

**PROCEDE POUR CALCULER EN TEMPS REEL L'INDICE DE METHANE MN DE
LA PHASE LIQUIDE D'UN GAZ NATUREL LIQUEFIE.**

La présente invention se rapporte de manière générale à un
5 procédé de calcul en temps réel de l'indice de méthane d'un gaz
naturel liquéfié contenu dans un réservoir, et notamment dans un
réservoir embarqué.

Le GNL carburant est une alternative simple et efficace aux
combustibles classiques, tant du point de vue de l'émission de
10 CO₂, de particules polluantes que de la masse volumique
énergétique. De plus en plus d'acteurs se tournent vers son
utilisation, comme les transporteurs routiers, maritimes ou
ferroviaires.

Cependant, contrairement aux carburants classiques
15 raffinés, le GNL ne possède pas une composition standard. Selon
l'emplacement du gisement, le GNL peut contenir plus au moins de
composés lourds (C2, C3, C4,...).

La variance de la composition implique une difficulté : le
phénomène de cliquetis (ou « *knocking* » en anglais) peut se
20 déclarer dans les moteurs lorsque la part des composés lourds
est importante ; il est dû à une mauvaise combustion déclenchée
par des hydrocarbures lourds à un mauvais moment au mauvais
endroit, donnant lieu à un deuxième front de combustion : d'où
l'arrivée de problèmes de performance, de rendement et de tenue
25 mécanique, voire d'arrêts moteur, etc. L'indice de méthane est
le paramètre permettant de prévoir l'apparition de ce phénomène
et d'enclencher les actions correctrices nécessaires.

Pour résoudre ce problème d'appariation du phénomène de
cliquetis, l'indice de méthane doit être le plus stable possible.
30 Or, l'indice de méthane est aujourd'hui une grandeur mal connue
et dont les méthodes de détermination sont très diverses quant
au résultat. La méthode actuellement d'usage consistant à
calculer un indice de méthane à partir d'une composition de GNL
reçue au terminal reste donc une vue de l'esprit, sachant de

plus que cet indice varie avec le vieillissement, selon le
procédé de soutage du réservoir utilisé et selon la règle de
calcul choisie. La capacité de déterminer l'indice de méthane
est donc un enjeu primordial pour démocratiser et favoriser
5 l'essor du marché du GNL carburant au détail.

En l'état actuel de l'art, seule la détection d'un premier
cliquetis permet de déceler une dérive de l'indice de méthane
permettant d'opérer ensuite aux corrections nécessaires : la
technique actuellement employée est la détection de cliquetis
10 par capteur sonore, ce qui déclenche une modification du régime
moteur pour adapter l'entrée d'air et prévenir les prochains
cliquetis.

Pour déterminer l'indice de méthane d'un GNL, il est connu
de l'homme de l'art des solutions basées sur la détermination de
15 la composition de la phase gazeuse qui permettent d'approcher
l'indice de méthane. Cette détermination de la phase gazeuse
peut notamment être réalisée comme suit :

- par mesure optique par spectrométrie : cela permet une
précision suffisante sur les hydrocarbures lourds, mais
20 pas sur l'azote qui est utilisé pour couper le gaz en
vue de maîtriser l'indice de méthane (la spectrométrie
mesure la réponse spectrale des seules liaisons CH). De
plus, une telle méthode de détermination de la
composition n'est utilisée aujourd'hui que pour des
25 moteurs à essence (il existe donc encore une incertitude
sur sa capacité à répondre au besoin du GNL). Enfin,
une telle méthode est très coûteuse car le coût du
capteur optique est de l'ordre de 100 USD;
- par calcul par corrélation empirique avec des capteurs
30 de température et de pression : le coût d'une telle
solution représente, à l'heure actuelle, plus du tiers
du cout d'une cuve GNL, ce qui est assez dissuasif. En
outre, les capteurs de température et de
pression actuellement connus sont typiquement destinés

à des moteurs à essence et devraient, le cas échéant, être encore adaptés au GNL ;

- par mesure par chromatographie : l'encombrement et le coût de l'équipement rendent cette solution inenvisageable avec un réservoir embarqué.

Afin de pallier les inconvénients précités, le déposant a mis en place un procédé pour calculer en temps réel l'indice de méthane MN d'un gaz naturel liquéfié (généralement désigné par l'acronyme GNL) contenu dans un réservoir tel qu'un réservoir embarqué. Ce procédé de calcul de l'indice de méthane est basé sur la détermination de la composition d'un GNL en phase liquide multi-composants, qui n'utilise de manière avantageuse que trois types de capteurs différents. Cette détermination est ainsi économique et n'implique pas de mesures en phase gazeuse.

Les solutions connues de l'art antérieur (citées précédemment) cherchent à approcher la valeur de l'indice de méthane à partir de la détermination de la composition de la phase gazeuse ; elles trouvent donc des valeurs qui ne correspondent pas à la qualité réelle du gaz injecté dans le moteur. En effet, la composition de la phase gazeuse est différente de celle de la phase liquide à cause des différences de volatilité des composants.

Or, les technologies actuelles d'injection privilégient la vaporisation du GNL liquide. C'est donc cette composition de la phase liquide qui doit être approchée. Une fois la composition connue, il devient simple d'approcher l'indice de méthane par un calcul dépendant de la norme choisie.

Plus particulièrement, la présente invention a donc pour objet un procédé pour calculer en temps réel l'indice de méthane MN d'un gaz naturel liquéfié contenu dans un réservoir contenant du gaz naturel se répartissant en :

- une couche de gaz naturel (11) à l'état liquide (1) définie à un instant t donné par sa température $T(t)$ et

sa masse volumique $\rho(t)$, ladite couche de gaz naturel (11) étant en équilibre avec

- une couche de gaz naturel (12) à l'état gazeux (g),

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste en un
5 algorithme comportant, à un instant t donné, les étapes suivantes :

A. détermination, par mesure, de la température $T_0(t)$ et de la masse volumique $\rho_0(t)$ de la couche de gaz naturel à l'état liquide, ainsi que de la pression $P_0(t)$ de la
10 couche de gaz naturel à l'état gazeux (g) ;

B. calcul approché de la composition du gaz naturel liquéfié contenu dans le réservoir, par un algorithme de calcul de minimum sous contrainte, ledit algorithme comprenant les sous-étapes suivantes :

15 b1) détermination, par calcul de minimum sous contraintes, d'une première composition de masse volumique $\rho_0(t)$ et à pression $P_0(t)$, ou d'une première enveloppe de compositions présentant la même masse volumique $\rho_0(t)$ à pression $P_0(t)$;

20 b2) détermination, par calcul de minimum sous contraintes, d'une deuxième enveloppe de compositions présentant la même masse volumique $\rho_0(t)$ à température $T_0(t)$ et à pression $P_0(t)$, et dont la température d'équilibre $T_{eq}(t)$ à pression
25 $P_0(t)$ est égale à $T_0(t)$;

b3) détermination d'un point non singulier de la deuxième enveloppe donnant une composition approchante de la composition réelle du GNL ; et

30 b4) calcul de l'indice de méthane MN à partir de ladite composition approchante.

Le procédé de calcul selon l'invention est implémenté par ordinateur.

Par réservoir, on entend, au sens de la présente invention, une cuve pressurisée ou à pression ambiante, du type méthanier ou terminal gazier.

Par température d'équilibre T_{eq} (ou température de bulle) on entend, au sens de la présente invention, la température à partir de laquelle les premières bulles apparaissent quand on chauffe, à la pression du ciel gazeux.

Dans le cadre du procédé selon l'invention et en particulier de l'étape A, la mesure de la température $T_0(t)$ est réalisée à l'aide d'au moins un capteur de température. Toutefois, afin de s'assurer de l'homogénéité de la mesure dans la cuve de GNL, il est possible d'utiliser avantageusement plusieurs capteurs de températures, par exemple un capteur dans le ciel gazeux et trois capteurs dans couche de gaz naturel à l'état liquide, comme illustré sur la figure 1 (cf. exemple 1).

Dans le cadre de l'étape A du procédé selon l'invention, la mesure de la masse volumique $\rho_0(t)$ de la couche de gaz naturel à l'état liquide est réalisée à l'aide d'au moins un capteur de masse volumique. Un capteur unique peut suffire pour la mesure de la masse volumique, le GNL étant relativement homogène en termes de composition et de température dans un réservoir de stockage.

Dans le cadre de l'étape A du procédé selon l'invention, la mesure de la pression $P_0(t)$ de la couche de gaz naturel à l'état gazeux (g) est réalisée à l'aide d'au moins un capteur de pression. Un capteur unique peut suffire pour la mesure de la pression, la pression étant homogène dans la phase gazeuse.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de pouvoir approcher la composition d'un GNL, avec une très faible marge d'erreur (inférieure à 5%), à partir de mesures réalisées par trois types de capteurs différents (notamment la température et la masse volumique de la phase liquide du gaz naturel, et la pression de sa phase gazeuse).

En effet, si l'on part de l'hypothèse que le GNL, dont on

cherche à déterminer la composition, et par suite l'indice MN, contient jusqu'à des composés en C5 et de l'azote, on peut dénombrer classiquement 9 éléments le composant, à savoir : CH₄, C₂H₆, C₃H₈, iC₄H₁₀, nC₄H₁₀, iC₅H₁₂, nC₅H₁₂, C₆H₁₄ et N₂. En supposant
5 qu'une grandeur physique fournisse une équation reliant les fractions molaires de chaque composant, il serait nécessaire d'obtenir 8 informations différentes (la fraction du dernier composant se déduisant des 8 autres).

A cette fin, le procédé selon l'invention part des trois
10 paramètres clés mesurables que sont la température, la masse volumique de la phase liquide du GNL et la pression du gaz, auxquels il ajoute des hypothèses de condition « statistique » idéale (telle que rencontrée dans l'industrie du GNL et définie dans les publications du GIIGNL (acronyme désignant
15 l' « *International Group of Liquefied Natural Gas Importers* »)^[1]), et utilise un algorithme d'optimisation non linéaire mis en œuvre par un calculateur (par exemple un microprocesseur ou un PC) afin de résoudre l'équation (reliant les fractions molaires de chaque composant) en vue d'obtenir
20 l'indice de méthane.

L'étape principale du procédé selon l'invention est l'étape B de calcul approché de la composition du gaz naturel liquéfié contenu dans le réservoir par un algorithme de calcul de minimum sous contrainte mis en œuvre par un calculateur. Dès qu'un
25 utilisateur souhaite connaître les caractéristiques d'un GNL (composition, indice MN), le calculateur exécute l'algorithme de afin de déterminer la composition du GNL à partir de la température, de la pression et de la masse volumique.

Ce calcul repose sur une hypothèse essentielle : le GNL est
30 en équilibre avec sa phase gazeuse, c'est-à-dire que le liquide se situe thermodynamiquement sur sa courbe de bulle. Cette supposition est la clé de voute du calcul. En effet, supposer le GNL en équilibre (ce qui est le cas la plupart du temps dans un stockage de GNL) permet de mettre en relation la température, la

pression et la composition du GNL. Cette équation et la valeur de la masse volumique (dépendant de la composition) forment alors un système à résoudre afin de déterminer la composition.

L'algorithme du procédé selon l'invention permet de donner
5 en trois étapes (étapes b1 à b3) un ensemble de compositions possibles du GNL :

- on détermine d'abord une composition de GNL ou une
10 enveloppe de compositions de GNL présentant la masse volumique $p_0(t)$ mesurée à la pression mesurée $P_0(t)$ (étape b1) ; puis
- à partir de la composition ou enveloppe de compositions calculées à l'étape b1, on détermine une deuxième enveloppe de compositions dont la température d'équilibre $T_{eq}(t)$ à pression $P_0(t)$ est égale à la température mesurée
15 $T_0(t)$ (étape b2) ;
- on détermine alors un point non singulier donnant une composition approchante de la composition réelle du GNL (étape b3).

Afin de réduire l'espace des solutions (i.e. les
20 compositions possibles) obtenues à l'issue de chacune des étapes b1 et b2, celles-ci sont des étapes de calcul de minimum sous contrainte de type gradient (gradient conjugué, Newton projeté, point intérieur,...).

L'indice de méthane MN est ensuite calculé (étape b4) à
25 partir de la composition approchante obtenue à l'étape b3. Ce calcul est simple et utilise un des calculs standard de l'industrie du GNL (méthode AVL de l'entreprise éponyme, méthode CARB proposée par SAE International, méthode GRI du Gas Research Institute,...).

30 Quelle que soit la méthode de calcul utilisée, l'indice de méthane est un nombre adimensionnel compris entre 0 et 100, la valeur « 0 » correspondant en théorie à une composition comprenant 100% d'hydrogène et la valeur « 100 » correspondant à une composition comprenant 100% de méthane.

Pour une erreur de calcul sur la composition approchant de l'ordre de 5 à 10%, il est possible d'atteindre une précision sur la valeur de l'indice de méthane inférieure à 0,2% en fonction des conditions physiques de température et de pression.

5 Selon un premier mode de réalisation avantageux de l'étape b1) du procédé selon l'invention la détermination de la première enveloppe de compositions peut être réalisée comme suit en cherchant à résoudre les équations suivantes :

$$10 \quad \begin{aligned} & \min \rho(x, P_0) - \rho_0 \\ & \text{s.t.} \begin{cases} \rho(x, P_0) - \rho_0 \geq 0 \\ \sum x_i = 1 \\ x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \end{cases} \end{aligned}$$

avec :

15 ρ désignant la masse volumique calculée à partir de x et P_0
 ρ_0 désignant la masse volumique mesurée,
 P_0 désignant la pression mesurée,
 x désignant le vecteur composition, composé de x_i
 x_i désignant la fraction molaire du composant i , les exposants l
20 et u faisant respectivement référence à la limite inférieure et supérieure de cette fraction molaire.

Selon un deuxième mode de réalisation avantageux de l'étape b1) du procédé selon l'invention, la détermination de la première enveloppe de compositions peut également être réalisée comme
25 suit en cherchant à résoudre les équations suivantes :

$$\begin{aligned} & \min((\rho(x, P_0) - \rho_0)^2) \\ & \text{s.t.} \begin{cases} \sum x_i = 1 \\ x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \end{cases} \end{aligned}$$

30 avec :

ρ désignant la masse volumique calculée à partir de x et P_0
 ρ_0 désignant la masse volumique mesurée,
 P_0 désignant la pression mesurée,
 x désignant le vecteur composition, composé de x_i

x_i désignant la fraction molaire du composant i , les exposants l et u faisant respectivement référence à la limite inférieure et supérieure de cette fraction molaire.

Il est évident pour l'homme du métier de trouver d'autres modes de réalisation de l'étape b1) à partir des deux modes avantageux décrits ci-dessus, en utilisant d'autres types connus de calcul de minimum sous contrainte.

Selon un premier mode de réalisation avantageux de l'étape b2) du procédé selon l'invention la détermination de la deuxième enveloppe de compositions peut être réalisée comme suit en cherchant à résoudre les équations suivantes :

$$\begin{aligned} & \min T_{eq}(x, P_0) - T_0 \\ & s.t \left\{ \begin{array}{l} T_{eq}(x, P_0) - T_0 \geq 0 \\ \rho(x, P_0) - \rho_0 = 0 \\ \sum x_i = 1 \\ x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \end{array} \right. \end{aligned}$$

avec :

T_0 désignant la température mesurée,

T_{eq} désignant la température d'équilibre du GNL à pression P_0 , ρ , ρ_0 , P_0 , x , x_i , et u étant tels que définis précédemment.

Selon un deuxième mode de réalisation avantageux de l'étape b2) du procédé selon l'invention, la détermination de la deuxième enveloppe de compositions peut être réalisée comme suit en cherchant à résoudre les équations suivantes :

$$\begin{aligned} & \min ((T_{eq}(x, P_0) - T_0)^2) \\ & s.t \left\{ \begin{array}{l} \rho(x, P_0) - \rho_0 = 0 \\ \sum x_i = 1 \\ x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \end{array} \right. \end{aligned}$$

avec :

T_0 désignant la température mesurée,

T_{eq} désignant la température d'équilibre du GNL à pression P_0 , ρ , ρ_0 , P_0 , x , x_i , et u étant tels que définis précédemment.

Il est évident pour l'homme du métier de trouver d'autres modes de réalisation de l'étape b2) à partir des deux modes avantageux décrits ci-dessus, en utilisant d'autres types connus de calcul de minimum sous contrainte.

5 Selon un premier mode de réalisation avantageux de l'étape b3) du procédé selon l'invention, le point non singulier de la deuxième enveloppe peut être le barycentre de la deuxième enveloppe ou le point de la deuxième enveloppe qui est le plus proche du barycentre de la deuxième enveloppe.

10 Selon un deuxième mode de réalisation avantageux de l'étape b3) du procédé selon l'invention, le point non singulier de la deuxième enveloppe peut être calculé comme la moyenne renormalisée des compositions normalisées de la deuxième enveloppe.

15 D'autres modes de réalisation de l'étape b3) sont possibles à partir des deux modes avantageux décrits ci-dessus, en utilisant d'autres types connus de points singuliers.

D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence à la figure unique annexée, représentant schématiquement un exemple de réservoir (ou cuve) contenant du gaz naturel avec différents capteurs de température, masse volumique et pression.

25 Plus particulièrement, cette figure montre une cuve 1 horizontale contenant du gaz naturel se répartissant en :

- une couche de gaz naturel 11 à l'état liquide l, définie à un instant t donné, par sa température $T(t)$ et sa masse volumique $\rho(t)$, cette couche de gaz naturel 11 à l'état liquide étant en équilibre avec
- 30 - une couche de gaz naturel 12 à l'état gazeux (g), définie à un instant t donné par sa pression $P(t)$.

La cuve 1 comporte :

- une pluralité de capteurs de température 21, 22, 23, 24 pour déterminer la température $T_0(t)$ du GNL, ces capteurs

sont disposés sur un support 25, l'un d'entre eux 21 se situant dans la phase gazeuse (ou ciel gazeux) du GNL, et trois d'entre eux se situent dans la phase liquide (la température du gaz n'est pas prise en compte dans le calcul),

- un capteur de masse volumique 26 pour déterminer la masse volumique $\rho_0(t)$ du GNL à l'état liquide (un seul capteur est suffisant car le GNL à l'état liquide présente une densité homogène), et
- un capteur de pression 31 pour déterminer la pression $P_0(t)$ du ciel gazeux.

Une fois mesurées à chaque instant les valeurs de température $T_0(t)$, de masse volumique $\rho_0(t)$ et de pression $P_0(t)$, celles-ci sont injectées dans un calculateur mettant en œuvre le procédé selon l'invention pour définir une composition

approchante du GNL. Les résultats de ces simulations sont présentés dans l'exemple 1 ci-après.

Le procédé de calcul selon l'invention illustrée plus en détail dans l'exemple ci-après.

EXEMPLE

L'exemple ci-dessous est réalisé avec nombre limité de points (enveloppe de 6 compositions) à des fins pédagogiques et afin d'en faciliter la lecture et la compréhension du raisonnement par l'homme du métier. Celui-ci pourra aisément comprendre par déduction simple qu'en augmentant le nombre de points de mesure on arrivera à un résultat de l'indice dont la précision augmentera avec le nombre de points de mesure.

Les paramètres d'entrée du procédé selon l'invention sont les suivants :

- $T_0(t) = -160,76^\circ\text{C}$;
- $\rho_0(t) = 448,11 \text{ g/cm}^3$;
- $P_0(t) = 1190 \text{ mbar}$.

A partir de ces valeurs, on détermine alors une composition de GNL présentant la masse volumique $\rho_0(t)$ mesurée à la pression mesurée $P_0(t)$ (étape b1). Cette première composition est donnée dans le tableau 1 ci-après.

5

Tableau 1 : première composition

Composants du GNL	% mol (première composition)
CH ₄	91,09
C ₂ H ₆	7,14
C ₃ H ₈	1,54
iC ₄	0,117
nC ₄	0,01
iC ₅	0
nC ₅	0
C ₆	0
N ₂	0

Pour cette première composition, on a calculé la température d'équilibre par une méthode de calcul classique d'enveloppe de phase (par exemple la méthode de Rachford-Rice)^[2], qui est de -158,36°C. La masse volumique $\rho(t)$ est recalculée pour vérification : $\rho(t) = 448,11$ g/cm³ pour $T_0(t) = -160,76^\circ\text{C}$.

Puis, à partir de cette première composition calculée à l'étape b1, on détermine une enveloppe de compositions dont la température d'équilibre $T_{eq}(t)$ à pression $P_0(t)$ est égale à la température mesurée $T_0(t)$, soit $-160,76^\circ\text{C}$ (étape b2). Cette enveloppe comporte six compositions C1 à C6, qui sont détaillées dans le tableau 2 ci-après :

20

Tableau 2 : enveloppe de compositions pour laquelle $T_{eq}(t)=T_0(t)$

Composition du GNL	% mol (C1)	% mol (C2)	% mol (C3)	% mol (C4)	% mol (C5)	% mol (C6)
CH ₄	91,89	90,07	92,56	91,8	92,57	92,14
C ₂ H ₆	5,97	8,52	5	6,16	5	5,7
C ₃ H ₈	1,45	0,267	1,22	1,35	1,22	1,15
iC ₄	0	0	0,27	0,002	0,27	1,15
nC ₄	0	0	0,27	0,002	0,27	0
iC ₅	0	0	0	0	0	0
nC ₅	0	0	0	0	0	0
C ₆	0	0	0	0	0	0
N ₂	0,679	0,721	0,654	0,682	0,654	0,67

Pour cette enveloppe de compositions C1 à C6, on a calculé
 5 la température d'équilibre (également par une méthode de calcul
 classique d'enveloppe de phase telle que la méthode de Rachford-
 Rice)^[2]) : $T_{eq}(t) = -160,76^{\circ}\text{C}$, soit la température T_0 mesurée, ce
 qui montre que le calcul est réalisé correctement.

A partir de cette enveloppe de compositions C1 à C6, on
 10 détermine un point non singulier de la deuxième enveloppe donnant
 une composition approchante de la composition réelle du GNL.
 L'indice de méthane MN est ensuite calculé (étape b4) à partir
 de la composition approchante obtenue à l'étape b3.

Dans une premier cas, on prend comme point non singulier le
 15 barycentre donnant une composition approchante de la composition
 réelle du GNL (étape b3), donnée dans le tableau 3 ci-après :

Tableau 3 : composition du barycentre

Composants du GNL	% mol
CH ₄	91,8383333
C ₂ H ₆	6,05833333
C ₃ H ₈	1,1095
iC ₄	0,282
nC ₄	0,09033333
iC ₅	0
nC ₅	0
C ₆	0
N ₂	0,67666667

L'indice de méthane MN est ensuite calculé (étape b4) à partir de la composition approchante obtenue à l'étape b3. Ce calcul est simple et utilise des méthodes de calcul standard de l'industrie du GNL (CARB, GRI H/C, GRI coefficient linéaire, et MON/KIWA, MWM, AVL), qui sont des méthodes empiriques bien connues de l'homme de l'art basées sur différentes expériences et types de moteur. Les méthodes MWM et AVL sont les méthodes publiques les plus communément utilisées dans l'industrie.

Les résultats de ces calculs sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous pour chacune des différentes méthodes de calcul de l'indice de méthane, à partir de la composition du tableau 3.

Tableau 4 : indice de méthane MN

MN (Méthode CARB)	86,9427269
MN (Méthode GRI H/C)	79,9123525
MN (Méthode GRI coeff. linéaire)	81,1445809
Méthode MON/KIWA	78,9080193
Méthode MWM	78
Méthode AVL	78,7

On remarque que les différentes méthodes donnent des résultats différents. Ceci est normal car n'y a pas d'accord aujourd'hui dans l'industrie sur la méthode à utiliser pour calculer l'indice de méthane. Différentes méthodes existent, et chaque société a une méthode de prédilection. D'autres méthodes de calcul, moins répandues, existent et peuvent tout aussi bien être utilisées à partir de la composition précédemment déterminée.

10

Dans un deuxième cas, à partir de l'enveloppe de compositions C1 à C6 obtenue précédemment, on prend comme point non singulier la moyenne renormalisée des compositions normalisées de la deuxième enveloppe, dont la composition est donnée dans le tableau 5 ci-après :

15

Tableau 5: deuxième composition

Composants du GNL	% mol
CH ₄	91,7873393
C ₂ H ₆	6,05721857
C ₃ H ₈	1,10826957
iC ₄	0,28047889
nC ₄	0,09035225
iC ₅	0
nC ₅	0
C ₆	0
N ₂	0,67634147

L'indice de méthane MN est ensuite calculé (étape b4) à partir de cette composition approchante obtenue à l'étape b3 (donnée

20

dans le tableau 5) en utilisant les méthodes de calcul standard de l'industrie du GNL décrites précédemment (MWM, AVL). Les résultats des calculs d'indice de méthane sont indiqués dans le tableau 6 ci-dessous pour chacune des différentes méthodes
5 utilisées, à partir de la composition du tableau 5.

Tableau 6 : indice de méthane MN

MN (Méthode CARB)	86,9479438
MN (Méthode GRI H/C)	79,9169944
MN (Méthode GRI coeff. linéaire)	81,0463815
Méthode MON/KIWA	78,9166216
Méthode MWM	77
Méthode AVL	78,7

10 On constate que les valeurs calculées dans le tableau 6 sont proches de celles du tableau 4.

Tous les écarts entre le tableau 4 et le tableau 6 sont inférieurs à 0,2%, à l'exception de celui pour la méthode MWM, de 1,3%. La méthode MWM est connue dans l'industrie pour ne pas
15 être une méthode stable et donner des écarts de 1 en absolu pour des compositions très proches, donc ce résultat pouvait être attendu.

LISTE DES REFERENCES

- 5 [1] <http://www.giignl.org/publications>
- [2] *Procedure for use of electronic digital computers in
calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium.* RACHFORD
Jr, H. H., & RICE, J. D. s.l.: Journal of Petroleum Technology,
10 1952, Vol. 4(10), 19-3.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour calculer en temps réel l'indice de méthane
5 MN d'un gaz naturel liquéfié contenu dans un réservoir (1)
contenant du gaz naturel se répartissant en :

- une couche de gaz naturel (11) à l'état liquide (l),
définie à un instant t donné, par sa température $T(t)$ et
sa masse volumique $\rho(t)$, ladite couche de gaz naturel
10 (11) étant en équilibre avec

- une couche de gaz naturel (12) à l'état gazeux (g),
définie à un instant t donné par sa pression $P(t)$;

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste en un
algorithme comportant, à un instant t donné, les étapes
15 suivantes :

A. détermination par mesure de la température $T_0(t)$ et de
la masse volumique $\rho_0(t)$ de la couche de gaz naturel
(11) à l'état liquide (l), et de la pression $P_0(t)$ de
la couche de gaz naturel (12) à l'état gazeux (g) ;

20 B. calcul approché de la composition du gaz naturel
liquéfié (11) contenu dans le réservoir (1) par un
algorithme de calcul de minimum sous contrainte, ledit
algorithme comprenant les sous-étapes suivantes :

b1) détermination, par calcul de minimum sous
25 contraintes, d'une première composition de masse
volumique $\rho_0(t)$ et à pression $P_0(t)$, ou d'une
première enveloppe de compositions présentant
la même masse volumique $\rho_0(t)$ à pression $P_0(t)$;

b2) détermination, par calcul de minimum sous
30 contraintes, d'une deuxième enveloppe de
compositions présentant la même masse volumique
 $\rho_0(t)$ à température $T_0(t)$ et à pression $P_0(t)$, et

dont la température d'équilibre $T_{eq}(t)$ à pression $P_0(t)$ est égale à $T_0(t)$;

- b3) détermination d'un point non singulier de la deuxième enveloppe donnant une composition
 5 approchant de la composition réelle du GNL ; et
 b4) calcul de l'indice de méthane MN à partir de ladite composition approchante.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape

- 10 b1) de détermination de la première enveloppe de compositions est réalisée comme suit en cherchant à résoudre les équations suivantes :

$$15 \quad \begin{aligned} & \min \rho(x, P_0) - \rho_0 \\ & s.t. \begin{cases} \rho(x, P_0) - \rho_0 \geq 0 \\ \sum x_i = 1 \\ x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \end{cases} \end{aligned}$$

avec :

ρ désignant la masse volumique calculée à partir de x et P_0 ,

- 20 ρ_0 désignant la masse volumique mesurée, P_0 désignant la pression mesurée,

x désignant le vecteur composition, composé de x_i ,

x_i désignant la fraction molaire du composant i , les exposants l et u faisant respectivement référence à la limite inférieure et
 25 supérieure de cette fraction molaire.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape

- b1) de détermination de la première enveloppe de compositions est réalisée comme suit en cherchant à résoudre les équations
 30 suivantes :

$$\begin{aligned} & \min((\rho(x, P_0) - \rho_0)^2) \\ & s.t. \begin{cases} \sum x_i = 1 \\ x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \end{cases} \end{aligned}$$

avec :

ρ désignant la masse volumique calculée à partir de x et P_0 ,

ρ_0 désignant la masse volumique mesurée,

P_0 désignant la pression mesurée,

5 x désignant le vecteur composition, composé de x_i ,

x_i désignant la fraction molaire du composant i , les exposants l et u faisant respectivement référence à la limite inférieure et supérieure de cette fraction molaire.

10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b2) de détermination de la deuxième enveloppe de compositions est réalisée comme suit en cherchant à résoudre les équations suivantes :

$$15 \quad \begin{array}{l} \min T_{eq}(x, P_0) - T_0 \\ s.t. \left\{ \begin{array}{l} T_{eq}(x, P_0) - T_0 \geq 0 \\ \rho(x, P_0) - \rho_0 = 0 \\ \sum x_i = 1 \\ x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \end{array} \right. \end{array}$$

20 avec :

T_0 désignant la température mesurée,

T_{eq} désignant la température d'équilibre du GNL à pression P_0 ,

ρ désignant la masse volumique calculée à partir de x et P_0 ,

ρ_0 désignant la masse volumique mesurée,

25 P_0 désignant la pression mesurée,

x désignant le vecteur composition, composé de x_i

x_i désignant la fraction molaire du composant i , les exposants l et u faisant respectivement référence à la limite inférieure et supérieure de cette fraction molaire.

30

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape b2) de détermination de la deuxième enveloppe de compositions est réalisée comme suit en cherchant à résoudre les équations suivantes :

$$\begin{aligned} & \min((T_{eq}(x, P_0) - T_0)^2) \\ & s.t. \left\{ \begin{array}{l} \rho(x, P_0) - \rho_0 = 0 \\ \sum x_i = 1 \\ x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \end{array} \right. \end{aligned}$$

5

avec :

T_0 désignant la température mesurée,

T_{eq} désignant la température d'équilibre du GNL à pression P_0 ,

ρ désignant la masse volumique calculée à partir de x et P_0 ,

10 ρ_0 désignant la masse volumique mesurée,

P_0 désignant la pression mesurée,

x désignant le vecteur composition, composé de x_i ,

x_i désignant la fraction molaire du composant i , les exposants l

et u faisant respectivement référence à la limite inférieure et

15 supérieure de cette fraction molaire.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le point non singulier de la deuxième enveloppe est le barycentre de la deuxième enveloppe ou le point

20 de la deuxième enveloppe qui est le plus proche du barycentre de la deuxième enveloppe.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le point non singulier de la deuxième enveloppe

25 est calculé comme la moyenne renormalisée des compositions normalisées de la deuxième enveloppe.