance de ce paramètre permet, ensuite, de calculer les courbes de dépôts solides lorsque la composition du mélange étudié varie, par addition d'un fluxant en particulier.

5 ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Il existe de nombreuses publications portant sur la formation des dépôts de paraffines dans les mélanges d'hydrocarbures. Parmi elles, on peut citer par exemple :

- Narayanan, L. et al, "Model for Predicting Wax Deposition from Crude Oils," Paper 55a, 1993, AIChE Spring National Convention, March 28 - April 1;
- 10 - Pedersen, K. S., "Prediction of Cloud Point temperatures and Amount of Wax Precipitation." paper SPE 27629. Soc. of Pet. Engrs., Richardson, TX (1993);
- Won, K. W., "Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures", in Fluid Phas Eq. (1986) 30:265.

15 Nombre de méthodes de modélisation connues comportent l'utilisation d'une base de données spécifique à partir de laquelle les propriétés thermodynamiques sont calculées.

Les méthodes décrites dans ces publications antérieures surestiment toutes l'ordre de grandeur des dépôts solides mesurées expérimentalement avec des bruts.

20 La méthode selon l'invention permet de former un modèle rendant compte précisément de la cristallisation des paraffines dans un fluide pétrolier en fonction de sa composition, dans laquelle on analyse le fluide pétrolier pour y définir les fractions massiques respectives d'un certain nombre de pseudo-constituants en nombre limité regroupant chacun certaines classes d'hydrocarbures.

25 Elle est caractérisée en ce que l'on constitue une base de données regroupant les valeurs de paramètres physico-chimiques déterminés concernant un certain nombre N d'hydrocarbures constituants purs, et on détermine les paramètres physico-chimiques de chacun de ces pseudo-composants par une combinaison des paramètres physico-chimiques correspondants de ces hydrocarbures.

30 On détermine par exemple les paramètres physico-chimiques d'une partie au moins des pseudo-composants par pondération linéaire des valeurs d'un certain nombre k de paramètres physico-chimiques correspondants $G_d(i, j)$ des hydrocarbures purs en fonction des compositions molaires x_i en accord avec la relation :

$$G_d(P, j) = \frac{\sum_{i=1}^{\tau} x_i * G_d(i, j)}{\sum_{i=1}^{\tau} x_i},$$

- τ désignant le nombre d'hydrocarbures représentés par le pseudo-constituant P ;
- x_i , le pour-cent molaire dans le brut du ième hydrocarbure ($i = 1, \dots, \tau$) représenté par le pseudo-constituant P,
- 5 - $G_d(i, j)$, le jème paramètre parmi les k paramètres du ième hydrocarbure ;
- $G_d(P, j)$, le jème paramètre parmi k paramètres du pseudo-constituant P.

La méthode comporte par exemple la description du fluide pétrolier par 9 pseudo-constituants.

10 On choisit de définir deux pseudo-constituants regroupant les fractions les plus lourdes qui sont représentées par deux molécules fictives définies chacune par une répartition molaire entre différents groupes qui les constituent, et on utilise une méthode de contribution de groupe pour le calcul de leurs propriétés thermodynamiques.

15 Les molécules fictives sont définies par exemple pour les pseudo-constituants incluant tous les hydrocarbures dans la fraction C20+ du brut, à l'exception des n-alcanes de cette même fraction.

La méthode comporte par exemple l'assimilation des dépôts de paraffines formés à une phase solide unique non idéale modélisable par un paramètre qui représente les interactions binaires en phase solide.

20 Comme on le précisera dans le cours de la description, les choix effectués dans la méthode selon l'invention, conduisent au calcul de quantités de dépôts paraffiniques solides en excellent accord avec celles mesurées expérimentalement.

D'autres caractéristiques et avantages de la méthode selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'un exemple non limitatif de réalisation, en se référant aux dessins annexés où :

- 25 - la Fig.1 est un schéma des opérations analytiques à réaliser sur un brut;
- la Fig.2 est un tableau montrant un exemple de calcul des pour-cent massiques de pseudo-constituants P1 à P9 dans un brut connaissant leur pour-cent massique dans les fractions C20⁻ ou C20⁺, et les résultats issus de la distillation du brut.
- la Fig.3 montre une comparaison des courbes de dépôts solides calculées et expérimentales
- 30 obtenues par une technique RMN;

- la Fig.4 montre une comparaison des courbes de dépôts solides calculées et expérimentales obtenues par une technique dite ATD;
- la Fig.5 montre une comparaison des courbes de dépôts solides calculées et expérimentales obtenues par la technique ATD dans le cas d'un brut fluxé par addition d'un condensat léger;
- 5 - la Fig.6 est un tableau qui montre la nature et le nombre de groupes constitutifs de la molécule fictive du pseudo-constituant P8; et
- la Fig.7 est un tableau qui montre la nature et le nombre de groupes constitutifs de la molécule fictive du pseudo-constituant P9.

10 La modélisation de la cristallisation des paraffines selon l'invention est conduite en accord avec un ensemble de lois physiques bien connues des spécialistes et que l'on va rappeler ci-après.

Pour calculer les équilibres gaz, liquide, solide, il faut choisir un modèle thermodynamique pour la représentation de chaque phase. A température et pression fixées, on cherche, pour un brut de composition donnée, le rapport molaire entre les différentes phases
15 solide (S), liquide (L) et gazeuse (G).

On écrit les conditions d'équilibre liquide (L)/gaz(G) et solide(S)/liquide(L) d'un système composé de n constituants en équilibre, qui sont à la base des calculs de dépôt solide des bruts paraffiniques.

20 A l'équilibre thermodynamique, la fugacité f_i du composant i doit être égale dans les trois phases :

$$f_i^s = f_i^L = f_i^G$$

Les fugacités du liquide et du gaz du composant i s'expriment comme suit :

$$f_i^L(T, P, x_i^L) = P \cdot x_i^L \cdot \varphi_i^L(T, P, x_i^L) \quad (A3)$$

$$f_i^G(T, P, x_i^G) = P \cdot x_i^G \cdot \varphi_i^G(T, P, x_i^G) \quad (A4)$$

25 où x_i^L , x_i^G et x_i^S représentent respectivement les fractions molaires de "i" dans les phases liquide, gazeuse et solide.

Les coefficients de fugacité en phases gazeuse et liquide sont calculés par la méthode de contribution de groupes d'Abdoul et Péneloux décrite par exemple par :

- Abdoul, W., Rauzy, E., Peneloux, A. (1991); "Group-Contribution Equation of State for Correlating and Predicting Thermodynamic Properties of Weakly Polar and Non-Associating Mixtures. Binary and Multi-component Systems". Fluid Phase Equilibria, 69, pp. 47-102,

L'expression des fugacités en phase solide s'écrit, quant-à-elle, en fonction des coefficients d'activité γ_i^S :

$$f_i^S(T, P, x_i^S) = x_i^S * f_i^S(T, P_{\text{réf}}) * \gamma_i^S(T, P_{\text{réf}}, x_i^S) * \exp \int_{P_{\text{réf}}}^P \frac{\bar{v}_i^S}{RT} * dP \quad (\text{A5})$$

$P_{\text{réf}}$ est une pression de référence. $\bar{v}_i$ est le volume molaire partiel, défini comme suit (avec V , le volume du système considéré et n_i , le nombre de moles du constituant "i") :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{A6})$$

On en déduit l'expression des constantes de partage liquide/gaz K_i^{LG} et solide/liquide K_i^{SL} :

$$K_i^{\text{LG}} = \frac{x_i^{\text{L}}}{x_i^{\text{G}}} = \frac{\phi_i^{\text{G}}(T, P, x_i^{\text{G}})}{\phi_i^{\text{L}}(T, P, x_i^{\text{L}})} \quad (\text{A7})$$

$$K_i^{\text{SL}} = \frac{x_i^{\text{S}}}{x_i^{\text{L}}} = \frac{P * \phi_i^{\text{L}}(T, P, x_i^{\text{L}})}{f_i^{\text{S}}(T, P_{\text{réf}})} * \frac{\exp \int_{P_{\text{réf}}}^P \frac{-\bar{v}_i^{\text{S}}}{RT} * dP}{\gamma_i^{\text{S}}(T, P_{\text{réf}}, x_i^{\text{S}})} \quad (\text{A8})$$

Si l'on considère qu'il existe une transition de phase solide S_1 -solide S_2 on écrit l'équation A8 sous la forme connue :

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_i^{\text{LS}}(T, P_{\text{réf}})}{f_i^{\text{S}}(T, P_{\text{réf}})} &= \frac{\Delta g_i^{\text{S} \rightarrow \text{LS}}}{RT} = \frac{\Delta h_i^{\text{fusion}}}{RT} * \left(1 - \frac{T}{T_i^{\text{fusion}}} \right) + \frac{\Delta h_i^{\text{S-S}}}{RT} * \left(1 - \frac{T}{T_i^{\text{S-S}}} \right) + \\ &\frac{C_{p_i}^{\text{LS}} - C_{p_i}^{\text{S}_1}}{R} * \left(\ln \frac{T_i^{\text{fusion}}}{T_i^{\text{S-S}}} + \frac{T_i^{\text{S-S}} - T_i^{\text{fusion}}}{T} \right) + \\ &\frac{C_{p_i}^{\text{LS}} - C_{p_i}^{\text{S}_2}}{R} * \left(\ln \frac{T_i^{\text{S-S}}}{T} + \frac{T - T_i^{\text{S-S}}}{T} \right) \end{aligned} \quad (\text{A9}), \text{ et}$$

$$f_i^{\text{LS}}(T, P_{\text{réf}}) = P * \phi_i^{\text{LS}}(T, P_{\text{réf}}) \quad (\text{A10})$$

où T_i^{fusion} , $T_i^{\text{S-S}}$, $\Delta h_i^{\text{fusion}}$, $\Delta h_i^{\text{S-S}}$ sont les températures et enthalpies de fusion et de transition solide-solide. $C_{p_i}^{\text{LS}}$, $C_{p_i}^{\text{S}_1}$, $C_{p_i}^{\text{S}_2}$ sont les capacités calorifiques d'un constituant "i" respectivement en phase "liquide surfondu" et en phase solide sous ses formes cristallines S_1 ou S_2 .

On obtient ainsi, pour la constante de partage solide/liquide K_i^{SL} , l'expression suivante :

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\phi_i^L(T, P, x_i^L)}{\phi_i^{LS}(T, P_{réf})} * \frac{\exp \int_{P_{réf}}^P \frac{-\bar{v}_i^S}{RT} dP}{\gamma_i^S(T, P_{réf}, x_i^S)} * \exp\left(\frac{\Delta g_i^{S \rightarrow L_s}}{RT}\right) \quad (A11)$$

Pseudo-constituants

5 Le modèle réalisé selon l'invention étant de type compositionnel moléculaire, il nécessite la connaissance de la composition molaire du brut et donc d'une quantité considérable de données puisque dans un brut, on peut identifier jusqu'à environ 500 hydrocarbures différents. Il s'avère impossible dans la pratique de considérer l'ensemble de ces données car :

1) les grandeurs physico-chimiques (T_c , P_c , ω , températures et enthalpie de fusion, etc.)
 10 concernant notamment les composés non "n-paraffiniques", ne sont pas connues dès que leur nombre d'atomes de carbone est supérieur à 10 ; et

2) le temps de calcul nécessaire serait trop grand pour les applications industrielles du modèle réalisé.

15 Aussi l'ensemble des hydrocarbures, qu'il s'agisse de l'ensemble des constituants parfaitement identifiés par chromatographie en phase gazeuse, ou de tous ceux dont on ne connaît que le nombre d'atomes de carbone et la famille chimique, a été regroupé en un certain nombre de groupes ou pseudo-constituants.

On a choisi de préférence de représenter les fluides par 9 pseudo-constituants, 5 pour la fraction C_{20}^- et 4 pour la fraction C_{20}^+ .

20 Afin de déterminer la température de cristallisation commençante et la quantité de dépôt du brut, il est nécessaire de connaître un certain nombre k de grandeurs ou paramètres physico-chimiques propres à chacun des pseudo-constituants représentatifs du fluide étudié, au nombre de neuf par exemple:

1. masse molaire, MM ;
- 25 2. température de fusion, T_{fusion} ;
3. température de transition solide-solide, T_{ss} ;
4. enthalpie de fusion, ΔH_{fusion} ;
5. enthalpie des transitions solide-solide, ΔH_{ss} ;
6. température critique, T_c ;
- 30 7. pression critique, P_c ;
8. facteur acentrique, ω ;
9. paramètre de conformation moléculaire l_i .

La méthode selon l'invention comporte la constitution d'une base de données où ont été regroupés les paramètres ou grandeurs physico-chimiques définis ci-dessus, relatives à un nombre N d'hydrocarbures purs (N=75 par exemple). C'est à partir de ces hydrocarbures purs que sont calculés les paramètres physico-chimiques correspondants que l'on affecte à au moins une partie des pseudo-constituants.

Pour chacun des pseudo-constituants de la fraction C₂₀⁻, on calcule les k grandeurs G_d(P,j) selon la relation suivante :

$$G_d(P,j) = \frac{\sum_{i=1}^{\tau} x_i * G_d(i,j)}{\sum_{i=1}^{\tau} x_i} \quad (3), \quad \text{avec :}$$

- τ, le nombre d'hydrocarbures représentés par le pseudo-constituant P ;
- x_i, le pour-cent molaire dans le brut du ième hydrocarbure (i = 1, ..., τ) représenté par le pseudo-constituant P,
- G_d(i,j), la j^{ème} propriété parmi les 9 citées ci-dessus du ième hydrocarbure ;
- G_d(P, j), la j^{ème} propriété parmi les 9 citées ci-dessus du pseudo-constituant P.

Lorsque l'on a calculé les masses molaires de chacun des pseudo-constituants, on obtient leur pour cent molaire dans le brut à partir des pour-cent massiques.

Fractionnement d'un brut à modéliser :

Comme le montre le schéma de la Fig.1, on fractionne d'abord un brut à modéliser par une distillation au C₂₀ permettant ainsi de séparer les deux fractions C₂₀⁺ et C₂₀⁻ et en plus de connaître leur rapport massique. Chacune des fractions ainsi obtenue est analysée différemment.

Analyse de la fraction C₂₀⁻

La fraction C₂₀⁻ est analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG), de préférence selon la méthode dite "Carburane" décrite par :

- DURAND J.P, et al, "Direct and Automatic Capillary GC Analysis for Molecular Weight Determination and Distribution in Crude Oils and Condensates up to C₂₀", *J. of High Resolution Chromatography*, 12, 1989, p. 230.

Ce type d'analyse est partie intégrante du protocole d'analyse des fluides pétroliers développé dans le cadre de l'ARTEP, et il a conduit à l'identification complète de tous les hydrocarbures jusqu'au nC₁₁, de tous les n-alcanes jusqu'au nC₂₀, à la répartition entre les iso-alcanes, les naphthènes et les aromatiques par fraction d'un atome de carbone entre le nC₁₁ et le

nC₁₅, et à une répartition entre les saturés et les aromatiques par fraction d'un atome de carbone entre le nC₁₅ et le nC₂₀.

Cette fraction C₂₀⁻ est représentée par 5 pseudo-constituants P1, P2, P3, P4 et P5 :

- P1 et P2 représentent les n-alcanes dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur ou égal à 20 ;
- P3 est le pseudo-constituant représentatif des iso-alcanes de la fraction C₂₀⁻ ;
- P4 est le pseudo-constituant représentatif des naphènes de la fraction C₂₀⁻ ;
- P5 est le pseudo-constituant représentatif des aromatiques de la fraction C₂₀⁻.

Analyse de la fraction C₂₀⁺

- 10 Les grandeurs analytiques à acquérir sur la fraction C₂₀⁺ sont: la répartition des n-alcanes jusqu'au nC₄₀ ou plus, la masse molaire de la fraction, et la répartition entre les saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes. On a considéré comme négligeable l'influence des asphaltènes sur les dépôts paraffiniques.

Pour la mise au point du modèle thermodynamique, on a choisi de mesurer :

- 15 1) la répartition des n-paraffines par chromatographie en phase gazeuse (CPG) jusqu'au nC₄₀ ;
- 2) la masse molaire de la fraction C₂₀⁺ par tonométrie;
- 3) la distribution entre les saturés, les aromatiques et les résines par chromatographie en phase liquide de la fraction C₂₀⁺. On obtient alors, pour cette fraction, la S.A.R., c'est-à-dire,
- 20 la répartition en pour-cent poids entre chacune de ces familles chimiques.

Cette fraction C₂₀⁺ est représentée par 4 pseudo-constituants P6, P7, P8 et P9 :

- P6 et P7 représentent les n-alcanes dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 20 ;
- P8 est le pseudo-constituant représentatif des saturés non n-paraffiniques (l'ensemble des iso-alcanes et des naphènes) de la fraction C₂₀⁺ ;
- P9 est le pseudo-constituant représentatif des molécules non saturées (aromatiques, résines, asphaltènes) de la fraction C₂₀⁺.

Pour les pseudo-constituants P8 et P9, on dispose des informations analytiques suivantes :

- répartition massique entre les différentes familles chimiques : saturés et aromatiques + résines ;

- motifs structuraux par RMN du ^{13}C de chacune de ces familles.

La méthode selon l'invention comporte aussi la création pour chacun des pseudo-constituants P8, P9, d'une molécule fictive, caractérisée par sa répartition molaire entre les différents groupes qui la constituent (cf. Fig. 6 et 7).

5 Cette répartition permet de définir les pseudo-constituants P8 et P9 et de calculer leurs propriétés physico-chimiques (T_c , P_c , ω , etc.), à condition de connaître leur masse molaire (respectivement MM_{P8} et MM_{P9}) ainsi que leur nombre d'atomes de carbone (Cp8 et Cp9).

Les résultats d'analyses des bruts rassemblés dans la base de données ont permis, outre la détermination des deux molécules fictives, d'établir une relation entre la masse molaire de P8 et
10 celle de P9 :

$$\text{MM}_{\text{P8}} = 1,33 * \text{MM}_{\text{P9}} \quad (5)$$

Connaissant la masse molaire de la fraction C_{20}^+ : MMC_{20}^+ , le pour-cent poids dans le brut du pseudo-constituant P8 "saturés non n-paraffiniques" et celui du pseudo-constituant P9 non saturés en C_{20}^+ , on détermine les masses molaires respectivement MM_{P8} et MM_{P9} par les
15 équations (5) et (6) :

$$\text{MM}_{\text{C}_{20}^+} = \frac{p(\text{P6}) + p(\text{P7}) + p(\text{P8}) + p(\text{P9})}{\frac{p(\text{P6})}{\text{MM}_{\text{P6}}} + \frac{p(\text{P7})}{\text{MM}_{\text{P7}}} + \frac{p(\text{P8})}{\text{MM}_{\text{P8}}} + \frac{p(\text{P9})}{\text{MM}_{\text{P9}}}} \quad (6)$$

P_i : pseudo-constituant n°i ($i = 1, \dots, 9$) ;

$p(\text{P}_i)$: pour-cent poids dans le brut du pseudo-constituant P_i ;

MM_{P_i} : masse molaire du pseudo-constituant P_i .

20 Les données concernant les pseudo-constituants représentatifs des n-alcanes de la fraction C_{20}^+ étant connues (P6 et P7), les équations (5) et (6) permettent le calcul des inconnues MM_{P8} et MM_{P9} .

A partir de la formule brute des molécules fictives de P8 et P9, on peut accéder au rapport :

25
$$\text{RP}_i = \frac{\text{nombre d'atomes d'hydrogène du pseudo-constituant } \text{P}_i}{\text{nombre d'atomes de carbone du pseudo-constituant } \text{P}_i}$$

On obtient ainsi : $\text{RP8} = 1,88$ et $\text{RP9} = 1,2332$

On détermine les nombres d'atomes de carbone Cp8 et Cp9 selon les équations (7) et (8)

:

$$C_{P8} = \frac{10 \cdot MM_{P8}}{MM_C + RP8 \cdot MM_H} \quad (7), \text{ et}$$

$$C_{P9} = \frac{MM_{P9}}{MM_C + RP9 \cdot MM_H} \quad (8)$$

avec : MM_C , la masse atomique du carbone (voisine de 12 g) et ;

MM_H , la masse atomique de l'hydrogène (voisine de 1 g).

5 Détermination des grandeurs physico-chimiques des pseudo-constituants P8 et P9

Pour les pseudo-constituants P8 et P9, qui ne sont pas générés à partir d'hydrocarbures identifiés, il est nécessaire de calculer les neuf propriétés physico-chimiques et de les rentrer dans le fichier de données. Afin de calculer l'ensemble des grandeurs physico-chimiques de ces pseudo-constituants par des méthodes de contributions de groupes, il est nécessaire de calculer en premier la grandeur n°9, à savoir les paramètres du modèle d'Abdoul et Péneloux (1987) précédemment défini.

A partir des nombres de groupes des molécules fictives, des nombres d'atomes de carbone C_{Pi} ($i = 8$ ou 9) respectifs des pseudo-constituants P_i , le nombre $N(P_i)$ des groupes constitutifs de chacun des pseudo-constituants est calculé par la relation :

$$N(P_i) = C_{Pi} / 100 \cdot \text{Nombre de groupes de la molécule fictive de } P_i.$$

Répartition des pseudo-constituants dans le brut

On calcule pour les pseudo-constituants P1 à P5 leur pour-cent poids dans la fraction C_{20}^- et pour les pseudo-constituants P6 à P9, leur pour-cent poids dans la fraction C_{20}^+ . Le pour-cent poids de l'ensemble des 9 pseudo-constituants dans le brut est calculé par pondération à l'aide des résultats de la distillation du brut.

Le tableau de la Fig.2 montre un exemple où les pour-cent poids dans le brut des pseudo-constituants P1 à P9 ont été calculés à partir des résultats suivants :

- $P_{C_{20}^-} = 45\%$
- $P_{C_{20}^+} = 55\%$

Ajustement du paramètre d'interaction binaire en phase solide

Pour la mise en oeuvre de la méthode selon l'invention, on a choisi d'assimiler les dépôts formés à une phase solide unique non idéale et d'exprimer l'enthalpie libre d'excès de cette phase à l'aide d'une relation empirique dont le ou les paramètres peuvent être ajustés sur les résultats expérimentaux (en particulier, la courbe de dépôt solide). On a choisi pour cela l'équation à un paramètre proposée par Margules bien connu des spécialistes. Celle-ci présente l'avantage d'avoir l'expression la plus simple possible parmi celles restituant l'enthalpie libre molaire d'excès :

$$g^E = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n A_{ij}(T) * x_i^S * x_j^S \quad (A12)$$

où A_{ij} est le paramètre d'interaction binaire en phase solide entre les constituants i et j . La connaissance de la fonction g^E permet le calcul des coefficients d'activité en phase solide :

$$RT \ln \gamma_i^S = \left(\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = -g^E + \sum_{j=1, j \neq i}^n A_{ij}(T) * x_j^S \quad (A13)$$

On a considéré que les paramètres d'interaction binaire en phase solide sont tous identiques et égaux au paramètre A , soit :

$$\begin{cases} A_{ij} = A_{ji} = A \text{ avec } i \neq j \\ \text{et} \\ A_{ii} = 0 \end{cases} \quad (A14)$$

Il en résulte l'expression suivante pour les constantes de partage solide/liquide :

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\varphi_i^L(T, P, x_i^L)}{\varphi_i^{LS}(T, P_{\text{réf}})} * \frac{\exp\left(\frac{\Delta g_i^{S \rightarrow Ls}}{RT}\right)}{\gamma_i^S(T, P_{\text{réf}}, x_i^S)} \quad (A15)$$

où :

$$\frac{\Delta g_i^{S \rightarrow Ls}}{RT} = \frac{\Delta h_i^{\text{fusion}}}{RT} * \left(1 - \frac{T}{T_i^{\text{fusion}}}\right) + \frac{\Delta h_i^{S-S}}{RT} * \left(1 - \frac{T}{T_i^{S-S}}\right) \quad (A16)$$

et où les γ_i^S sont donnés par les équations (A12) à (A14).

Les constantes de partage K_i^{LG} (équation A7) et K_i^{SL} (équation A15) permettent d'accéder aux compositions molaires x_i de chacun des constituants dans chacune des phases en équilibre et donc au rapport voulu (c'est-à-dire, au rapport en nombre de moles de la quantité de dépôts solides S au nombre total de moles du brut F).

L'équation de modélisation à un paramètre A utilisée, ne nécessite le calage que d'un seul paramètre A qui représente les interactions binaires en phase solide. On a vérifié que les résultats calculés avec cette équation pour représenter la phase solide, sont en accord avec les résultats expérimentaux (Fig.3, 4). Ce paramètre est identique pour tous les binaires mis en jeu dans le mélange solide. La connaissance du paramètre A permet de calculer les courbes de dépôts solides des fluides dont la composition a légèrement varié (par addition d'un fluxant par exemple, comme l'illustre la Fig.5).

L'ajustement de A est réalisé à partir de la courbe de dépôt solide mesurée au laboratoire avec le brut d'origine. Il est effectué par une méthode des moindres carrés sur l'ensemble des points de la courbe

Validation expérimentale

La représentation analytique en neuf pseudo-constituants de la méthode selon l'invention, a été appliquée à un brut et, pour chacun d'entre eux, on a déterminé les grandeurs physico-chimiques (triplet caractéristique, température et enthalpie de fusion, etc.).

Les résultats calculés ont été comparés avec ceux issus de deux techniques expérimentales: la R.M.N et l'A.T.D (Analyse Thermique Différentielle), et les résultats comparatifs sont présentés dans les figures 3 et 4.

On a une bonne restitution de la température de cristallisation commençante (T_{cc}) lorsque les calculs sont effectués avec une phase solide idéale (c'est-à-dire en prédictif). Les résultats calculés sur les quantités de dépôts solides sont très proches des les résultats expérimentaux. Les quantités calculées sont comprises entre les résultats issus des deux techniques expérimentales.

On a préparé un condensat léger de 5 n-alcanes compris entre le nC_5 et le nC_9 . Puis, on a réalisé le mélange suivant :

80% poids du brut + 20% poids de condensat léger.

On a ensuite mesuré la courbe de dépôt solide du brut ainsi fluxé par ATD et comparé les mesures avec les résultats calculés lorsque :

- 1) $a = 0$, c'est-à-dire en mode prédictif (phase solide idéale),
- 2) a = paramètre de la phase solide non idéale, déterminé précédemment, lorsque celui-ci a été calé sur les résultats expérimentaux obtenus par ATD sur le brut analysé.

L'ensemble de ces courbes est présenté dans la Fig. 5.

Compte-tenu d'une erreur expérimentale relative de l'ordre de 15 %, on vérifie que les résultats calculés sur les quantités de dépôts avec une phase solide non idéale sont compris dans le domaine d'incertitude des mesures expérimentales.

REVENDICATIONS

1) Méthode pour modéliser la cristallisation des paraffines dans un fluide pétrolier en fonction de sa composition, dans laquelle on analyse le fluide pétrolier pour y définir les fractions massiques respectives d'un certain nombre de pseudo-constituants en nombre limité regroupant chacun certaines classes d'hydrocarbures, caractérisée en ce que l'on constitue une base de données regroupant les valeurs de paramètres physico-chimiques déterminés concernant un certain nombre N d'hydrocarbures constituants purs, et on détermine les paramètres physico-chimiques d'au moins une partie de ces pseudo-composants par une combinaison des paramètres physico-chimiques correspondants de ces hydrocarbures constituants.

10

2) Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on détermine les paramètres physico-chimiques d'une partie au moins des pseudo-composants par pondération linéaire des valeurs d'un certain nombre k de paramètres physico-chimiques correspondants $G_d(i,j)$ des hydrocarbures purs en fonction des compositions molaires x_i , en accord avec la relation :

$$G_d(P,j) = \frac{\sum_{i=1}^{\tau} x_i * G_d(i,j)}{\sum_{i=1}^{\tau} x_i}, \quad \text{où}$$

20

- τ , est le nombre d'hydrocarbures représentés par le pseudo-constituant P ;
- x_i , le pour-cent molaire dans le fluide du ième hydrocarbure ($i = 1, \dots, \tau$) représenté par le pseudo-constituant P,
- $G_d(i,j)$, le jème paramètre parmi les k paramètres du ième hydrocarbure; et
- $G_d(P,j)$, le jème paramètre parmi k paramètres du pseudo-constituant P.

3) Méthode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle comporte la description du fluide pétrolier par 9 pseudo-constituants.

4) Méthode selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'on définit deux pseudo-constituants regroupant, parmi lesdites fractions massiques, lesdites fractions massiques les plus lourdes, qui sont représentés par deux molécules fictives définies chacune par une répartition molaire entre les différents groupes qui les constituent, et on utilise une méthode de contribution de groupes pour le calcul de leurs propriétés thermodynamiques.

30

5) Méthode selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'on définit des molécules fictives pour les pseudo-constituants incluant tous les hydrocarbures dans la fraction C20+ dudit fluide pétrolier, à l'exception des n-alcanes de cette même fraction.

6) Méthode selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'on modélise les dépôts de paraffines formés comme une phase solide unique non idéale en utilisant un paramètre qui représente les interactions binaires en phase solide.

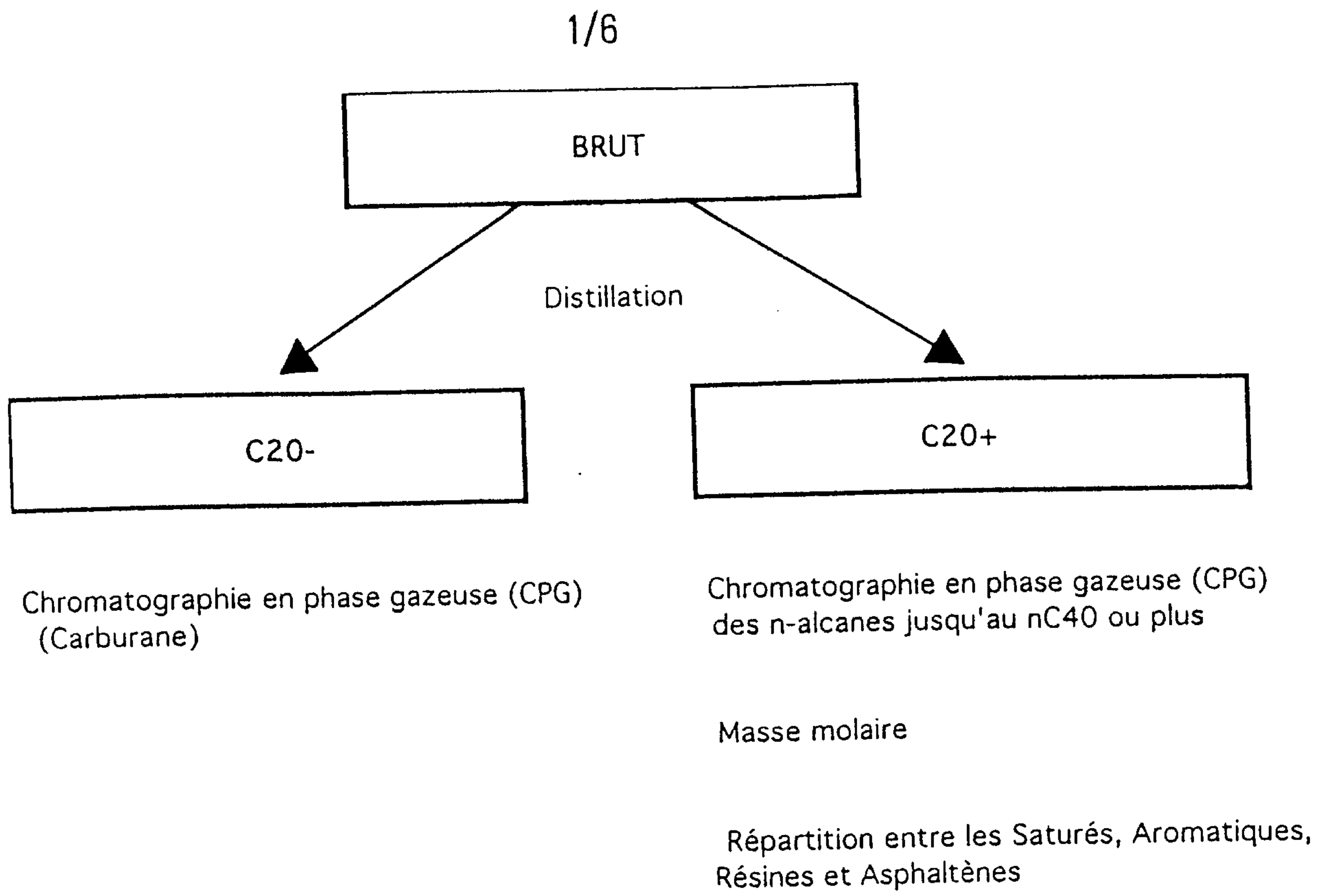


Fig.1

2/6

Pseudo-constituant	pour-cent poids dans la fraction C ₂₀ ⁻	pour-cent poids dans le brut
P1	18 %	8 %
P2	33 %	15 %
P3	22 %	10 %
P4	11 %	5 %
P5	16 %	7 %
Somme	100 %	45 %
Pseudo-constituant	pour-cent poids dans la fraction C ₂₀ ⁺	pour-cent poids dans le brut
P6	27 %	15 %
P7	6 %	3 %
P8	27 %	15 %
P9	40 %	22 %
Somme	100 %	55 %

Fig.2

3/6

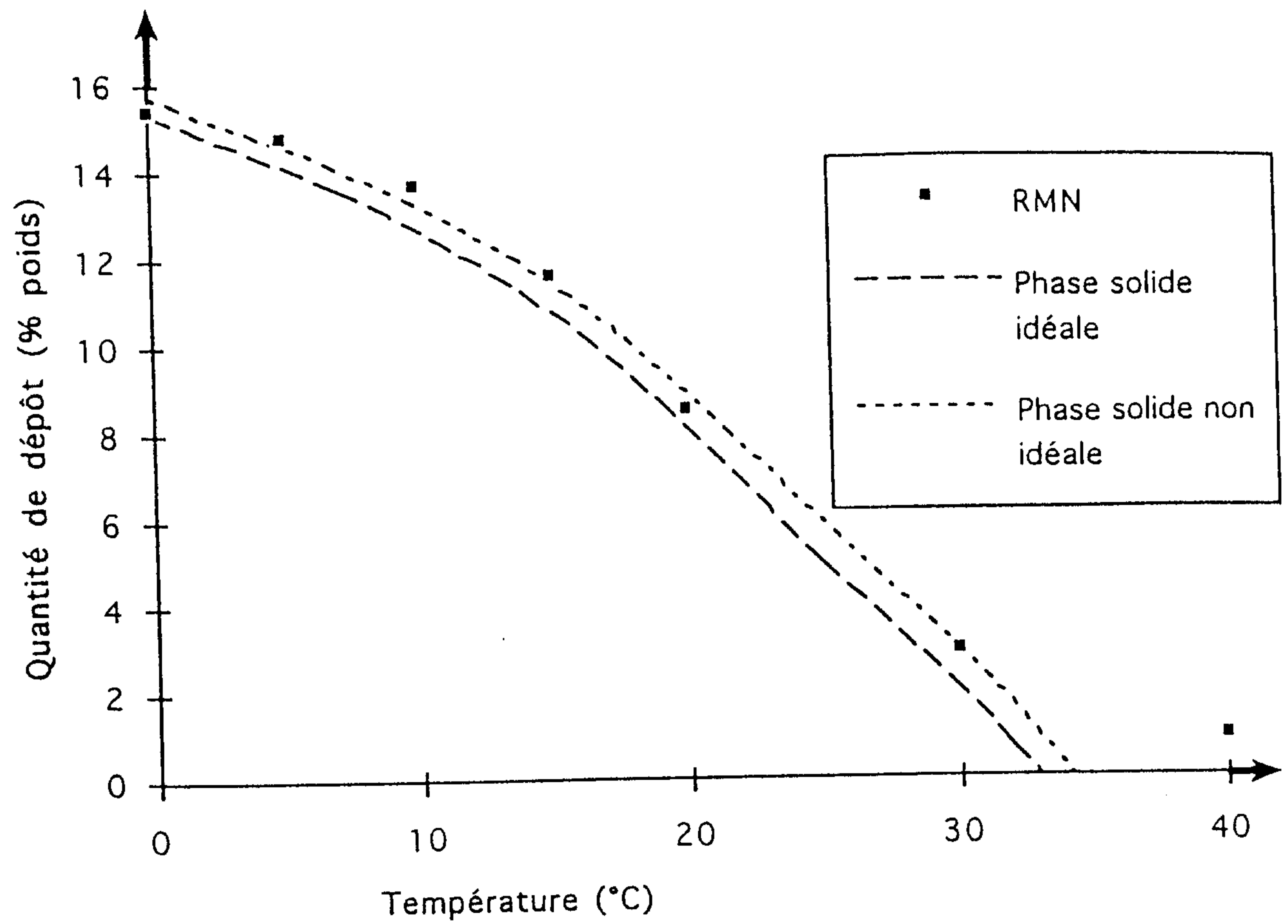


Fig.3

4/6

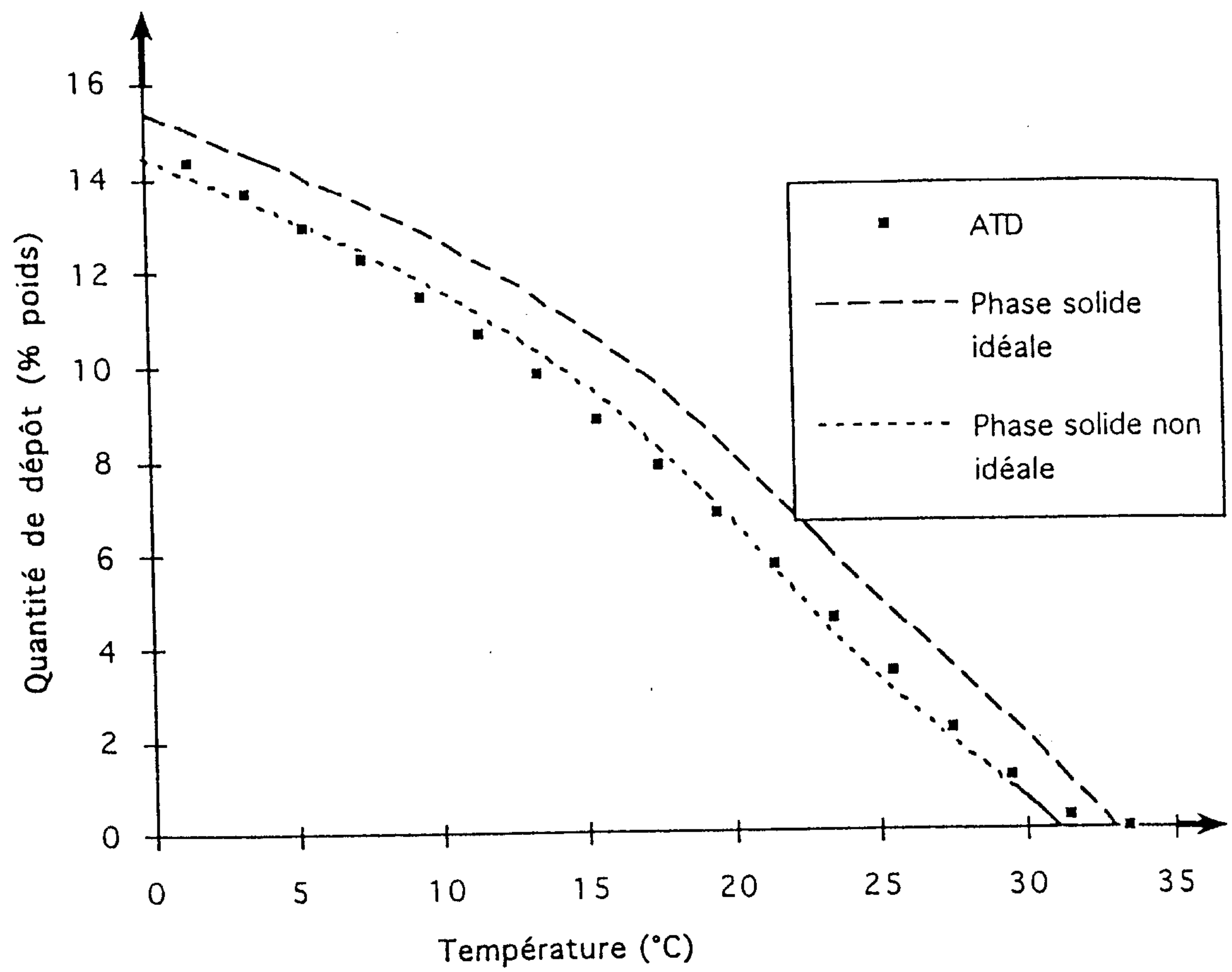


Fig.4

5/6

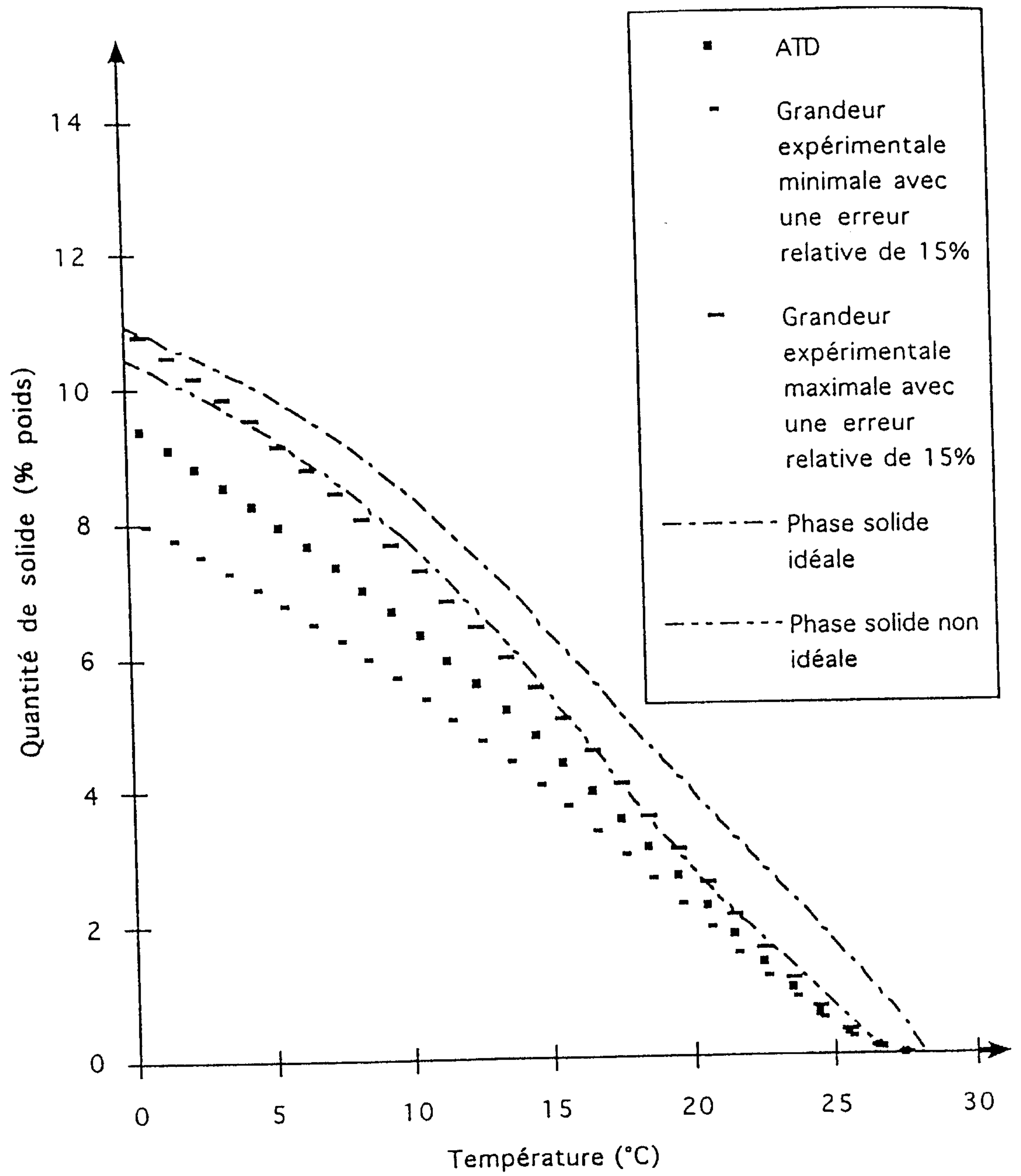


Fig.5

6/6

Nature des groupes	Nombre de groupes
Carbone quaternaire : C	2,09
Carbone ternaire : CH	23,32
Carbone secondaire : CH ₂	58,75
Carbone primaire : CH ₃	15,84
Somme	100

Fig.6

Nature des groupes	Nombre de groupes
Carbone aromatique condensé : Ccond.	10,83
Carbone aromatique branché : Cbran.	17,92
Carbone aromatique secondaire : CaroH	16,04
Carbone quaternaire : C	1,12
Carbone ternaire : CH	9,85
Carbone secondaire : CH ₂	35,29
Carbone primaire : CH ₃	8,95
Somme	100

Fig.7

