

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 21.06.93.

⑬ Priorité : 22.06.92 NO 922469.

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 24.12.93 Bulletin 93/51.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : Société dite : NORSK HYDRO A.S.  
— NO.

⑱ Inventeur(s) : Fotland Per et Grung Knut Erik.

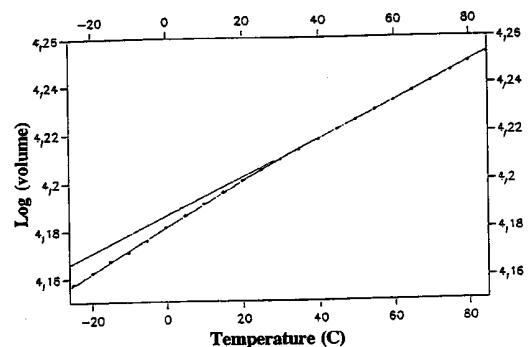
⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : Cabinet Simonnot.

① Procédé pour déterminer le point d'apparition de cire de paraffine et la quantité de cette cire dans des produits pétroliers, et appareillage pour cette détermination.

② Procédé pour déterminer le point d'apparition de cire de paraffine et la quantité de cette cire dans des produits pétroliers, et appareillage pour cette détermination.

On détermine le point d'apparition de la cire en mesurant la variation (linéaire) de volume (logarithmique) en fonction de la température et l'on prend le point où la courbe s'écarte d'une droite. On détermine la quantité de cire qui apparaît en comparant le graphe de volume mesuré en fonction de la température avec le graphe de volume estimé. L'appareillage de mesure comprend une cellule de pression placée dans un bain thermostaté et à laquelle est reliée une unité de commande pour lire et régler la pression, la température et le volume.



La présente invention concerne un procédé pour déterminer le point d'apparition de la cire de paraffine et la quantité de cire de paraffine dans des produits pétroliers, ainsi que l'équipement nécessaire à cet effet.

5 On détermine le point d'apparition de la cire de paraffine en mesurant la variation de volume en fonction de la température, car le point d'apparition se présente comme étant un écart de déviation dans ce graphe de variation du volume en fonction de la température.

10 On détermine la quantité de cire de paraffine qui apparaît en comparant le graphe de volume mesuré en fonction de la température avec le graphe de volume estimé.

L'appareillage ou équipement que l'on utilise pour la mise en oeuvre de ces procédés comprend une cellule  
15 à pression variable, logée dans un bain thermostaté, et à laquelle est connectée une unité de commande destinée à faire des relevés de lecture et à régler les valeurs de la pression, de la température et du volume.

L'huile de pétrole, qui est un fluide hydrocarboné,  
20 possède une composition complexe et le nombre des constituants individuels est si grand qu'il est difficile de l'estimer en pratique. On effectue une distinction entre des paraffines linéaires ou en chaîne droite (paraffines normales ou n-paraffines), des paraffines ramifiées  
25 (isoparaffines), des naphtènes (cycloparaffines) et des composés aromatiques. En outre, il y a de plus faibles quantités de composés comme des asphaltènes et des résines. Le fluide comporte des composés qui contiennent des hétéroatomes (oxygène, azote et soufre) ainsi que des métaux  
30 lourds. Il est important aussi de distinguer entre une huile de pétrole stabilisée (sans gaz) et du fluide réel (comportant du gaz, comme cela se produit dans un gisement ou une roche réservoir). La teneur en des hydrocarbures légers (en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>) dans un fluide réel est de l'ordre de

20 moles % de plus que dans le cas d'une huile de pétrole stabilisée.

Pour les paraffines linéaires, la variation des propriétés physiques est proportionnelle à l'augmentation de la longueur de chaîne. Les paraffines ramifiées ont des propriétés moins prévisibles. Une augmentation du taux de ramification va, dans la plupart des cas, conduire à une diminution du point d'ébullition et un abaissement du point de fusion. Les diverses paraffines isomères contenues dans une huile de pétrole "normale" de la Mer du Nord se distribuent de façon telle qu'il y a une majorité de paraffines linéaires et des faibles quantités seulement de chaque isomère individuel. Les raisons de cet état de fait sont à rechercher dans l'origine géologique de l'huile de pétrole, les conditions régnant dans les divers types de roches constituant un gisement ou une source et dans les divers types de roches réservoirs, ainsi que dans le grand nombre d'isomères possible ayant la même longueur de chaîne carbonée.

Pour une mesure du point d'apparition de la cire de paraffine, cela signifie qu'il est très difficile de bien caractériser la matière qui apparaît. Cette matière qui apparaît présentera une forte concentration en des paraffines normales, en raison de la plus forte teneur en ces constituants et en raison du fait que les points de fusion des paraffines normales sont considérablement supérieurs à ceux de la plupart des autres constituants de l'huile de pétrole. Des modèles fondés sur une fraction de cire de paraffine dissoute dans le reste de l'huile de pétrole doivent donc bénéficier d'une bonne description analytique de la composition du fluide complet, aussi bien en phase solide qu'en phase liquide. Avec les techniques analytiques actuellement existantes, cela ne constitue pas une exigence pouvant être satisfaite de manière réaliste.

La teneur en des constituants légers du fluide va influencer la solubilité des constituants à plus grande longueur de chaîne, à une température donnée. En outre, l'augmentation de la pression, en fonction de la teneur  
5 accrue en des constituants légers, va avoir un effet sur les propriétés des constituants présents dans l'huile de pétrole et donc aussi sur leur solubilité. L'effet net de l'accroissement de la pression et de l'accroissement de la teneur en des constituants légers va donc dépendre de la  
10 composition totale en cause.

Les méthodes traditionnelles pour déterminer une teneur en cire de paraffine dans une huile de pétrole sont celles permettant de déterminer le "point d'apparition de la cire de pétrole" (ou le point de trouble), à l'aide d'un  
15 microscope polarisant, le "point de goutte" et la teneur en cire de pétrole UOP (UOP = Universal Oil Products).

Examen au microscope : on place entre deux lamelles en verre une goutte d'huile (chauffée à 80 °C). On observe l'huile à l'aide d'un microscope (grandissement de 125x).  
20 On fait passer de la lumière polarisée à travers la pellicule d'huile et également à travers un filtre de polarisation qui éteint toute lumière. Si des cristaux se sont formés dans l'huile, la lumière polarisée est déviée et elle n'est plus éteinte par le filtre. On observe cela dans  
25 le microscope sous forme de spots ou points lumineux, correspondant à des cristaux de cire de paraffine. Le procédé dépend de l'épaisseur de la pellicule de cire de paraffine, de la vitesse de refroidissement (surfusion ou à l'équilibre) et les résultats dépendent également de  
30 l'opérateur. En outre, on est fondé à supposer que la composition de l'huile de pétrole va influencer le niveau ou taux de surfusion et le temps nécessaire pour un équilibre avec des cristaux de cire de paraffine formés. Il est généralement aussi préférable d'utiliser un système qui  
35 mesure le point d'apparition de la cire de paraffine à

l'équilibre, et non par refroidissement à une vitesse donnée quelconque, comme la description de cette méthode le suggère. La méthode optique ne peut en fait bien servir que dans le cas d'huiles de pétrole stabilisées.

- 5 Point de goutte ou point d'écoulement : On met cette méthode en oeuvre selon les prescriptions de la norme ASTM D 97-66 (1980, partie 23). Le point d'écoulement se définit comme étant la température à laquelle il n'y a pas de mouvement dans l'échantillon lorsque la bouteille
- 10 d'échantillon est maintenue horizontale durant 5 s. L'échantillon est refroidi à partir de 80° à une vitesse de 12°/h, et le point d'écoulement est vérifié tous les 2 °C. Cette méthode donne un chiffre représentant les propriétés d'écoulement de l'huile de pétrole stabilisée.
- 15 Teneur en cire de pétrole UOP : cette méthode est décrite par E.D. Burger et ses collaborateurs, J. Pet. Tech. 1981 (juin), 1075-1086. La méthode se fonde sur la détermination des constituants de l'huile qui sont insolubles dans de l'acétone à -18 °C. Cela constitue une définition de la
- 20 cire de paraffine qu'il est difficile de mettre en corrélation avec la teneur réelle en cire de paraffine. En outre, cela ne peut pas servir dans le cas d'un fluide réel.

Quand on étudie des procédés et des appareils pour le développement de champs pétrolifères marginaux (des

25 solutions dans les cas des champs pétrolifères subaquatiques, etc.), il peut s'avérer d'une importance décisive de savoir si l'effet des constituants légers et de l'augmentation de la pression est positif ou négatif sur le point d'apparition de la cire de paraffine, sur le point

30 d'écoulement et sur la quantité de cire de paraffine en fonction de la température. Cette importance est liée notamment aux coûts associés à l'inhibition de l'apparition de la cire de paraffine solide, aux installations de raclage devant travailler dans les réseaux et circuits de pipe-

35 lines, à l'isolation et à toute injection éventuelle de

solvants et d'une huile chaude de pétrole. En outre, il sera intéressant de connaître la température de gélification, pour éviter un blocage d'obturation de pipe-lines et tous les problèmes éventuels qui commencent à apparaître après une telle gélification. Des dépôts de cire de paraffine peuvent également conduire à des problèmes lors de l'inspection de pipe-lines pour y déceler éventuellement de la corrosion, etc.

Il n'existe pas actuellement de procédé admis pour déterminer le point d'apparition de la cire de paraffine et la quantité de cette cire de paraffine dans un fluide réel.

Il était donc souhaitable de développer un procédé pour déterminer le point d'apparition de la cire de paraffine et la quantité de cire de paraffine dans les conditions de pression réelle et de saturation en gaz. Le mode opératoire selon la présente invention se fonde sur les modifications ou variations de phase apparaissant dans le fluide en liaison avec une variation de la température. Cela présente l'avantage de mesurer une variation des propriétés du fluide que l'on peut directement expliquer par la transition de passage de la phase liquide à la phase solide.

Le procédé selon la présente invention peut servir sur des fluides présentant le degré de saturation et de pression que l'on trouve dans le cas des divers champs pétrolifères. L'effet des variations apparaissant dans le fluide en liaison, par exemple, avec l'addition d'un inhibiteur ou d'un mélange de différents fluides dans les pipe-lines de transport, etc., peut facilement être étudié.

Le procédé de la présente invention pour déterminer le point d'apparition de la cire de paraffine dans des produits pétroliers se caractérise en ce qu'on détermine ce point d'apparition de la cire en mesurant la variation de volume en fonction de la température, car le point

d'apparition se présente comme une déviation ou un écart de la courbe du graphe représentant la variation de volume en fonction de la température. En outre, le procédé pour déterminer la quantité de cire de paraffine qui apparaît dans des produits pétroliers se caractérise en ce qu'on estime la densité de cire solide et de cire liquide et l'on détermine la quantité de cire de paraffine qui est apparue en comparant le graphe ou la courbe du volume mesuré en fonction de la température avec le graphe ou la courbe de volume calculé. Lorsque la courbe est une droite, on peut admettre que la partie estimée constitue une extrapolation de la partie de droite déjà constatée expérimentalement. L'équipement ou l'appareillage que l'on utilise pour la mise en oeuvre de ces procédés se caractérise en ce qu'elle comporte une cellule à pression (intérieure) variable disposée dans un bain thermostaté, une pompe connectée à la cellule de pression pour y produire une certaine pression, des détecteurs pour mesurer la pression, la température et le volume de la matière se trouvant dans la cellule, respectivement, et une unité de contrôle et de commande pour lire les valeurs de la pression, de la température et du volume régnant dans la cellule et pour régler ces valeurs.

Pour le procédé de détermination du point d'apparition de la cire de paraffine dans des produits pétroliers, la déviation ou l'écart apparaît dans le graphique représentant la variation du coefficient  $\alpha$  de dilatation ou expansivité, avec  $\alpha = [\text{Log}_n(V/V_0)]/T$ , où  $V_0$  est le volume du produit pétrolier à la température  $T = T_0$ , que l'on règle à 0 °C lorsqu'il n'y a pas eu d'apparition de cire de paraffine à cette température de 0 °C. Dans l'appareillage ou l'équipement, la pompe peut notamment être une pompe à piston. La cellule de pression est destinée à résister à des pressions intérieures élevées et/ou à des variations d'une telle pression. En outre, il est avantageux que la cellule de pression soit une cellule

optique, transparente, permettant de voir la totalité du volume de l'échantillon. La variation du volume du produit dans la cellule de pression peut être mesurée à l'aide d'un détecteur qui enregistre la position du piston de la pompe à piston.

5 La présente invention va maintenant être décrite de façon plus détaillée dans ce qui suit, en regard des dessins annexés sur lesquels :  
la figure 1 montre une représentation schématique de l'appareillage ou équipement selon la présente invention ;

10 la figure 2 est un diagramme montrant un graphe ou courbe de volume mesuré (en millilitres, en ordonnées) d'une huile de pétrole en fonction de la température (en degrés Celsius, en abscisses) ;

15 la figure 3 est un diagramme montrant la courbe de variation du logarithme du volume (en ordonnées) en fonction de la température (en abscisses, ° C), en utilisant les données de la figure 2 ; et

la figure 4 montre un diagramme utilisant des données de la figure 2, pour déterminer la quantité de cire de paraffine qui apparaît.

L'équipement représenté schématiquement sur la figure 1 comprend :

1. Un bain thermostaté (atmosphère d'air) ;
- 25 2. Une cellule de pression, (c'est-à-dire une cellule dans laquelle on peut faire varier la pression à laquelle est soumise l'échantillon que l'on mesure) ;
3. Une pompe avec son moteur pour réguler la pression régnant dans la cellule 2 ;
- 30 4. Un détecteur de pression (jauge ou manomètre, par exemple) ;
5. Un détecteur de la température ;
6. Un dispositif de lecture de volume ;



7. Une unité de contrôle et de commande pour lire les valeurs de la pression, de la température et du volume, notamment, et pour régler lesdites valeurs.

Si l'huile de pétrole est refroidie sans appari-  
 5 tion de phases solides, l'huile va suivre une variation exponentielle normale de son volume en fonction de la température. Si l'intervalle de température n'est pas trop grand, on peut supposer que le coefficient  $\alpha$  de dilatation thermique est constant et on peut le définir de façon  
 10 usuelle :

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\delta V}{\delta T} \right)_p = \alpha \quad 1$$

équation dans laquelle  $V$  représente le volume de  
 l'échantillon,  $T$  la température et  $p$  la constante de pres-  
 15 sion par dérivation. On peut intégrer de façon usuelle cette équation, ce qui donne l'équation suivante :

$$V = V_0 e^{\alpha(T-T_0)} \quad 2$$

L'intégration se produit de  $T_0$  à  $T$ , ce qui donne les volumes  $V$  et  $V_0$ .

20 En transférant l'échantillon d'huile de pétrole dans une cellule de pression étalonnée en volume, en réglant la pression à une valeur donnée et en effectuant des lectures à l'équilibre, on peut suivre le volume  $V$  en fonction de la température  $T$ .

25 L'apparition d'une phase solide va avoir pour conséquence que les équations ci-dessus ne s'appliquent plus à la totalité du système (solide + liquide). Le système est alors hétérogène et il vaut mieux traiter individuellement les phases individuelles.

30 Les phases cristallines solides ont habituellement une plus grande densité que les phases liquides correspondantes. Donc, avec des transitions de phase de constituants purs, il va se présenter une variation brusque ou un saut de volume, que l'on mesure en fonction de la  
 35 température. Comme déjà indiqué, une huile de pétrole est

un mélange de nombreux constituants et les conditions sont donc bien plus complexes. Lorsque le point de congélation d'une partie de la cire de paraffine est atteint, ces constituants vont précipiter. Cela provoque une variation  
5 de la valeur de la densité qui peut, à son tour, être observée comme étant un changement de volume allant au-delà de ce qui est décrit dans les équations ci-dessus.

En d'autres termes, quand la température diminue, la variation de volume à partir du point d'apparition de la  
10 cire de paraffine sera due à deux facteurs ou éléments : 1) le coefficient de dilatation ou expansivité de la phase liquide, et 2) la différence de volume entre la cire de paraffine solide et la cire de paraffine liquide.

Des mesures montrent que l'apparition de la cire  
15 de paraffine peut être décelée par le mesurage du volume en fonction de la température sous pression constante. La variation de volume peut se diviser en deux éléments, comme décrit ci-dessus. La taille de l'élément, depuis la transition de phase, dépend de la quantité de cire de paraffine  
20 qui apparaît par degré de variation de la température. La figure 2 montre un graphe ou une courbe représentant le volume mesuré dans le cas d'une huile de pétrole lorsque la température varie (est abaissée). On peut voir que la variation de volume due à la transition des phases est  
25 faible mais encore décelable.

Toutes les mesures ont été prises dans une cellule optique 2, telle que schématiquement représentée sur la figure 1, c'est-à-dire une cellule dans laquelle la totalité du volume de l'échantillon est visible. Le point  
30 d'apparition de cire de paraffine, observé visuellement, correspond, à un degré élevé, avec les observations de volume. Cette huile brute était transparente aussi bien à la lumière du laser qu'à la lumière normale. On a pu observer l'apparition de la cire de paraffine sous la forme  
35 d'une forte augmentation de la dispersion de la lumière du

faisceau laser et la précipitation a été visible également en lumière normale.

L'apparition de la cire de paraffine est ainsi déterminée à l'aide de deux méthodes indépendantes, et les  
5 résultats d'une des méthodes sont en accord avec les résultats de l'autre méthode.

Le procédé le plus simple pour déterminer le point d'apparition consiste à rendre linéaire l'équation 2. En prenant des logarithmes sur les deux côtés de  
10 l'équation, on obtient une ligne droite :

$$\text{Log}_n \text{ de } V = \text{Log}_n \text{ de } V_0 + \alpha (T - T_0) \quad 3$$

Les quantités mesurées sont  $V$  et  $T$ . On trace le graphe ou la courbe de  $\text{Log}_n$  en fonction de  $T$ . Si l'huile ne contient pas de cire de paraffine apparue solide, les  
15 points vont se situer sur une ligne droite. Avec l'apparition de la cire de paraffine, il sera possible d'observer des déviations significatives et systématiques par rapport à cette ligne droite. Cette technique n'exige pas la détermination des valeurs précises de  $V_0$  et  
20  $T_0$ . L'équation 3 peut également s'écrire :

$$\text{Log}_n \text{ de } V = \text{Log}_n \text{ de } V_0 - \alpha T_0 + \alpha T = \text{constante} + \alpha T \quad 4$$

équation dans laquelle  $V_0$  et  $T_0$  sont combinés dans la constante. La figure 3 montre le résultat de cette façon d'opérer sur les données provenant de la figure 2. On peut  
25 voir que le point d'apparition de la cire de paraffine s'observe plus facilement sur la figure 3 que sur la figure 2. Sur la figure 3, le segment de droite sans points constitue l'extrapolation théorique des valeurs de la partie de droite ponctuée de points et correspondant alors  
30 à l'intervalle approximatif de 30 à 80 °C.

En estimant la densité de la cire de paraffine solide et de la cire de paraffine liquide et en mesurant la variation de volume due à la transition des phases, on peut déterminer la quantité de cire de paraffine qui est appa-  
35 rue. La figure 4 montre un résultat de cette façon

d'opérer. On peut cependant noter que la densité de la cire liquide de paraffine dans le mélange est difficile à estimer. Certains des résultats obtenus doivent donc être utilisés avec précaution.

5           Le graphe de la figure 4 montre donc la quantité de cire de paraffine qui apparaît, quand on utilise les données de la figure 2. On obtient la quantité de cire de paraffine en estimant la densité de la cire solide et celle de la cire liquide et en mesurant le changement de volume dû à la transi-  
10   tion de phases, puis en multipliant la densité estimée par la variation de volume mesurée.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour déterminer le point d'apparition de la cire de paraffine dans des produits pétroliers, procédé caractérisé en ce qu'on détermine ce point d'apparition de la cire de paraffine en mesurant la variation de volume en fonction de la température, car le point d'apparition se présente comme étant une déviation dans le graphe représentatif de la variation de volume en fonction de la température.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la déviation apparaît dans le graphe quand on suit la fonction décrivant le coefficient  $\alpha$  de dilatation ou expansivité, ce coefficient  $\alpha$  valant  $[\text{Log}_n(V/V_0)]/T$ , équation dans laquelle  $V_0$  représente le volume du produit pétrolier à une température  $T = T_0$ , qui est placée à 0 °C s'il n'y a pas alors apparition de cire de paraffine.

20 3. Procédé pour déterminer la quantité de cire de paraffine qui apparaît dans des produits pétroliers, procédé caractérisé en ce qu'on estime la densité de la cire de paraffine solide et de la cire de paraffine liquide et l'on détermine la quantité de cire de paraffine qui est apparue en comparant le graphe représentatif du volume mesuré en fonction de la température avec le graphe représentatif du volume calculé en fonction de la température.

25 4. Appareillage de mesure du volume de produits pétroliers, appareillage caractérisé en ce qu'il comprend une cellule (2) de pression, disposée dans un bain thermostaté (1), une pompe (3) connectée à la cellule (2) de pression pour y produire une pression, les détecteurs destinés à mesurer respectivement (4) la pression, (5) la température et (6) le volume du produit se trouvant dans la cellule (2), ainsi qu'une unité de contrôle et de commande (7) destinée à lire les valeurs de la pression, de la température et du volume du produit se trouvant dans la cellule (2) et à en régler les valeurs.

30  
35

5. Appareillage selon la revendication 4, caractérisé en ce que la pompe (3) est une pompe à piston.

6. Appareillage selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on mesure la variation de volume dans la cellule (2) à l'aide d'un détecteur (6) qui enregistre la position du piston dans la pompe à piston.

1/4

Fig. 1

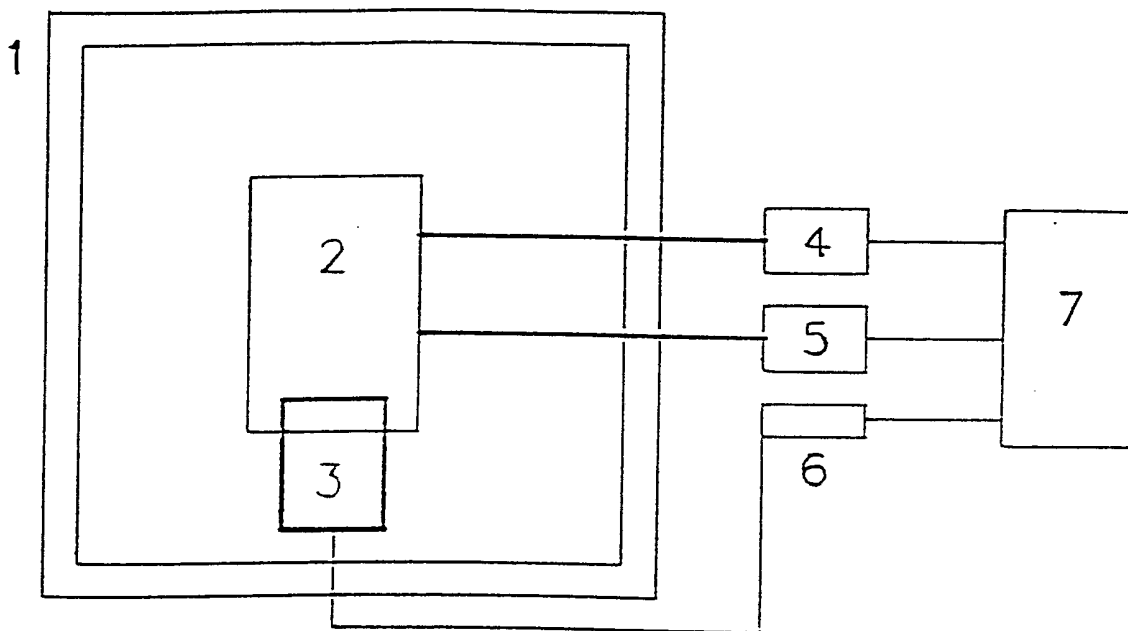
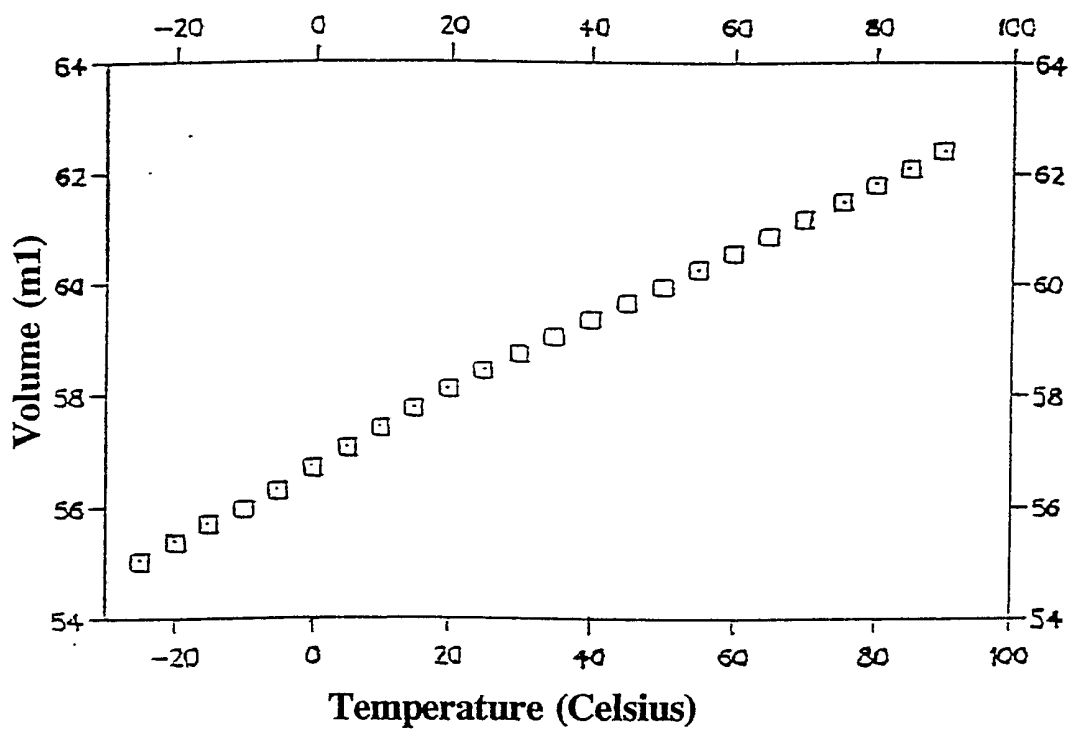


Fig. 2

2/4





3/4

Fig. 3

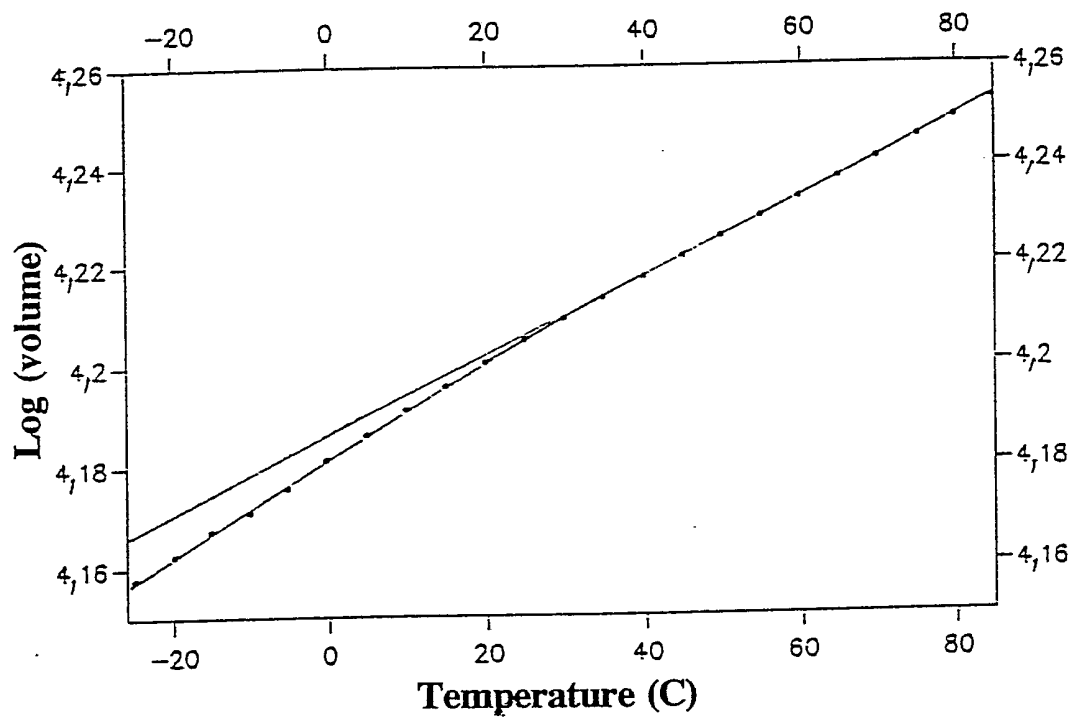


Fig. 4

4/4

