

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.08.94.

③0 Priorité : 14.04.93 US 48127.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 30.12.94 Bulletin 94/52.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés : Division demandée le 4.8.94 bénéficiant de la date de dépôt du 8.4.94 de la demande initiale no 94 04178 (art. 14 de la loi du 2.1.68 modifiée)

⑦1 Demandeur(s) : INTEVEP (S.A.) — VE.

⑦2 Inventeur(s) : Carvajal Nelson, Silva Beatriz et Gonzalez Alejandro.

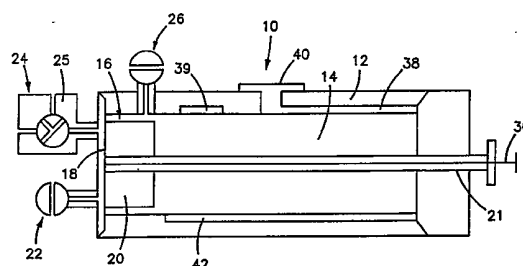
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Claude Rodhain S.A.

⑤4 Dispositif pour traiter un échantillon de milieu contenant un gaz contrôlé.

⑤7 L'invention concerne un nouveau dispositif pour traiter un échantillon de milieu contenant un gaz contrôlé, caractérisé en ce qu'il comprend:

- un logement allongé (12) définissant une chambre (14);
- des moyens de séparation (16) montés de façon mobile à l'intérieur de la chambre (14) pour définir un espace de volume variable (18) dans la chambre (14);
- des moyens d'entraînement associés avec les moyens de séparation (16) pour déplacer le moyen de séparation (16) et pour faire varier le volume de l'espace de volume variable (18);
- des moyens formant vanne (21) en communication avec l'espace de volume variable (18) pour introduire l'échantillon dans l'espace de volume variable (18).



La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour déterminer la concentration en un gaz contrôlé dans un milieu à l'intérieur d'un récipient de stockage et, plus particulièrement, la concentration en acide sulfhydrique gazeux dans des installations de stockage pour produits hydrocarbures, notamment des produits pétroliers.

L'acide sulfhydrique gazeux est un gaz incolore, apparaissant naturellement qui est produit en même temps qu'un grand nombre d'huiles brutes dans le monde. L'acide sulfhydrique gazeux est un gaz particulièrement nocif. Il a été reporté que des concentrations en acide sulfhydrique gazeux supérieures à 320 ppm conduisent à un coma et même à la mort. Les compagnies pétrolières, les entreprises et similaires doivent s'affranchir du problème de l'acide sulfhydrique gazeux qui se forme dans les installations de stockage où les pétroles bruts sont conservés. Le gaz nocif s'amasse dans les espaces de vapeur ou espaces libres des pétroliers, péniches, camions, réservoirs de stockage, wagons et similaires. La libération d'acide sulfhydrique gazeux peut devenir un problème dangereux pendant le transport et le stockage de produits pétroliers, la concentration en acide sulfhydrique gazeux pouvant augmenter de façon significative sous certaines conditions. Par exemple, des recherches ont montré que les concentrations en acide sulfhydrique augmentent dans les mazouts en raison du fait que les huiles doivent être stockées et transportées à des températures relativement élevées, c'est-à-dire à des températures comprises entre environ 48°C et 82°C. Pendant le transport de l'huile, le système de transport tend à être agité ce qui augmente encore la possibilité d'une libération de gaz pendant le transport. Il a été montré que pour chaque augmentation en température d'environ 4,44°C à 7,22°C dans l'huile résiduelle pendant le stockage et/ou le transport, la concentration en gaz H<sub>2</sub>S libéré peut doubler.

Il existe une vigilance grandissante aux problèmes d'environnement liés aux émissions d'H<sub>2</sub>S gazeux. En conséquence, les caractéristiques des produits font l'objet d'attention particulière. Il est impératif que le fournisseur de produits pétroliers ainsi que l'acheteur soient capables de déterminer avec précision la concentration en gaz H<sub>2</sub>S nocif dans le produit acheté ou vendu. Bien qu'il existe des mécanismes facilement disponibles pour analyser la concentration en gaz H<sub>2</sub>S dans un milieu particulier à un point dans le temps, il n'a pas encore été développé

de système pour prévoir les niveaux en acide sulfhydrique gazeux dans un produit après transport et stockage à une température donnée.

5 Il serait ainsi hautement désirable de fournir un dispositif et un procédé pour déterminer la concentration en un gaz contrôlé dans un milieu et particulièrement celle de l'acide sulfhydrique dans les produits pétroliers et d'être capable de prévoir les niveaux en acide sulfhydrique dans un produit pétrolier dans des conditions variées de température.

10 L'objet principal de la présente invention est donc de fournir un procédé pour déterminer la concentration maximale en un gaz contrôlé dans l'espace libre d'un espace confiné contenant un milieu tel qu'un milieu hydrocarbure ou d'autres milieux à une température donnée.

15 Un autre objet de la présente invention est de fournir un procédé tel que ci-dessus dans lequel la constante d'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse d'un milieu contenu dans un espace confiné peut être déterminée pour n'importe quelle température.

20 Un autre objet de la présente invention est de fournir un procédé tel que ci-dessus dans lequel la concentration réelle en gaz contrôlé peut être déterminée à n'importe quelle température.

25 Un objet particulier de la présente invention est de fournir un dispositif pour mettre en oeuvre les procédés ci-dessus qui soit facilement utilisable.

30 Un autre objet de la présente invention est de fournir un dispositif pour extraire des échantillons d'un milieu à partir d'un réservoir de stockage et pour maintenir les échantillons sous des conditions de température contrôlées pour une analyse ultérieure à cette température.

D'autres objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore dans la description qui suit.

35 Selon la présente invention, les objets et avantages ci-dessus sont facilement obtenus. La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour

déterminer la concentration en un gaz contrôlé dans un milieu dans un réservoir de stockage et, plus particulièrement, un procédé et un dispositif pour déterminer la concentration en acide sulfhydrique gazeux dans des produits hydrocarbures stockés et transportés dans des espaces confinés.

5

Le procédé pour déterminer la concentration du gaz contrôlé dans l'espace libre d'un espace confiné contenant un milieu, tel qu'un produit pétrolier, à une température donnée comprend le retrait d'un échantillon du milieu à partir de l'espace confiné ou du réservoir de stockage sous des conditions contrôlées de façon à maintenir la température de l'échantillon à une température donnée. L'échantillon du milieu de volume connu est ensuite mélangé avec un volume connu de gaz inerte dans une chambre sous des conditions de température contrôlées. Le mélange est laissé atteindre l'équilibre auquel un espace libre d'un gaz se forme au-dessus du milieu échantillon dans la chambre. Un échantillon du gaz est ensuite retiré et la concentration en gaz contrôlé dans l'échantillon de gaz est déterminée. Après avoir chassé le reste du gaz de l'espace libre, un volume supplémentaire connu de gaz inerte est introduit, mélangé, laissé atteindre l'équilibre et un autre échantillon de gaz est retiré. A partir des deux échantillons, une constante d'équilibre des phases liquide et gazeuse du milieu à la température contrôlée est déterminée. Ensuite, la concentration maximale possible en gaz contrôlé dans l'espace libre de l'espace confiné peut être déterminée selon la formule suivante :

$$C_{Gmax} = C_{g1} \times (K_{T1} + V_g / V_l) \times D_f$$

25

dans laquelle :

$C_{g1}$  est la concentration en gaz contrôlé dans le premier échantillon;

$K_{T1}$  est la constante d'équilibre du milieu à la température  $T_1$ ;

$V_g$  est le volume de la phase gazeuse dans la chambre;

$V_l$  est le volume de la phase liquide dans la chambre; et

30

$D_f$  est un facteur de dilution défini selon la formule suivante :

$$D_f = \frac{V_g \cdot W_{t1}}{W_{ts} \cdot V_{vs}}$$

dans laquelle :

$V_g$  est le volume de gaz inerte en litres;

35

$W_{ts}$  est le poids du volume de l'échantillon ( $V_l$ ) du matériau en grammes;

$W_{t_1}$  est le poids total du matériau milieu en grammes; et  
 $V_{VS}$  est le volume de l'espace libre de l'espace confiné en litres.

5 Selon une caractéristique supplémentaire de la présente invention, la  
constante d'équilibre du milieu peut être déterminée à toute température donnée en  
répétant le procédé ci-dessus pour obtenir une constante d'équilibre  $K_{T_2}$  à une  
température de contrôle différente  $T_2$ . La relation entre  $\ln K$  et  $1/T$  est pratiquement  
linéaire, de façon qu'une fois que les constantes d'équilibre sont déterminées à partir  
10 de deux températures,  $T_1$  et  $T_2$ , une courbe des valeurs est préparée, à partir de  
laquelle la constante d'équilibre ( $K_{T_a}$ ) pour n'importe quelle température ( $T_a$ ) peut  
être déterminée. Une fois que la constante d'équilibre pour le milieu est déterminée  
pour une température donnée, la concentration réelle en gaz contrôlé peut être  
ensuite prévue à cette température avec une grande précision.

15 Pour réaliser le procédé comme décrit ci-dessus, un dispositif est utilisé  
pour retirer un échantillon du milieu à partir de l'espace confiné, mélanger le milieu  
avec le gaz inerte et délivrer une partie du gaz inerte contenant le gaz contrôlé pour  
analyse. Selon la présente invention, le dispositif comprend un logement définissant  
une chambre. Une séparation mobile est montée dans la chambre pour définir un  
20 espace de volume variable dans la chambre. Un élément d'entraînement sous la  
forme d'une bielle est associé avec la séparation pour la déplacer de façon sélective  
et augmenter ou diminuer le volume de l'espace de volume variable défini dans la  
chambre. Un mécanisme de vanne approprié est associé avec l'espace de volume  
variable pour alimenter de façon sélective l'échantillon de milieu et le gaz inerte  
25 dans l'espace de volume variable grâce au fonctionnement de la bielle pour  
augmenter le volume de l'espace de volume variable. Un élément de chauffage est  
prévu sur le logement pour contrôler la température du milieu et du gaz inerte dans  
l'espace de volume variable. Un agitateur est prévu dans l'espace de volume variable  
pour mélanger l'échantillon de milieu et le gaz inerte et un orifice de sortie est prévu  
30 pour retirer une partie du gaz inerte à partir de l'espace de volume variable pour  
analyse une fois que le mélange atteint l'équilibre.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, le dispositif est  
facilement transportable entre le réservoir de stockage contenant le milieu et une  
35 installation analytique pour évaluer la concentration en gaz contrôlé.

Le procédé et le dispositif de la présente invention permettent non seulement la détermination de la concentration en un gaz contrôlé tel que l'acide sulfhydrique dans un milieu tel qu'un produit pétrolier, un combustible résiduel ou similaire, mais fournit également un mécanisme pour prévoir la concentration en acide sulfhydrique gazeux dans l'espace libre au-dessus du milieu sous n'importe  
5      quelles conditions de température. Ainsi, le fournisseur d'un produit pétrolier peut indiquer avec une grande précision à un acheteur la concentration maximale en acide sulfhydrique trouvée dans l'espace libre d'un réservoir de stockage, un bateau ou similaire contenant le produit pétrolier, à n'importe quelle température.

Il doit être remarqué que le procédé et le dispositif peuvent être utilisés pour contrôler n'importe quel gaz dans différents milieux, notamment les produits pétrochimiques, les polluants de l'environnement, les additifs alimentaires, et que le gaz contrôlé peut être n'importe quel gaz d'intérêt. De plus, les milieux en eux-  
10      mêmes peuvent naturellement être n'importe quelle sorte de fluide, être liquides, gazeux ou solides. Des exemples de dispositifs de détection de gaz appropriés comprennent le ruban acétate de plomb Houston Atlas pour les espèces contenant du soufre; la chimiluminescence Sievers pour les espèces contenant du soufre; la longueur de détecteurs à colorant (tube Dräger) pour les espèces contenant du  
15      soufre; la chimiluminescence Antek pour les espèces contenant de l'azote; les détecteurs à ionisation de flamme (DIF) pour les hydrocarbures et d'autres espèces organiques; les détecteurs à conductivité thermique (DCT) pour les gaz en général; les détecteurs à capture d'électrons (DCE) pour les espèces halogénées ou hautement électronégatives; les détecteurs à ionisation à l'hélium (DIH) pour les gaz stables en  
20      général; les détecteurs photométriques à flamme (DPF) pour le soufre et les espèces phosphorées; et n'importe quel autre analyseur de gaz ou détecteur de gaz souhaité.

Une description plus détaillée des formes de réalisation préférées de la présente invention est donnée dans ce qui suit, en référence aux figures qui  
30      l'accompagnent et dans lesquelles :

- la figure 1 représente une vue schématique d'un dispositif selon la présente invention;
- la figure 2 représente une vue schématique agrandie d'une partie de la figure 1; , ,
- les figures 3 à 7 représentent des vues schématiques du dispositif de  
35      la figure 1 illustrant des étapes variées du procédé selon la présente invention;

- la figure 8 est une courbe illustrant la relation entre  $\ln K$  et  $1/T$ .

La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour déterminer la concentration en un gaz, particulièrement de l'acide sulfhydrique, dans l'espace libre ou les espaces de vapeur d'un réservoir de stockage pour conserver un milieu tel qu'un hydrocarbure ou un produit pétrolier ou d'autres milieux.

Comme il a été décrit dans ce qui précède, une telle détermination est souhaitée car le milieu en question peut contenir des gaz, tels que de l'acide sulfhydrique, dangereux. La détermination de la concentration de tels gaz dans l'espace libre d'un réservoir de stockage ou de transport ou n'importe quelle autre zone confinée dans laquelle le milieu peut être stocké est le principal objet de la présente invention.

La concentration réelle en un gaz dans l'espace libre dépend de la température du milieu. A des températures plus élevées, de plus grandes concentrations en gaz sont libérées dans l'espace libre à partir du milieu.

Selon l'invention, la concentration du gaz est déterminée pour n'importe quelle température sur la base d'une série de tests effectués sur le matériau à une température donnée. De cette façon, un acheteur du milieu peut être informé de la concentration attendue du gaz en question qui sera présent dans un réservoir ou une zone d'une taille donnée à des températures données. Un tel acheteur peut ensuite prendre les précautions nécessaires pour éviter un accident ou un dommage à cause du gaz.

Selon l'invention, un échantillon de matériau est obtenu du réservoir en question. Cet échantillon est maintenu à une température désirée, qui est de préférence la température du réservoir, et est testé comme suit de façon à déterminer la constante d'équilibre  $K$  gaz dans liquide du milieu. Le logarithme népérien de la constante d'équilibre dessine une ligne pratiquement droite en relation inverse avec la température. Ainsi, la constante pour n'importe quelle température peut être déterminée quand la constante est obtenue pour deux températures. La concentration totale ou maximale ( $C_{Gmax}$ ) du gaz contrôlé dans l'espace libre est ensuite déterminée, à partir de laquelle la concentration réelle peut être prévue à n'importe quelle température avec un excellent degré de précision.

Selon l'invention, la constante d'équilibre est obtenue comme suit.

5 L'échantillon de matériau de volume connu est mélangé avec un volume connu d'un gaz inerte dans un récipient approprié. Le gaz et le matériau sont ensuite laissés retourner à l'équilibre, auquel un espace libre de gaz se forme au-dessus du matériau dans le récipient. Un premier échantillon de gaz est ensuite obtenu à partir de l'espace libre du récipient et analysé avec un dispositif approprié, en fonction du gaz contrôlé, de façon à déterminer la concentration en gaz ( $C_{g1}$ ) dans ce premier échantillon de gaz.

15 L'espace libre de gaz est ensuite éjecté du récipient, et le matériau est encore mélangé avec un volume connu de gaz inerte et laissé retourner à l'équilibre. Un espace libre de gaz se forme encore dans le récipient au-dessus du matériau. Un second échantillon de gaz est ensuite obtenu à partir de l'espace libre et analysé pour déterminer la concentration en gaz ( $C_{g2}$ ) pour le second échantillon de gaz.

20 A partir de la théorie d'extraction de phase, de laquelle la formule suivante est dérivée, la constante d'équilibre gaz dans liquide ( $K$ ) du matériau pour la température peut être déterminée à partir des concentrations ( $C_{g1}$ ,  $C_{g2}$ ) obtenues.

$$\ln C_{gn} = \ln C_{g1} \cdot \frac{K + V_g/V_l}{K} + n \cdot \ln \frac{K}{K + V_g/V_l} \quad (1)$$

dans laquelle :

25  $C_{gn}$  est la concentration en gaz dans l'échantillon de gaz  $n$ ;  
 $C_{g1}$  est la concentration en gaz pour un premier ou connu échantillon de gaz;

$K$  est la constante d'équilibre gaz dans liquide;

$V_g$  est le volume de gaz dans le récipient test;

30  $V_l$  est le volume de liquide dans le récipient test; et

$n$  est le nombre d'échantillons de gaz pris (le nombre d'extraction de phases).

, ,

35 La relation décrite ci-dessus fournit une estimation excellente de la constante d'équilibre pour deux échantillons de gaz ou extractions de phase. De



préférence, des extractions de phase supplémentaires sont réalisées afin d'augmenter encore la précision de la constante obtenue.

5 L'équation 1 ci-dessus est une relation linéaire, de telle sorte que, pour deux mesures données ou deux extractions de phase, K peut être déterminé comme suit :

$$K = \frac{V_g / V_l \cdot e^x}{1 - e^x} \quad (2)$$

10 dans laquelle :

$$x = \frac{\ln C_{gn} - \ln C_{g1}}{n - 1} \quad (3)$$

15 La constante d'équilibre ( $K_{T1}$ ) ainsi obtenue est la constante d'équilibre pour la température  $T_1$  du milieu.

20 Comme décrit ci-dessus, la relation de  $\ln K$  avec  $1/T$  est pratiquement linéaire. Ainsi quand la constante est déterminée pour deux températures, un tracé des deux valeurs de température et de constante d'équilibre donne une ligne droite à partir de laquelle la constante pour n'importe quelle température désirée peut être obtenue.

25 Ainsi, selon l'invention, un échantillon de milieu est obtenu à une seconde température  $T_2$  et testé par extraction de phase comme ci-dessus, et une seconde constante d'équilibre  $K_{T2}$  est déterminée.  $K_{T1}$ ,  $K_{T2}$  et  $T_2$  sont ensuite tracés et la courbe linéaire fournit la constante d'équilibre  $K_{Ta}$  pour n'importe quelle température  $T_a$ . Selon l'invention, la concentration réelle ( $C_{GTa}$ ) dans l'espace libre à n'importe quelle température  $T_a$  peut ensuite être déterminée comme suit.

30 A partir de la constante d'équilibre, de la première extraction de phase et de la concentration mesurée ( $C_{g1}$ ), la concentration totale en gaz ( $C_{L^o}$ ) dans le milieu, et la concentration totale ou maximale possible en gaz ( $C_{Gmax}$ ) dans l'espace libre peuvent être déterminées.

La concentration totale en gaz dans le milieu,  $C_L^\circ$ , est déterminée comme suit :

$$C_L^\circ = C_{g1} \cdot (K_{T1} + V_g / V_l) \quad (4)$$

5

dans laquelle :

$C_{g1}$  est la concentration en gaz obtenue pendant la première extraction de phase;

10

$K_{T1}$  est la constante d'équilibre à la température de la première extraction de phase;

$V_g$  est le volume de gaz inerte; et

$V_l$  est le volume de l'échantillon de milieu.

15

A partir de  $C_L^\circ$ , la concentration totale ou maximale possible en gaz dans l'espace libre  $C_{Gmax}$  est obtenue comme suit :

$$C_{Gmax} = C_L^\circ \cdot D_f \quad (5)$$

20

$D_f$  est un facteur de dilution obtenu comme suit :

$$D_f = \frac{V_g(l)}{W_{ts}(g)} \times \frac{W_{tr}(g)}{V_{vs}(l)} \quad (6)$$

dans laquelle :

$V_g(l)$  est le volume de gaz inerte en litres;

25

$W_{ts}(g)$  est la poids de l'échantillon de milieu, en grammes;

$W_{tr}(g)$  est le poids de la quantité totale de milieu stockée dans l'espace confiné, en grammes; et

$V_{vs}(l)$  est le volume de l'espace de vapeur ou de l'espace libre, en litres, dans l'espace confiné.

30

Une fois que  $C_{Gmax}$  est déterminé, et que  $K_{Ta}$  est obtenu à partir de la courbe ci-dessus ou du tracé, la concentration réelle en gaz dans l'espace libre,  $C_{GTa}$ , peut être déterminée pour n'importe quelle température  $T_a$  comme suit :

35

$$C_{GTa} = \frac{C_{Gmax}}{K_{Ta} + V_g / V_l} \quad (7)$$

dans laquelle :

$K_{Ta}$  est la constante d'équilibre gaz dans liquide pour la température  $T_a$ , déterminée par le tracé de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$ .

5

Comme on peut le voir, la concentration en gaz  $C_{GTa}$  pour n'importe quelle température ( $T_a$ ) peut être prévue, sur la base de la détermination de  $C_{Gmax}$  et  $K_{Ta}$ . Il devient par conséquent simple de prévoir de telles concentrations, selon l'invention, pour n'importe quelle température d'intérêt pour l'utilisateur ou l'acheteur.

10

Il doit être noté que la concentration en gaz d'échantillons, c'est-à-dire,  $C_{g1}$ ,  $C_{g2}$ , ...,  $C_{gn}$  peut être déterminée par différents moyens d'analyse. Le dispositif utilisé dans la présente invention, un analyseur Houston Atlas  $H_2S$  (modèle 825 R-D), mesure la concentration en effectuant des mesures en termes de décomptes de surface qui sont proportionnels à la concentration réelle en gaz contrôlé dans l'échantillon. Avec le dispositif Houston Atlas, la mesure  $A_g$  est réglée avec un facteur de réglage  $R_f$  pour fournir la concentration réelle du gaz contrôlé dans l'échantillon.  $R_f$  est obtenu en passant un échantillon de gaz contenant une quantité connue de gaz contrôlé au travers du dispositif. Le dispositif donnera une réponse en termes de décomptes de surface.  $R_f$  est un rapport de la quantité connue de gaz contrôlé au décompte de surface obtenu, et est utilisé pour ce dispositif pour calibrer toutes les autres mesures réalisées. Naturellement, des dispositifs différents peuvent requérir d'autres facteurs de réglage ou d'autres ajustements pour fournir la concentration réelle. Le dispositif utilisé, ainsi que n'importe quel réglage effectué, ne sont pas critiques et tout dispositif qui fournit la concentration en gaz contrôlé peut être utilisé de façon appropriée selon l'invention. Les mesures avec un appareil Houston Atlas, en termes de  $A_g$  et le réglage avec  $R_f$  sont illustrées dans l'exemple ci-après.

15

20

25

30

Il apparaît également à partir des formules 4 et 5 que  $C_{Gmax}$  peut être déterminé directement par la constante d'équilibre, sans déterminer en premier lieu  $C_L^\circ$ , selon la formule suivante :

35

$$C_{Gmax} = C_{g1} \cdot (K_{T1} + V_g / V_l) \cdot D_f \quad (8)$$

Un appareil pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention, ainsi que les différentes étapes du procédé, sera illustré dans ce qui suit en se référant aux figures.

5 La figure 1 illustre de façon schématique un appareil 10 pour mettre en oeuvre le procédé de la présente invention. L'appareil 10 est utilisé pour retirer un volume d'échantillon du milieu devant être testé à partir d'un réservoir de stockage ou d'un autre espace confiné, et pour préparer un échantillon de gaz d'un espace libre à partir du volume d'échantillon du milieu, échantillon qui peut être analysé  
10 pour déterminer la concentration d'un gaz contrôlé, tout en maintenant l'échantillon sous des conditions de température contrôlées.

L'appareil 10 comprend un logement allongé 12 définissant une chambre 14. Une séparation 16 est disposée dans la chambre 14 de façon à définir  
15 un espace de volume variable 18 (représenté de façon plus apparente sur la figure 4) à l'intérieur de la chambre 14. La séparation 16 est de préférence un piston 20 disposé de façon mobile dans la chambre 14.

Dans la forme de réalisation montrée sur les figures, l'espace de volume variable 18 est défini dans la chambre 14 à la gauche du piston 20. Ainsi, un  
20 mouvement du piston 20 vers la droite, comme montré sur la figure 4, augmente le volume de l'espace de volume variable 18 et le mouvement du piston 20 vers la gauche réduit le volume de l'espace de volume variable 18. Le piston 20 est de préférence fixé à un appareil moteur tel qu'une bielle 21 pour donner le mouvement  
25 désiré du piston 20. La bielle 21 peut s'étendre à partir de la chambre 14 au travers du logement 12. La bielle 21 peut être actionnée manuellement ou être reliée à un appareil moteur approprié conventionnel.

Une vanne 22 est de préférence prévue pour communiquer avec l'espace  
30 de volume variable 18, et pour introduire un matériau échantillon dans l'espace de volume variable 18.

Une autre vanne 24 est de préférence également prévue pour introduire un gaz inerte dans l'espace de volume variable 18, et pour extraire une phase  
35 gazeuse de l'espace de volume variable 18. La vanne 24 est de préférence à trois

voies et est montée dans un logement à sorties multiples 25 de façon à offrir plusieurs positions d'écoulement comme il sera décrit plus loin.

Une vanne d'échantillon de gaz 26 est de préférence également prévue pour extraire un échantillon de gaz pour analyse à partir de l'espace de volume variable 18.

Un agitateur 28 ou un autre mélangeur approprié ou similaire est prévu dans l'espace de volume variable 18.

La figure 2 représente une vue schématique agrandie d'une extrémité de l'appareil 10, notamment l'agitateur 28. L'agitateur 28 sert à créer une turbulence à l'intérieur de l'espace de volume variable 18 et, ainsi, à mélanger le matériau échantillon et le gaz inerte ensembles quand un échantillon est mesuré comme il sera vu plus loin. L'agitateur 28 comprend de préférence une tige d'agitation 30 disposée dans l'espace de volume variable 18. La tige 30 est montée de préférence au travers d'une portion creuse de la bielle 21, et est montée pour s'étendre au moins partiellement à travers la séparation 16 dans l'espace de volume variable 18. Une turbine 32 ou un autre moyen d'agitation est disposé de préférence à l'extrémité de la tige 30. La tige 30 est également montée de façon coulissante à l'intérieur de la bielle 21 de façon que, quand la bielle 21 se déplace vers la droite pour augmenter l'espace de volume variable 18, l'agitateur 28 peut rester en place, et s'étendre ainsi dans l'espace de volume variable 18 où il peut être utilisé pour mélanger le contenu de l'espace de volume variable 18.

En se référant encore à la figure 2, le piston 20 peut être disposé de façon étanche contre les parois du logement 12 grâce au joint d'étanchéité 34. De plus, la tige d'agitation 30 peut être montée de façon étanche à l'intérieur de la bielle 21 grâce au joint d'étanchéité 36. Les joints 34, 36 peuvent être d'une structure ou d'un type connu fournissant une relation étanche et coulissante entre le piston 20 et le logement 12 d'une part, et entre la bielle 21 et la tige d'agitation 30 d'autre part.

En se référant à la figure 1, le logement 10 est pourvu de préférence d'un appareil de contrôle de la température, qui comprend de préférence un élément de chauffage 38 et des détecteurs de température 39 montés sur le logement 12, et un affichage visuel de la température 40. Le logement 12 comprend également de

préférence une isolation 42 pour empêcher les échanges de chaleur entre le logement 12 et l'environnement. De cette façon, le contrôle de la température du matériau dans la chambre 14 est facilité. Naturellement, d'autres systèmes conventionnels peuvent être utilisés pour obtenir et maintenir une température donnée dans l'espace de volume variable 18.

L'appareil 10 de l'invention fonctionne comme suit. La figure 1 montre l'appareil 10 prêt à être utilisé, avec le piston 20 disposé vers la gauche, de telle sorte que l'espace de volume variable 18 est minimal en taille, et avec les vannes 22, 24 et 26 fermées.

La température du milieu à tester est mesurée et l'appareil de contrôle de la température du logement 12 est réglé pour fournir ou maintenir cette température ou une autre température désirée dans la chambre 14, particulièrement dans l'espace de volume variable 18 de la chambre 14.

La vanne 22 est reliée au réservoir de stockage ou à la zone de confinement (non montrée) contenant le matériau d'intérêt.

La vanne 24 est reliée de préférence à une source ou à une alimentation de gaz inerte (non montrée).

En se référant à la figure 3, la vanne 22 est ouverte et le piston 20 est tiré partiellement vers la droite comme indiqué par la flèche A pour tirer un volume désiré de matériau dans l'espace de volume variable 18. La figure 4 montre l'appareil 10 avec le piston 20 disposé partiellement vers la droite et avec un échantillon de matériau contenant le gaz contrôlé à tester dans l'espace de volume variable 18. Quand le piston 20 a atteint la position désirée, à savoir quand un volume désiré de matériau a été tiré dans l'espace de volume variable 18, la vanne 22 est fermée.

La vanne 24 est ensuite ouverte pour la source de gaz inerte, comme montré sur la figure 4 et le piston 20 est déplacé encore vers la droite comme indiqué par la flèche B sur la figure 4, par exemple à une position comme montrée sur la figure 5, de façon à tirer un volume connu de gaz inerte à travers la vanne 24 et dans l'espace de volume variable 18.

La vanne 24 est ensuite fermée et la tige d'agitation 30 est déplacée vers la gauche comme représenté sur la figure 5 à une position où la turbine 32 est disposée dans l'espace de volume variable 18. La tige d'agitation 30 est ensuite mise à fonctionner de façon à mélanger complètement le matériau avec le gaz inerte, et le contenu de l'espace de volume variable 18 est laissé retourner à l'équilibre, avec un espace libre de phase gazeuse se formant au-dessus du matériau, lequel espace libre contenant le gaz inerte et le gaz contrôlé s'il est présent. Le temps nécessaire pour atteindre un équilibre suffisant dépend du matériau testé. Pour un produit pétrolier classique, un temps entre environ 5 minutes et environ 15 minutes est généralement suffisant.

La vanne 26 est reliée à un analyseur de gaz approprié 44, montré schématiquement sur la figure 6. Une fois que l'équilibre est atteint, la vanne 26 est ouverte, comme montré, et un échantillon de gaz est tiré à travers la vanne 26 dans l'analyseur 44 où la concentration en gaz contrôlé dans l'échantillon de gaz est mesurée. Cette valeur mesurée correspond à  $C_{g1}$  décrite ci-dessus dans le procédé de l'invention.

Comme il a été également décrit ci-dessus, le procédé de la présente invention repose en partie sur la théorie d'extraction multiple d'espace libre et nécessite l'expulsion de l'espace libre gazeux après que  $C_{g1}$  soit obtenu, l'alimentation en gaz inerte additionnel, et le recueil et la mesure d'échantillons de gaz supplémentaires. Le procédé de l'invention est réalisé au moins deux fois, de préférence trois fois ou plus, si nécessaire. En d'autres termes, au moins deux et de préférence trois extractions de phase sont réalisées.

La vanne 24 peut être une vanne à trois voies comme montré sur les figures, et peut avoir une position fermée comme montré sur les figures 1 à 3, 5 et 6, une position pour l'alimentation en gaz inerte comme montré sur la figure 4, et une position pour décharger la phase gazeuse occupant l'espace libre de l'espace de volume variable 18, par mouvement du piston 20 vers la gauche comme indiqué par la flèche C sur la figure 7, vers une zone de décharge (non représentée), cette position étant illustrée sur la figure 7.

A ce stade, la vanne 24 peut être ouverte une nouvelle fois pour la source de gaz inerte, comme montré sur la figure 4, et les étapes ci-dessus, commençant avec l'alimentation d'un volume de gaz inerte, sont répétées pour fournir un second échantillon de gaz mesuré pour une seconde concentration en gaz ( $C_{g2}$ ). Les extractions de gaz comme ci-dessus peuvent être réalisées de façon à obtenir  $C_{g3}$ ,  $C_{g4}$ , ...,  $C_{gn}$ .

En utilisation, l'appareil 10 est de préférence fixé au réservoir de stockage et à la source de gaz inerte pour obtenir le volume d'échantillon de matériau. L'appareil 10 peut ensuite être déconnecté et transporté vers l'analyseur adapté, où la fixation est faite par la vanne 26 pour permettre aux échantillons de gaz d'être mesurés.

A partir des concentrations mesurées, la constante d'équilibre, la concentration totale en gaz dans le milieu, la concentration totale ou maximale en gaz dans l'espace libre, et enfin la concentration réelle en gaz à toute température peuvent être déterminées avec précision comme décrit dans le procédé ci-dessus.

L'exemple qui suit illustre encore le procédé de la présente invention.

#### Exemple.

Un mazout est testé pour sa concentration en acide sulfhydrique. Un volume d'échantillon de 3 ml ( $V_l$ ) de mazout est obtenu et placé dans une seringue de verre contrôlée thermiquement possédant un volume total de 50 ml. Le mazout a une densité de 1 g/ml.

La seringue de verre est maintenue à une première température d'analyse de 65°C (338K).

43 ml d'hélium ( $V_g$ ) sont ajoutés au flacon, mélangés avec le mazout et laissés ensuite atteindre l'équilibre selon la présente invention. Un échantillon de gaz est recueilli à partir de l'espace de vapeur du flacon et mesuré pour sa concentration en acide sulfhydrique avec un analyseur Houston Atlas (modèle 825 R-D).



La phase gazeuse est extraite ensuite, une nouvelle dose d'hélium est ajoutée et mélangée et un second échantillon est pris et mesuré, suivi par une troisième extraction et mesure. Les données obtenues sont indiquées dans le tableau 1 ci-après :

Tableau 1.

Surface proportionnelle à la concentration en gaz pour chaque échantillon.

Echantillon # (n)	(A <sub>gn</sub> ) (décomptes de surface)	Ln(A <sub>gn</sub> )
1	7,5923 x 10 <sup>9</sup>	22,7504
2	6,278 x 10 <sup>8</sup>	20,2577
3	5,876 x 10 <sup>7</sup>	17,8890

La constante d'équilibre à T<sub>1</sub> (K<sub>T1</sub>) est ensuite déterminée comme suit :

$$K_{T1} = \frac{V_g / V_l \cdot e^x}{1 - e^x}$$

dans laquelle :

$$x = \frac{\ln A_{gn} - \ln A_{g1}}{n - 1} .$$

Pour n = 2, x = - 2,4927, K<sub>T1</sub> = 1,26.

A partir de la constante d'équilibre et de la concentration calibrée de la première extraction de phase, la concentration totale en H<sub>2</sub>S dans le mazout, C<sub>L</sub><sup>o</sup>, est déterminée comme suit :

$$C_L^o = R_f \cdot A_{g1} \cdot (K_{T1} + V_g / V_l) .$$

R<sub>f</sub>, le facteur de réglage dans l'analyseur utilisé pour calibrer A<sub>g1</sub> à C<sub>g1</sub> est déterminé comme suit :

$$R_f = \frac{\text{standard de réglage H}_2\text{S}}{\text{standard de zone 1}} = \frac{98 \mu\text{mol} / \text{mol}}{4,1561 \times 10^8 \text{ décomptes}}$$

$$R_f = 2,358 \times 10^{-7} \text{ } \mu\text{mol/mol/décompte.}$$

5  $C_L^\circ$  est ensuite déterminé être de 27319  $\mu\text{mol/mol}$ , ce qui correspond à 469,5  $\mu\text{g/g}$ .

La concentration maximale en gaz  $C_{G\text{max}}$  est ensuite déterminée comme suit :

10 
$$C_{G\text{max}} = C_L^\circ \cdot D_f$$

dans laquelle :

$$D_f = \frac{0,043}{3} \times \frac{0,8 \times 10^9}{0,2 \times 10^9} = 0,057$$

15

$$C_{G\text{max}} = 1566 \text{ } \mu\text{mol/mol.}$$

La concentration réelle en gaz  $C_{G65^\circ\text{C}}$  à  $65^\circ\text{C}$  est ensuite déterminée comme suit :

20

$$C_{G65^\circ\text{C}} = \frac{C_{G\text{max}}}{K_{65^\circ\text{C}} + V_g/V_l} = \frac{1566}{1,26 + 0,25} = 1037 \text{ } \mu\text{mol/mol}$$

25

Le même mazout est ensuite testé pour l'acide sulfhydrique en utilisant les techniques conventionnelles en premier avec GC-HS ATAÉ 29, 90, qui est une méthode de phase liquide standard en laboratoire pour mesurer  $\text{H}_2\text{S}$  total, et ensuite avec un tube Dräger qui est un tube absorbant couramment employé avec l'acétate de plomb sensible à  $\text{H}_2\text{S}$ . Les résultats sont montrés dans le tableau 2 ci-dessous, en comparaison avec les résultats obtenus selon le procédé d'extraction de l'espace libre multiple (EELM) de la présente invention.

Tableau 2.

Concentration en H <sub>2</sub> S	EELM	GC-HS ATAE 29, 90	Tube Dräger
C <sub>L</sub> <sup>°</sup> (µg/g)	469,5	> 120	> 100
C <sub>Gmax</sub> (µmol/mol)	1566	-	-
C <sub>G65°C</sub> (µmol/mol)	1037	-	800-1000

Comme indiqué, le procédé de l'invention aboutit à des mesures d'une précision améliorée, et fournit également des informations non disponibles par les techniques conventionnelles.

Par exemple, la technique GC-HS ATAE 29, 90 ne donne pas la constante d'équilibre et, ainsi, aucune concentration en gaz dans l'espace de vapeur n'est déterminée.

Ensuite, selon l'invention, la constante d'équilibre pour toute température K<sub>Ta</sub> et la concentration en gaz C<sub>GTa</sub> sont déterminées comme suit.

La constante d'équilibre est déterminée à 70°C (K<sub>70°C</sub>) en suivant la même procédure utilisée pour obtenir K<sub>65°C</sub>. K<sub>70°C</sub> est égal à 0,51. Une courbe de lnK en fonction de 1/T est préparée, comme montré sur la figure 8. A partir des tracés de K<sub>65°C</sub> et de K<sub>70°C</sub>, une relation linéaire est dessinée. La constante d'équilibre pour 75°C et 63,5°C est ensuite déterminée à partir du tracé. Le tableau 3 ci-après résume les valeurs obtenues.

Tableau 3.

T (°K)	T (°C)	K	lnK	1/T (°K)	1/T (°C)
338	65	1,26	0,231	2,9586 x 10 <sup>-3</sup>	15,385 x 10 <sup>-3</sup>
343	70	0,51	-0,673	2,9155 x 10 <sup>-3</sup>	14,285 x 10 <sup>-3</sup>
348	75	0,21	-1,55	2,8736 x 10 <sup>-3</sup>	13,333 x 10 <sup>-3</sup>
336,5	63,5	1,66	0,51	2,9718 x 10 <sup>-3</sup>	15,748 x 10 <sup>-3</sup>

A partir de ces valeurs, la concentration réelle en gaz pour 75°C et 63,5°C est estimée comme suit :

$$C_{G75^{\circ}C} = \frac{C_{Gmax}}{K_{75^{\circ}C} + V_g / V_1} = 3404 \text{ } \mu\text{mol} / \text{mol}$$

$$C_{G63,5^{\circ}C} = \frac{C_{Gmax}}{K_{63,5^{\circ}C} + V_g / V_1} = 820 \text{ } \mu\text{mol} / \text{mol}.$$

5 Ainsi selon l'invention, la concentration en H<sub>2</sub>S attendue dans l'espace libre d'un réservoir de stockage pour un mazout particulier est déterminée à différentes températures, et peut être déterminée pour toute température, sur la base d'un test d'un échantillon de mazout.

10 Il va de soi que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites dans ce qui précède, qui ne sont qu'illustratives des meilleurs modes de réalisation de l'invention, et qui peuvent être susceptibles de modifications dans la forme, la taille, l'arrangement des pièces et détails de fonctionnement. La présente demande de brevet entend englober ces modifications qui restent dans son esprit et son étendue telle que définie dans les revendications qui suivent.

### Revendications

1. Dispositif pour traiter un échantillon de milieu contenant un gaz contrôlé, caractérisé en ce qu'il comprend :
- 5                   - un logement allongé (12) définissant une chambre (14);
- des moyens de séparation (16) montés de façon mobile à l'intérieur de la chambre (14) pour définir un espace de volume variable (18) dans la chambre (14);
- 10               - des moyens d'entraînement associés avec les moyens de séparation (16) pour déplacer le moyen de séparation (16) et pour faire varier le volume de l'espace de volume variable (18);
- des moyens formant vanne (21) en communication avec l'espace de volume variable (18) pour introduire l'échantillon dans l'espace de volume variable (18);
- 15               - des moyens d'agitation (28) à l'intérieur de l'espace de volume variable (18) pour créer une turbulence à l'intérieur de l'espace de volume variable;
- et
- des moyens de contrôle de la température associés avec le logement (12) pour contrôler la température de la chambre (14).
- 20
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte de plus des seconds moyens formant vanne (26) pour décharger l'échantillon de l'espace de volume variable (18).
- 25
3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits moyens de séparation (16) consistent en un piston (20) et en ce que lesdits moyens d'entraînement comprennent une bielle (21) s'étendant à partir de la chambre (14) à travers le logement (12).
- 30
4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite bielle (21) est creuse et en ce que lesdits moyens d'agitation (28) comprennent une tige d'agitation (30) s'étendant à travers la bielle (21) dans l'espace de volume variable (18).

5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'une turbine (32) est montée sur la tige d'agitation (30) dans l'espace de volume variable (18).

5 6. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits moyens de contrôle de la température comprennent un élément de chauffage (38) monté sur le logement (12).

10 7. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de plus des moyens d'isolation (42) disposés sur le logement (12) pour empêcher les échanges de chaleur entre le logement (12) et l'environnement.

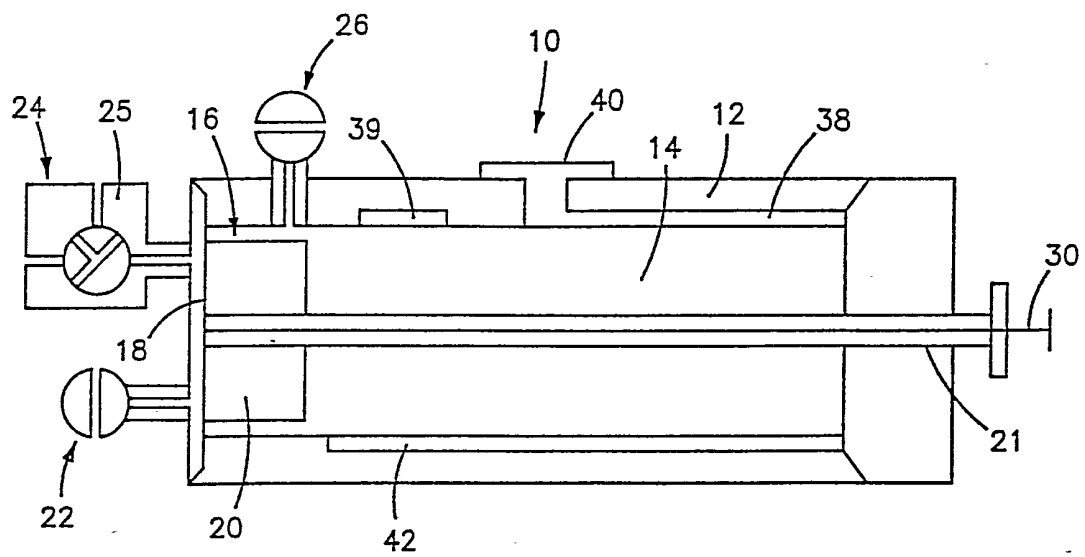


FIG-1

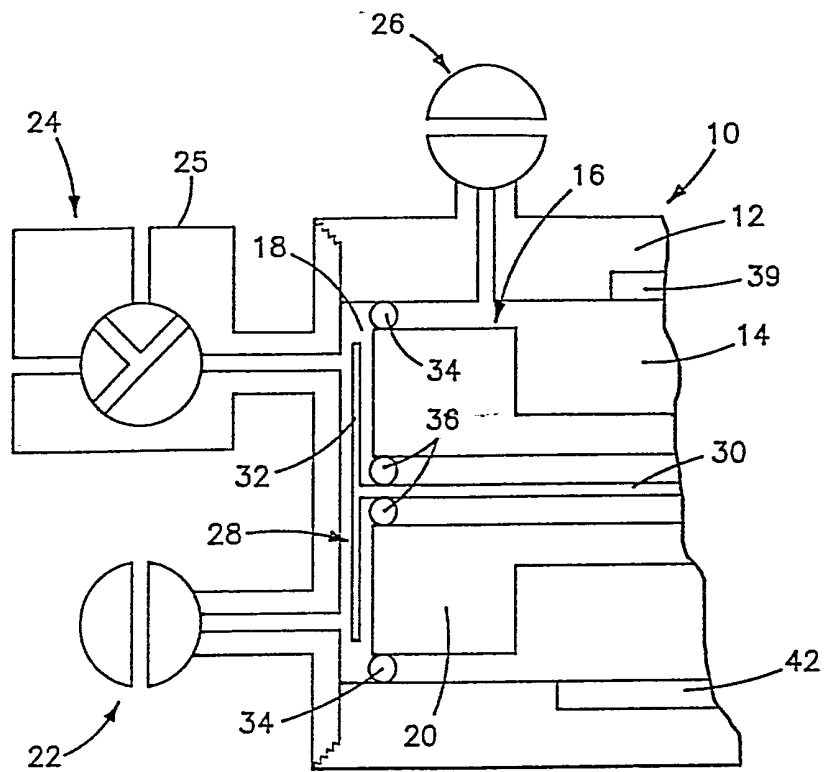
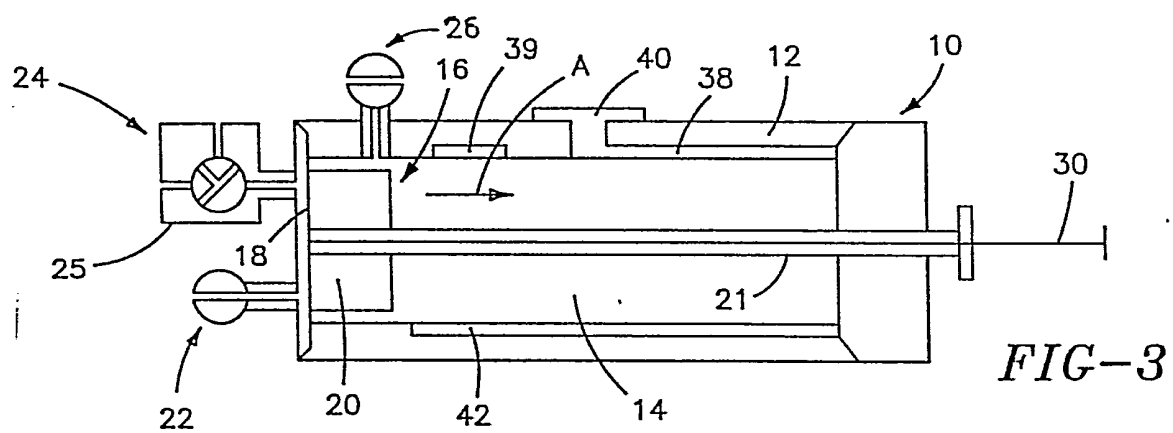
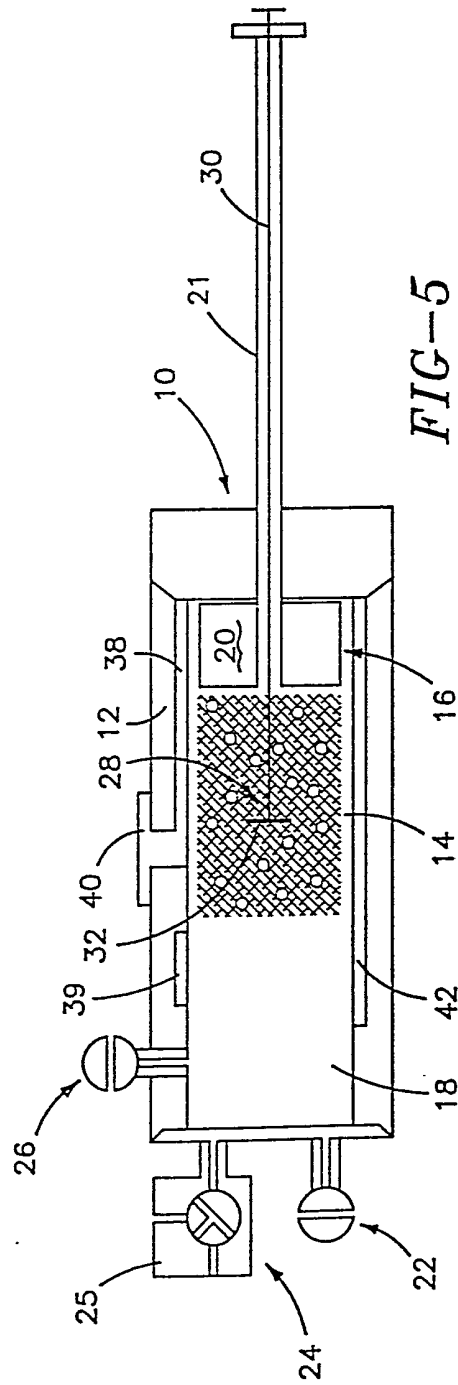
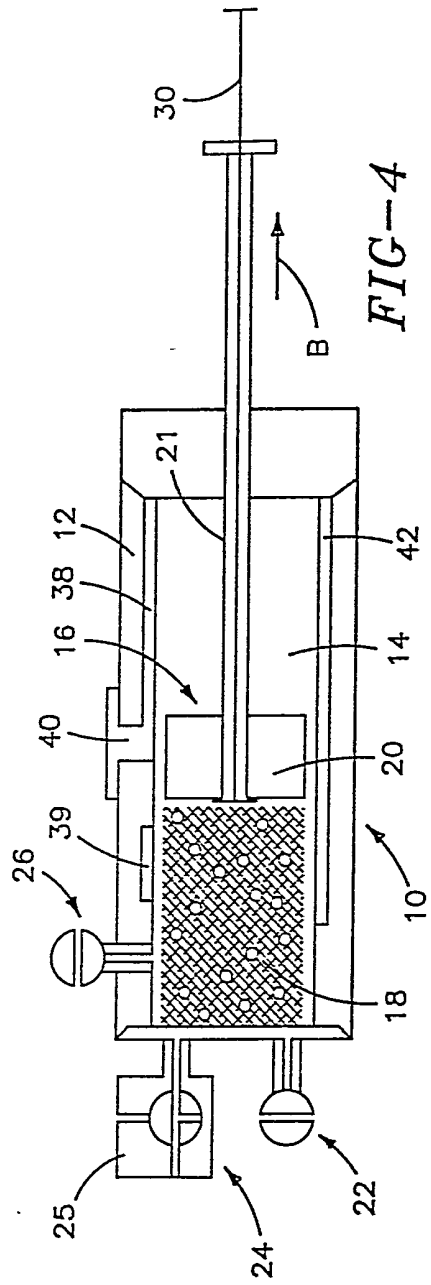
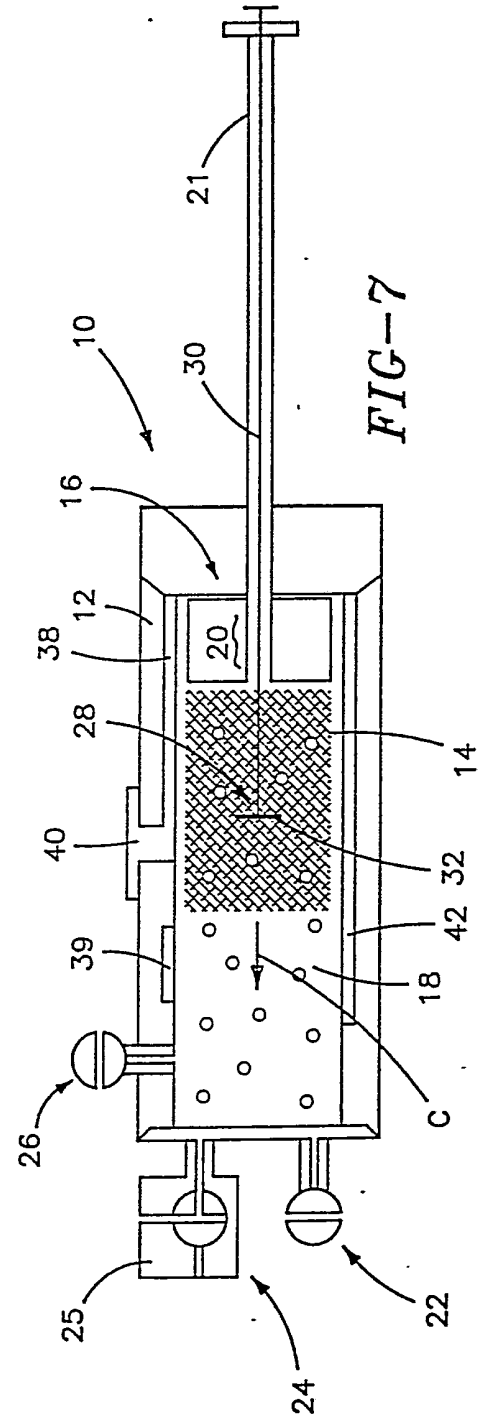
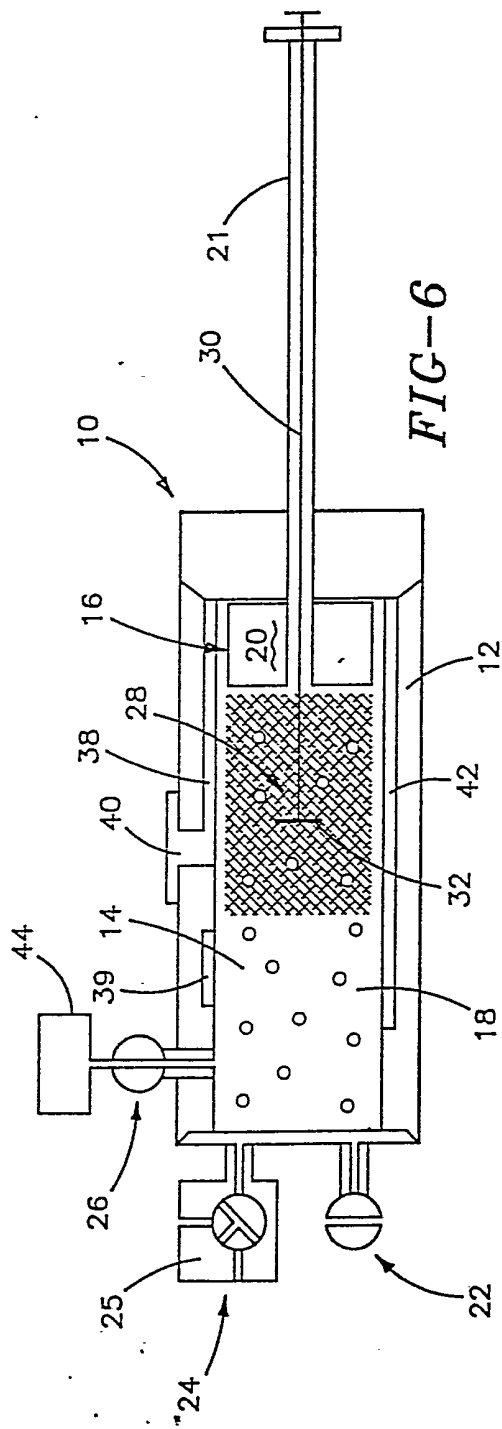


FIG-2









DETERMINATION DE K POUR 75° C et 63,5° C

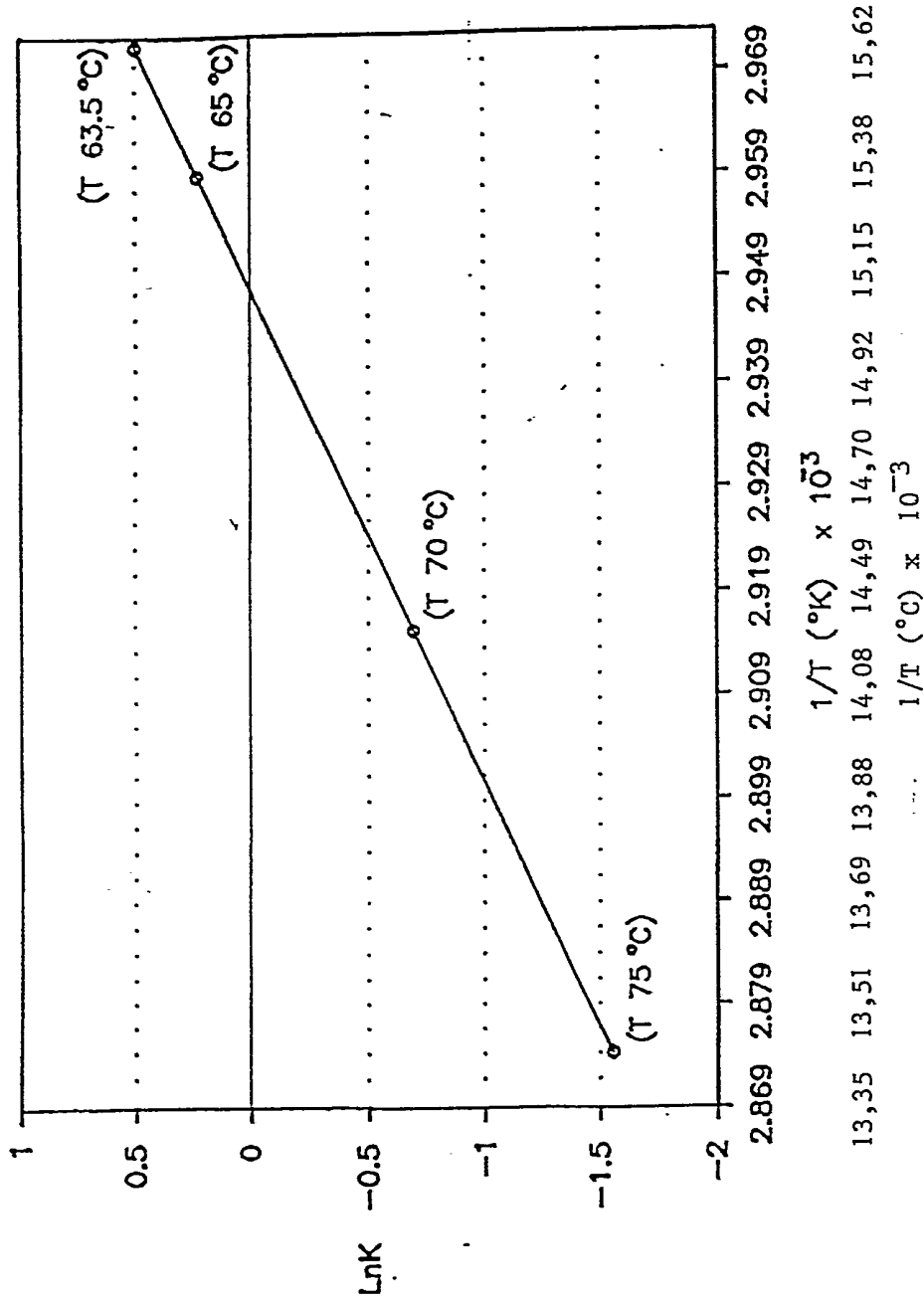


FIG-8