

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160779 B

(21) Patentansøgning nr.: 2715/85

(51) Int.Cl.⁵ G 01 N 1/00

(22) Indleveringsdag: 14 jun 1985

(41) Alm. tilgængelig: 19 dec 1985

(44) Fremlagt: 15 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 jun 1984 FR 8409622

(71) Ansøger: *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE; 4, Avenue de Bois-Preau; 92502 Rueil-Malmaison, FR

(72) Opfinder: Francoise *Behar; FR, Jeannine *Roucache; FR, Jean *Auger; FR, Luc *Boudet; FR

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Indretning, der navnlig er anvendelig til pyrolyse af faste eller væskeformige prøver, der er udtaget i lille mængde

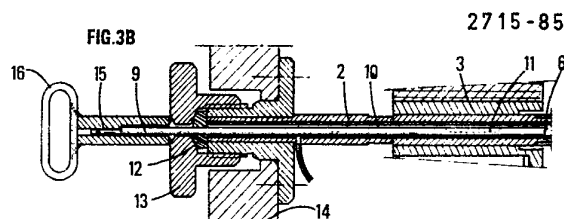
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2715-85

En indretning der navnlig er anvendelig til pyrolyse af faste eller væskeformige prøver, der er udtaget i lille mængde, består navnlig af en målestang-prøvebærer (9), der er i indgreb i en rørformet kappe (2), idet der efterlades et reduceret dødromsvolumen. Denne målestang har et langstrakt hulrum (11), der udmunder ved oversiden, og som modtager den prøve, som er i kontakt med vektorgassen. Målestang-prøvebæreren (9) kan indtage to stillinger, og i den ene placeres prøven (5) i en zone med moderat temperatur, og i den anden stilling placeres prøven i en opvarmingszone (3).

En således tilvejebragt indretning, der har et meget begrænset dødromsvolumen er særlig anvendelig til brug ved studier af geologiske sedimenter.



2715-85

DK 160779 B

Den foreliggende opfindelse angår en indretning, der navnlig er anvendelig til pyrolyse af faste eller væskeformige prøver, der er udtaget i lille mængde, og som består af en rørformet kappe, hvori der er defineret en zone for opvarmning af prøven, organer til opvarmning og organer til måling af temperaturen i nævnte zone, en prøvebærer, der er beregnet til at blive indført i den rørformede kappe ind i opvarmningszonen, hvilken rørformet kappe har en for afløb beregnet afgangsåbning, der er forbundet med mindst en fælde og/eller et måle- og analyseapparat, hvilken indretning ligeledes har en indføringsåbning for en vektorgas, der er beregnet til at meddrive disse afløb, hvilke åbninger er anbragt på hver side af opvarmningszonen, hvilken prøvebærer er forbundet med en stang, som går ind i den rørformede kapper.

Indretningen ifølge opfindelsen er særlig anvendelig til brug ved pyrolyse, der ledsages af en kromografisk analyse af rene organiske materialer (asfaltén, kerogén, carbon) eller opløst i en mineralmatrice (nyere sedimenter, moderklipper), for eksempel med henblik på at etablere en forbindelse mellem sammensætningen af en råolies kulbrinte-fraktion og dens asfalténpyrolysat, for at etablere en korrelation mellem kerogénpyrolysatene og asfalténerne, der er udvundet af samme moderklippe, eller endda for at kende disse pyrolysaters ændringer med den geologiske evolution (funktion af dybden i én og samme formation), og disse teknikker kan eventuelt anvendes for at tilvejebringe korrelationer mellem råolien og moderklippen og korrelationer mellem råolier.

Der kendes allerede indretninger, der er anvendelige til pyrolyse af prøver, der er udtaget i lille mængde, disse indretninger har en rørformet kappe, i hvis indre der er afgrænset en zone for opvarmning af prøven, opvarmningsorganer og organer til måling af temperaturen i nævnte zone, en prøveholder, der er beregnet til at blive indført i den rørformede kappe til nævnte opvarmningszone. Den rørformede kappe har en til afløb beregnet afgangsåbning, der er forbundet med måle- og analyseapparater. Disse indretninger har en åbning for indføring af en vektorgas, der er beregnet til at medbringe disse afløb. Åbningerne er anbragt på hver side af opvarmningszonen.

Prøveholderen er forbundet med en stang, der er i indgreb i den rørformede kappe.

Den væsentligste ulempe ved visse af disse kendte indretninger er, at prøven, der er udsat for pyrolysen, er anbragt i et afgrænset rum. Dette afgrænsede rum består for eksempel af en skål, der er forsynet med et dæksel, hvilket ikke tillader en total skylning ved hjælp af vektorgassen.

En anden ulempe ved kendte indretninger er, at de udviser et relativt stort dødrum mellem pyrolyseovnen og den fælde, hvor pyrolyseprodukterne tilbageholdes eller måle- og/eller analyseapparatet, hvortil ovnen er forbundet.

Disse ulemper er ifølge den foreliggende opfindelse overvundet med en indretning af den ovenfor indikerede type, hvori der mellem stangen og kappen eksisterer et reduceret ringformet rum for vektorgassens strømning, at stangen har et langstrakt hulrum, der udmunder i stangens sidevæg ud mod det ringformede rum, og som er indrettet til at modtage prøven (S), og at der eksisterer tætningsorganer, som sikrer tætningen mellem stangen og den rørformede kappe samt, at betjeningsorganer for positionering af hulrummet i den rørformede kappe er fastgjort til stangen ved den ene ende, som ikke skal ind i den rørformede kappe.

Den rørformede kappe og prøvebærerstangen er fortrinsvis anbragt i en tilnærmelsesvis vandret retning, idet hulrummet, der indeholder prøven, er anbragt på en sådan måde, at det udmunder opefter.

Ifølge en særlig fordelagtig udførelsesform omfatter tætningsorganerne en sammentrykkelig ring, hvori stangen kan glide, hvilken ring samvirker med et tillukningsorgan, der kan fastholdes, for eksempel ved fastskruning, på nævnte ende af den rørformede kappe og sikrer samtidig ved sammentrykning af ringen, tætheden mellem stangen og kappen samt fastholdelsen af prøven i en på forhånd valgt stilling inde i den rørformede kappe.

Stangen er fortrinsvis forskydelig mellem en første stilling, hvor hulrummet, der indeholder prøven, er anbragt i en zone med moderat temperatur i den rørformede kappe og en anden stilling, hvor hulrummet er anbragt i opvarmningszonen.

Køleorganer, som for eksempel en ribbekøler, kan fordelagtigt være

anbragt i området ved den rørformede kappes zone med moderat temperatur.

5 Væggen af den rørformede kappes boring såvel som stangens væg kan være tilvejebragt af et materiale, der er kemisk inert over for afløb fra pyrolysen.

Ifølge en særlig foretrukket udførelsesform har den rørformede kappe en boring, hvis væg er af guld, og stangen er ligeledes af guld.

10

Stangen kan fordelagtigt have organer for indstilling af stillingen for hulrummet, som modtager prøven langs og omkring aksen for den rørformede kappe, når prøvestangen er i indgreb med kappen.

15 Opfindelsen vil herefter blive forklaret nærmere under henvisning til udførelsesformer, som er illustreret i den medfølgende tegning, og hvor

fig. 1 viser et samlet billede af en første udførelsesform for indretningen,

20 fig. 2 et billede af en anden udførelsesform med reduceret størrelse eller et mikropyrolyseapparat,

fig. 3A og 3B skematiske snitbilleder, som respektivt viser prøvebærer-
stangen i en første stilling, hvor prøven er anbragt i en
"kold" zone og i en anden stilling, hvor denne prøve er an-
bragt i opvarmningszonen,

25

fig. 4 et skematisk snit, der viser prøvebærerstangen udstyret med
tætnings- og positioneringsorganer såvel som en betjenings-
nøgle, og

fig. 4A og 4B partielle snit, i forstørret målestok, af enderne af
30 denne prøvebærerstang.

I de forskellige figurer, hvor samme henvisningsbetegnelser er blevet
anvendt til at betegne samme organer, betegner henvisningsbetegnelsen
1 som helhed en rørformet ovn, der for eksempel består af en Monel
35 legering, og hvis boring har en væg, der er dannet af en indre rørfor-
met kappe 2, i hvis indre der er defineret en opvarmningszone 3 for
prøven.

Henvisningsbetegnelsen 4 betegner ovnens opvarmningsorganer, som for

eksempel en elektrisk modstand, og 5 betegner organer til måling af temperaturen i opvarmningszonen 3 (termoelement).

5 Den rørformede kappe 2 har en afløb-afgangsåbning 6, som er forbundet med en eller flere fælder 7 (se fig. 1) og/eller med måle- og analyseapparater 7a, som for eksempel et apparat til gasfasekromatografi (se fig. 2) og en indføringsåbning 8 for en vektorgas (for eksempel argon), der har til formål at meddrive disse afløb.

10 Apparatet 7a kan for eksempel ligeledes bestå af en flammeioniserings-detektor.

Åbningerne 6 og 8 er anbragt på hver side af opvarmningszonen 3.

15 Prøvebæreren består i det væsentlige af en stang 9, som er i indgreb med den rørformede kappe 2 på en sådan måde, at der består et ringformet reduceret rum 10 for vektorgassens strømning.

20 Prøvebærerstangen 9 har et langstrakt hulrum 11 med reduceret volumen eller en rende, der udmunder på stangens sidevæg. I det viste eksempel er dette hulrum med en meget langstrakt form beregnet til at modtage en prøve S i et lag med meget lille tykkelse. Ovnene 1 er anbragt på en tilnærmelsesvis vandret måde, og stangen 9 er anbragt i kappen 8 på en sådan måde, at hulrummet 11, der modtager prøven, udmunder opefter.
25 Denne placering bevirker, at dødrummet inde i den rørformede ovn 1 kan reduceres mest muligt.

Indretningen har ligeledes tætnings- og positioneringsorganer for hulrummet 11 i den rørformede kappe 2, hvilke organer passer til den ene
30 ende af kappen 2.

I den viste udførelsesform består disse organer af en sammentrykkelig ring 12, hvori stangen 9 kan glide, hvilken ring samvirker med et organ 13, der er beregnet for tillukning af ovnen, og som kan lukkes,
35 for eksempel ved fastskriving, til enden af denne ovn, og således ved sammentryk af ringen 12 samtidig sikrer tætheden mellem stangen 9 og kappen 2, såvel som fastholdelsen af hulrummet 11, og således prøven S i en på forhånd valgt stilling inde i den rørformede kappe 2.

Den ovenfor beskrevne indretning udviser en fordel, idet den ikke indeholder nogen ventiler og heller intet strømdeleorgan i banen for pyrolyseafløbene.

- 5 Prøvebærerstangen 9 er forskydelig mellem en første stilling (se fig. 3A), hvor hulrummet 11, der indeholder prøven S, er anbragt i en zone med moderat temperatur i den rørformede kappe 2 og en anden stilling (se fig. 3B), hvor hulrummet 11 er anbragt i nævnte opvarmningszone 3.
- 10 Afkølingsorganerne består af en ribbekøler 14, som er anbragt i området ved zonen med moderat temperatur eller den rørformede kappes "kolde zone".

15 Ifølge en specifik foretrukket udførelsesform er kappe 2 eller i det mindste dens indervæg af guld, og det samme gælder for stangen.

Denne udførelsesform, hvor kappen 2 og stangen 9 er af guld, udviser følgende fordele:

- 20 a) ingen risiko for kemisk reaktion mellem stangen og prøven, og hulrummet 11 kan let renses efter hver prøvning, for eksempel ved hjælp af en oxygenluftstråle ved 550°C , som afbrænder restprodukterne;
- 25 b) en reduktion af temperaturgradienten langs kappen 2 (for eksempel når der er 550°C i opvarmningszonen er temperaturen ved ovnens udgang ca. 400°C eller den kan blot være ca. 300°C , hvis kappen 2 er fremstillet af en Monel legering, ligesom den rørformede kappe 1).
- 30 Dette undertrykker risikoen for kondensation af tunge produkter fra afløbene fra pyrolysen mellem opvarmningszonen 3 og fælden 7 eller måle- og detektionsapparaterne 7a, som er forbundet med ovnens afgang. Denne fordel er væsentlig i tilfælde af pyrolyse af asfalténer eller kerogéner, hvor de tunge produkter kan repræsentere op til 70% af af-
- 35 løbene.

Med en sådan konstruktion (med kappen 2 af guld) når de tunge produkter fælden 7 eller måle- og analyseapparaterne 7a;

c) en lettere indføring af prøvebærerstangen 9 i kappen 2.

5 Forsøg viser således, at en stang af rustfrit stål på grund af det lille ringformede spillerum mellem elementerne, idet den vrides, kan sidde fast i kappen 2 og ikke mere kan indføres i denne kappe, medens en stang af guld (blødt metal) altid let kan bringes i indgreb og trækkes tilbage.

10 Organerne til indstilling af hulrummet 11's stilling inde i kappen 2 og omkring sidstnævntes akse, når stangen 9 er i indgreb i denne kappe, består af en fladside 15, der er udsparet på stangen 9. Denne fladside gør det muligt at positionere stangen 9 på en sådan måde, at hulrummet 11, der indeholder prøven S, udmunder opefter. Fladsiden 15's stilling er bestemt på en sådan måde, at den hviler mod kappen 2's yderside, når stangen 9 er i indgreb i denne, og hulrummet 11 er positioneret i opvarmningszonen 3.

20 Et betjeningsorgan eller nøgle 16 passer til den ende af stangen 9, der er modstillet den, som er i indgreb i kappen 2 (se fig. 4 og 4A). Denne nøgle er beregnet til at begrænse stangen 9's inddrivning i kappen 2, idet den kommer i anlæg mod tillukningsorganet 13 i den stilling, som er vist i fig. 3B.

25 For i så stor udstrækning som muligt at begrænse ovnens dødrumsvolumen under pyrolysen er stangen 9's længde fordelagtigt valgt på en sådan måde, at denne stangs ende, der, i den inddrevne stilling, som er vist i fig. 3B, er i indgreb med kappen 2 og tilnærmelsesvis når afgangsåbningen 6 for afløbene.

30 Herefter vil der blive beskrevet driftsmåder for indretningen, som lige er blevet beskrevet.

Prøvebærerstangen 9 vejes før og efter prøven S anbringes i hulrummet 11 (se fig. 4B).

35

Den ende af stangen 9, der er nærmest hulrummet 11, indføres i ovnen, og stangens anden ende er i indgreb med den sammentrykkelig ring 12 (for eksempel af silikone), som er anbragt i tillukningsorganet 13 (se fig. 4), når det skrues på den ende af ovnen 1, der er anbragt i områ-

det ved ribbekøleren 14.

5 Ringen 12, der er anbragt i denne "kolde" zone af ovnen udelukker risikoen for frigørelse af forureningsprodukter under stigningen i ovnens temperatur.

Selv om organet 13 ikke er skruet i bund, kan stangen 9 glide i ringen 12, og hulrummet 11 kan anbringes i ovnens "kolde" zone overfor ribbekøleren 14.

10 I den udførelsesform for opfindelsen, der er illustreret i fig. 1, anvendes for eksempel en prøvemængde, der er mellem 5 og 100 mg, og i den udførelsesform, der er vist i fig. 2, eller et mikropyrolyseapparat, en prøvemængde, der er mellem 25 og 200 mikrogram.

15 Vektorgassen (for eksempel argon) indføres umiddelbart bag ved ribbekøleren 14 så nær så muligt ovnens indgang, hvilket tilvejebringer en skylning, som fjerner restluft, der er indeholdt i ovnen.

20 Ovnens afgang kan være forbundet direkte med et apparat til gasfase-kromatografi, men i det viste eksempel er denne afgang forbundet med en kendt fælde 7, hvori afgangsåbningen er udstyret med en ventil 17, der er anbragt i en åben stilling under dette skylningstrin, hvilket gør det muligt for vektorgassen at udslippe.

25 Når dette trin er afsluttet, kan stangen 9 skubbes ind i den kolde ovn, indtil prøven er anbragt i opvarmningszonen 3 (en stilling der er indstillet ved hjælp af fladsiden 15), hvorefter ovnens temperaturstigning programmeres, eller ovnen kan forvarmes før stangen skubbes ind.

30 I sidstnævnte tilfælde tilvejebringes en næsten-øjeblikkelig (semi-flash) temperaturforøgelse af prøven på grund af gulds varmelednings-evne.

I begge tilfælde sikrer tillukningsorganet 13's blokering på en gang
35 tætheden og fastholdelsen af prøven S i opvarmningszonen 3.

Før hver pyrolyse sikres det, at prøven ikke indeholder en fraktion, der kan fordampe, idet den udsættes for en præopvarmning før påbegyndelsen af programmeringen, der hæver temperaturen i prøven S til for

eksempel 550°C.

Alternativt tilbagetrækkes stangen efter, at denne præopvarmning er udført for igen at anbringe prøven i den kolde zone (efter en let udskruning af tillukningsorganet 13).

Til slut opvarmes ovnen til for eksempel 550°C, før prøven genplaceres i ovnens opvarmningszone 3.

Afgangsventilen for fælden 7 lukkes under opvarmningen, og fælden 7 er omsluttet af en lille skål 18, der indeholder væskeformig nitrogen.

Den argon, som forlader ovnen, bliver flydende ved kontakt med den væskeformige nitrogen, og pyrolyseprodukterne kondenseres med argonen i fælden.

Et sådant resultat vil ikke kunne opnås, hvis vektorgassen er helium, da denne gas ikke kondenserer ved kontakt med væskeformig nitrogen og frembringer et overtryk i denne stilling, hvor afgangsventilen 17 er lukket.

Opvarmningen standses, når det antages, at pyrolysen er afsluttet (efter for eksempel 5 minutter), og ventilen 17 åbnes for at lade restargon udslippe.

Derefter adskilles fælden 7 ved afskruning fra ovnen, idet den forbliver i den lille skål 18, således at den genopvarmes langsomt og lidt efter lidt frigøres den argon, som den indeholder (ventilen 17 er åben).

Til slut er der alene væskeformige og faste produkter fra pyrolysen tilbage i fælden 7 (C_6 + i tilfælde med kulbrinter).

Derefter indføres et opløsningsmiddel i fælden 7, som for eksempel pentan, og med en sprøjte udtages en vis mængde af den tilvejebragte opløsning, og denne udtagne mængde indsprøjtes i et apparat til analyse ved gasfasekromatografi.

Man kan ligeledes, i fælde 7, indføre kloroform og veje den tilveje-

bragte opløsning i en aluminiumsvægtskål, før der udføres en væskefase-kromatografi med henblik på at udskille pyrolyseafløbene.

5 I det tilfælde hvor pyrolyseprodukterne er kulbrinter kan denne væske-fasekromatografi gøre det muligt at adskille pyrolyseprodukterne i tre fraktioner: mættede kulbrinter, aromatiske kulbrinter og tunge produkter.

10 Man kan endelig foretage en slutanalyse af produkterne af hver af disse fraktioner ved gasfasekromatografi eller massespektrometri.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Indretning der navnlig er anvendelig til pyrolyse af faste eller væskeformige prøver (S), der er udtaget i lille mængde, og som består af en rørformet kappe (2), hvori der er defineret en zone (3) for opvarmning af prøven (S), organer (4) til opvarmning og organer (5) til måling af temperaturen i nævnte zone (3), en prøvebærer (11), der er beregnet til at blive indført i den rørformede kappe (2) ind i opvarmningszonen (3), hvilken rørformet kappe (2) har en for afløb beregnet afgangsåbning (6), der er forbundet med mindst en fælde (7) og/eller et måle- og analyseapparat (7a), hvilken indretning ligeledes har en indføringsåbning (8) for en vektorgas, der er beregnet til at meddrive disse afløb, hvilke åbninger (6,8) er anbragt på hver side af opvarmningszonen (3), hvilken prøvebærer (11) er forbundet med en stang (9), som går ind i den rørformede kappe (2), k e n d e t e g n e t ved, at der mellem stangen (9) og kappen (2) eksisterer et reduceret ringformet rum (10) for vektorgassens strømning, at stangen (9) har et langstrakt hulrum (11), der udmunder i stangens (9) sidevæg ud mod det ringformede rum (10), og som er indrettet til at modtage prøven (S), og at der eksisterer tætningsorganer (13), som sikrer tætningen mellem stangen (9) og den rørformede kappe (2), samt at betjeningsorganer (16) for positionering af hulrummet (11) i den rørformede kappe (2) er fastgjort til stangen (9) ved den ene ende, som ikke skal ind i den rørformede kappe (2).
2. Indretning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den rørformede kappe (2) og prøvebærerstangen (9) er anbragt i en tilnærmelsesvis vandret retning, og at hulrummet (11), der indeholder prøven (S), er anbragt på en sådan måde, at den vender opefter.
3. Indretning ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at tætningsorganerne (13) omfatter en sammentrykkelig ring (12), hvori stangen (9) kan glide, hvilken ring (12) samvirker med et tillukningsorgan, som kan fastlåses, for eksempel ved fastskruning ved enden af den rørformede kappe (2) og samtidig ved sammentrykning af ringen (12), sikrer tætheden mellem stangen (9) og kappen (2) og fastholdelsen af prøven (S) i en på forhånd valgt stilling inde i den rørformede kappe (2).

4. Indretning ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at stangen (9) er forskydelig mellem en første stilling, hvor hulrummet (11), der indeholder prøven (S), er anbragt i en zone med moderat temperatur i den rørformede kappe (2),
5 og en anden stilling, hvor hulrummet (11) er anbragt i opvarmningszonen (3).

5. Indretning ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at afkølingsorganer, som for eksempel en ribbekøler (14), er anbragt i området for
10 zonen med moderat temperatur i den rørformede kappe (2).

6. Indretning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den rørformede kappe (2) har en boring, hvis væg er af guld, og at stangen ligeledes er af guld.

15 7. Indretning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at betjeningsorganerne (16) består af en fladside (15), der er udsparet på stangen (9), at denne fladsides (15) stilling er bestemt på en sådan måde, at den forbliver udenfor kappen (2), når stangen (9) er i indgreb i sidst-
20 nævnte, og hulrummet (11) er positioneret i opvarmningszonen (3), idet stangen (9) har en sådan længde, at dens ende, der er i indgreb med den rørformede kappe (2), i denne stilling, tilnærmelsesvis er udstrakt til afgangsåbningen (6) for afløbene.

25 8. Indretning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at et betjeningsorgan (16) eller nøgle sidder på den ende af stangen (9), der er modstillet den som er i indgreb i den rørformede kappe (2), hvilket betjeningsorgan (16) er beregnet til at begrænse stangens (9) inddrivning i kappen (2) ved anlæg mod tillukningsorganet (13).

30 9. Indretning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at hulrummet (11) har en form, der er beregnet til at modtage prøven (S) i et lag med meget lille tykkelse.

FIG.1

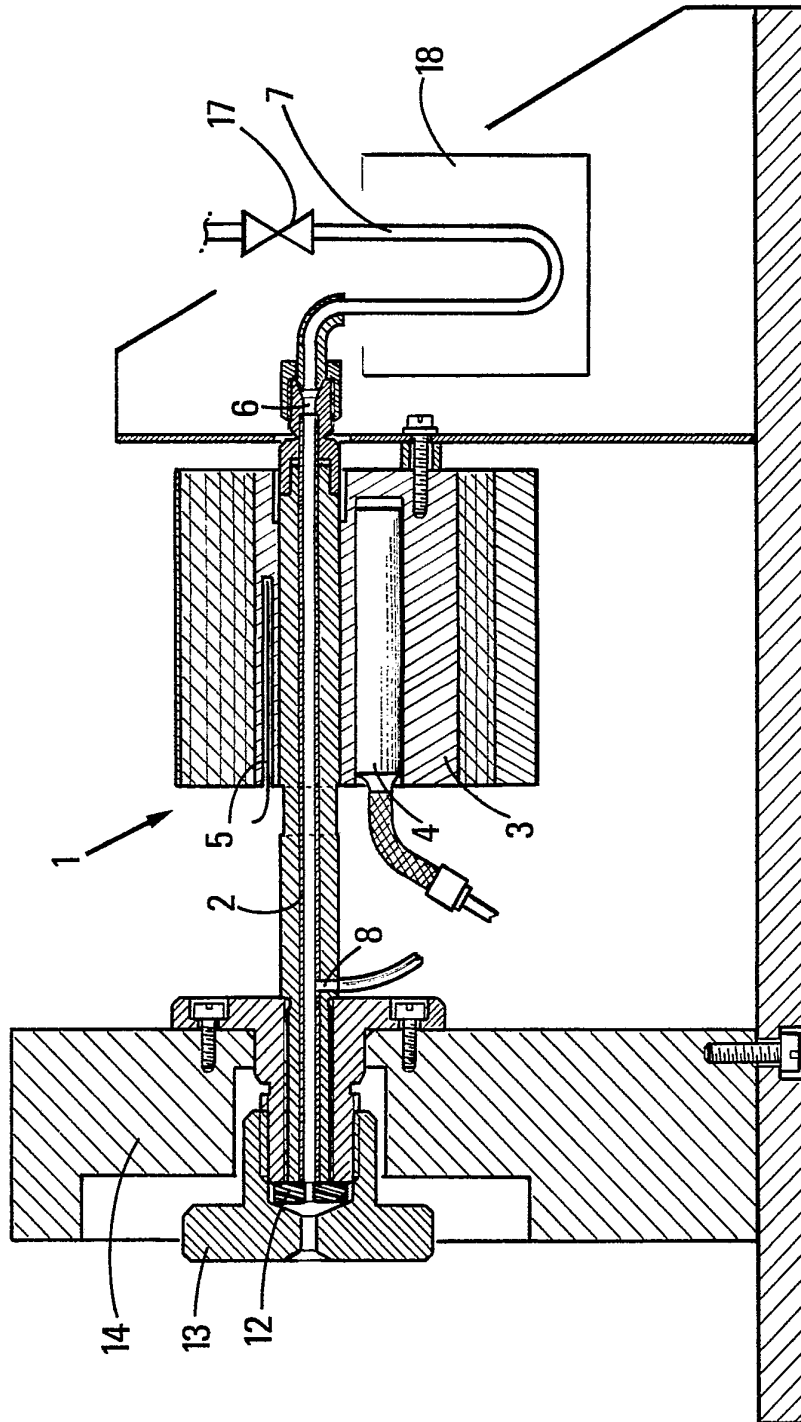


FIG.2

