

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie-Département de Génies de procédés

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master II en :

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Présenté par :

ABDELAZIZ Ichrak

Date de soutenance: 03/07/2024

Thème

Formation des dépôts de paraffine

Devant le Jury composé de :

M ^{me} YAHIA Zineb	MAB	USTHB	Présidente
M ^{me} HOCINE Salima	DOCTEUR	UMBB	Examineur
M ^{me} AISSIOU Nabila	M.C.A	USTHB	Promotrice
M ^r FAHEM Slimane	Attaché de recherche	DLAB	Suivi de stage

Remerciements

Toute notre gratitude, grâce et remerciement est à Allah plus puissant qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce travail. Qui a été réalisé au sein du laboratoire de flow assurance (direction gisement) Dlab SONATRACH de Boumerdes.

Nous tenant à adresser nos remerciements à Madame le professeur BENAMARA.C, chef département de laboratoire de flow assurance de nous avoir permis de bénéficier de cette formation. C'est avec une profonde reconnaissance et considération particuliers que Nous tenons à remercier mon encadreur Fahem.S pour la sollicitude avec laquelle il a suivi et guidé ce travail.

Nous tenant à exprimer toutes nos reconnaissances et remerciements à Mme AISSIOU. N, pour avoir accepté la charge d'être promotrice de ce mémoire. Nous la remercions pour ses pertinents conseils, ses orientations et pour les efforts qu'elle avait consentis durant la rédaction de ce mémoire, ainsi pour son soutien moral et scientifique qui nous a permis de mener à terme ce projet.

Nous remercions les membres de jury qui nous faisons l'honneur de présider et d'examiner ce modeste travail.

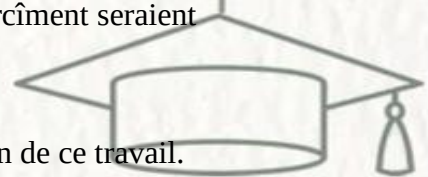
Nos remerciements s'adressent aussi plus précisément au chef de département de Génie des procédés Mr Aksas.H qui nous aide d'une façon imaginable, aussi nos chaleureux remerciements à l'ensemble des enseignants

Un grand merci à toute l'équipe de l'entreprise Sonatrach et en particulier du laboratoire de flow assurance pour leurs aides afin de réaliser ce travail. , les remerciement seraient incomplets sans ceux.

Sans oublier ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, tous nos remerciements vont à nos très chers parents, chers frères et chères sœurs et nos amis de la FT pour leurs dévouements, leurs amours, et leurs encouragements. Que ce travail soit, pour eux, un faible témoignage de notre profonde affection et tendresse

ABDELAZIZ Ichrak





Dédicace

A chaque début il y'a une fin et ce qui est magnifique dans toute fin,

C'est la réussite et l'accomplissement de l'objectif.

Je dédie ce modeste travail de fin d'étude à mes chers parents

Ma mère Fatima, et Mon père Abdelmadjid, Ma raison de vivre

Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien

Et leurs prières tout au long de mes études

Mon chère frère Aymen

Ma chère sœur Safa

Mes Meilleurs Amies Nesrine et Ikrame

Ma très chère tante Houria , Ma chère cousine Salma

Mon chère oncle Abdelhalim , Ma grand-mère Yamouna

Aussi je dédie ce travail à tous les enseignants et toutes les enseignantes

De génie des procédés A tous qui nous a aidés de près et de loin

Pour la réalisation de ce modeste travail

A tous nos collègues de la promotion 2024 master II génie chimique



Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Les pétroles bruts paraffiniques

I.1 Origine et formation du pétrole.....	5
---	----------

I.2 Définition.....	5
----------------------------	----------

I.3 Composition du pétrole brut.....	6
---	----------

I.3.1 Hydrocarbures paraffiniques «alcanes ».....	7
---	---

I.3.2 Hydrocarbures naphténiques «cyclanes».....	7
--	---

I.3.3 Hydrocarbures aromatiques et naphènes.....	8
--	---

I.3.4 Hydrocarbures insaturés (oléfines).....	8
---	---

I.3.5 Composés soufrés.....	9
-----------------------------	---

I.3.6 Composés azotés.....	9
----------------------------	---

I.3.7 Composés oxygénés.....	9
------------------------------	---

I.3.8 Substances résineuses et asphaltiques.....	10
--	----

I.3.9 Substances minérales.....	10
---------------------------------	----

I.4 Classification du pétrole brut.....	10
--	-----------

I.4.1 Selon leur teneur en classes d'hydrocarbures.....	10
---	----

I.4.2 Selon leur provenance.....	10
----------------------------------	----

I.4.3 Selon leur gravité API.....	11
-----------------------------------	----

I.5 propriétés physico-chimiques du pétrole brut.....	11
--	-----------

I.5.1 La densité.....	11
-----------------------	----

I.5.2 La viscosité.....	12
-------------------------	----

I.5.3 Facteur de caractérisation (Kuop).....	12
--	----

I.5.4 point d'ébullition.....	12
-------------------------------	----

Sommaire

I.5.5 point de trouble.....	13
I.5.6 Point d'écoulement.....	13
I.5.7 Point d'éclair.....	13
I.5.8 Tension de vapeur reid (TVR).....	13
I.5.9 Les sédiments de base et l'eau (Basic sédiment and water BSW).....	14
I.6 Les paraffines dans les pétroles bruts.....	14
I.6.1 Définition de la paraffine.....	14
I.6.2 Bruts paraffiniques et ces caractéristiques.....	15
I.6.3 Les propriétés caractéristiques des paraffines.....	15
I.6.3.1 Propriétés physiques.....	15
I.6.3.2 Propriétés chimiques.....	16
I.6.4 Aspect physique de la paraffine.....	16
I.6.5 Structure des paraffines.....	17
I.6.5.1 Paraffines normales (n-alcanes).....	17
I.6.5.2 Les iso-paraffines (ramifiées).....	18
I.6.5.3 Les cyclo-paraffines.....	18
I.7 L'équilibre thermodynamique de phase solide/liquide.....	19

Chapitre II : Formation des dépôts de paraffine

II.1 Définition de l'endommagement.....	21
II.2 Localisation de l'endommagement.....	21
II.2.1 Au fond du puits.....	21
II.2.2 A la paroi du puits.....	21
II.2.3 Aux abords du puits.....	21

Sommaire

II.2.4 Accumulations de particules.....	22
II.3 Les différentes causes de l'endommagement.....	22
II.4 Endommagement dû à la formation.....	23
II.5 Différents types de dépôts dans les puits de production.....	23
II.5.1 Dépôts de sels.....	23
II.5.2 Dépôts de sulfates.....	24
II.5.3 Les dépôts organiques.....	24
II.5.3.1 Les dépôts d'asphaltènes.....	25
II.5.3.2 Les dépôts de paraffines.....	27
II.6 Nature des dépôts de cires de pétrole brut.....	29
II.6.1 Les dépôts par sédimentation.....	29
II.6.2 Les dépôts sur paroi froide.....	29
II.7 Mécanisme de cristallisation des paraffines.....	29
II.7.1 La nucléation.....	29
II.7.2 La croissance.....	30
II.7.3 L'agglomération.....	30
II.8 Formation de cire dans les pipelines.....	30
II.9 Problème de la formation de cire dans le transport du pétrole brut.....	32
II.10 Les mécanismes mis en jeu dans la formation du dépôt.....	32
II.10.1 La dispersion par cisaillement.....	32
II.10.2 La diffusion moléculaire.....	33
II.10.3 La diffusion brownienne.....	33
II.10.4 La sédimentation par gravité.....	34

Sommaire

II.11 La mesure des données de précipitations de paraffine.....	34
II.11.1 La température d'apparition de la paraffine ou point de trouble.....	34
II.11.2 La température de dissolution de la paraffine.....	36
II.11.3 La température du point d'écoulement.....	36
II.12 Les Facteurs influençant la déposition du Wax.....	36
II.12.1 La composition du brut.....	37
II.12.2 Les paramètres thermodynamiques.....	37
II.13 Les méthodes préventives et curatives contre ce dépôt.....	38
II.13.1 Elimination des dépôts.....	38
II.13.1.1 Elimination mécanique.....	38
II.13.1.2 Elimination par chauffage.....	39
II.13.1.3 Elimination par micro-organismes.....	39
II.13.1.4 Elimination par les additifs chimiques.....	40
II.13.2 Réduction de la déposition organique.....	41
II.13.2.1 Utilisation des radiateurs.....	41
II.13.2.2 Utilisation des tubes et des revêtements en plastiques.....	41
II.13.2.3 Utilisation des produits chimiques.....	42

Partie II : Matériels et Méthodes

Chapitre III :Matériels et Méthodes

III.1 Paramètres de caractérisation des paraffines.....	44
III.1.1 Température d'apparition de la paraffine (WAT).....	44
III.1.2 Température de dissolution de la paraffine.....	44
III.1.3 Température du point d'écoulement.....	44

Sommaire

III.2 Matériels et techniques d'analyse au laboratoire.....	45
III.2.1 Propriétés des huiles bruts utilisés.....	45
III.2.1.1 La densité.....	45
III.2.1.2 La viscosité.....	45
III.2.1.3 Point d'écoulement (Pour Point).....	46
III.3 Méthodes de caractérisation des paraffines.....	47
III.3.1 Chromatographie en phase gazeuse.....	47
III.3.2 Cristallisation des paraffines par la méthode de Cold Finger.....	49
III.3.3 Température de cristallisation (WAT) par le Wax Loop.....	52
III.3.4 La teneur en paraffine par la méthode normée UOP 46-64.....	53

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1 Composition Chimique.....	55
IV.2 Analyse de SARA.....	58
IV.3 Teneur en cire.....	59
IV.4 Teneur en asphaltènes.....	59
IV.5 Propriétés physico-chimiques.....	60
IV.6 Teneur en Soufre.....	61
IV.7 Facteur de caractérisation (K_{oup}).....	62
IV.8 Détermination du taux de dépôt de cire en conditions réelles.....	63
Conclusion générale.....	66

Abréviations et Symboles

Abréviations :

API : American Petroleum Institute.

ASTM : American Society for Testing and Materials.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

BTX : Benzène , Toluène, Xylène.

BSW : Basic sediment and Water.

WAT : Wax Appearance Temperature.

WL : Wax Loop.

TVR : Tension de Vapeur Reide.

UOP : Universal Oil Products.

Symboles :

D^{15} : Densité à 15°C.

C : Celsius.

Sp.Gr : Specific Gravity.

Kuop : Facteur de caractérisation de Waston.

PONA : Paraffine , Oleifine, Naphtène,Aromatique.

°R : degré de Rankine.

SARA : Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes.

CII : indice d'instabilité colloïdale.

g/cm^3 : gramme par centimètre cube.

ppm : parts par million.

wt % : pourcentage de poids.

nC_x : alcane avec x atome de carbone.

iC_y : iso-paraffine avec y atome de carbone.

A#3 , A#5 , A#6 , A#8 , A#13 , A#19, A#10 : sont des échantillon des puis de différentes zones

Abstract:

Wax deposition in oil and gas production is one of the major flow assurance challenges faced by the industry today, flow assurance is of great importance in the oil and gas industry. One of the root causes of many production and flow issues in the oil industry is paraffin wax, especially in cold and deep offshore fields. The deposition and settling of paraffin wax in pipelines is a major issue in crude oil production, transportation, storage and processing. To prevent complete blockage, it is necessary to minimise and remove wax deposited in pipelines and pipes. Much research has been conducted on the mechanisms of wax formation. Wax deposition is caused by the low temperature of crude oil liquids during the transport process which leads to the hardening of the wax components.

Mots-clés :

Cire, Puits, Formation , Pipeline, Dépôt de paraffine, Flow assurance, Pétrole brut

Résumé :

Le dépôt de cire dans la production de pétrole et de gaz est l'un des principaux défis auxquels l'industrie est confrontée aujourd'hui en matière d'assurance du débit. L'assurance du débit est d'une grande importance dans l'industrie du pétrole et du gaz. La cire de paraffine est l'une des causes profondes de nombreux problèmes de production et d'écoulement dans l'industrie pétrolière, en particulier dans les champs offshore froids et profonds. Le dépôt et la sédimentation de la cire de paraffine dans les pipelines constituent un problème majeur dans la production, le transport, le stockage et le traitement du pétrole brut. Pour éviter un blocage complet, il est nécessaire de minimiser et d'éliminer la cire qui se dépose dans les pipelines et les conduites. Les mécanismes de formation de la cire ont fait l'objet de nombreuses recherches. Le dépôt de cire est dû à la basse température des liquides de pétrole brut pendant le processus de transport, qui entraîne le durcissement des composants de la cire.

التلخيص :

يعد ترسب الشمع في إنتاج النفط والغاز أحد التحديات الرئيسية لضمان التدفق التي تواجهها الصناعة اليوم، إن ضمان التدفق له أهمية كبيرة في صناعة النفط والغاز. أحد الأسباب الجذرية للعديد من مشاكل الإنتاج والتدفق في صناعة النفط هو شمع البارافين خاصة في الحقول البحرية الباردة والعميقة. ويُعد ترسب وترسيب شمع البارافين في خطوط الأنابيب من المشاكل الرئيسية في إنتاج النفط الخام ونقله وتخزينه ومعالجته. ولمنع الانسداد الكامل، من الضروري تقليل وإزالة الشمع المترسب في خطوط الأنابيب والأنابيب. وقد أجريت بحوث كثيرة تتناول آليات تكوين الشمع وتكوينه. يحدث ترسب الشمع بسبب انخفاض درجة حرارة سوائل النفط الخام أثناء عملية النقل مما يؤدي إلى تصلب مكونات الشمع

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Après plusieurs années d'extraction de pétrole, le réservoir est soumis à un déclin remarquable de sa production et, comme solution prometteuse, la récupération assistée par l'injection de CO₂ est nécessaire pour récupérer le maximum de pétrole. Un autre problème peut être généré lors de la production de pétrole : le dépôt de cire. Celui-ci peut se produire dans le système de production dans des conditions thermodynamiques spécifiques, notamment lorsque la température du pétrole brut atteint une température critique appelée température d'apparition de la cire. La présence de paraffine cristallisée engendre des difficultés sérieuses dans la fabrication d'huile, telles qu'une diminution du diamètre des tuyaux et parfois même des blocages. Ainsi, cela a un impact sur la capacité brute de transport. L'industrie pétrolière peut subir des pertes annuelles de milliards de dollars en raison de ces problèmes.

Dans toute la chaîne de production, les paraffines peuvent être déposées dans les réservoirs, les abords des puits, les tubing de production, les têtes de puits, les réseaux de collecte, et les installations de traitement du brut. L'accumulation des paraffines entraîne une baisse du débit de production, une augmentation de la viscosité de l'huile et des difficultés d'émulsion. Les opérations de production sont fortement impactées par ce phénomène, ce qui entraîne une hausse significative des coûts liés à la prévention et à l'élimination des dépôts. Toutefois, si la déposition des paraffines est un problème mondial, les principales causes n'ont pas encore été pleinement élucidées.

Pour trouver une solution à la présence des paraffines dans les bruts, il est nécessaire d'approfondir notre compréhension de leurs structures, d'étudier leur comportement et de comprendre le processus de déposition. Cela permettra de mettre en place des programmes de production et de développer des inhibiteurs et des dispersants afin d'éviter et/ou de minimiser les pertes de production causées par ces dépôts de paraffine.

L'objectif principal de cette étude consiste à anticiper la formation de dépôts des paraffines et à identifier les conditions réelles de leur déposition. Par conséquent, la création d'une carte d'identité du pétrole brut peut aider à prévoir le type de problèmes qui peuvent survenir lorsque le puits commence à produire via la détermination de la composition chimique et des propriétés physiques du pétrole brut comme cela a été fait dans laboratoire de Flow Assurance Dlab.

Introduction générale

Ce travail en plus de l'introduction et la conclusion, est constitué de quatre chapitres.

Chapitre I : Les pétroles bruts Paraffiniques

Chapitre II : Formation de dépôt de paraffine

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Chapitre IV : Résultats et discussions

CHAPITRE I :
LES PETROLES BRUTS PARAFFINIQUE

I.1 Origine et formation du pétrole :

L'huile de pierre, également appelée pétrole (Petra-oléum), est un mélange complexe d'hydrocarbures liquides et/ou gazeux. Elle contient également une petite quantité de composés organiques tels que les composés oxygénés, azotés, soufrés, etc. Dans le gisement, il est lié à de l'eau salée. Le pétrole est enfermé dans un matériau perméable appelé roche éponge, roche mère ou parfois roche réservoir.

Il y a des centaines de millions d'années, le dépôt des restes végétaux et animaux terrestres et marins mélangés avec les sels, les boues, les micro-organismes et les sédiments sableux rocheux et argileux formaient un mélange hétérogène dit (Kérogène). Sous l'action de la pression, de la température et/ou des bactéries et des micro-organismes, le kérogène s'est décomposé et a mis en évidence l'initiation de milliers de réactions qui ont conduit à la formation du pétrole [1].

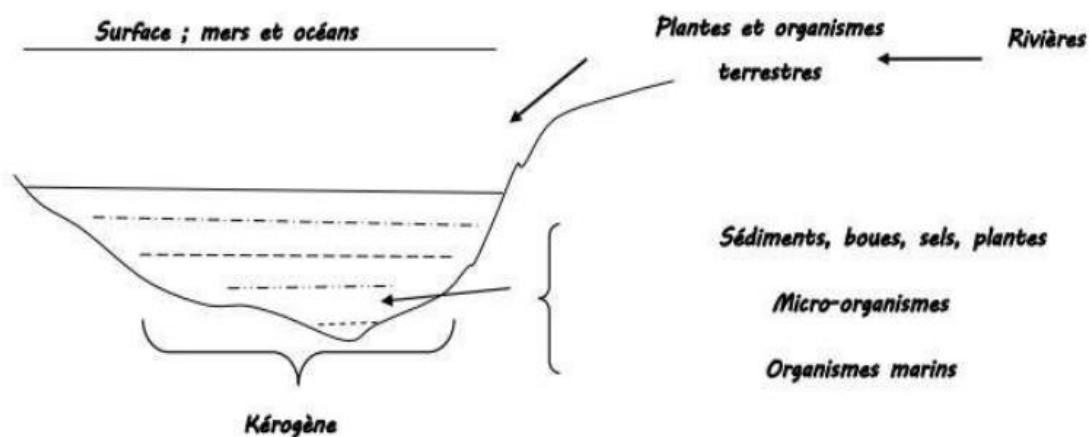


Figure I.1: Origine et Formation du pétrole [2].

I.2 Définition :

La dénomination pétrole brut recouvre une grande variété et diversité d'hydrocarbures contenant une infinité de composés à base de carbone. Parmi ces composés, les paraffines (Wax) également appelées alcanes. Parmi ces alcanes, on distingue les normales et les iso paraffines dont les premières se différencient des secondes par le fait que la chaîne carbonée est linéaire. L'un quelconque des hydrocarbures saturés ayant la formule générale $C_n H_{2n+2}$

C : étant un atome de carbone, H : un atome d'hydrogène et n : un nombre entier.

Les paraffines sont des constituants majeurs du gaz naturel et du pétrole contenant moins de 5 atomes de carbone par molécule sont habituellement gazeuses à température ambiante, celles ayant 5 à 15 atomes de carbone sont habituellement des liquides et les paraffines à chaîne droite ayant plus de 15 atomes de carbone par molécule sont des solides. Les paraffines à chaîne ramifiée ont un indice d'octane beaucoup plus élevé que les paraffines à chaîne droite [3].

I.3 Composition du pétrole brut :

Puisque le pétrole est une matière organique, il est composé essentiellement d'un pourcentage dominant en carbone et en hydrogène, n'empêche que certains éléments métalliques ou non métalliques existent en pourcentage minoritaire tels que : l'azote, l'oxygène, le soufre, le chlore, le calcium, le sodium, le potassium, le silicium, le phosphore, le nickel, le fer...etc [4].

Tableau I .1: La composition élémentaire des pétroles bruts se situe dans les limites suivantes : [2].

Les éléments présents dans le pétrole brut	% Poids (en masse)
Le carbone	84 à 87%
L'hydrogène	11 à 14%
Le soufre	0 à 5%
L'azote	0 à 1%
L'oxygène	0 à 1%

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole appartiennent aux trois groupements principaux suivants [2] :

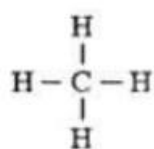
- Les alcanes (paraffines) ou hydrocarbures saturés.
- Les naphtènes et les hydrocarbures aromatiques.
- Les hydrocarbures insaturés (oléfines).

I.3.1 Hydrocarbures paraffiniques «alcanes »:

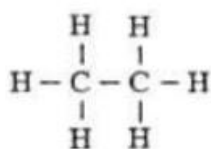
Ces hydrocarbures sont saturés, ayant la formule générale « $C_n H_{2n+2}$ », la teneur de ces hydrocarbures dans le pétrole brut est variable, si cette teneur supérieure ou égale à 50% , on dit que le pétrole est paraffinique [5].

On distingue :

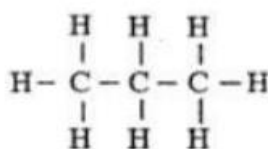
- Les paraffines gazeuses.
- Les paraffines liquides.
- Les paraffines solides.



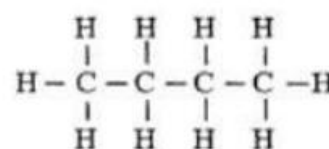
Méthane



Ethane



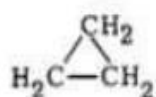
Propane



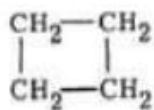
Butane

I.3.2 Hydrocarbures naphténiques «cyclanes» :

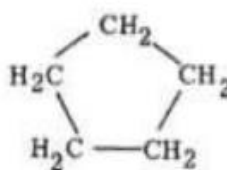
Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés ayant la formule générale « $C_n H_{2n}$ », ces hydrocarbures sont présents dans le pétrole brut sous forme de dérivés du cyclohexane et cyclopentane, ils sont divisés en naphténiques monocycliques, bi cycliques, polycycliques, si la teneur est environ 50% dans le pétrole , on dit qu'il est naphténique [5].



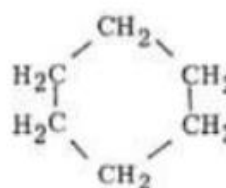
Cyclopropane



Cyclobutane



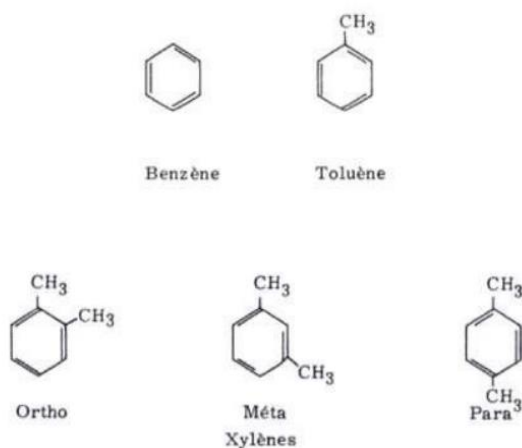
Cyclopentane



Cyclohexane,

I.3.3 Hydrocarbures aromatiques:

Ce sont des hydrocarbures cycliques, non saturés de formule générale « $C_n H_{2n-6}$ », ces hydrocarbures sont présents dans le pétrole sous forme de (benzène, toluène, xylène) et leurs dérivés. Si la teneur de ces hydrocarbures est d'environ 35% dans le pétrole, on dit qu'il est aromatique [5].



I.3.4 Hydrocarbures insaturés (oléfines) :

Le pétrole ne contient pratiquement pas d'hydrocarbures insaturés ; ils sont surtout Produits par le traitement des produits pétroliers dans les procédés thermiques et thermo Catalytiques [5].

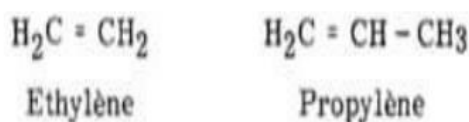
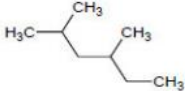
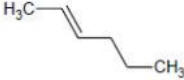
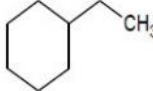
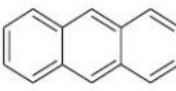


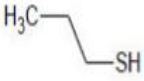
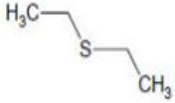
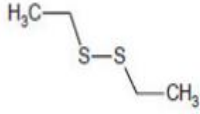
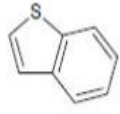
Tableau I.2: Structures de composés hydrocarbonés présents dans les produits pétroliers [2].

familles	Iso-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques
formules	$C_n H_{2n+2}$	$C_n H_{2n}$	$C_n H_{2n}$	$C_n H_{2n-8k}$
Exemples				

I.3.5 Composés soufrés :

Les composés soufrés sont présents dans le pétrole brut sous forme de composés organiques soufrés. La présence de ces composés est nuisible à cause de leurs caractères corrosifs. Ils sont généralement classés en deux groupes : les composés acides et les composés non acides [6].

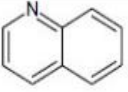
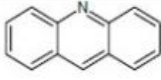
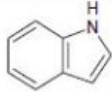
Tableau I.3: Structure de composés soufrés [2].

Familles	Mercaptans	Sulfures	Disulfures	Benzothiophènes
Exemples				

I.3.6 Composés azotés :

Ce sont des composés hétérocycliques contenant l'élément d'azote, leur teneur dans le pétrole est d'environ 2.5% [5].

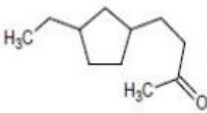
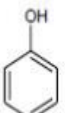
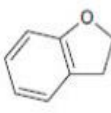
Tableau I.4: Structure de composés azotés [2].

Familles	Dérivés basiques			Dérivés neutres	
	Pyridine	Quinoléine	Acridine	Pyrrole	Indole
Exemples					

I.3.7 Composés oxygénés :

Ces composés sont présents dans le pétrole sous forme de phénol et d'acides naphthéniques de formule R-COOH. Leur teneur dans le pétrole est faible (0.5%) [5].

Tableau I.5: Structure de composés oxygénés [2].

Familles	Acide naphtéinique	Phénol	Furane	Benzofurane
Exemples				

I.3.8 Substances résineuses et asphaltiques :

Ces substances sont présentées dans le pétrole sous forme d'un mélange très complexe de composés hétérocycliques à noyau contenant le soufre, l'azote, l'oxygène et les métaux, leur teneur varie entre 10 et 20% [5].

I.3.9 Substances minérales :

Le pétrole brut contient de l'eau dont la combinaison donne une émulsion qui peut être Stable, il contient aussi des sels et des impuretés [5].

I.4 Classification du pétrole brut :

On distingue les différents types de pétrole selon leur densité, leur fluidité, leur teneur en soufre, selon leur provenance, selon la gravité API et leur teneur en différentes classes d'hydrocarbures [7].

I.4.1 Selon leur teneur en classes d'hydrocarbures :

Le pétrole est classifié suivant ses composants majoritaires, on distingue 3 catégories de bruts :

- Les bruts à prédominance paraffiniques ;
- Les bruts à prédominance naphtéiniques ;
- Les bruts à prédominance aromatiques [7] ;

I.4.2 Selon leur provenance :

On distingue les provenances tel que : le Golf Persique, la Mer du Nord, Venezuela et le Nigeria . Les bruts les plus connus sont l'Arabica Light (brut de référence du Moyen Orient),

le Brent (brut de référence Européen) et le West Texas Inter médiate (WTI) (brut de référence Américain) [7].

I.4.3 Selon leur gravité API :

L'échelle API rend compte de la densité et donc de la longueur des chaînes carbonées des composés. Plus les chaînes sont longues, plus le pétrole est lourd.

- Le pétrole est léger (light) si le degré API est supérieur à 31.1 ;
- Le pétrole est moyen (médium) s'il est compris entre 22.3 et 31.1 ;
- Le pétrole est lourd (heavy) s'il est compris entre 10 et 22.3 ;
- Le pétrole est extra lourd (extra heavy) s'il est inférieur à 10 [7].

I.5 propriétés physico-chimiques du pétrole brut :

I.5.1 La densité :

La densité est définie comme la masse par unité de volume d'un fluide. La densité du pétrole brut et des hydrocarbures liquides est généralement indiquée en termes de gravité spécifique (SG) ou de densité relative ou specific gravity Sp.gr.60/60 °F [8].

$$D_4^{15} = \frac{\rho(\text{brut à } 15^\circ\text{C})}{\rho(\text{eau à } 04^\circ\text{C})} \quad (1)$$

L'industrie pétrolière utilise cette propriété pour distinguer les hydrocarbures légers et lourds. la densité des hydrocarbures est comprise entre 0,7 et 0,99 g/cm³ à 15°C .ainsi lorsque la densité des hydrocarbures devient supérieur a celle de l'eau douce (1 g/cm³) ou marine (1,03 g/cm³), des hydrocarbures coulent .

Les américains utilisent également pour mesurer la densité, le degré A.P.I défini par l'Americain Petroleum Institute comme une fonction hyperbolique de la gravité spécifique

$$^\circ \text{API} = \frac{141.5}{\text{Sp.gr}_{60/60^\circ\text{F}}} - 131.5 \quad (2)$$

Plus le degré A.P.I est grand, plus le produit est léger, on classe d'ailleurs les pétroles bruts selon leur densité [8].

Où : 60 °F est la température en Fahrenheit (environ 15,5 °C)

I.5.2 La viscosité :

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent les unes contre les autres [8]. Si, au sein d'un fluide, un élément de surface S glisse à la vitesse dv en opposant la force résistante F , sur une couche de même superficie distante de dx , la viscosité dynamique absolue μ s'écrit :

$$\mu = \frac{F}{S} \frac{dx}{dv} \quad (3)$$

Elle s'exprime en pascals secondes ou, plus fréquemment, en milli pascals secondes, correspondant à l'ancienne unité, la centipoise [9].

I.5.3 Facteur de caractérisation (K_{oup}):

Il permet la classification des bruts selon le critère PONA.

$$K_{u.o.p} = \frac{\sqrt[3]{T^{\circ}(R)}}{Sp.Gr(60^{\circ}F/60^{\circ}F)} \quad (4)$$

$T^{\circ}(R)$ est la température d'ébullition du brut en degré Rankine.

Le facteur $Kuop$ donne des informations sur la composition du brut.

Si :

- $Kuop = 13$, le pétrole contient des hydrocarbures paraffiniques normaux et iso.
- $Kuop = 12$, le pétrole contient des hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.
- $Kuop = 11$, le pétrole contient des hydrocarbures naphthéniques purs ou aromatiques peu substitués.
- $Kuop = 10$, le pétrole contient des hydrocarbures aromatiques purs [4].

I.5.4 Point d'ébullition :

Le point d'ébullition des paraffines normales augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Ceci résulte de l'augmentation des attractions inter moléculaires, lorsque la longueur de la chaîne augmente [1].

I.5.5 point de trouble :

Le point de trouble ou bien la température de cristallisation d'une huile de pétrole correspond soit à la température à laquelle la cristallisation des paraffines commence lorsque cette huile est refroidie, soit à la température maximale atteinte immédiatement après la formation d'un cristal initial lorsque se produit le phénomène de surfusion [1].

I.5.6 Point d'écoulement :

Le point d'écoulement est la température à laquelle le produit devient fluide après solidification prolongée [8].

I.5.7 Point d'éclair :

C'est la température à laquelle les vapeurs du produit pétrolier forment avec l'air sur la surface du liquide un mélange qui s'enflamme en présence d'une flamme pour une courte durée puis s'éteint sans que le liquide ne s'enflamme [4]

I.5.8 Tension de vapeur reid (TVR) :

C'est la pression exercée par les vapeurs émises par un produit pétrolier dans un appareil approprié dans les conditions normalisés. Elle nous indique la teneur en produit très léger qui conditionne la sécurité au cours du transport et les pertes dues au stockage [8].



Figure I.2: Bombe pour la mesure de la tension de vapeur [2].

I.5.9 Les sédiments de base et l'eau(Basic sédiment and water BSW) :

C'est la détermination de la teneur en eau ainsi que la teneur en résidu (sédiments, dépôt organique) dans le pétrole brut .Cette analyse nous renseigne initialement sur la qualité de brut [11].



Figure I.3: Appareil de mesure de la BSW [2].

I.6 Les paraffines dans les pétroles brut :**I.6.1 Définition de la paraffine :**

Les paraffines sont des composés organiques saturés à chaîne droite ou ramifiés dont la formule générale est : C_nH_{2n+2} [12] , constitués uniquement des liaisons C-C et C-H. Ce sont des composés très stables chimiquement insolubles dans l'eau et solubles dans les hydrocarbures légers [13] Dans des conditions ambiantes, les paraffines peuvent être en phase gazeuse, liquide ou solide.

Les paraffines contenant :

- moins de quatre atomes de carbone (C1-C4) sont à l'état gazeux.
- Ceux entre (C5-C16) sont à l'état liquide ;
- Tandis que les séries de paraffines (C16-C70+) sont à l'état solide. la plus grande partie de la paraffine présente dans le pétrole brut pour les atomes de carbone se situant entre (C18 et C65) [15].



Figure I.4 :les paraffines [6]

I.6.2 Bruts paraffiniques et ces caractéristiques :

Le brut paraffinique, c'est le pétrole brut contenant des paraffines. Ce sont ces paraffines qui particulièrement nous intéressent puisque, sous certaines conditions thermodynamiques, elles vont perdre leur solubilité au sein du brut ce qui a pour conséquence un changement de leur état physique au sein d'huile (brut) c'est-à-dire passe de l'état liquide à l'état solide. Les problèmes de production créée par les bruts paraffiniques sont la création d'un dépôt de paraffine à la paroi des conduites ce qui entraîne le changement de comportement du brut en écoulement ou bien encore la prise en gel lors de la phase d'arrêt. Mais dans cette étude nous tiendrons compte que du problème de dépôt de paraffine à la paroi interne du tubing. Paraffine déposée [15].

I.6.3 Les propriétés caractéristiques des paraffines :

I.6.3.1 Propriétés physiques :

Les constantes physiques des paraffines (point d'ébullition, point d'écoulement, viscosité, densité,...), évoluent régulièrement avec leur poids. Une iso-paraffines présente un point de fusion moins élevé que la n-paraffine ayant le même nombre de carbones et aussi pour les autres caractéristiques en exception de la densité qui reste peu influencée par les ramifications.

- Leur point d'ébullition augmente avec l'augmentation de la chaîne moléculaire dû à l'accroissement des interactions intermoléculaires entre les molécules de paraffines (force de van der Waal) et la ramification diminue l'amplitude de ces forces.
- Les points de fusion des paraffines ramifiés peuvent être plus ou moins que leurs homologues non ramifiés, en fonction de leur stabilité pour former le réseau cristallin.
- Le point d'écoulement est inversement proportionnel à la masse moléculaire.
- La masse volumique est proportionnelle avec la masse moléculaire mais reste toujours inférieurs à 1,0 g / cm³.
- La viscosité augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire [16].

I.6.3.2 Propriétés chimiques :

- La solubilité des paraffines diminue avec la diminution de la température et l'augmentation de la masse moléculaire.
- Les paraffines sont solubles dans le disulfure de carbone et les solvants aromatiques.
- Les composants légers du brut contribuent efficacement à la solubilité des paraffines, leurs pertes est un facteur de précipitation. Les paraffines sont des hydrocarbures inertes, elles présentent alors une faible réactivité et sont résistantes aux attaques des acides et des bases [2].

I.6.4 Aspect physique de la paraffine :

La paraffine reste soluble dans le brut sous certaines conditions d'équilibre. Dès que cet équilibre est perturbé par le changement de certains paramètres tels que la température et la pression, les cristaux de paraffines peuvent apparaître. La solubilité des alcanes décroît sensiblement avec la température. Il existe deux températures caractéristiques du brut paraffinique :

- La température de cristallisation commençante appelée aussi point de trouble TCC (WAT, Wax Appearance Temperature) est la température à laquelle les premiers cristaux de paraffines apparaissent.
- La température de gel, point d'écoulement est la limite pour laquelle le brut passe de l'état fluide à un état gel solide sous certaines conditions.

Les valeurs de ces températures sont relativement compliquées à déterminer expérimentalement. En effet leurs déterminations dépendent étroitement de la procédure utilisée. Pour se fixer les idées, ces températures peuvent être de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius. Les constatations expérimentales montrent que le taux de refroidissement joue beaucoup sur ces valeurs. D'après Won [17] . Elles décroissent avec la vitesse de refroidissement. Lorsque le brut contenant des paraffines lourdes est refroidi très lentement et sous certaines conditions, les cristaux formés ressemblent à des aiguilles orthorhombiques ou à des plaques. L'interconnexion entre molécules pour ce type de cristaux est plutôt bonne. Cependant la présence d'impuretés dans le brut et son refroidissement rapide ont pour conséquence une mauvaise cristallisation des paraffines. Ainsi, selon Mauricio et al , en réalité les paraffines sont formées de mélange de cristaux hexagonaux et orthorhombiques (Figure I.5). Dans ce cas, le degré d'interconnexion du réseau 3D formé par ces cristaux est réduit [18] .

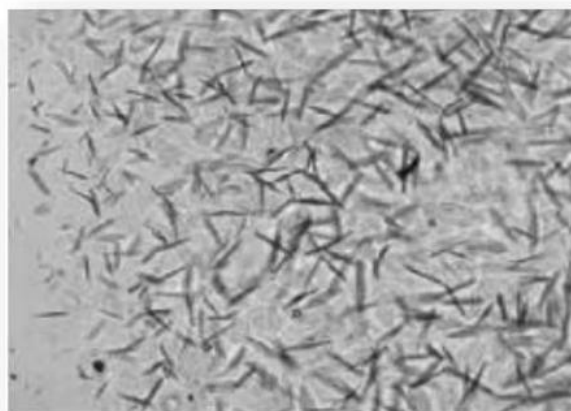


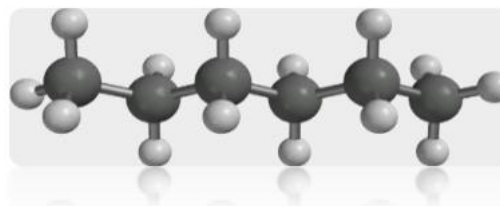
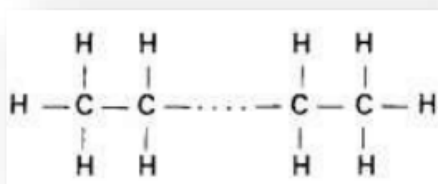
Figure I.5:Les cristaux de paraffine (image tirée de l'article Mauricio et al.2003) [18].

I.6.5 Structure des paraffines :

Il Ya plusieurs types et différentes structures, on cite les paraffines normales, les iso paraffines et les cyclo-paraffines [8].

I.6.5.1 Paraffines normales (n-alcanes) :

Ce sont des paraffines linéaires regroupent des molécules à chaîne droite (n-paraffines), leur formule développée est [8] :

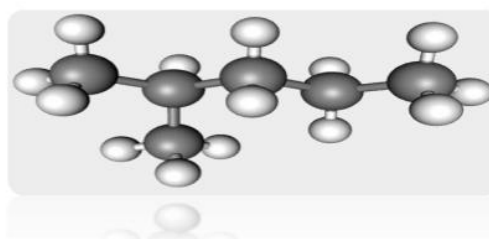
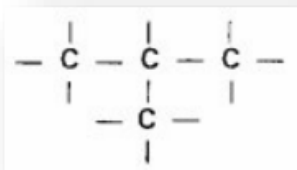


n-hexane.

L'union internationale de la chimie pure et appliquée (UICPA) nomme ces composés en ajoutant la terminaison en ane [8].

I.6.5.2 Les iso-paraffines (ramifiées) :

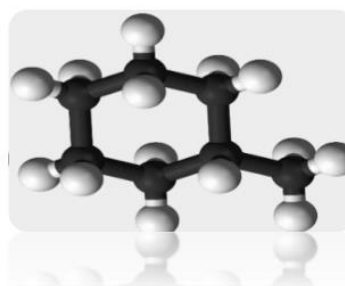
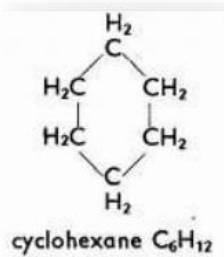
Ce sont des isomères des hydrocarbures paraffiniques normaux. C'est-à-dire qu'à même nombre d'atomes de carbone, ils ont le même poids moléculaire. On les différencie en utilisant le préfixe Iso...ane. Par exemple la formule développée de l'isobutane iC_4H_{10} est [8].



Iso hexane.

I.6.5.3 Les cyclo-paraffines :

Ce sont des isomères des hydrocarbures oléfiniques, leur appellation est celle des paraffiniques précédé du préfixe...cyclo. Nous donnons comme exemple la formule développée de cyclohexane [8].



Méthyl cyclohexane.

I.7 L'équilibre thermodynamique de phase solide/liquide:

Les paraffines cristallisent dans les bruts, ce qui entraîne un équilibre de phase thermodynamique entre le liquide et le solide. On a élaboré des modèles thermodynamiques qui illustrent cet équilibre. À partir d'un jeu de données expérimentales, ces modèles permettent de prédire la température de cristallisation initiale, TCC, ainsi que la quantité de paraffines cristallisées à des températures plus basses. Parmi les exemples, on peut mentionner les modèles thermodynamiques élaborés par Won, 1986, Hansen, 1983 et Calange, 1996. Ces modèles sont représentés par la constante d'équilibre, K_i qui représente le rapport des concentrations d'une composante dans son état liquide et solide. La principale limitation de ces modèles thermodynamiques est qu'ils ne tiennent pas compte de l'effet dynamique résultant de l'écoulement. La conséquence est qu'ils ne sont pas adaptés à la détermination de l'évolution temporelle de l'épaisseur de dépôt en conduite [18].

CHAPITRE II :
FORMATION DES DEPOTS
DE PARAFFINE

L'identification d'un dégât se fait par la détection d'une diminution du débit du puits. Il se manifeste par une diminution de l'indice de productivité et par une augmentation du skin (coefficient d'endommagement) lorsque celui-ci est positif . donc, La détérioration de la formation est une situation indésirable qui peut survenir lors des différentes étapes de l'exploitation des hydrocarbures. L'évaluation et la prémédication de ce dernier jouent un rôle essentiel dans l'utilisation optimale du réservoir [19].

II.1 Définition de l'endommagement :

Un endommagement indique la détérioration des qualités pétro-physiques par des dépôts minérales ou organiques pouvant altérer la liaison couche-trou ainsi que l'obturation des perforations [20].

II.2 Localisation de l'endommagement :

L'endommagement est défini comme étant un obstacle empêchant l'écoulement des fluides du réservoir vers le puits, le schéma ci-dessous (Fig II.1) illustre parfaitement les zones de localisation de l'endommagement tenant compte de la configuration du puits [2].

II.2.1 Au fond du puits :

Généralement, on trouve des dépôts constitués par des sédiments d'origine diverses (particules issues de la formation, produits de corrosion des équipements) ou des précipités (Sels, paraffines, asphaltènes...) [2].

II.2.2 A la paroi du puits :

Cake externe (zone 1) : Le cake externe est formé de particules solides minérales ou organiques déposées lors du forage sur la paroi du trou, consolide la paroi du puits, réduit l'infiltration de la boue dans la formation. Son élimination se fait mécaniquement par grattage ou chimiquement par lavage aux solvants ou aux acides [2].

II.2.3 Aux abords du puits :

Le cake interne (zone 2) : Le cake interne est constitué par de fines particules solides provenant de la boue, du ciment et des fluides de complétions, se localise dans une très mince couronne aux abords immédiats du puits et bloque les pores, rendant le milieu peu perméable [2].

La zone envahie (zone 3) : Au-delà du cake interne se trouve la zone envahie par les filtrats de la boue et du ciment, qui vont modifier l'environnement naturel du milieu poreux. On peut ainsi observer : changement de mouillabilité ; formation d'émulsions ; gonflement et /ou délitage des argiles ; précipitations diverses (minérales et parfois organiques) en cas d'incompatibilité d'un filtrat avec les fluides en place [2] .

II.2.4 Accumulations de particules :

Divers types de particules organiques résultant des modifications des conditions thermodynamiques liées à la production peuvent être la cause de colmatage du réservoir [2].

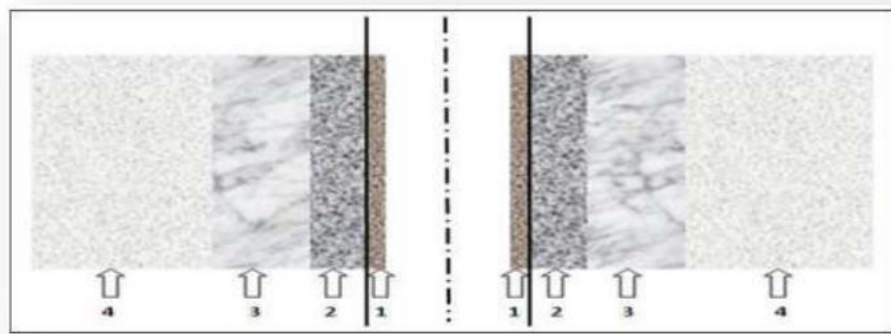


Figure II.1: Représentation schématisée de l'envahissement d'un réservoir par le fluide de forage.

- **Zone 1 :** cake « externe » tapissant les parois du puits.
- **Zone 2 :** cake « interne » : solides ayant pénétrés dans le milieu poreux.
- **Zone 3 :** zone envahie par le filtrat.
- **Zone 4 :** zone vierge où la perméabilité n'est pas affectée.

II.3 Les différentes causes de l'endommagement :

Le diagnostic de l'origine et du type de l'endommagement est vital pour le choix d'un bon traitement. Plusieurs causes sont à l'origine de l'endommagement empêchant ainsi les puits de produire avec un potentiel optimum. Ces facteurs peuvent être soit apparentés à la production même, soit aux opérations d'intervention (Work-Over, Snubbing...) et les opérations de forage [20].

- ❖ **Durant la phase de forage .**
- ❖ **Endommagement dû aux opérations sur puits .**
- ❖ **Endommagement dû à la stimulation .**
- ❖ **Endommagement dû à l'exploitation .**

II.4 Endommagement dû à la formation :

Cet endommagement est la cause principale d'abaissement de la productivité des puits, il est caractérisé par deux importants paramètres, sa composition et sa localisation. La maîtrise de ces derniers représente la clef de la réussite d'un traitement par acidification ou bien par fracturation ; par le choix des fluides appropriés et les méthodes de placement. Dans le domaine pétrolier on retrouve plusieurs types d'endommagement plus ou moins difficile à enlever par le procédé d'acidification, injection des solvants (ex : le Reformat), bouchon d'eau, parmi lesquels nous citerons : [21]

II.5 Différents types de dépôts dans les puits de production :

Dans le domaine pétrolier, on retrouve plusieurs types d'endommagement plus ou moins difficile à enlever parmi lesquels nous citerons :

II.5.1 Dépôts de sels :

Le changement de la pression et de la température au cours de la production entraîne la précipitation des sels. Ce genre de précipitation cause un endommagement et un bouchage des perforations même tubing de production. Les dépôts de sel peuvent être facilement dissous par l'injection d'eau douce à travers un concentrique, mais cette eau incompatible avec l'eau de formation peut engendrer la formation d'un autre type de dépôts, qui est le BaSO_4 (sulfate de baryum) [22].



Figure II.2 : Dépôt de Chlorure de Sodium.

II.5.2 Dépôts de sulfates :

Les sulfates sont des dépôts difficiles à enlever chimiquement, ils se forment principalement à cause de l'incompatibilité entre les eaux d'injections soit pour adoucissement des puits salés ou pour maintenir de pression et de l'eau de formation. Ils peuvent être présents dans le tubing, dans les perforations et même dans la formation [23].



Figure II.3: Dépôts de sulfates.

II.5.3 Les dépôts organiques:

Les hydrocarbures sont en condition supercritique dans le réservoir. Leur évacuation vers la surface cause alors une sursaturation des alcanes les plus lourds. Il existe deux différents types de dépôts organiques, l'un est composé de paraffines et l'autre d'asphaltènes, les deux sont des composés naturels contenus dans la plupart des pétroles brutes. Face à ces problèmes, il faut procéder au traitement d'une manière propre à chaque dépôt [24].

II.5.3.1 Les dépôts d'asphaltènes:**❖ Définition des asphaltènes:**

Les asphaltènes sont des composés foncés (brun noir), durs et cassants constituant la partie lourde du pétrole. Ils sont insolubles dans le pentane normal, heptane normale et solubles dans les solvants aromatiques (benzène, toluène, etc.). Ils sont définis comme étant des hydrocarbures à base aromatique de structure amorphe. Ils sont présents dans le pétrole brut sous forme de particules colloïdales dispersées.

La partie centrale des micelles d'asphaltènes consiste en un composant de grande masse moléculaire. Ce dernier est entouré et peptisé par des résines neutres de masse plus faible et des hydrocarbures paraffiniques de petite masse moléculaire et hydrophile aux aromatiques et aux résines. Leur structure chimique est un anneau aromatique avec de l'oxygène, de l'azote et du soufre présents dans les ramifications hétérocycliques et de l'oxygène dans les groupements alkyles [24].



Figure II.4 : Les asphaltènes [25].

❖ Localisation des dépôts d'asphaltènes:

La précipitation d'asphaltènes n'est toutefois pas limitée à des réservoirs de pétrole. Les dépôts peuvent se produire sur les puits, les tubings, les installations de surface, ou dans les équipements de la raffinerie utilisés pour traitement du pétrole brut [25].



Figure II.5 : Dépôt d'asphaltène dans les tubings de production

La formation de dépôts asphalténiques constitue l'un des problèmes les plus fréquents liés à la production de pétrole brut. Ces dépôts causent le colmatage des canalisations de transport et la perte de capacité du réservoir qui diminuent les débits et par conséquent une diminution de la production d'où une perte économique très importante [26].



Figure II.6 : Dépôts d'asphaltènes

❖ Composition des asphaltène:

Les asphaltènes sont essentiellement constitués des molécules de Carbone et d'Hydrogène. D'ailleurs, ils contiennent également des hétéroatomes tels que le Soufre, Azote(N), et l'Oxygène avec des quantités significatives, tandis que les métaux, comme, le Nickel et le Vanadium sont également présents en petite quantité et avec des proportions variables [24].

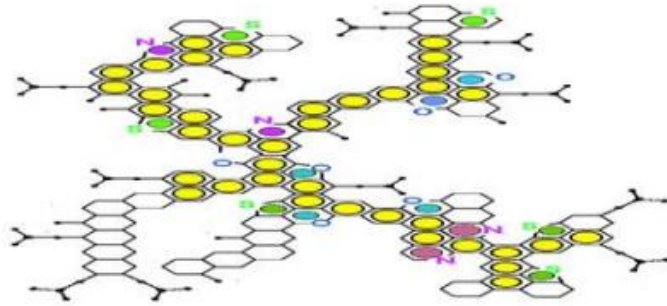


Figure II.7 : Schéma d'une composition d'asphaltènes [24].

II.5.3.2 Les dépôts de paraffines:

Le dépôt de paraffine est l'un des principaux problèmes de maintien du débit dans l'industrie pétrolière à travers le monde, y compris les champs pétroliers off shore et on shore. Le dépôt de paraffine précipite et se dépose sur la paroi froide du pipeline lorsque la température de la paroi interne diminue en dessous de la WAT et se produit lorsque les composants de paraffine se trouvent dans le pétrole brut.(alcane avec un nombre de carbone supérieur à 20) [10]. La formation de paraffine dans le tuyau pendant la production de fluide à partir du fond du puits vers la surface peut restreindre l'écoulement du pétrole brut, créer des anomalies de pression et provoquer un blocage artificiel, conduisant à la réduction ou même à l'arrêt de la formation [7]. Le dépôt de paraffine entraîne également des dommages à la formation près du puits de forage, une réduction de la perméabilité, des changements dans la composition du fluide du réservoir et la rhéologie du fluide dus à la séparation de phase sous forme de précipités solides de cire paraffinique [27].



Figure II.8: Dépôts de paraffines

❖ **La formation de dépôts de paraffine dans les puits et la collecte est favorisée par :**

- Le contact avec des parois froides ;
- La rugosité de ces parois ;
- Le régime laminaire d'écoulement ;
- La présence de dépôts minéraux (carbonates, sulfates) qui augmentent leurs consistances
- Et pour les sondes en gaz-lift, le gaz qui sèche la paraffine et la durcit [25].
- la diminution de pression qui provoque un refroidissement par effet de détente, en même temps qu'un départ de la fraction légère qui est les meilleurs solvants
- La baisse de pression qui provoque un refroidissement par effet de détente, en même temps qu'un départ des fractions légères qui sont les meilleurs solvants.

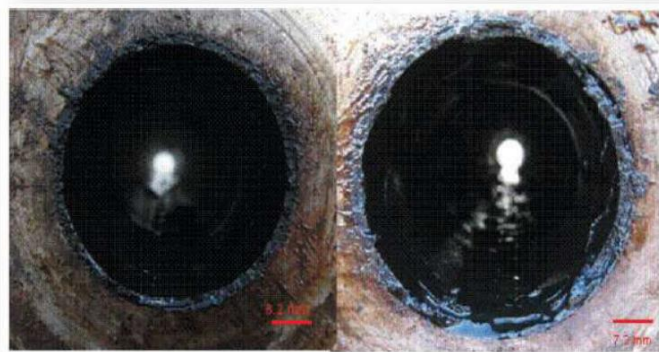


Figure II.9 : Dépôts de paraffine dans les tubings de production du pétrole.

❖ **Conditions de dépôt de paraffine :**

Pour que le dépôt se produise dans les pipelines, les conditions suivantes doivent être remplies :

- La température de la paroi du pipeline doit être inférieure à la température d'apparition de cire (WAT) du fluide.
- Le gradient de température radial négatif doit être présent dans le flux. C'est-à-dire que la température de la paroi doit être à la ligne centrale.
- Le frottement des parois doit être suffisamment grand pour que les cristaux de paraffine puissent coller au mur [29].

II.6 Nature des dépôts de cires de pétrole brut :

Les dépôts de paraffines constituent un mélange d'hydrocarbures à différentes structures, linéaires, ramifiées et cycliques, dont les longueurs de chaînes hydrocarbonées sont comprises entre 10 et 40 atomes de carbone ou plus. Généralement, les paraffines ne sont pas présentes seules dans le pétrole brut, elles sont mélangées avec d'autres constituants tels que les résines, les asphaltènes, l'argile et l'eau [30].

On distingue deux types de dépôts paraffiniques :

II.6.1 Les dépôts par sédimentation :

Ils se produisent lorsque la température du brut atteint la température de cristallisation commençante. Les cristaux, souvent agglomérés avec des gouttelettes d'eau ou des particules solides présentes dans le brut, sédimentent dans les capacités (tubes, pipes, puits)[2].

II.6.2 Les dépôts sur paroi froide :

Pour qu'il y ait dépôt sur paroi froide, il suffit que la température de la paroi soit inférieure à la température de cristallisation commençante, la température du brut lui-même pouvant être largement supérieure [2].

La déposition des paraffines s'effectue par des mécanismes qui transportent les cristaux dissous et les déposent d'une manière latérale, et cela apparaît à des températures basses[2].

II.7 Mécanisme de cristallisation des paraffines :

Lorsque la température du brut est inférieure à un point critique et /ou les hydrocarbures de bas poids moléculaires se vaporisent, les paraffines dissoutes commencent à former des cristaux insolubles. Le procédé de déposition se fait en trois étapes distinctes : la nucléation, la croissance, et l'agglomération [2].

II.7.1 La nucléation :

La nucléation ou germination est le phénomène à partir duquel il y aura l'apparition des premiers germes cristallins des paraffines, de tailles critiques qui sont stables dans le fluide hydrocarboné.

II.7.2 La croissance :

La croissance des cristaux de paraffines se produit sur des sites où l'énergie superficielle de cohésion entre le cristal et la paraffine est grande. Elle peut se produire sur les faces latérales.

II.7.3 L'agglomération :

Lors de refroidissement du produit à une température inférieure à sa température de cristallisation, la taille des cristaux grandissent et s'agglomèrent en formant un dépôt. Le dépôt de cire sur le système de production nécessite généralement un agent de nucléation, tel que des asphaltènes et des composés inorganiques [31].

II.8 Formation de cire dans les pipelines :

La formation et le dépôt de cire dans les pipelines sous-marins de pétrole brut sont des problèmes majeurs d'assurance de l'écoulement qui entraînent de lourdes pertes pour l'industrie. Les cires sont classées en cires microcristallines et macrocristallines. Les cires macrocristallines ou n-paraffines sont les principaux constituants, qui ont des structures allongées telles que des tiges, des plaques et des aiguilles. Elles sont généralement constituées de 20 atomes de carbone ou plus, mais des cires contenant jusqu'à 80 atomes de carbone ont été rapportées. Les cires microcristallines sont composées de paraffines et de naphthènes isoparaffinées ou à chaîne ramifiée. Elles présentent des structures arrondies plus petites. Les cires macrocristallines représentent environ 80 à 90 % de la teneur totale en cires, le reste étant constitué de cires microcristallines telles que les paraffines à chaîne ramifiée et les naphthènes [32].

La cire ou la paraffine a tendance à précipiter lorsque la température du pétrole brut tombe en dessous de la température d'apparition de la cire (WAT) ou du point de trouble, qui se situe généralement entre 95 et 130 degrés F. Lorsque le pétrole brut s'écoule d'un puits à l'autre, la paraffine se transforme en cire à l'intérieur du puits. Lorsque le pétrole brut s'écoule du puits de forage, la chute de pression entraîne la libération de gaz de dissolution. La température baisse, la viscosité augmente et la composition des hydrocarbures change. Lorsque la température descend jusqu'au point WAT, les molécules de cire forment des grappes de chaînes. Cependant, les cristaux ne se développent que lorsque les noyaux atteignent une taille critique, qu'ils deviennent stables et qu'ils facilitent l'attachement ultérieur [32].

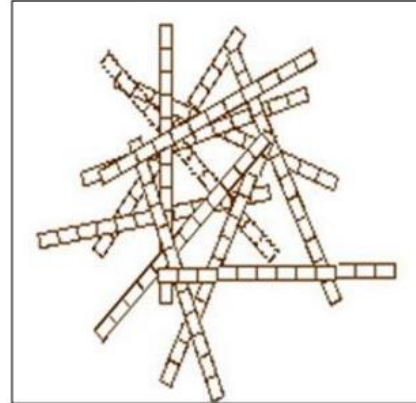
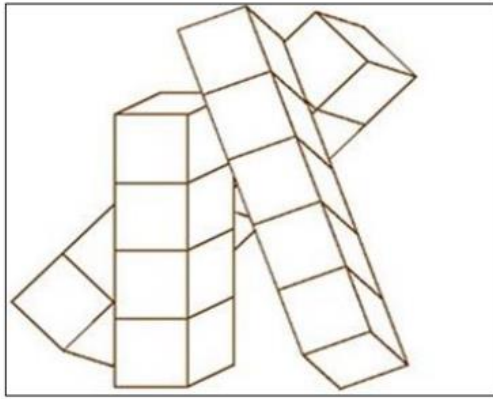


Figure II.10: Cires macro cristallines [33]

Figure II.11: Cires microcristallines [33]

Le dépôt de cire dans les pipelines est largement influencé par la composition de l'huile. La composition en cires ou en saturés du pétrole peut être déterminée par l'analyse des saturés/aromatiques/résines/asphaltènes (SARA). Cette analyse consiste à diviser un échantillon de pétrole brut en quatre fractions (saturé, aromatique, résine et asphaltène) en fonction de leur capacité de polarisation et de leur polarité. Bien que les fractions saturées ou cireuses soient constituées de matériaux non polaires, notamment d'hydrocarbures saturés linéaires, ramifiés et cycliques, les aromatiques contiennent davantage de matériaux polarisables. Enfin, les résines et les asphaltènes ont des substituants polaires [32].

L'analyse SARA est réalisée à l'aide de trois méthodes établies :

- la chromatographie par gravité (ASTM),
- la chromatographie liquide à haute pression
- la chromatographie sur couche mince

Dont les détails sont expliqués ailleurs. La méthode ASTM nécessite un grand échantillon d'huile pour l'analyse, et l'asphaltène est retiré de l'échantillon avant que la chromatographie ne soit effectuée. Cette méthode est également la plus lente et difficile à automatiser. La méthode de chromatographie liquide à haute pression constitue une amélioration par rapport à la méthode ASTM, car elle est plus rapide et moins difficile à automatiser. Toutefois, comme la méthode ASTM, elle nécessite également l'élimination des asphaltènes avant que la chromatographie ne puisse être effectuée. Enfin, la méthode de chromatographie sur couche mince est la plus améliorée des trois méthodes et la plus rapide. Elle ne nécessite pas non plus la séparation des asphaltènes avant l'analyse chromatographique.

L'analyse SARA est également utile pour comprendre le comportement du pétrole brut en matière d'écoulement. L'analyse SARA révèle que les pétroles bruts lourds contiennent des pourcentages en poids d'asphaltènes et de résines plus élevés que les pétroles conventionnels. De plus, le calcul de l'indice d'instabilité colloïdale CII par la formule (II.1) démontre que les huiles analysées sont instables ($CII > 0,9$)

$$CII = \frac{\text{Saturés (\%)} + \text{asphaltènes (\%)}}{\text{Aromatiques (\%)} + \text{Résines (\%)}} \quad (1)$$

Tableau II.1 : la composition typique en pourcentage de poids des pétroles bruts conventionnels et lourds

	Composition (wt%)		
	Asphaltène	Résine	Fraction d'huile
Pétrole conventionnel	0.1–12	3–22	67–97
Huile lourde	11–45	14–39	24–64

II.9 Problème de la formation de cire dans le transport du pétrole brut :

La formation et le dépôt de cires restent l'un des plus grands problèmes rencontrés dans l'industrie du pétrole et des hydrocarbures [34]. Parmi tous les problèmes d'assurance du débit, la formation de cires pendant la production et le transport du pétrole brut reste le problème le plus important [35]. Ce problème affecte de nombreuses compagnies pétrolières à travers le monde et peut même entraîner l'arrêt des sites de production [36]. À l'arrêt, le coût estimé du remplacement et du temps d'immobilisation est évalué à trente millions de dollars [37]. Le problème de la solution en cire est amplifié par le fait que la plupart des sites de production de pétrole se déplacent de plus en plus profondément en mer [34]. Cette tendance se poursuivra certainement dans un avenir prévisible, car les fonds marins recèlent de nombreux gisements encore inexploités [38]. En raison des nombreuses menaces qu'elles représentent, les cires de pétrole continuent de faire l'objet d'une attention particulière, les chercheurs cherchant à trouver une solution durable.

II.10 Les mécanismes mis en jeu dans la formation du dépôt :

Les mécanismes prédominants qui ont été proposés pour décrire le dépôt de paraffine sont :

II.10.1 La dispersion par cisaillement :

La dispersion par cisaillement est la relation entre le taux de dépôt et le taux de cisaillement. Le cisaillement des molécules de cire se produit en raison de la traînée hydrodynamique du fluide en circulation qui dépend du débit et de la viscosité du fluide. Une viscosité plus élevée et de faibles débits entraînent des taux de dépôt de cire élevés, mais Tiwary et Mehrotra [39] ont rapporté que dans des conditions d'écoulements très turbulents, les taux de dépôt de cire diminuent avec un débit accru car la cire est cisailée mécaniquement des dépôts sur la paroi du tuyau. Le taux de cisaillement augmente avec une augmentation de l'épaisseur du dépôt due à une diminution de la zone d'écoulement et à une augmentation de la vitesse d'écoulement qui se traduit par une diminution du taux de dépôt de cire [40].

II.10.2 La diffusion moléculaire :

La diffusion moléculaire est le processus par lequel le gradient de température radial dans la ligne provoque un gradient de concentration des composants de paraffine dissous dans la phase liquide. Ce gradient de concentration provoque la diffusion de paraffine vers la paroi du tuyau, où elle est supposée se déposer. Les méthodes de transport largement reconnues contribuant à l'épaisseur de la cire sur la paroi du tuyau sont la diffusion moléculaire de la cire dissoute, le transport des particules de la cire précipitée et l'écorchage de la cire déposée précédemment [40].

II.10.3 La diffusion brownienne :

Burger et al. 1981, sont les premiers qui avaient discutée sur la contribution éventuelle de la diffusion brownienne sur la croissance du dépôt de paraffine. Ils suggèrent que, dans les régions du fluide où la température est inférieure à TCC, les paraffines précipitent et restent en suspension dans le brut. Ces cristaux entrent en collision avec les molécules du brut du fait de l'agitation thermique. Ceci a pour conséquence le déplacement des paraffines vers les zones de plus faibles concentrations. Pour caractériser cette diffusion brownienne . Plusieurs auteurs avaient négligé le rôle de la diffusion brownienne en s'appuyant sur le fait qu'en principe celle-ci devrait éloigner les cristaux de la paroi car la concentration de la paraffine en suspension au cœur du fluide est plus faible que celle en proche paroi.

Azevedo et al. 2003 avaient repris l'argument de Burger et al. 1981, pour justifier l'éventuel rôle de cette diffusion : ils avaient considéré que les cristaux proches de la paroi sont pris dans le dépôt et donc deviennent immobiles rendant la concentration de paraffines en suspension près du dépôt quasi nulle [18].

II.10.4 La sédimentation par gravité :

La sédimentation par gravité se produit lorsqu'une particule plus lourde se dépose à cause de la force de gravité de la Terre. Les particules de cire sont plus denses que le fluide environnant et commenceront à se déposer dans des conditions stagnantes. Dans des conditions d'écoulement, en particulier dans des conditions turbulentes, lorsque les particules se déposent, l'écoulement peut entraîner le retour des particules de cire déposées dans la masse. La dispersion de cisaillement peut également éliminer les particules de cire qui se sont déposées à cause de la gravité. En raison des raisons mentionnées précédemment, la sédimentation par gravité des particules de cire n'est pas considérée comme jouant un rôle important dans le dépôt de cire [41].

II.11 La mesure des données de précipitations de paraffine :

Il y a quelques mesures de base qui caractérisent la tendance d'un fluide afin de précipiter la cire. Lira-Galeana et Hammami ont passé en revue les techniques expérimentales utilisées pour obtenir ces mesures.

II.11.1 La température d'apparition de la paraffine ou point de trouble :

Lorsqu'une solution liquide ou une masse fondue est abaissée à la température d'apparition de la paraffine (WAT), les molécules de paraffine forment des amas de chaînes alignées. Une fois que ces noyaux atteignent une taille critique, ils deviennent stables et une plus grande fixation des molécules conduit à la croissance du cristal. La formation de ces noyaux amène le fluide à prendre une apparence trouble, d'où le nom de point de trouble. Ceci est également appelé température de cristallisation de la paraffine ou point d'apparition de la paraffine. La détermination d'un WAT significativement plus élevé que les températures attendues pendant la production indique le potentiel de problèmes de dépôts de paraffine. Le WAT dépend de la technique utilisée pour l'analyse. Par exemple, une méthode de microscopie permet l'observation de cristaux de paraffine beaucoup plus petits qu'une technique visuelle à l'œil nu. Les techniques suivantes sont utilisées pour déterminer le WAT [42].

- **American Society for Testing and Materials (ASTM) :** L'huile dans un bocal en verre est immergée dans un bain de refroidissement. Lorsque la température du bain diminue, la température à laquelle la nébulosité du fluide est observée pour la première fois est déterminée comme étant le point de trouble [41].
- **Cold Finger (Doigt froid) :** Une tige à température contrôlée est insérée dans un échantillon d'huile chauffée doucement. Le WAT est déterminé comme la température à laquelle la paraffine commence à adhérer à la tige [41].
- **Méthodes de viscométrie :** Les techniques viscométriques reposent sur la détection de changements dans les propriétés rhéologiques d'une huile lorsque la paraffine précipite. Une rupture de la courbe de viscosité en fonction de la température est prise comme WAT [41].
- **Calorimétrie à balayage différentiel DSC:** Cette méthode détecte la chaleur latente de fusion libérée lors de la cristallisation. Bien qu'il puisse y avoir une certaine incertitude dans l'interprétation des résultats, la calorimétrie différentielle a été largement utilisée pour la détermination WAT et peut également fournir des données sur les capacités thermiques et les chaleurs de fusion ou de transition associées aux transitions liquide / solide et solide / solide [41].
- **Microscopie à polarisation croisée :** Dans cette technique, un microscope avec un «étage chaud» à température contrôlée est utilisé pour visualiser un échantillon d'huile qui est refroidi à un débit constant. L'utilisation d'une source de lumière polarisée et d'objectifs polarisés sur le microscope permet aux cristaux de paraffine d'apparaître sous forme de points lumineux sur un fond noir. Cette technique fournit généralement la valeur WAT la plus élevée pour les huiles mortes [41] .
- **Transmittance de la lumière :** L'appareil expérimental pour cette méthode consiste en une cellule PVT avec une source lumineuse et un récepteur d'énergie lumineuse montés sur les côtés opposés de la cellule. Lorsque des cristaux de paraffine apparaissent dans le fluide, la quantité de lumière transmise est considérablement réduite, et le WAT peut être vu comme une forte baisse d'une parcelle de puissance lumineuse reçue par rapport à la température. Cette méthode peut être utilisée à haute pression et, par conséquent, peut être appliquée à des fluides de réservoir vivants ainsi que des huiles de réservoir de stockage [41].

- **Ultrasons** : Similaire à la technique de transmission de la lumière, un signal ultrasonique est envoyé à travers l'échantillon de fluide et reçu à un transducteur. La vitesse de l'onde ultrasonique dépend de la densité du milieu ainsi, le temps de transit de la vague va changer au WAT [41].
- **Méthode de la détection des solides (SDS)** : Le principe de cette méthode est la mesure de la variation de l'intensité d'un rayon laser. Ce rayon laser traverse une cellule contenant l'échantillon à étudier qui est soumis à la variation de la température pendant une transformation isobare dans le cas d'une huile paraffinique et à la détente à température constante dans le cas des asphaltènes [41].

II.11.2 La température de dissolution de la paraffine :

La température de dissolution de la paraffine est définie comme étant la température à laquelle toute la paraffine précipitée a été dissoute en chauffant l'huile. Les techniques expérimentales les plus souvent utilisées pour déterminer la température de dissolution de la cire sont la calorimétrie à balayage différentiel et la microscopie contra polaire [41].

II.11.3 La température du point d'écoulement :

La température de point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle l'huile est mobile. Ceci est généralement identifié comme la température de gélification de l'huile stocktank. Le test de point d'écoulement ASTM, similaire aux tests de point de trouble ASTM, consiste à placer un échantillon du liquide dans un bocal et à le refroidir dans un bain à température contrôlée. À chaque étape de température de 3 ° C, l'échantillon est testé en basculant le pot pour déterminer si l'huile est encore mobile [41].

II.12 Les Facteurs influençant la déposition du Wax :

La déposition des paraffines est un processus commandé thermiquement, tel que le refroidissement durant la production qui cause la précipitation et la déposition. Le problème de la cire paraffinique résulte des : [2]

- **Causes naturelles** : Pertes de température, les grands volumes de production même si la teneur en paraffines est faible, dilatation des gaz, faible température de surface..., etc.
- **Pertes du solvant** : Diminution au-dessus du point de bulle, séparation de gaz.
- **Opérations de maintenance des puits** : Chute de température, injection de l'eau, équipements de refroidissements ...,etc.

La déposition des paraffines est conditionnée par plusieurs facteurs classés en deux catégories :

- La composition du brut,
- Les paramètres thermodynamiques

II.12.1 La composition du brut :

- **La teneur en paraffines** : La connaissance de la teneur en paraffines seule n'est pas indicatrice de l'ampleur que peut prendre le problème. Il faut connaître aussi le point du trouble pour pouvoir estimer la grandeur des problèmes potentiels ; plus il est élevé, la déposition se fait tôt [2].
- **La teneur en légers** : La présence des légers dans le brut contribue considérablement à améliorer la solubilité des cires, c'est pour cette raison, il est important de déterminer leur teneurs, et comment ils influent sur la précipitation [2].
- **La teneur en asphaltènes** : La présence des asphaltènes permet le maintien en suspension des particules et empêche le grossissement des cristaux [2].

II.12.2 Les paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques comportent la vitesse d'écoulement, la différence de température et de débit de refroidissement, la pression et les propriétés de surface :

- **La vitesse d'écoulement** : La déposition des paraffines est relativement liée à la vitesse et le régime d'écoulement. Dans un système d'écoulement laminaire, la déposition augmente avec l'augmentation de la vitesse, ceci peut expliquer la disponibilité d'un grand nombre de particules, et dans un régime turbulent, la vitesse d'écoulement augmente et la quantité de cire déposée est inversement proportionnelle, ceci est dû à la présence des forces de dispersion des particules. La

vitesse d'écoulement minimale proposée pour éviter la déposition est d'environ 0.1707m/s [2].

- **La différence de température et de débit de refroidissement :** En plus de la température de refroidissement, la différence de température entre la surface et l'huile est un autre facteur de déposition de la paraffine. Ce dernier augmente lors du refroidissement [43].
- **La pression :** L'action de la pression est indirecte, sa diminution permet la séparation des fractions légères, ce qui favorise la précipitation et la déposition des paraffines [2].
- **Les propriétés de surface :** La déposition des paraffines est en fonction de l'état de surface ; puisque les cristaux s'adhèrent à la surface de la conduite [43].

II.13 Les méthodes préventives et curatives contre ce dépôt :

La paraffine peut se déposer sur les surfaces du système de production et de formation. Le dépôt de paraffine peut être évité ou éliminé par un certain nombre de méthodes différentes : préventives (chauffage, préchauffage et isolation), ou curatives de manière mécanique (grattage), ou encore de manière chimique (dispersants, solvants, détergents). Ces opérations d'inhibition de la déposition des paraffines sont réalisés pour :

- L'élimination des dépôts déjà formés.
- La prévention ou la réduction de la déposition [2].

II.13.1 Elimination des dépôts :

II.13.1.1 Elimination mécanique :

L'enlèvement mécanique de la cire paraffinique est une ancienne méthode que compte l'industrie. Cette méthode permet l'utilisation directe de racleurs à l'intérieur du tuyau. Par contre les grattoirs sont utilisés pour gratter la paroi du tube (Tuyau) et enlever la cire même si le puits fonctionne. Ces deux techniques présentent des inconvénients de bouclage à l'intérieur au puits lors du raclage même si elles sont économiques par rapport aux autres méthodes [44].

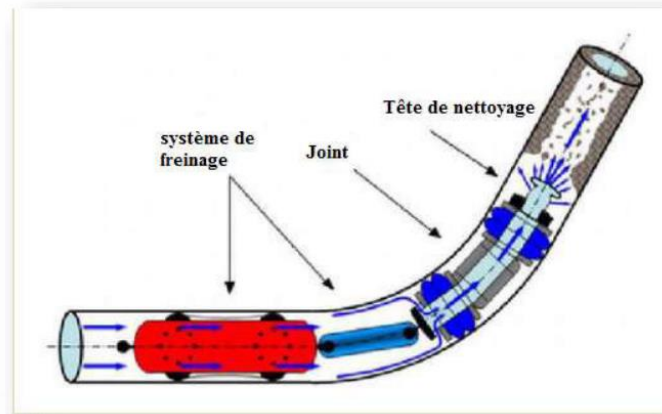


Figure II.12: Le processus de raclage [45].

II.13.1.2 Elimination par chauffage:

C'est une méthode préventive courante pour éliminer les dépôts organiques, consistant à utiliser de l'huile chaude ou du gaz chaud, ou bien de la vapeur d'eau.

➤ L'injection de l'huile chaude ou de gaz chaud :

Dans ce genre d'injection, le pétrole doit être chauffé à 100°C et pompé dans l'espace annulaire et la chaleur transmise par le tubing fait dissoudre ces dépôts, mais une réalisation incorrecte de cette technique peut causer l'obturation des perforations [46]. Pour une meilleure utilisation du chauffage par l'huile, la procédure suivante doit être suivie:

- Utilisation de la meilleure huile disponible dans les réservoirs qui contiennent une quantité minimale de dépôt.
- Prise de l'huile de la surface du réservoir.
- Ajout à l'huile des solvants ou des dispersants de paraffines.

L'élimination par chauffage n'est pas limitée à l'utilisation de l'huile, on utilise aussi de l'eau chaude et une solution chaude de chlorure de potassium (KCl) qui est meilleure car elle provoque moins d'obturations. La vapeur est aussi utilisée pour faire dissoudre les dépôts.

➤ L'injection de la vapeur:

Cette méthode suit le même principe que la précédente et pourrait être utilisée au fond du tubing car la paraffine fondue serait congelée avant d'être produite avec l'huile de la formation.

Toute application du chauffage pour éliminer les dépôts doit être exécutée avant l'accumulation de grands dépôts. Si la cire présente en grande quantité, le raclage mécanique s'impose avant le chauffage [46].

II.13.1.3 Elimination par micro-organismes :

Des tests de gisements récents ont indiqués que les micro-organismes marins vivants, sélectionnés et adaptés pour décomposer les paraffines peuvent éliminer ou diminuer la gravité de problème de déposition de paraffines [46]. Ces micro-organismes sont non toxiques, non cancérogènes, non pathogènes, non combustibles et sans danger pour l'environnement. L'intervalle de métabolisme optimal observé est entre 32.22°C et 65.56°C. Ils peuvent survivre à des concentrations de chlorure inférieure à 180000 ppm, à un pH supérieur à 5 et une teneur en H₂S inférieure à 1000 ppm [46].

II.13.1.4 Elimination par les additifs chimiques:

Pour disperser des dépôts de paraffines ou pour retarder leur formation, l'ajout des additifs chimiques est important, ce contrôle chimique est basé sur l'utilisation de plusieurs produits :

➤ Elimination par solvant :

Les solvants peuvent être utilisés pour traiter les dépôts dans les chaînes de production et peuvent également être appliqués pour réparer les dommages à la formation. Bien que les hydrocarbures chlorés soient d'excellents solvants pour les paraffines, ils ne sont généralement pas utilisés en raison des difficultés de sécurité et de traitement qu'ils créent dans le fluide produit.

Des fluides hydrocarbonés constitués principalement d'alcanes normaux tels que le condensat et le diesel peuvent être utilisés, à condition que les gisements aient une faible teneur en asphaltènes. Les solvants aromatiques tels que le toluène et le xylène sont de bons solvants pour les paraffines et les asphaltènes. Les solvants sont principalement utilisés dans les traitements par lots importants [2].

➤ Elimination par dispersants:

Le dispersant est un tensioactif qui aide à disperser les cristaux de paraffine dans l'huile ou l'eau produite et permettre d'empêcher le dépôt. Il a également un effet positif sur la viscosité et la résistance du gel. En outre, les dispersants peuvent aider à briser la paraffine déposée en particules suffisamment petites pour être transportées dans le flux d'huile. L'utilisation des dispersants est indispensable pour éviter le dépôt de paraffine. Ces dispersants doivent être utilisés dans un climat froid à basse température à cause de leur point d'écoulement très bas. On peut utiliser ces produits chimiques dans la production des solutions aqueuses et hydrocarbonées de bonne qualité et peu coûteuses [2].

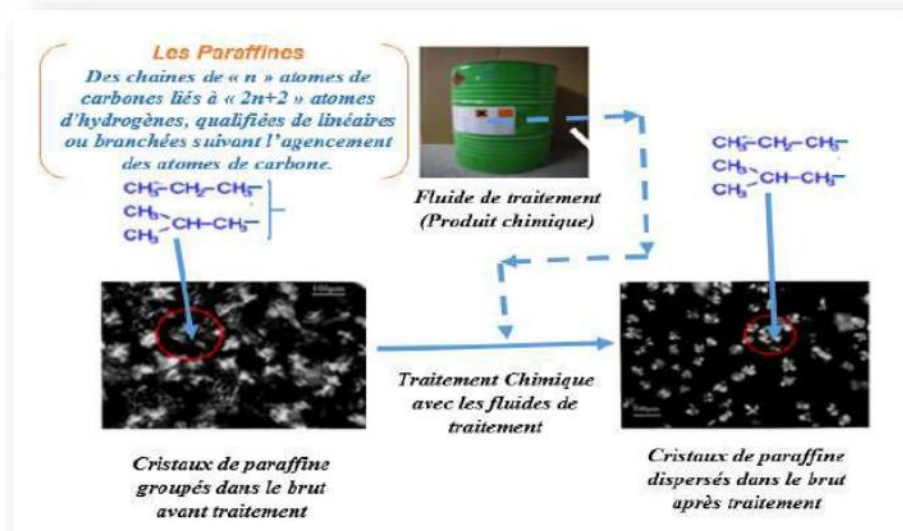


Figure II.13 : Traitement des cristaux de paraffines par un dispersant de paraffines[2].

II.13.2 Réduction de la déposition organique:

Les analyses de la caractérisation d'un dépôt organique donné doivent être considérées comme base de sélection du système le plus économique de réduction de déposition [46] .

II.13.2.1 Utilisation des radiateurs :

Les radiateurs électriques peuvent être utilisés pour l'augmentation de la température du brut quand il pénètre le tubing. La température de l'huile devrait être toujours supérieure à son point de trouble. Cette technique est limitée par l'économie, les coûts de maintenance du système de chauffage et la disponibilité du courant électrique. De plus, l'huile chauffée à des températures très élevées peut subir un craquage [46].

II.13.2.2 Utilisation des tubes et des revêtements en plastiques :

Les conduites en plastiques sont utilisées pour réduire le taux de déposition de la paraffine et empêcher la corrosion. Ainsi, la déposition de la paraffine sur la surface en plastique sera beaucoup plus lente que sur l'acier ; mais une fois que la conduite en plastique se recouvre d'une couche de paraffine, il faut nettoyer afin d'empêcher l'accumulation des dépôts [2].

II.13.2.3 Utilisation des produits chimiques:**➤ Les modificateurs de cristaux :**

Les modificateurs de cristaux de paraffine agissent au niveau moléculaire pour réduire la tendance des molécules de paraffine à se mettre en réseau et à former des structures en treillis dans l'huile. Les modificateurs de cristaux de paraffine sont utilisés pour :

- Empêcher le dépôt de paraffine.
- Réduire la viscosité de l'huile et réduire la résistance du gel de paraffine, ne sont efficaces que lorsqu'ils sont utilisés d'une manière continue. Comme ils fonctionnent au niveau moléculaire, ils sont efficaces à des concentrations de parties par million, par opposition à l'huile chaude ou aux solvants, qui doivent être appliqués en grands volumes. Les modificateurs de cristaux de cire ont un poids moléculaire élevé et, par conséquent, ils ont des points d'écoulement élevés, de sorte que leur utilisation peut être limitée dans les climats froids [31].

➤ Utilisation des surfactants comme inhibiteurs :

Les surfactants sont une classe de produits chimiques qui sont le plus souvent utilisés pour nettoyer les récipients, les réservoirs, les tuyaux, les machines ou tout endroit où la cire paraffinique peut se déposer. Les tensioactifs ou dispersants peuvent également être utilisés en combinaison avec des traitements à l'huile chaude et à l'eau [2].

CHAPITRE III :

MATERIELS ET METHODES

Ce projet de fin d'études a été réalisé au sein du laboratoire de flow assurance (direction gisement) Dlab ,SONATRACH de Boumerdes, dont le but d'étudier la formation des dépôts de paraffine et savoir la température de cristallisation des paraffines pour chaque échantillon de brut étudié. En effet, plusieurs méthodes ont été utilisées au niveau de laboratoire afin d'obtenir des résultats et les exploiter.

III.1 Paramètres de caractérisation des paraffines :

Il existe quelques mesures de base qui caractérisent la tendance d'un fluide à précipiter la paraffine, à savoir : la température d'apparition de la paraffine, la température de dissolution de la paraffine et la température du point d'écoulement.

III.1.1 Température d'apparition de la paraffine (WAT) :

C'est la température à laquelle les premiers cristaux de paraffine commencent à se former dans le pétrole brut dans un processus de refroidissement [46]. La température d'apparition de la paraffine est l'un des principaux paramètres à prendre en considération lors de l'évaluation des mesures de protection contre la formation de dépôts de paraffines dans les puits de pétrole [47].

III.1.2 Température de dissolution de la paraffine :

La température de dissolution de la paraffine est définie comme la température à laquelle tout précipité a été dissout lors du chauffage de l'huile [42].

III.1.3 Température du point d'écoulement :

La température du point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle l'huile est mobile. Celle-ci est généralement identifiée comme la température de gélification de l'huile stock-tank. Le test du point d'écoulement ASTM D5985 similaire au test du point de trouble ASTM D5985 consiste à placer un échantillon du fluide dans un bocal et à le refroidir dans un bain à température contrôlée. À chaque pas de température de 3 °C, l'échantillon est testé en basculant le pot pour déterminer si l'huile est toujours mobile [42].

III.2 Matériel et techniques d'analyse au laboratoire :**III.2.1 Propriétés des huiles brutes utilisées :****III.2.1.1 La densité :**

Cette méthode permet de mesurer de la période d'oscillation d'un corps soumis à sa propre masse à une fréquence donnée (Figure III.1) [41]. Elle permet de connaître le degré de stabilisation du pétrole et les pertes accidentelles des produits légers dus aux conditions de prélèvement, de stockage et de transport [41].

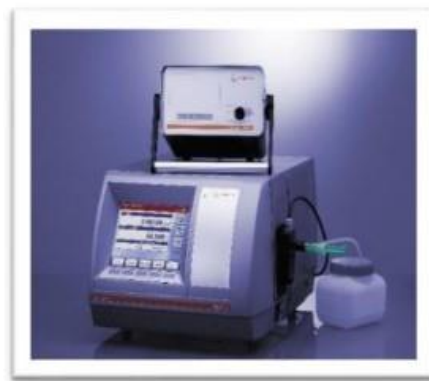


Figure III.1 : Densimètre électronique.

III.2.1.2 La viscosité :

La viscosité est une mesure de la résistance d'un fluide au flux de cisaillement et décrit le frottement interne d'un fluide en mouvement. Le viscosimètre (Figure III.2) mesure la viscosité dynamique d'un fluide, qui est la viscosité déterminée dans des conditions de cisaillement [41]. La viscosité est la caractéristique la plus importante par laquelle les lubrifiants automobiles et industriels sont catégorisés et conçus. Ce n'est jamais la seule caractéristique qui est prise en compte, mais c'est le plus souvent le point de départ lors de la formulation d'un lubrifiant.

Le viscosimètre fait tourner une broche conique à une vitesse précise et mesure le couple nécessaire pour surmonter la résistance visqueuse au mouvement induit causé par la présence de fluide échantillon entre la broche et le récipient d'échantillon [41].



Figure III.2 : Un viscosimètre.

III.2.1.3 Point d'écoulement (Pour Point) :

Parmi les appareils de ces mesures nous donnons l'exemple de pour point (l'appareil de mesure de point d'écoulement) (Figure III.3). Cet appareil permet de mesurer le point d'écoulement donnant le point de congélation et le WAT (température de cristallisation) avec un refroidissement par le système de l'appareil, à la fin de la mesure on obtient trois valeurs à partir des trois itérations successives [41].

❖ Mode opératoire :

L'échantillon est versé dans le tube à essai jusqu'au trait circulaire et fermé hermétiquement. Ensuite le tube est introduit après l'avoir entouré du joint placé à 25 mm au-dessus du fond tout en le maintenant bien verticalement dans le bain de refroidissement à -1 °C.

En hiver, les pétroles bruts ou les distillats moyens peuvent être sensibles aux basses températures qui entraînent la formation de cristaux de paraffine colmatant les pipes ou les filtres des circuits d'alimentation. Cette situation génère une perte de performance allant potentiellement jusqu'à l'arrêt des expéditions de pétrole brut ou la panne des moteurs fixes ou mobiles et des chaudières [41].

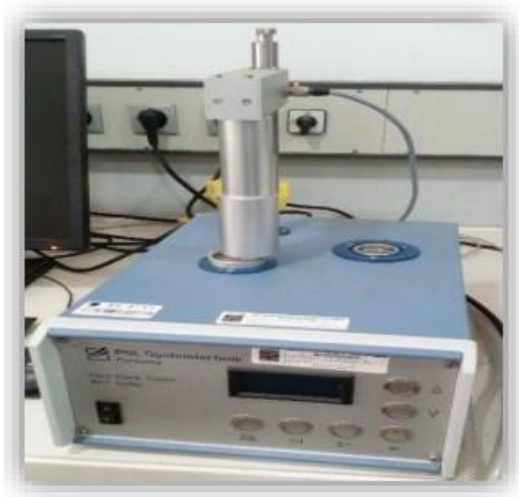


Figure III.3 : Point d'écoulement.

III.3 Méthodes de caractérisation des paraffines :

III.3.1 Chromatographie en phase gazeuse :

C'est une méthode séparative qui permet l'identification, elle sépare les constituants d'un mélange en phase gazeuse, les molécules à séparer sont volatilisées et mélangées à un gaz. Ce gaz dit « gaz vecteur » constitue la « phase mobile », il véhicule les analytes à l'intérieur d'une colonne analytique dont la paroi interne est recouverte d'un film chimique (ou « phase stationnaire »). Les molécules sont séparées dans le temps, car elles migrent dans la colonne avec des vitesses différentes. Le temps de parcours de chaque analyte est fonction de sa volatilité et des interactions qui s'exercent entre la molécule et le film chimique. Les analytes sont détectés à leur sortie de la colonne. Chaque molécule est caractérisée par un temps de rétention qui correspond au temps écoulé entre l'injection de l'analyte et l'instant de son arrivée au détecteur. En matière de volatilité, le principe de la séparation est simple : un composé migre d'autant plus vite dans la colonne que son point d'ébullition est faible [48].

Un chromatographe est constitué en première approximation de trois organes essentiels :

- ❖ **L'injecteur** : Il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne. À l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers du septum, afin que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée du gaz porteur, puis on pousse le piston pour réaliser l'injection [41].

- ❖ **La colonne** : C'est l'organe principal. Elle est constituée d'un tube généralement métallique de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre. Ce tube contient la phase stationnaire constituée par un liquide adsorbant fixé sur un solide inerte [41].
- ❖ **Le détecteur** : Le détecteur utilisé est celui à ionisation de flamme. Son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par de l'azote (gaz vecteur). Sous l'effet d'un champ électrostatique, des cations de carbones vont se former, qui vont se précipiter sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur. Sur un enregistreur, on obtient par conséquent un signal proportionnel au débit masse du soluté dans le détecteur [41].



Figure III.4 : Chromatographe en phase gazeuse (CPG).

❖ Conditions de manipulation :

Certains réglages sont constants pendant toute la manipulation, soient :

- Pression [KPa] : Entrée avant He 75 KPa
- Type de détecteur : FID
- Débit : Front FID : H₂ : 35 ml/min
- Air : 350 ml/min
- Arrière FID : H₂ : 35 ml/min
- Air : 350 ml/min
- Température : Four: 35 °C

- Entrée avant : 80 °C
- Détection avant : 300 °C
- Détecteur arrière : 300 °C

III.3.2 Cristallisation des paraffines par la méthode de Cold Finger :

La méthode de Cold Finger (doigt froid) a été conçue pour répondre à certaines questions au sujet des conditions de température et la forme de dépôts. Elle consiste à mesurer la quantité de dépôt de paraffine susceptible de se former dans une pipe ou lors du stockage de pétrole dans des conditions thermiques déterminées et des conditions réelles, et ainsi à évaluer l'efficacité des produits inhibiteurs de dépôt [41].

Le principe de Cold Finger est un pipeline inversé. Le doigt métallique refroidi reproduit la paroi interne d'un pipeline. L'huile chauffée et agitée circule autour d'elle. Lorsque la température du doigt descend en dessous de la température d'apparence de la cire (WAT), la cire commence à se déposer sur sa surface. Pour déterminer la teneur en paraffine contenue dans l'huile dans des conditions normales de pression (1 atm). (La Figure III.5) représente l'appareil de COLD FINGER [41].



Figure III.5 : L'appareil de COLD FINGER.

❖ Mode d'emploi de COLD FINGER :

L'essai implique l'immersion d'une série de tubes dans du pétrole brut fondu. La température des tubes est plus froide que celle de l'huile, de sorte que les cires de l'huile peuvent se déposer sur les surfaces froides. Les dépôts de cire sont ensuite pesés. Avec l'ajout d'un inhibiteur de paraffine efficace, le poids des dépôts devrait diminuer est présenté en pourcentage de l'inhibition de la cire [41]. Le test consiste à peser le dépôt formé sur les parois d'une sonde métallique plongée dans une huile brute additivée ou non additivée. Cette dernière est agitée par un agitateur magnétique. La température de l'huile est généralement prise comme étant la température en tête de puits (température $T_1=30\text{ }^{\circ}\text{C}$). À l'intérieur de la sonde circule un fluide dont la température $T_2=-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ est réglée, et correspond aux conditions climatiques externes qui influent sur la pipe ou les bacs de stockages [41].

Le schéma ci-dessous explique le principe de fonctionnement :

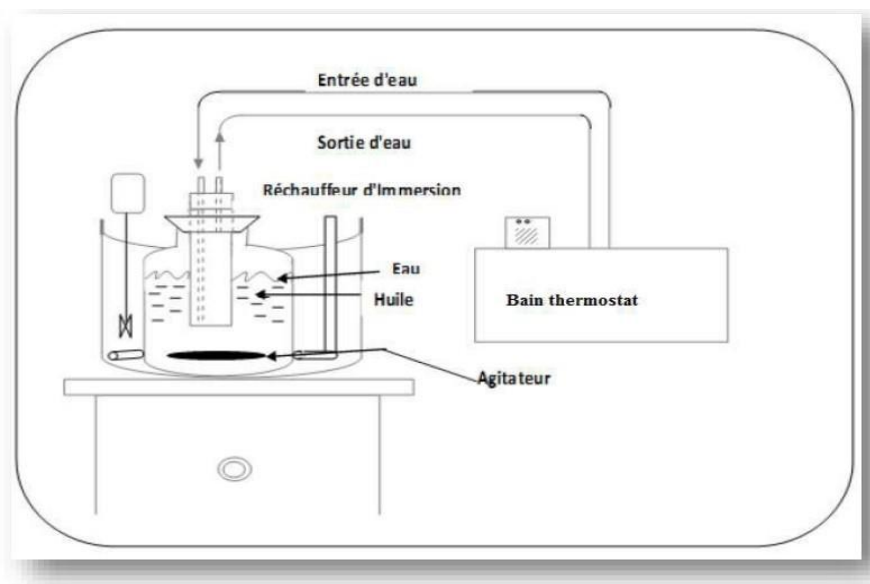


Figure III.6 : Schéma de l'appareil Cold Finger.

L'appareil expérimental consiste en un bain thermostatique cylindrique dans lequel l'huile est maintenue à une température de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Une sonde métallique et froide (COLD FINGER) est introduite et placée dans l'axe du cylindre. La sonde est refroidie à une température ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) qui est maintenue tout au long de l'expérience (4 heures). Un agitateur intégré est utilisé pour l'homogénéisation de l'échantillon, de sorte que la température et les concentrations des produits injectés peuvent être considérées comme homogènes. La présence d'un gradient thermique entre la température de la sonde et celle de l'huile induit une cristallisation des

paraffines sur les parois de la sonde métallique. Éliminer l'huile qui est sur la sonde avec l'acétone et peser la sonde. À La fin, renseigner la différence de poids sur la quantité de paraffine formée [41].

❖ Mode Opérateur :

Mettre en marche le cryostat, en fixant sa température à (5 °C) au-dessus du point de trouble de l'huile. Puis attendre la stabilisation de la température. Le cryostat permet de faire circuler un fluide caloporteur à travers les sondes métalliques en boucle fermée. Dans ces conditions les sondes métalliques vont se refroidir jusqu'à une température voulue. Un volume de 80 ml de chaque échantillon est chauffé à une température donnée à l'aide d'une plaque chauffante intégrée dans l'équipement. Des sondes métalliques ont été plongées dans les tubes qui contiennent les échantillons (après avoir bien essuyé les parois refroidies et les bases des sondes avec du papier hygiénique). Ensuite on élimine l'eau déposée sur les bases supérieures du Cold Finger (couvercle protégeant les échantillons de l'humidité) avec du papier hygiénique à chaque fois que c'est nécessaire.

À la fin de l'essai, soulever les sondes métalliques tour à tour, avec précaution et en évitant impérativement de faire frotter les parois contre les tubes en acier (éviter d'arracher des paraffines collées sur les parois métalliques). Les sondes ont été légèrement lavées avec l'acétone froide en les laissant s'égoutter pendant 5 minutes.

Initialement la balance est tarée au poids des tubes, après cristallisation, ils ont été repesés les tubes avec les paraffines sur la paroi.

La température du cryostat est fixée à 70 °C ; ensuite on laisse circuler le fluide du cryostat chauffé à 70 °C jusqu'à faire fondre la totalité des paraffines collées sur les parois et récupérer l'échantillon et par différence de poids avec le bécher vide on détermine le pourcentage de paraffines contenu dans l'huile :

$$A\% = (m_i/m_{brut}) * 100 \quad (1)$$

m_i : poids des paraffines extraites d'un échantillon i .

m_{brut} : poids de la prise d'essai d'huile.

III.3.3 Température de cristallisation (WAT) par le Wax Loop :

Le Wax Loop est développé pour évaluer les différentes conditions d'accumulation de dépôt de paraffine. C'est une simulation en dynamique de comportement d'un pétrole brut chaud circulant à travers un pipeline froid. Un gradient thermique est nécessaire pour former un dépôt. Dès que la température de l'échantillon atteint le WAT, la paraffine commence à se cristalliser, ce qui est confirmé par l'augmentation de la pression différentielle. (La Figure III.7) représente l'appareil de Wax Loop [41].



Figure III.7 : L'appareil de Wax Loop.

Le présent document prescrit une méthode d'étude de la stabilité dynamique des huiles paraffiniques et leurs produits injectés (Figure III.7). Elle est applicable aux huiles légères ou lourdes sans dilution.

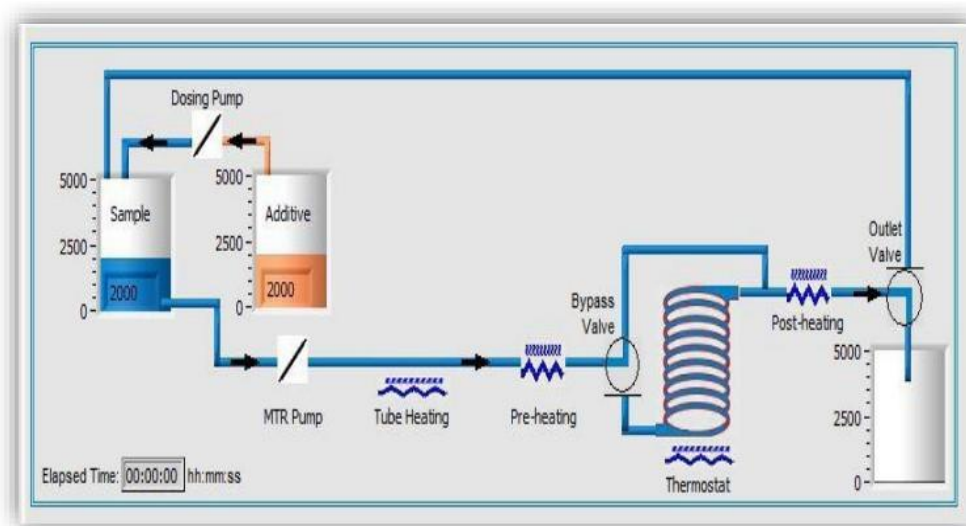


Figure III.8 : Schéma représentant le système de Wax Loop.

❖ Mode opératoire :

Mettre en marche le cryostat, en fixant sa température, puis on met en marche le Wax Loop WL, ensuite on injecte de l'air dans la boucle à une pression entre 1 à 10 bar.

D'autre part, l'échantillon de pétrole ou de condensat est apporté à des conditions d'essai : températures (chauffage et refroidissement) et vitesse d'agitation. On démarre la pompe avec un débit d'écoulement (0,1 à 50 ml/min), en faisant circuler l'échantillon à travers la boucle et en appliquant un palier de température de refroidissement jusqu'à la température d'apparition des cristaux de paraffine. À la fin de l'essai, chauffer l'échantillon à une température de 60 °C et redémarrer la pompe avec un débit d'écoulement accéléré pour décrocher la partie cristallisée sur les parois du capillaire. La boucle est à la fin nettoyée avec le toluène.

III.3.4 La teneur en paraffine par la méthode normée UOP 46-64 :

Les techniques de précipitation des paraffines sont nombreuses et sont toutes basées sur le processus de cristallisation des paraffines à basse température. Les agents de précipitation peuvent être : l'acétone, l'éthanol, le méthyl-éthyl-cétone, l'acide acétique, l'acide sulfurique...etc. Parmi ces techniques, la méthode de précipitation des paraffines par acétone connue sous le nom de "norme UOP 46-64" est la plus utilisée et consiste à précipiter les paraffines totales [41].

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Composition Chimique :

La composition chimique des échantillons de pétrole brut et de gaz naturel est déterminée dans ce travail par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau IV.1 : composition chimique des pétroles bruts : A#3, A#5, A#6 et A#8

composante	poids%			
	Puits SF#3	Puits SF#5	Puits SF#6	Puits SF#8
nC ₁	0,000	0,000	0,004	0,002
nC ₂	0,016	0,015	0,045	0,041
nC ₃	0,366	0,139	0,236	0,335
iC ₄	0,259	0,077	0,090	0,147
nC ₄	1,393	0,459	0,477	0,900
neo-C ₅	0,001	0,021	0,000	0,000
iC ₅	1,053	0,416	0,400	0,653
nC ₅	1,869	0,830	0,802	1,264
C ₆ groupe	3,576	2,189	2,248	2,613
Benzene	0,245	0,140	0,165	0,117
C ₇ groupe	5,721	4,674	4,841	4,913
Toluene	0,610	0,526	0,598	0,476
C ₈ groupe	6,491	5,906	6,485	5,681
M-et P-Xylenes	0,762	0,731	0,832	0,631
O-xylene	0,250	0,362	0,391	0,203
C ₉ groupe	4,422	4,243	4,728	3,976
C ₁₀ groupe	6,785	6,919	7,627	6,229
C ₁₁ groupe	4,021	4,299	4,534	3,772
C ₁₂ groupe	2,116	2,212	2,368	1,931
C ₁₃ groupe	4,973	5,438	5,799	4,706
C ₁₄ groupe	1,831	1,980	2,106	1,986
C ₁₅ groupe	3,511	3,898	4,104	3,553
C ₁₆ groupe	2,610	2,908	3,055	2,664
C ₁₇ groupe	2,216	2,539	2,657	2,345
C ₁₈ groupe	2,263	2,742	2,852	2,562

C ₁₉ groupe	1,863	2,529	2,493	1,912
C ₂₀ groupe	2,302	2,251	2,420	2,549
C ₂₁ groupe	1,547	1,783	1,842	1,698
C ₂₂ groupe	1,712	2,127	2,166	2,021
C ₂₃ groupe	1,661	1,903	1,943	1,810
C ₂₄ groupe	1,498	1,816	1,822	1,745
C ₂₅ groupe	1,383	1,737	1,699	1,632
C ₂₆ groupe	1,269	1,566	1,499	1,515
C ₂₇ groupe	1,216	1,431	1,505	1,418
C ₂₈ groupe	1,136	1,385	1,359	1,425
C ₂₉ groupe	1,092	1,494	1,470	1,472
C ₃₀ groupe	0,958	1,410	1,313	1,363
C ₃₁ groupe	1,022	1,216	1,249	1,356
C ₃₂ groupe	0,944	1,081	1,101	1,163
C ₃₃ groupe	0,879	1,125	1,085	1,232
C ₃₄ groupe	0,922	1,042	1,085	1,257
C ₃₅ groupe	0,820	0,915	0,940	1,111
C ₃₆ groupe	0,926	0,960	1,037	1,177
C ₃₆₊	19,492	18,572	14,531	20,446
Total	100	100	100	100

Tableau IV.2: composition chimique des pétroles bruts : A#13, A#19, et A#10

composante	poids%		
	Puits SF#13	Puits SF#19	Puits SF#10
nC ₁	0,000	0,000	0,000
nC ₂	0,007	0,016	0,020
nC ₃	0,081	0,366	0,200
iC ₄	0,049	0,259	0,083
nC ₄	0,268	1,393	0,579
neo-C ₅	0,025	0,001	0,000
iC ₅	0,263	1,053	0,428

nC ₅	0,510	1,869	0,833
C ₆ groupe	1,505	3,576	1,902
Benzene	0,128	0,245	0,076
C ₇ groupe	3,999	5,721	4,955
Toluene	0,503	0,601	0,364
C ₈ groupe	5,369	6,491	5,201
M-et P-Xylenes	0,768	0,762	0,525
O-xylene	0,256	0,250	0,173
C ₉ groupe	4,314	4,422	3,981
C ₁₀ groupe	7,318	6,785	4,713
C ₁₁ groupe	4,618	4,021	5,733
C ₁₂ groupe	2,215	2,116	2,022
C ₁₃ groupe	5,817	4,973	4,476
C ₁₄ groupe	2,122	1,831	2,901
C ₁₅ groupe	4,168	3,511	3,926
C ₁₆ groupe	3,112	2,610	2,947
C ₁₇ groupe	2,699	2,216	2,721
C ₁₈ groupe	2,767	2,263	2,950
C ₁₉ groupe	2,279	1,863	2,178
C ₂₀ groupe	2,425	2,302	2,485
C ₂₁ groupe	2,281	1,547	2,392
C ₂₂ groupe	2,099	1,712	2,292
C ₂₃ groupe	2,060	1,661	2,141
C ₂₄ groupe	1,851	1,498	2,032
C ₂₅ groupe	1,733	1,383	1,938
C ₂₆ groupe	1,584	1,269	1,806
C ₂₇ groupe	1,447	1,216	1,639
C ₂₈ groupe	1,389	1,136	1,700
C ₂₉ groupe	1,465	1,092	1,707
C ₃₀ groupe	1,361	0,958	1,434
C ₃₁ groupe	1,154	1,022	1,569
C ₃₂ groupe	1,167	0,944	1,358

C ₃₃ groupe	1,136	0,879	1,342
C ₃₄ groupe	1,169	0,922	1,381
C ₃₅ groupe	1,014	0,820	1,202
C ₃₆ groupe	1,112	0,926	1,303
C ₃₆₊	18,394	19,492	16,394
Total	100	100	100

Les résultats de la composition chimique montrent que les pétroles bruts analysés sont relativement riches en fractions lourdes de C₂₀₊ avec un teneur de 40 %, tandis que les fractions légères inférieures à C₇ sont présentées en faible quantité, ne dépassant pas 9 %.

IV.2 Analyse de SARA :

La stabilité du pétrole brut peut être évaluée à l'aide de l'analyse SARA, qui consiste à fractionner le pétrole brut en quatre fractions : Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes. Ce type d'analyse est réalisé dans notre laboratoire par chromatographie sur colonne liquide selon une méthode interne à la Division des laboratoires de Sonatrach. Cependant, cette analyse n'a été réalisée que sur deux candidats pétroliers présentant des problèmes de dépôt d'asphaltènes : A#19 et A#6.

Tableau IV.3: résultats de l'analyse SARA

échantillons	Saturés (wt%)	Aromatiques (wt%)	Résines (wt%)	Asphaltènes (wt%)	CII
A#19	77,20	17,00	5,60	0,2	3,42
A#6	71,70	21,40	6,80	0,1	2,55

Les résultats de l'analyse SARA des échantillons A#19 et A#6 présentés dans (le tableau IV.3) montrent que les pétroles bruts analysés sont riches en fractions non favorables (saturés + asphaltènes) et pauvres en fractions favorables (aromatiques + résines) ce qui réduit le paramètre de solubilité du pétrole brut et le (CII > 0,9) signifie qu'elles ont tendance à générer des problèmes lors de la production d'huile à cause de la floculation et du dépôt d'asphaltènes.

IV.3 Teneur en cire :

La détermination de la teneur en cire dans le pétrole brut est effectuée dans ce travail en utilisant la norme UOP 46-64. Cette technique peut être considérée comme une complexation chimique des particules de cire par l'ajout de solvants tels que l'éther de pétrole et l'acétone à l'échantillon dans des conditions thermodynamiques spécifiques. Les résultats de cette méthode sont présentés dans (le tableau IV.4) .

Tableau IV.4: résultats de la teneur en cire

échantillon	Cire (wt %)
A#3	2,27
A#5	2,58
A#6	2,08
A#8	2,88
A#13	2,08
A#19	2,99
A#10	3,86

la teneur en cire déterminée par la norme UOP 46-64 représente la quantité totale de cires de paraffine dans le pétrole brut. Les résultats illustrés dans (le tableau IV.4) montrent que ces pétroles bruts ont des valeurs proches, autour de 2 wt % , à l'exception du pétrole brut échantillonné dans le puits A#10 qui a la plus grande teneur en cire de 3,86 wt%.

IV.4 Teneur en asphaltènes :

Pour déterminer la teneur en asphaltènes dans le pétrole brut, nous avons utilisé la norme NFT60 115. Les résultats de la teneur en asphaltènes montrent que tous les échantillons de pétrole brut ont une teneur minimale en asphaltènes inférieure à 1% , cependant , le pétrole brut de A#10 a la teneur le plus élevé de 0,43 wt% comme indiqué dans (le tableau IV.5) .

Tableau IV.5 : résultats de la teneur en asphaltenes .

échantillon	Asphaltenes (wt %)
A#3	0,08
A#5	0,06
A#6	0,10
A#8	0,16
A#13	0,10
A#19	0,20
A#10	0,43

IV.5 Propriétés physico-chimiques :

La détermination des différentes propriétés des pétroles bruts s'effectue par l'application de normes, comme le montre (le tableau IV.6) :

Tableau IV.6: propriétés physiques des pétroles bruts .

	densité à 20°C (g/cm ³)	Salinité (NaCl ppm)	TAN (mg KOH/g)	Point de congélation (°C)	point d'écoulement (°C)	WAT (°C)
Standard Echantillon	ASTM D4052- 11 ISO12185- 96	ASTM D6470	ASTM D970	ASTM D5985		méthode graphique
A#3	0,8241	93	1,39	-7	-8,8	13,2
A#5	0,8271	773	1,39	- 6	-8,4	12,8
A#6	0,8196	04	1,37	-9	-9,9	12,8
A#8	0,8228	1947	1,33	-9	-9,8	12,4
A#13	0,8267	436	1,37	< QL	< QL	< QL
A#19	0,8011	173	1,40	-15	-15,7	8,8
A#10	0,8423	1438	1,29	< QL	< QL	< QL

D'après les résultats des propriétés physicochimiques (tableau IV.6), il apparaît que les pétroles bruts analysés sont des huiles légères, caractérisées par leur faible densité et leur point d'écoulement élevé lié à la présence de paraffine en tant que fraction dominante, cependant, la valeur du point d'écoulement varie d'un pétrole brut à l'autre en fonction de sa composition chimique. Néanmoins, le point d'écoulement des pétroles bruts produits par les puits A#13 et A#10 n'a pas été identifié par rapport à la limite de quantification de l'instrument.

La salinité des pétroles bruts mesurée dans cette étude représente la teneur en NaCl présente dans le pétrole brut, qui peut générer de graves problèmes dans le système de production en raison des dépôts d'halite. Malheureusement, les résultats obtenus montrent que la salinité des pétroles bruts étudiés est vraiment importante ($> 60 \text{ mg/l}$), à l'exception du pétrole brut d'un puits qui a une teneur négligeable en NaCl . On note que les eaux associées à certains pétroles tels que A#10 et A#13 sont extrêmement salées : 251567 et 337266,98 mg/l, respectivement.

L'acidité du pétrole brut est l'un des paramètres importants pour classer sa qualité en déterminant la quantité d'hydroxyde de potassium en milligrammes qui est nécessaire pour neutraliser les acides dans un gramme de pétrole. Cependant, l'acidité des huiles de pétrole est due à deux sources principales : le soufre organique et les acides naphthéniques. Par conséquent, les valeurs de l'indice TAN indiquent le potentiel de problèmes de corrosion dans les raffineries de pétrole.

D'après les résultats de l'analyse de l'indice d'acidité total (TAN), les pétroles bruts étudiés se caractérisent par une acidité élevée ($> 1 \text{ mg KOH / g}$) . Ceci indique qu'il existe un risque de corrosion qui peut menacer les installations pétrolières dans les quelles ces pétroles bruts circulent.

IV.6 Teneur en Soufre:

Afin de comprendre l'origine de la forte acidité des pétroles bruts étudiés, une analyse de la teneur en soufre du pétrole brut a été réalisée à l'aide de la technique de fluorescence. Les résultats de la teneur en soufre des huiles brutes montrent que les huiles analysées ont une teneur en soufre négligeable, inférieure à 0,2 wt % , comme le montre (le tableau IV.7), ce qui signifie que la source d'acidité de ces huiles brutes est constituée d'acides naphthéniques.

Tableau IV.7: la teneur en soufre des pétroles bruts .

Echantillon	Sulfur (wt%)
A#3	0,0689
A#5	0,1270
A#6	0,0651
A#8	0,0910
A#13	0,0681
A#19	0,0624
A#10	0,1190

IV.7 Facteur de caractérisation (K_{oup}) :

Le facteur de caractérisation, ou K_{oup} , introduit par Waston et Nelson de la société " Universal Oil Products Co " est utilisé pour classer les hydrocarbures purs par l'application de la formule I .4

Pour un mélange d'hydrocarbures, une méthode graphique est appliquée pour déterminer le facteur de caractérisation, qui relie la densité du pétrole brut à 15°C et sa viscosité à 37,8°C.

Tableau IV.8: Résultats de la mesure K_{oup}

	densité à 15°C (g/cm ³)	viscosité à 37,8°C (cSt)	K_{oup}
Standard	ASTM D1250	ASTM D445	Graphical method
Echantillon			
A#3	0,8277	7,427	12,4
A#5	0,8307	4,980	12,2
A#6	0,8233	5,685	12,4

A#8	0,8264	5,612	12,4
A#13	0,8303	6,872	12,4
A#19	0,8048	3,498	12,5
A#10	0,8461	8,507	12,2

Selon les valeurs de Koup, il existe trois types de pétrole brut :

- Paraffinique : $K_{oup} \geq 12,5$
- Intermédiaire : $12,1 \geq K_{oup} \geq 11,5$
- Naphténique : $K_{oup} \geq 10,5$

Les résultats de la mesure K_{oup} (tableau IV.8) montrent clairement que tous les pétroles bruts étudiés sont paraffiniques ($K_{oup} \geq 12,5$).

La composition chimique de ces pétroles bruts confirme donc cette classification .

IV.8 Détermination du taux de dépôt de cire en conditions réelles :

Plusieurs techniques sont utilisées dans les laboratoires du monde entier pour quantifier la quantité de paraffine pouvant se déposer dans le pétrole brut. Dans le laboratoire de Flow Assurance, nous déterminons la teneur du dépôt de cire à l'aide du Cold Finger qui est basé sur le mécanisme de diffusion moléculaire. A cette fin, nous avons fixé la température et la pression des pétroles bruts à leurs valeurs réelles sur le terrain (annexe), tandis que la température du doigt est maintenue à 0°C pour couvrir la plage de température à la surface.

Tableau IV.9 : Résultats des mesures de dépôt de cire

Echantillon	Quantité de dépôt de cire (poids %)
A#5	1,49
A#8	0,92
A#13	0,71
A#19	1,13
A#10	0,79

Les résultats des mesures de dépôt de cire présentés dans (le tableau IV.9) indiquent qu'une petite quantité de cire peut se déposer dans les conditions réelles du processus de production pour chaque puits produit. De plus, le taux de dépôt de cire mesuré varie d'un échantillon à l'autre en fonction de sa composition chimique et des conditions d'exploitation.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Grâce à cette étude, nous avons pu examiner, d'un point de vue différent de ce qui est écrit dans la littérature, le problème des dépôts de paraffine dans les conduites pétrolières lors du transport d'un brut paraffinique. Les différents mécanismes de cristallisation de la paraffine ont été présentés.

Les analyses de laboratoire effectuées dans ce travail pour caractériser les pétroles bruts du champ algérien, montrent que les échantillons de pétrole brut sont des huiles légères et paraffiniques. L'analyse SARA a montré que les pétroles bruts produits par les puits A#6 et A#19 sont des pétroles instables. Malgré l'existence d'une teneur minimale en asphaltènes dans ces deux huiles, de nombreux problèmes peuvent être induits pendant la production de pétrole en raison de la floculation et du dépôt d'asphaltènes.

Parallèlement, les particules de cire présentes dans les huiles en vrac ont tendance à se déposer lorsque les conditions d'exploitation sont plus propices à la cristallisation et au dépôt, en particulier lorsque la température du fluide atteint le point de trouble ou la température d'apparition de la cire. Par ailleurs, la quantité de dépôts de cire déterminée dans ce travail pour chaque échantillon reste négligeable pour le temps réel, mais elle peut boucher les installations à temps si une accumulation de dépôts de cire a été enregistrée.

Les pétroles bruts étudiés sont extrêmement salés et ont tendance à générer de nombreux problèmes en raison du dépôt de minéraux ; formation de dépôts d'halite. Une autre caractéristique des pétroles bruts de ce champ est leur forte acidité qui augmente la probabilité de corrosion des installations, en particulier si les conditions favorables à ce type de corrosion (corrosion par l'acide naphthénique) sont réunies.

REFERENCES

Références

- [1] G. Lefebvre, *Chimie des hydrocarbures*. Editions TECHNIP, 1978.
- [2] M. Belkhiri, A. Messad, et A. Asselah, « Prédiction de la formation des paraffines avec la détermination des conditions réelles de leur déposition »
- [3] Alessandro Volta | Biography, Facts, Battery, & Invention | Britannica .
- [4] A. Asselah, « Cours de Raffinage et Pétrochimie », Université de Boumerdès (FT), 2019.
- [5] B. Abdeldjalil et M. Raid, raitement du pétrole brut de GBRS(Touggourt) et étude de l'influence de différents paramètres sur l'opération de dessalage »
- [6] Thèses-Algérie: Master.
- [7] Le pétrole raffinage et génie chimique, tome 2 ,Pierre Wuithier , Partie 1/5 , janv. 1965
- [8] Le Petrole Raffinage Et Genie Chimique Tome 1 Pierre Wuithier Edit Technip 1972.
- [9] GUIBET Jean-Claude , Techniques de l'Ingénieur.
- [10] NF T78-102 , Afnor EDITIONS.
- [11] Rapport de Stage | Forage | Injection (moteur) , Scribd.
- [12] M. Freund, *Paraffin Products: Properties, Technologies, Applications*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.
- [13] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel S.-C, Production et traitements des pétroles bruts salés. Editions TECHNIP, 1976.
- [14] S. Parameshwar et D. R. Joshi, « Prediction of Wax Deposition in Pipelines Using MATLAB Simulator: Case Study of ABC Field Pipeline .
- [15] M. Al-Yaari, « Paraffin Wax Deposition: Mitigation & Removal Techniques », présenté à SPE Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium , mars 2011.
- [16] T. O. Allen, *Production operations : well completions, workover, and stimulation*. Tulsa, Okla. : Oil & Gas Consultants International, 1982.
- [17] K .Won, « Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures », janv. 1986.
- [18] A. Benallal, « Hydrodynamique de l'accumulation des dépôts de paraffines dans les conduites pétrolières ».
- [19] Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation | Request PDF
- [20] Introduction Au Gisement PDF || Porosité | Mouillage (physique) .

Références

- [21] A. Benchaa et A. Oubira, « Etude de problème des asphaltènes caractérisant dans la zone 1 (Champ de Hassi messaoud) », 2017.
- [22] B. Melouka, A. Berrouiti, et D. Kaddouri, « Contribution à l'étude de problème des dépôts d'asphaltènes : le cas du puits BKO3 (Champs Haoud Berkaoui) ».
- [23] A. B. Amara, Y. Ben Abderrahmane, et M. Ben Cheikh, « Étude de précipitation et solubilisation des asphaltènes dans le champ HMD », 2016.
- [24] M. Bedrinna, 2023.
- [25] T. Ahmed, Thèses-Algérie: Master.
- [26] A. Harrouche, I. Bakhouya, et A. Abdallah, « Etude de la précipitation des asphaltènes dans la zone1 de Hassi Messaoud », 2016.
- [27] P. Singh, R. Venkatesan, H. S. Fogler, et N. Nagarajan, « Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels ».
- [28] T. Zhu, J. Walker, et J. Liang, « Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaska North Slope Oils », déc. 2008.
- [29] I. Onyejekwe, « Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipeline Systems ».
- [30] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Production et traitements des pétroles bruts salés, 1976.
- [31] A. Pina, P. Mougin, et E. Béhar, « Characterisation of Asphaltenes and Modelling of Flocculation – State of the Art », mai 2006
- [32] M. White, K. Pierce, et T. Acharya, « A Review of Wax-Formation/Mitigation Technologies in the Petroleum Industry », août 2018.
- [33] S. T. Thota et C. Onyeanauna, « Mitigation of Wax in oil pipelines ». déc. 2016.
- [34] J. Ajienka, « Application of piezoelectric energy generated from quartz plus semiprecious metals on wax deposition control », mai 2011.
- [35] T. Ragunathan, J. Zaqwan, C. D. Wood, et H. Husin, « The rheological behavior of crude oil in the presence of palm oil additives », juin 2021.
- [36] M. A. Theyab, « Wax deposition process: mechanisms, affecting factors and mitigation methods », mars 2018.
- [37] Z. Huang, H. S. Lee, M. Senra, et H. Scott Fogler, « A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines », 2011.
- [38] A. Olajire, « Review of wax deposition in subsea oil pipeline systems and mitigation technologies in the petroleum industry », mars 2021.

Références

- [39] R. Tiwary et A. Mehrotra, « Deposition from Wax–Solvent Mixtures under Turbulent Flow: Effects of Shear Rate and Time on Deposit Properties† », mars 2009.
- [40] J. Speight, « Wax Deposition and Fouling », 2015.
- [41] N. el H. GUEMIRI et S. CHTINI, « Etudes de déposition des paraffines cristallisables dans les conditions réelles », Université des sciences et de la technologie « Houari Boumediene », Bab Ezzouar, 2018.
- [42] C. Lira-Galeana et A. Hammami, « Chapter 21 Wax Precipitation from Petroleum Fluids: A Review » déc. 2000.
- [43] M. E. Newberry et K. M. Barker, « Formation Damage Prevention through the Control of Paraffin and Asphaltene Deposition », mars 1985.
- [44] Q. Huang, W. Wang, « A Pigging Model for Wax Removal in Pipes ». 32, févr. 2017.
- [45] K. Døble, « Wax Deposition as a Function of Flow Regimes », Master, 2018.
- [46] A. Dantas Neto, E. Gomes, E. Barros Neto, T. Castro, et M. Moura, « Determination of WAX Appearance Temperature(WAT) in paraffin/solvent systems by photoelectric signal and viscosimetry »
- [47] I. Struchkov et M. Rogachev, « Wax precipitation in multicomponent hydrocarbon system » août 2016.
- [48] La spectrométrie de masse en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse BOUCHONNET Stéphane , Librairie Lavoisier.