

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②①

**N° 79 32019**

⑤④ Méthode et dispositif pour déterminer notamment la quantité de carbone organique contenue dans un échantillon.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). G 01 N 31/12, 25/00, 33/24.

②② Date de dépôt..... 28 décembre 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

⑦① Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE (Organisme professionnel), résidant en France  
et LABOFINA SA, résidant en Belgique.

⑦② Invention de : Jean Espitalie, Marcel Madec, Paul Leplat et Jacques Paulet.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Institut Français du Pétrole,  
4, av. de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison.

La présente invention concerne une méthode et un dispositif pour déterminer, notamment, la quantité de carbone organique contenue dans un échantillon, cette méthode permettant, si nécessaire, la détermination de la quantité de carbone minéral.

- 5 On détermine généralement la quantité totale de carbone contenue dans un échantillon en le chauffant en atmosphère oxydante jusqu'à 1 000° C au moins et en mesurant la quantité de dioxyde de carbone produit lors du chauffage. On considère qu'en faisant subir à un second échantillon un traitement similaire, à une température n'excédant pas 600° C,
- 10 la mesure de la quantité de gaz carbonique produit indique la teneur en carbone organique de l'échantillon. La différence entre ces deux résultats fournit la quantité de carbone minéral.

- Dans la pratique, si la première mesure est bien représentative de la quantité totale de carbone contenue dans l'échantillon, la
- 15 mesure effectuée sur le deuxième échantillon ne peut être valable que si l'échantillon ne contient pas de carbonates qui se décomposent à une température inférieure à 600° C ou lorsque ces carbonates sont en faible quantité comparativement à la quantité de carbone organique. Autrement dit, on ignore avec quelle précision la quantité de carbone organique
- 20 est déterminée. Il en est évidemment de même pour la quantité de carbone minéral qui est déduite de la différence des valeurs de la quantité totale de carbone et de la quantité de carbone organique.

- Par rapport à ces méthodes basées uniquement sur la pyrolyse, le but de la présente invention est de permettre une détermination plus
- 25 précise des quantités de carbone organique et de carbone minéral, ces résultats étant obtenus à partir d'un seul échantillon, ce qui supprime l'erreur due à l'hétérogénéité de la roche.

- L'invention pourra être bien comprise et tous ses avantages apparaîtront clairement lors de la description qui suit illustrée par
- 30 les figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 est un schéma synoptique illustrant la méthode selon l'invention,
- la figure 2 représente schématiquement un mode de réalisation de l'invention, et
- 5 - la figure 3 montre un exemple de réalisation d'un dispositif de dosage du dioxyde de carbone.

Le procédé selon l'invention est schématisé sur la figure 1 et comporte la pyrolyse de l'échantillon E dans un premier four 1, en atmosphère neutre et à une température  $\theta_1$  comprise entre 500° et 600° C.  
10 cette pyrolyse produisant le craquage de la matière organique contenue dans l'échantillon.

Les effluents résultant de cette pyrolyse sont analysés en 2 pour déterminer d'une part la quantité de produits hydrocarbonés ou d'hydrocarbures (H-C) et d'autre part la quantité de dioxyde de carbone  
15 ( $\text{CO}_2$ ) qui provient de la décomposition précoce de certains carbonates lorsque l'échantillon est chauffé à la température  $\theta_1$ . Ces carbonates sont par exemple, mais non exclusivement, la nahcolite (bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ ), la dawsonite (carbonate double de sodium et d'aluminium  $\text{NaAlCO}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) qui se décomposent à des températures comprises entre  
20 200 et 300°C ou encore la sidérite (carbonate de fer  $\text{FeCO}_3$ ) dont la température de décomposition est comprise en 400 et 500°C, etc...

De la quantité d'hydrocarbures ou produits hydrocarbonés on détermine en 3 la quantité de carbone organique  $C_p$  contenue dans les effluents de la pyrolyse de l'échantillon en atmosphère neutre.

25 De même, on évalue en 4 la quantité de carbone minéral  $C_{m1}$  correspondant au gaz carbonique provenant de la décomposition précoce de certains carbonates.

Les valeurs de  $C_p$  et  $C_{m1}$  sont mémorisées dans des mémoires  
5 et 6 respectivement.

Ces déterminations ont été indiquées en trait continu sur la figure 1.

Le résidu de pyrolyse sous atmosphère de gaz inerte  $E_R$  est placé dans un four 7 qui est de préférence différent du four 1, pour des raisons pratiques.

Le résidu  $E_R$  est alors chauffé en atmosphère oxydante ( $O_2$  et/ou air) jusqu'à une température  $\theta_2$  qui est au plus égale à la température  $\theta_1$ . Pour que les mesures soient effectuées dans un temps assez court,  $\theta_2$  est une température isotherme fixée à  $\theta_1 - \Delta\theta$  avec

10

$$0 < \Delta\theta < 50^\circ \text{ C}$$

De cette façon seul le carbone organique contenu dans le résidu d'échantillon  $E_R$  produit du gaz carbonique ( $CO_2$ ) qui est analysé en 8 et à partir duquel on détermine la quantité correspondante de carbone organique  $C_R$ . L'information obtenue est transmise à la mémoire 5 où l'on calcule par addition des valeurs  $C_p + C_R$  la quantité totale de carbone organique " $C_{org} \text{ Total}$ " contenue dans l'échantillon.

Puis la température du second four 7 est élevée jusqu'à une température  $\theta_3$  capable de provoquer la décomposition de tous les produits carbonatés contenus dans l'échantillon et en particulier ceux qui se décomposent à une température supérieure à la valeur  $\theta_1$ . La valeur de la température  $\theta_3$  est donc choisie supérieure à  $\theta_1$  et par exemple égale à  $1000^\circ \text{ C}$  assurant ainsi la décomposition des carbonates dont les principaux sont la calcite  $[CaCO_3]$ , la dolomite  $[CaMg(CO_3)_2]$  etc... pour lesquels la décomposition thermique se produit au delà de  $600^\circ \text{ C}$ .

25

Le gaz carbonique qui résulte de cette décomposition des carbonates est transmis à un dispositif 9 qui l'analyse et détermine la quantité de carbone minéral  $C_{m2}$  s'y rapportant. Cette valeur est transmise à la mémoire 6 où elle est ajoutée à la valeur  $C_{m1}$  pour fournir la quantité totale " $C_{min} \text{ Total}$ " de carbone minéral contenue dans l'échan-

tillon analysé.

Eventuellement, et si nécessaire, la quantité de carbone total peut être obtenue par addition des valeurs

$$C_{\text{org}} \text{ Total} + C_{\text{min}} \text{ Total} = C \text{ Total.}$$

- 5 Les avantages de la présente invention dans l'analyse d'un échantillon de sédiments découlent de façon évidente de ce qui précède.

En effet, la connaissance précise de la quantité totale de carbone organique permet d'apprécier les caractéristiques pétrolières du sédiment d'où provient l'échantillon. Bien entendu, il sera possible  
 10 de distinguer les hydrocarbures déjà présents dans l'échantillon des produits hydrocarbonés résultant du craquage de la matière organique en atmosphère neutre en chauffant d'abord l'échantillon dans le premier four jusqu'à une température  $\theta'_1$  d'environ 300° C permettant la vaporisation des hydrocarbures présents dans l'échantillon sans produire  
 15 le craquage de la matière organique. Il est même possible de distinguer les hydrocarbures gazeux des hydrocarbures liquides en chauffant tout d'abord l'échantillon jusqu'à une température  $\theta''_1$  généralement inférieure à 90° C qui permet le dégazage des hydrocarbures contenus dans l'échantillon, puis jusqu'à la température  $\theta'_1$  assurant la vaporisation des  
 20 hydrocarbures liquides présents dans l'échantillon et enfin à la température  $\theta_1$  comprise entre 500° et 600° C assurant le craquage de la matière organique.

La teneur en carbone minéral est d'autre part une information précieuse pour déterminer la lithologie des niveaux traversés au cours  
 30 d'un forage.

La figure 2 montre schématiquement l'appareillage pour mettre en oeuvre la méthode selon l'invention.

Il comporte un premier four 1 qui est ici une enceinte tubulaire étanche, de préférence verticale, dans laquelle peut être introduit un support d'échantillon 11 et qui est alimentée en gaz neutre tel qu'azote ou hélium, par une canalisation 12. Le déplacement du support 11 et l'étanchéité sont assurés par un dispositif schématisé en 13. Ce four est muni de moyens 14 de tout type connu tel que résistance électrique etc..., assurant l'élévation de température à l'intérieur du four jusqu'à une valeur  $\theta_1$  comprise entre 500° C et 600° C, mais ces moyens peuvent également être adaptés à maintenir dans le four 1 une température constante  $\theta_1$ . Des moyens de commande et de programmation du fonctionnement des moyens de chauffage peuvent être prévus. Ils n'ont pas été représentés pour ne pas compliquer la figure, mais leur réalisation est à la portée des techniciens.

A sa partie supérieure, le four 1 communique avec un dispositif diviseur de flux 10 qui est de préférence à la même température que le four 1 pour éviter des phénomènes de condensation de l'effluent, résultant du craquage de la matière organique.

Ce diviseur assure le transfert d'une fraction déterminée de l'effluent vers un détecteur approprié 15 tel que, par exemple, un détecteur à flamme ionisante qui délivre un signal représentatif de la quantité de carbone organique contenue dans l'effluent. Ce signal est transmis à un circuit de traitement approprié 20 comportant un microprocesseur convenablement programmé.

La fraction restante de l'effluent produit par le craquage de la matière organique en atmosphère neutre traverse tout d'abord un piège à hydrocarbures 16, puis un piège à eau 17 où sont retenus respectivement les hydrocarbures condensables à la température ambiante et l'eau contenus dans l'effluent de pyrolyse. Grâce à une vanne à trois voies et deux positions 18, l'effluent traverse un dispositif 19 où le gaz carbonique est piégé avant rejet de l'effluent dans l'atmosphère par une vanne 21 à quatre voies et deux positions.

A la fin de l'étape de pyrolyse sous atmosphère neutre qui dure au moins cinq minutes, les vannes 18 et 21 sont actionnées de sorte que le piège à gaz carbonique 19 est relié à une source de gaz neutre tel que de l'hélium et à un appareillage 22 adapté à mesurer la quantité de  $\text{CO}_2$  qu'il reçoit et à déterminer la quantité de carbone correspondante. Simultanément, le piège 19 est réchauffé par des moyens de chauffage 19a pour provoquer la désorption du  $\text{CO}_2$ .

L'appareillage de mesure 22 délivre un signal représentatif de la quantité de carbone minéral à partir de la quantité de gaz carbonique  $\text{CO}_2$  provenant de la décomposition jusqu'à la température  $\theta_1$  des produits carbonatés contenus dans l'échantillon.

Le résidu de pyrolyse sous gaz inerte est ensuite transféré dans un second four 7 du même type que le four 1. Ce four est constitué par une enceinte tubulaire placée verticalement et dans laquelle peut être introduit un support d'échantillon 71, cette enceinte étant alimentée en air et/ou en oxygène  $\text{O}_2$  par une canalisation 72. Le déplacement du support 71 et l'étanchéité sont assurés par un dispositif schématisé en 73.

Ce four est muni de moyens 74 pouvant être de tout type connu, tels qu'une résistance électrique, assurant l'élévation de la température à l'intérieur du four 7. Ces moyens de chauffage sont adaptés à maintenir dans le four 7, pendant une première période, une température au plus égale à la valeur  $\theta_1$  et de préférence inférieure à  $\theta_1$  d'une valeur  $\Delta\theta$  comprise entre 0 et  $50^\circ \text{C}$ . A titre d'exemple, de bons résultats ont été obtenus en choisissant les valeurs de température suivantes  $\theta_1 = 600^\circ \text{C}$  et  $\theta_2 = 550^\circ \text{C}$ . Ces moyens de chauffage sont également adaptés à maintenir dans le four 7, pendant une seconde étape succédant à la première, une température  $\theta_3$  comprise entre  $750^\circ \text{C}$  et  $1100^\circ \text{C}$  et plus généralement voisine de  $1000^\circ \text{C}$ .

du dispositif de chauffage 74 peuvent être prévus mais n'ont pas été représentés.

A sa partie supérieure le four<sup>7</sup> communique avec un dispositif de piégeage de l'eau 23 puis à travers une vanne à quatre voies et deux positions 24, alternativement avec deux dispositifs 25 et 26, le premier pour le piégeage du gaz carbonique résultant de l'oxydation de la matière organique à la température  $\theta_2$ , le second pour le piégeage du gaz carbonique résultant de la décomposition, à la température  $\theta_3$ , des composés carbonatés encore présents dans l'échantillon. Le gaz carbonique adsorbé par les dispositifs 25 et 26 peut être désorbé par chauffage (entre 250-350° C) produit par des éléments chauffants 25a et 26a pour être transmis séparément à l'appareillage de mesure 22 à travers une vanne 27 à quatre voies et deux positions et la vanne 21.

Les mesures effectuées sont transmises au circuit de traitement 20 qui délivre alors les informations nécessaires, c'est-à-dire les quantités totales de carbone organique, d'une part, et de carbone minéral, d'autre part.

A cette fin, le circuit de traitement 20 peut comporter un microprocesseur programmé. Ce microprocesseur peut alors être programmé pour assurer également et automatiquement le fonctionnement des organes de chauffage 14, 19a, 25a et 74, celui des vannes 18, 21, 24 et 27 ainsi que le transfert de l'échantillon du four 1 vers le four 7.

L'appareil 22 de mesure du carbone pourra être de tout type connu et comporter un détecteur 28 à conductivité thermique ou à thermistance, ou un détecteur à infrarouge, etc... précédé ou non d'une colonne chromatographique 29, comme représenté sur la figure 3.

Des modifications pourront être apportées sans pour autant sortir du cadre de la présente invention. Par exemple, si on ne désire connaître que la quantité totale de carbone organique, seules les étapes concernées de la méthode pourront être mises en oeuvre.



## R E V E N D I C A T I O N S

=====

1. - Méthode pour déterminer notamment la quantité de carbone organique contenue dans un échantillon de sédiment, caractérisée en ce qu'on réalise successivement les étapes suivantes :

a) chauffage de l'échantillon en atmosphère neutre jusqu'à une première température capable de provoquer le craquage d'une fraction au moins de la matière organique,

b) mesure de la quantité de carbone organique contenue dans une fraction au moins de l'effluent résultant du craquage de la matière organique en atmosphère neutre,

c) chauffage de l'échantillon en atmosphère oxydante jusqu'à une seconde température au plus égale à la première température,

d) mesure de la quantité de carbone organique contenue dans l'effluent résultant de l'oxydation de la matière organique, et

e) détermination à partir de ces mesures de la quantité totale de carbone organique contenue dans l'échantillon.

2. - Méthode selon la revendication 1 pour la détermination des quantités de carbone organique et de carbone minéral contenues dans l'échantillon, caractérisée en ce qu'on effectue la mesure de la quantité de carbone organique contenue dans l'effluent résultant du craquage en atmosphère neutre sur une fraction déterminée de cet effluent, en ce qu'on mesure la quantité de carbone minéral contenue dans la fraction restante de cet effluent et en ce que, après la mesure de la quantité de carbone organique contenue dans l'effluent résultant de l'oxydation de l'échantillon, on chauffe ce dernier en atmosphère oxydante jusqu'à une troisième température capable de provoquer la décomposition de tous les produits carbonatés contenus dans l'échantillon, on mesure la quantité de carbone minéral contenu dans l'effluent résultant de cette troisième élévation de température et on détermine à partir de

l'ensemble des mesures effectuées les quantités de carbone organique et de carbone minéral contenues dans l'échantillon.

3. - Méthode selon la revendication 2, caractérisée en ce que lesdites première et seconde températures sont comprises entre 500° C et 600° C  
5 et ladite troisième température est comprise entre 750° C et 1 100° C.

4. - Méthode selon la revendication 3, caractérisée en ce que ladite troisième température est voisine de 1 000° C.

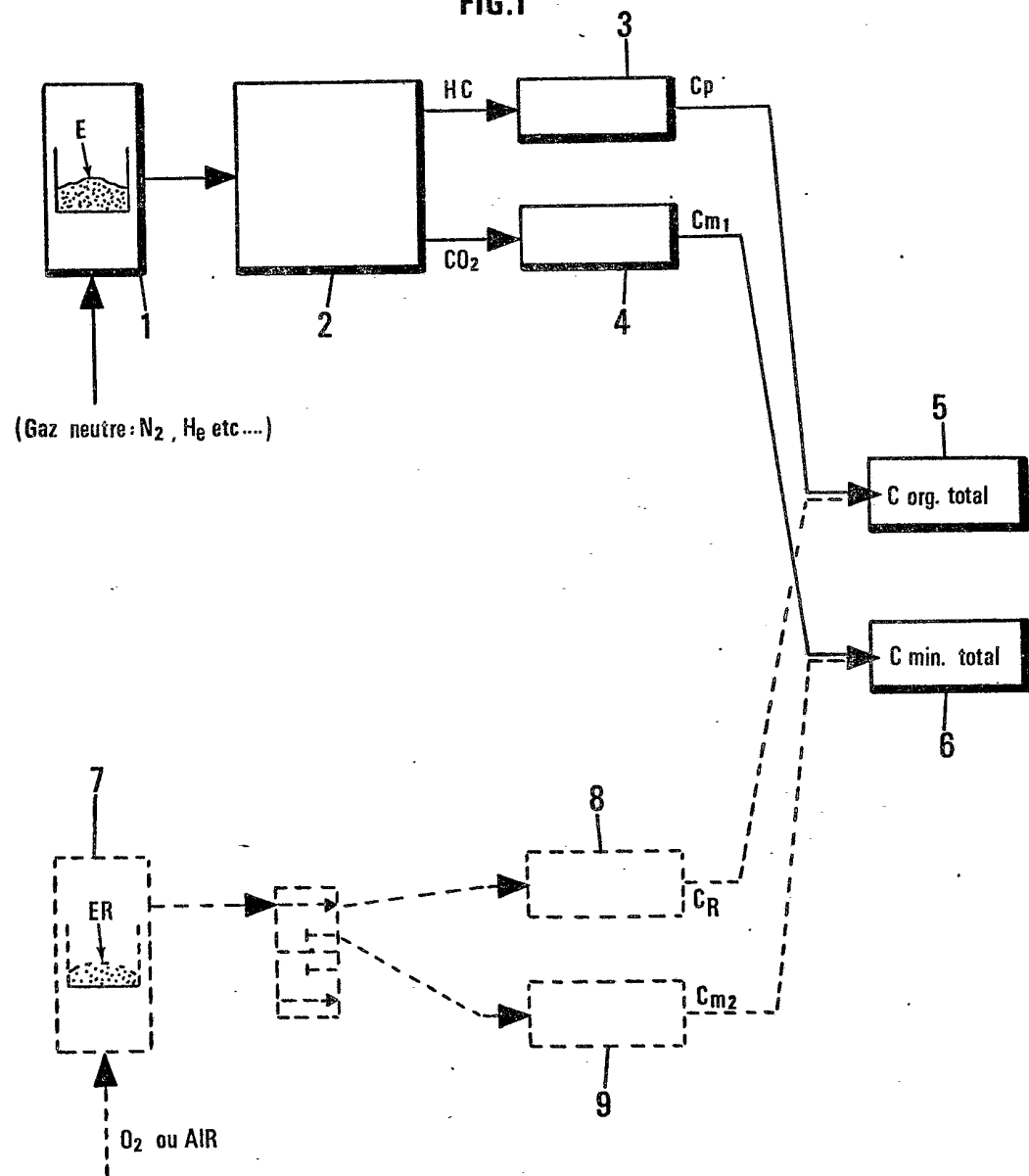
5. - Dispositif pour déterminer notamment la quantité de carbone organique contenue dans un échantillon, caractérisé en ce qu'il comporte  
10 un premier four équipé de moyens de chauffage pour augmenter la température jusqu'à une première valeur capable de provoquer le craquage de la matière organique de l'échantillon, un support d'échantillon déplaçable dans ce four, des moyens d'alimentation de ce four en gaz neutre, un organe de mesure relié audit premier four pour mesurer la quantité de  
15 carbone organique contenue dans l'effluent qui se dégage au cours du craquage en atmosphère neutre de la matière organique, un second four équipé de moyens de chauffage pour augmenter la température jusqu'à une seconde valeur au plus égale à la première, un support d'échantillon déplaçable dans ce second four, des moyens d'alimentation de ce second  
20 four en gaz oxydant, des moyens de mesure de la quantité de carbone contenue dans les effluents produit par le chauffage de la matière organique en atmosphère oxydante dans le second four et des moyens de traitement des mesures effectuées, ces moyens de traitement indiquant la quantité de matière organique contenue dans l'échantillon.

25 6. - Dispositif selon la revendication 5 permettant la détermination des quantités totales de carbone organique et de carbone minéral contenues dans un échantillon, caractérisé en ce que lesdits moyens de chauffage dudit second four sont adaptés à élever la température jusqu'à une troisième valeur assurant la décomposition de tous les produits  
30 carbonatés contenus dans l'échantillon, et en ce que le dispositif comporte

- un organe diviseur communiquant avec ledit premier four et divisant l'effluent résultant du craquage en atmosphère neutre de la matière organique en deux fractions dont la première est transmise audit organe de mesure, trois circuits adaptés à retenir provisoirement par adsorption le gaz carbonique contenu dans les effluents qui les traversent, le premier étant en communication avec ledit organe diviseur pour recevoir la seconde fraction de l'effluent résultant du craquage en atmosphère neutre de la matière organique, des premiers moyens de connexion mettant sélectivement et successivement en communication ledit second four avec lesdits second et troisième circuits, de sorte que le second circuit reçoive l'effluent produit par le chauffage de la matière organique en atmosphère oxydante jusqu'à la deuxième valeur de température, et que le troisième circuit reçoive l'effluent résultant du chauffage de l'échantillon en atmosphère oxydante jusqu'à la troisième température, et un sélecteur connectant successivement chacun des trois circuits auxdits moyens de mesure de la quantité de carbone, et en ce que lesdits moyens de traitement des mesures effectuées par l'organe de mesure et par lesdits moyens de mesure indiquent les quantités totales de carbone organique et de carbone minéral contenues dans l'échantillon.
7. - Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comporte une colonne chromatographique interposée entre le sélecteur et les moyens de mesure.

PL.I-2

FIG.1



PL II.2

FIG.2

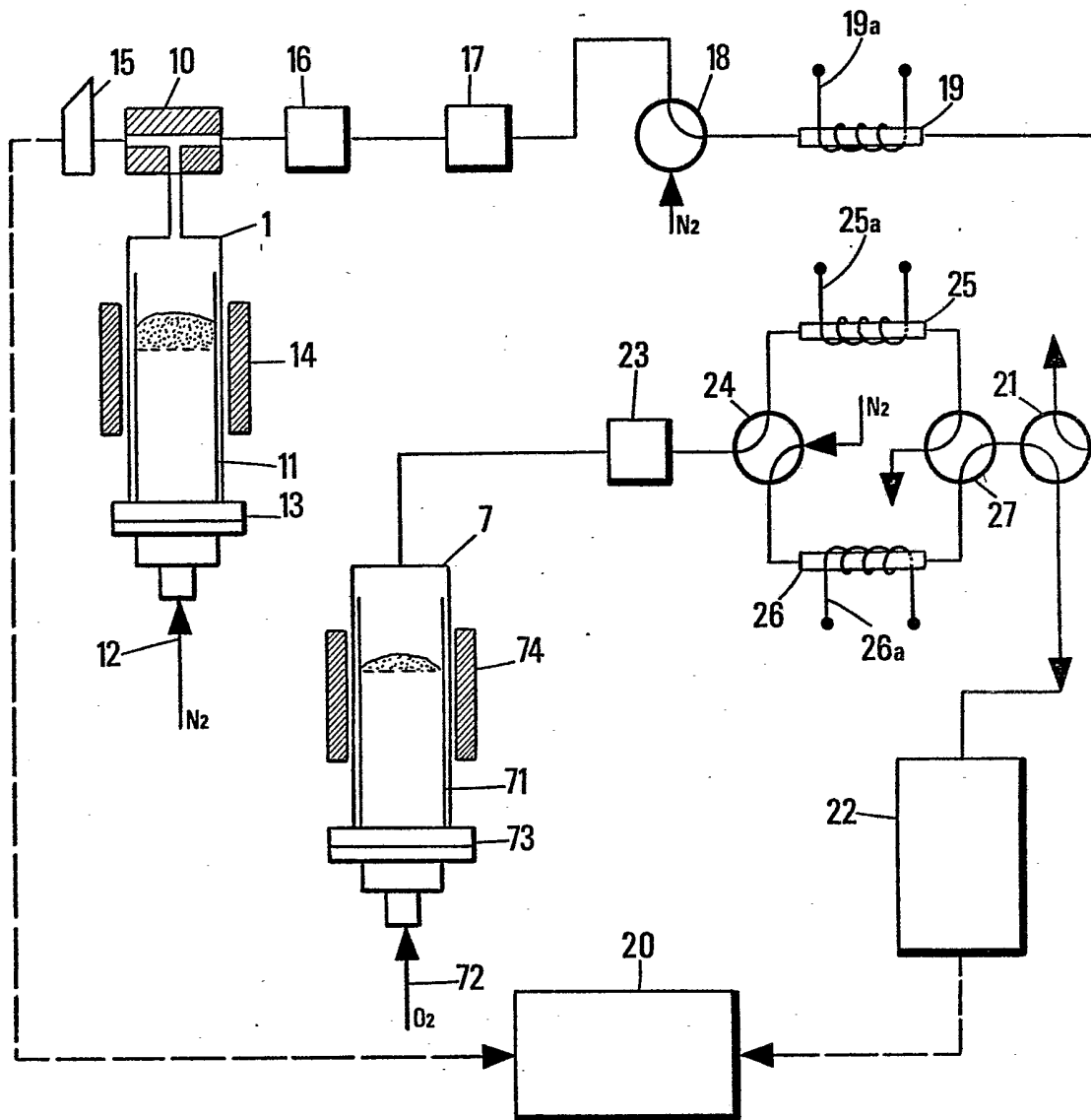


FIG.3

