

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 novembre 2005 (24.11.2005)

PCT

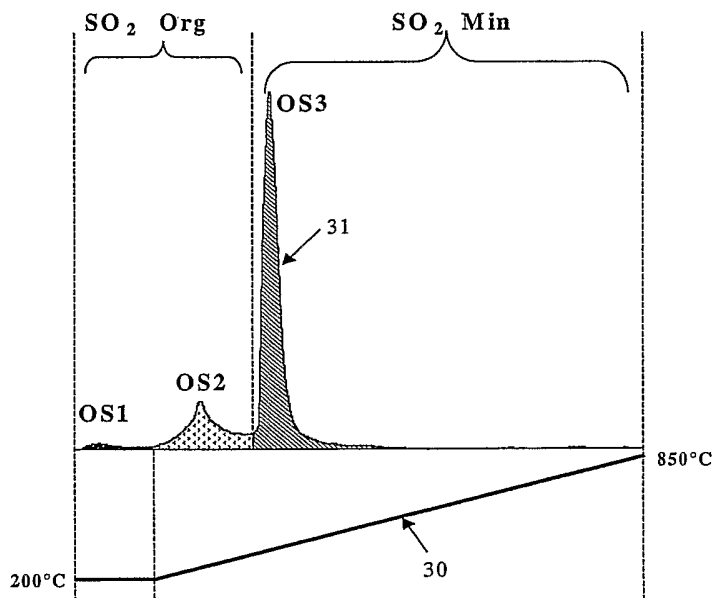
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/111603 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
G01N 33/24, 31/12
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/000921
- (22) Date de dépôt international : 15 avril 2005 (15.04.2005)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0404607 28 avril 2004 (28.04.2004) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUTE FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LORANT, François [FR/FR]; 5, villa Sisley, F-94320 Thiais (FR).
- (74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DETERMINING OIL CHARACTERISTICS OF GEOLOGICAL SEDIMENTS

(54) Titre : METHODE ET DISPOSITIF POUR DETERMINER DES CARACTERISTIQUES PETROLIERES DE SEDIMENTS GEOLOGIQUES



(57) Abstract: The invention relates to a method for determining at least one oil characteristic of a geological sediment sample consisting in heating said sample in an oxidising atmosphere in such a way that the temperature thereof is gradually increased to the first and, afterwards the second value, wherein said first value lower than 200 °C is very rapidly attainable and is maintained substantially constant for a certain time and said second value ranging from 600 °C to 850 °C is attainable from the first value according to a temperature gradient ranging from 1 to 30 °C/min. The inventive method also consists in continuously measuring at each instant of the sample heating time the amount of SO<sub>2</sub> contained in a flow resulting from said oxidising heating.

(57) Abrégé : L'invention concerne une méthode pour permettre la détermination d'au moins une caractéristique pétrolière d'un échantillon de sédiment géologique, dans laquelle l'échantillon est chauffé en atmosphère oxydante, sa température étant

élevée successivement jusqu'à une première puis une seconde valeur, ladite première valeur inférieure à 200° C étant atteinte très rapidement puis maintenue sensiblement constante pendant un certain temps, ladite seconde valeur comprise entre 600° C et 850° C étant atteinte selon un gradient de température compris entre 1 et 30° C/min, à partir de ladite première valeur. Selon l'invention, on mesure en continu, à chaque instant de la période de chauffe dudit échantillon, la quantité de SO<sub>2</sub> contenu par l'effluent résultant de ladite chauffe oxydante.

WO 2005/111603 A1



(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

5

**METHODE ET DISPOSITIF POUR DETERMINER DES  
CARACTERISTIQUES PETROLIERES DE SEDIMENTS GEOLOGIQUES**

10 La présente invention concerne une méthode et un dispositif perfectionné pour déterminer certaines au moins des caractéristiques pétrolières d'un sédiment géologique, telles que par exemple, mais non exclusivement, la possibilité de produire du pétrole immédiatement ou dans l'avenir, c'est-à-dire d'être une bonne roche-mère, ou encore d'être une roche  
15 réservoir contenant des hydrocarbures.

La présente invention concerne un perfectionnement à la technique ROCKEVAL (marque déposée par l'Institut Français du Pétrole), ainsi qu'une optimisation du dispositif de mesure pour appliquer la méthode. La technique ROCKEVAL antérieure est décrite dans les documents  
20 FR 2339173 et FR 2472754.

La méthode et les dispositifs antérieurs ne permettent pas de mesurer le gaz SO<sub>2</sub> d'une manière continue pendant le cycle de chauffe sous atmosphère oxydante (cycle d'oxydation). Or, l'analyse du SO<sub>2</sub> formé  
25 au cours de l'oxydation de la matière organique, est indispensable pour déterminer les teneurs en soufre organique et en soufre minéral de ladite matière organique. De plus, cette analyse peut être réalisée, d'une part directement à partir d'une première aliquote d'un échantillon de matière

organique, d'autre part avec une seconde aliquote de l'échantillon après que celle-ci ait été préalablement soumise à un cycle de pyrolyse. La comparaison de ces deux mesures permet de caractériser quantitativement le soufre organique total en une fraction thermiquement labile et une  
5 fraction thermiquement réfractaire à la pyrolyse.

Toutes ces informations sur les teneurs en soufre d'un matériau de type kérogène sont importantes pour la connaissance de la potentialité de production d'un réservoir. Par exemple, la mesure du SO<sub>2</sub>, en donnant accès aux teneurs en soufre organique et minéral des kérogènes, permet en  
10 effet de mieux caractériser les différents types de roches mères et leur degré de maturation thermique, notamment grâce à la détermination des teneurs en soufre labile et réfractaire. Cette mesure permet également d'affiner les corrélations huiles roches-mères par comparaison de la répartition du soufre et de sa teneur dans les huiles et dans les pyrolysats de roches-  
15 mères. A l'échelle des gisements pétroliers, la mesure du SO<sub>2</sub> réalisée à partir de bitumes extraits des carottes de forage permet d'apporter un diagnostic sur leur origine et leur répartition dans les réservoirs (ségrégation gravitationnelle, biodégradation, lessivage, craquage thermique, etc.). La différenciation entre le SO<sub>2</sub> d'origine organique et le  
20 SO<sub>2</sub> provenant de la pyrite permet de distinguer les niveaux de bitumes et de pyrobitumes, donc les niveaux réservoir, des niveaux de roches mères.

Ainsi, la présente invention concerne une méthode pour permettre la détermination d'au moins une caractéristique pétrolière d'un échantillon de  
25 sédiment géologique, dans laquelle l'échantillon est chauffé en atmosphère oxydante, sa température étant élevée successivement jusqu'à une première puis une seconde valeur, ladite première valeur inférieure à 200°C étant atteinte très rapidement puis maintenue sensiblement constante pendant un

certain temps, ladite seconde valeur comprise entre 600°C et 850°C étant atteinte selon un gradient de température compris entre 1 et 30°C/min, à partir de ladite première valeur. Selon l'invention, on mesure en continu, à chaque instant de la période de chauffe dudit échantillon, la quantité de SO<sub>2</sub> contenu par l'effluent résultant de ladite chauffe oxydante.

On peut tracer une courbe représentative de ladite quantité de SO<sub>2</sub>, et on peut différencier le SO<sub>2</sub> d'origine organique du SO<sub>2</sub> d'origine minérale à partir desdites mesures continues et à partir de la forme de la courbe.

On peut effectuer les deux étapes suivantes:

10                   - on mesure en continu la quantité de SO<sub>2</sub> contenu par l'effluent résultant de ladite chauffe oxydante d'une partie de l'échantillon ayant subi auparavant une étape de pyrolyse sous atmosphère inerte,

                      - on mesure en continu la quantité de SO<sub>2</sub> contenu par l'effluent résultant de ladite chauffe oxydante d'une autre partie de l'échantillon.

15                   On peut différencier le soufre organique labile du soufre organique réfractaire par l'interprétation conjuguée des mesures résultante desdites deux étapes.

L'invention concerne également un dispositif pour permettre la détermination d'au moins une caractéristique pétrolière d'un échantillon de sédiment géologique placé dans une nacelle, ledit dispositif comportant un premier moyen de chauffe dudit échantillon sous atmosphère non oxydante, des moyens de mesure de la quantité des produits hydrocarbonés dégagés à la suite de l'introduction de l'échantillon dans ledit premier moyen de chauffe, un second moyen de chauffe sous atmosphère oxydante. Le dispositif comporte une cellule de mesure en continu du SO<sub>2</sub> à chaque instant du cycle de chauffe du second moyen de chauffe.

Le dispositif peut comporter un premier ensemble de cellules de mesure en continu du CO<sub>2</sub> et du CO contenus par l'effluent dégagé par le

premier moyen de chauffe et un deuxième ensemble de cellules de mesure en continu du SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et du CO contenus par l'effluent dégagé par le second moyen de chauffe.

Lesdites cellules de mesure peuvent de préférence être du type infrarouge.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront à la lecture de la description qui suit, illustrée par les figures annexées parmi lesquelles:

- 10 - la figure 1 représente le schéma de principe du dispositif de mesure,
- la figure 2 montre le principe des organes de chauffe,
- les figures 3A et 3B montrent les enregistrements de mesures continues de SO<sub>2</sub> réalisés avec le présent dispositif,
- 15 - la figure 4 représente schématiquement un ensemble d'évaluation pétrolière.

Le principe de la méthode est exposé ci-après. Un échantillon de roche ou de matière organique concentrée est soumis à une loi de chauffe programmée, soit directement sous atmosphère oxydante, soit d'abord sous  
20 atmosphère inerte puis sous gaz oxydant, tel que chaque dégagement de produit analysé corresponde à la température réelle de l'échantillon à l'instant de la production. Les effluents sont analysés en continu par un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour les hydrocarbures dégagés pendant la chauffe sous atmosphère inerte, et par un dispositif à  
25 infrarouges (IR) pour le SO<sub>2</sub> produit par l'oxydation de la matière organique, ou la décomposition des minéraux contenant du soufre, par exemple la pyrite et les sulfates. Le même dispositif à infrarouges (IR) permet également la mesure en continu du CO<sub>2</sub> et du CO produits par

l'échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère inerte et sous atmosphère oxydante.

Les différentes courbes sont ensuite intégrées et interprétées pour obtenir les premiers résultats de l'analyse:

5 - La quantité de soufre contenue dans les hydrocarbures libres (pic OS1, figure 3A)

- Le potentiel en soufre organique de l'échantillon analysé (pic OS2, figure 3A)

10 - Le potentiel en soufre minéral de l'échantillon analysé (pic OS3, figure 3A), dont la forme, l'intensité et la position en température peuvent varier selon la nature des minéraux présents dans l'échantillon analysé, notamment selon sa teneur en pyrite et en sulfates.

- Le rapport du taux de soufre organique dit réfractaire et du taux de soufre organique dit labile est défini à partir du rapport entre le pic TS (figure 3B) obtenu en chauffant sous atmosphère oxydante une partie  
15 d'échantillon de matière organique, et le pic de TSr (figure 3B) obtenu en soumettant une deuxième partie du même échantillon de matière organique successivement au premier (pyrolyse sous atmosphère inerte) puis au second moyen de chauffe (oxydation).

20 De ces éléments de base seront déduits différents rapports nécessaires et dérivés des nouvelles fonctions caractérisant l'échantillon analysé.

Le dispositif selon l'invention est composé d'un automate qui effectue les mesures et d'un PC qui pilote l'automate, sert d'interface avec  
25 d'autres calculateurs, gère les analyses, permet la visualisation des résultats en temps réel et qui utilise des logiciels de contrôle et de tests.

Le dispositif de mesure comporte deux micro fours, un passeur d'échantillons qui les alimente en nacelles et un système d'analyse composé

par un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'au moins une cellule à infrarouge (IR). Ces éléments sont connectés à une électronique et à un circuit de fluides gérés par le PC et par le software de l'automate.

La figure 1 décrit le dispositif perfectionné de pyrolyse et d'oxydation selon la présente invention. La référence 1 désigne l'ensemble de chauffe adapté à la pyrolyse de l'échantillon 2 placé dans une nacelle 3 portée par un piston 4. Des moyens de déplacements 5 de la nacelle introduisent l'échantillon dans l'espace intérieur 6 du four. Les moyens de déplacements peuvent être des vérins à commande pneumatique, hydraulique ou électrique. La référence 7 schématise le conduit d'amenée du fluide vecteur de balayage des produits pyrolysés dans le four. Ce fluide (azote ou hélium) balaye l'échantillon en passant par le piston. Des moyens de distribution (non représentés) conduisent le fluide vecteur à la partie supérieure du four pour effectuer une purge en rétro-balayage de l'intérieur du four lors du recul du piston, par exemple en fin de pyrolyse pour transférer l'échantillon et/ou pour charger un autre échantillon. En effet, l'influence de l'oxygène sur les dépôts organiques des parois du four de pyrolyse peut générer des composés oxygénés SO<sub>x</sub> qui sont gênants pour l'analyse.

Une sonde de température 8 mesure la température au niveau du fond de la nacelle, donc très proche de l'échantillon. Une autre sonde de température 9 a son point de mesure dans la paroi du four, au niveau de la position haute de la nacelle, position correspondant au point de chauffe optimal. La programmation en température du four est effectuée de préférence à l'aide de la sonde 8, ce qui permet un bon contrôle et une bonne connaissance de la température de pyrolyse de l'échantillon. La sonde de température 9 est utilisée pour contrôler la température du four 1 lorsque le four est ouvert et que le piston 4 est descendu pour extraire la nacelle 3

et la remplacer par une autre. Ainsi, la température du four 1 peut être maintenue à une valeur proche de la valeur déterminée pour la pyrolyse suivante ce qui permet d'éviter trop de perte thermique.

L'ensemble de chauffe 1A est identique en tout point à l'ensemble de chauffe 1. Cet ensemble 1A est dévolu à l'opération d'oxydation d'un échantillon, généralement après pyrolyse. Les éléments identiques sont indexés "A". Il faut noter que le fluide injecté par le conduit 7A est dans ce cas de l'air.

Les ensembles de chauffe 1 et 1A ont tous les deux des moyens de régulation de la température qui permettent une programmation du gradient de température, laquelle pouvant atteindre et même dépasser 850°C.

La référence 10 désigne le détecteur FID à flamme ionisante délivrant un signal S représentatif des quantités de produits hydrocarbonés dégagés de l'échantillon en cours de chauffe. La flèche 11 symbolise le transfert du signal S vers les moyens de digitalisation. Le détecteur à ionisation de flamme FID doit tenir aux températures élevées d'où la nécessité pour lui de contenir des joints supportant ces conditions sans fluer ni désorber des produits pouvant faire dévier la ligne de base.

Sa linéarité et sa sensibilité associées à une dérive de la ligne de base très faible sont les gages d'une analyse de grande précision des hydrocarbures.

Le signal analogique sera digitalisé et lissé avec le maximum de points qui est fonction de la vitesse de programmation.

Le conduit 12 amène une partie du flux à des moyens 13 d'analyse en continu des quantités de CO<sub>2</sub> et de CO produits par pyrolyse de l'échantillon. En sortie du four de pyrolyse, la division du flux est chauffée au moins à 360°C pour éviter les condensations de produits lourds.

Le conduit 12A amène au moins une partie du flux d'oxydation vers des moyens 13A d'analyse en continu des quantités de SO<sub>2</sub>, de CO et de CO<sub>2</sub> produits.

Le moyen de distribution 14 permet d'utiliser seulement le moyen  
5 d'analyse du CO et CO<sub>2</sub> pour le flux venant de la pyrolyse. Le moyen de distribution 14A permet d'utiliser seulement le moyen d'analyse du SO<sub>2</sub>, du CO et du CO<sub>2</sub>. De préférence, pour des raisons de gain de temps opérationnel, les moyens 13A et 13 seront affectés à un seul moyen de chauffe. Les moyens d'analyse en continu sont par exemple des détecteurs à  
10 infrarouge.

La première cellule IR (13) peut mesurer en continu les concentrations de CO<sub>2</sub> et de CO dans les effluents au cours de la pyrolyse et de l'oxydation. La seconde cellule IR (13A) peut mesurer en continu les concentrations en  
15 SO<sub>2</sub>, de CO et de CO<sub>2</sub> dans les effluents au cours de l'oxydation. La seconde cellule donne accès à de nouveaux renseignements tels que la présence et la quantité de soufre dans l'échantillon analysé, les températures des maxima de dégagement, la forme des pics, la coupure entre le soufre minéral et le soufre organique et la répartition du soufre organique entre une fraction dite labile et une fraction dite réfractaire.

20 La longueur des cellules des détecteurs dépend de la sensibilité maximum demandée donc de la concentration minimale qui doit être mesurée. Elle est fonction, des quantités de SO<sub>2</sub>, CO ou CO<sub>2</sub> produites par l'échantillon (donc de sa masse), de la durée de l'analyse (donc des conditions de chauffage) et du débit du gaz vecteur qui est un facteur  
25 diluant.

\*La cellule analysant le SO<sub>2</sub> mesure des concentrations maxima de 2000 ppm pour un débit variant de 50 à 300 ml. Cette plage est linéarisée sur la gamme de concentrations 0 à 2000 ppm.

\*La cellule analysant le CO<sub>2</sub> mesure des concentrations maxima de 2% pour un débit variant de 50 à 300 ml. Cette plage est linéarisée sur quatre gammes à changement automatique:

gamme 1 : 0 à 2% de CO<sub>2</sub>

5           gamme 2 : 0 à 1% de CO<sub>2</sub>

gamme 3 : 0 à 0,5% de CO<sub>2</sub>

gamme 4 : 0 à 0,25% de CO<sub>2</sub>

\*La cellule analysant le CO mesure des concentrations maxima de 1% dans les mêmes conditions que la cellule CO<sub>2</sub>. Les 4 gammes sont:

10           gamme 1 : 0 à 1% de CO

gamme 2 : 0 à 0,5% de CO

gamme 3 : 0 à 0,25% de CO

gamme 4 : 0 à 0,125% de CO

Les signaux récupérés sur les IR sont remis en forme pour obtenir des courbes à la même atténuation, digitalisés comme pour le signal FID.

Le dispositif comporte également des moyens de purification 15 et 15A des flux.

Les flèches 16 et 16A symbolisent les transferts des mesures vers les moyens électroniques de digitalisation.

20           De plus, le dispositif comporte un passeur 17 d'échantillons dont le bras 18 est adapté à déplacer la nacelle d'un échantillon entre trois positions possibles: le four de pyrolyse, le four d'oxydation, le magasin 19.

La mécanique du passeur est simplifiée de façon à ce que les déplacements puissent être effectués par des moteurs électriques pas à pas. Ainsi, toutes les possibilités de commande sont offertes et elles ne dépendent que du logiciel de fonctionnement. Il sera possible, par exemple, de charger les nacelles uniquement dans le four d'oxydation pour des études particulières. Une autre application possible sera de traiter thermiquement

des échantillons dans un four et de les récupérer ensuite sur le support de nacelles ou magasin (19) pour les analyser selon le cycle Rock-Eval désiré.

Le support des nacelles n'est pas linéaire mais circulaire: il prend la forme d'un carrousel qui occupe moins de place et qui permet d'accéder plus rapidement à la nacelle désirée par une marche avant ou arrière du chargeur. A chaque emplacement est assigné un numéro qui permet de programmer le passage des échantillons non seulement dans l'ordre chronologique du positionnement des nacelles sur le passeur mais aussi, soit en fonction des différents types de cycles ou d'analyses, soit en fonction des priorités d'analyse.

La figure 2 montre la structure particulière des fours de pyrolyse et d'oxydation. Une optimisation des organes chauffants est nécessaire pour pouvoir obtenir des températures au moins supérieures à 850°C et une température initiale d'au moins 100°C, une bonne linéarité des gradients thermiques imposés, une économie d'énergie et une température à l'échantillon très proche de la valeur de consigne.

Le four 20 a une forme tubulaire et comporte trois parties principales: deux parties d'extrémités 21 et 22, et une partie centrale 23 au niveau de laquelle est placé l'échantillon en position d'essai, selon l'emplacement schématisé et référencé 24.

L'espace intérieur du tube constituant le four 20 a un diamètre réduit au niveau de l'extrémité aval du four par rapport au sens de circulation du flux vecteur des effluents de pyrolyse ou d'oxydation. Le bobinage de la résistance électrique de chauffe 26 est optimisé de la façon suivante: la résistance est principalement bobinée à pas jointifs dans les deux parties d'extrémité 21 et 22, alors que dans la partie centrale 23, le pas de bobinage est plus grand, par exemple doublé. La résistance électrique chauffe le corps du four par contact, le contact pouvant être

amélioré en noyant la résistance dans un alliage métallique. Le point de mesure de la température par le thermocouple 9 ou 9A est placé au plus près de la paroi intérieure du four, au niveau de l'emplacement 24.

Les fours ainsi structurés ont les caractéristiques avantageuses  
5 suivantes:

\* Les températures initiales  $T_i$  et finales  $T_f$  varient entre 100°C et 900°C.

\* Le programme de chauffage est à multipentes. Il est possible d'introduire un ou plusieurs segments de programme entre  $T_i$  et  $T_f$  pouvant  
10 être des isothermes de durées variables ou des rampes dont les vitesses varient de 0.2°C/min à 50°C/min.

\* La référence en cours d'analyse étant la température, des tops correspondant à des températures bien définies sont utilisés pour effectuer des opérations de commutation ou de connexion. La courbe de  
15 montée en température sera associée à toutes les courbes d'analyse.

\* L'inertie thermique et la puissance requise étant faibles, cela donne la possibilité de diminuer la température initiale  $T_1$  et de faciliter le refroidissement des fours pour un retour rapide à la température initiale.

On pourra donc effectuer, à basse température (environ à 100°C), la  
20 volatilisation des hydrocarbures libres les plus légers (inférieur à C5-C6) contenus dans une roche. Puis on provoquera une séparation des composants selon leur point d'ébullition en effectuant une programmation de température adéquate. Cette technique peut être appliquée, soit à l'étude des roches mères, soit à celle des imprégnations de réservoirs.

25 La possibilité d'effectuer une pyrolyse jusqu'à environ 850°C, permet d'obtenir, particulièrement dans le cas de certains échantillons, la volatilisation ou la dégradation complète de la matière organique résiduelle contenue dans les roches mères ou dans les roches réservoirs (hydrocarbures

de C6 à C40 et les résines et asphaltènes). Le potentiel pétrolier de l'échantillon se trouve augmenté, dans certains cas, d'une quantité non négligeable par rapport à une pyrolyse classique à 600 °C ce qui donne un IH plus représentatif.

5 De plus, les paramètres cinétiques des matières organiques d'origine terrestre, déterminés à l'aide de la pyrolyse, sont plus précis quand les courbes de pyrolyse d'ajustement reviennent à la ligne de base (cas des courbes issues de programmations à vitesses rapides).

La pyrolyse haute température est aussi utile pour déterminer les fortes maturités des roches mères à l'aide de l'échelle des Tmax. Une pyrolyse classique jusqu'à 650°C donne, en effet, dans certains cas de roches mères, un pic S<sub>2</sub> qui ne représente que le début du craquage sans atteindre le maximum du pic. Avec la pyrolyse à haute température on accède par contre à des Tmax supérieurs à environ 587°C grâce à une pyrolyse complète de l'échantillon.

Une température d'oxydation en programmation de température pouvant atteindre 850°C permet de brûler les cokes les plus résistants. Il est alors possible de mesurer tout le carbone et le soufre organiques, y compris dans le cas difficile des roches mères très mures (cas des charbons très évolués). Les teneurs en soufre organique total (TOS) et en carbone organique total (TOC) sont alors tout à fait comparables aux valeurs obtenues par la méthode de l'analyse élémentaire classique.

L'oxydation haute température est nécessaire pour décomposer les minéraux contenant du soufre, notamment la pyrite et les sulfates tels que le gypse et l'epsomite, qui ne se dégradent qu'à des températures supérieures à 600°C, pour des vitesses de chauffe inférieures à 5°C/min. On accède ainsi au soufre minéral total (MOS) des roches et des matières organiques dans lesquelles de la pyrite peut être disséminée.

Les figures 3A et 3B montrent des mesures types du SO<sub>2</sub> effectuées avec le dispositif décrit figure 1.

Le graphe de la figure 3A concerne la mesure et enregistrements continus du SO<sub>2</sub> au cours de l'oxydation d'un échantillon. Les graphes de la figure 3B concernent les mesures et enregistrements du SO<sub>2</sub> au cours de  
5 deux opérations d'oxydation de deux aliquotes d'un échantillon: l'une oxydée directement, l'autre oxydée après pyrolyse sous atmosphère inerte.

Sur la figure 3A, la courbe 30 représente la température d'oxydation à laquelle a été soumis l'échantillon. Dans l'exemple donné ici, on effectue  
10 un palier isotherme à 200°C suivi d'une augmentation de température selon un gradient déterminé, de l'ordre de 10°C/min, pour atteindre en fin de pyrolyse sous atmosphère oxydante une température maximale de 850°C.

La courbe 31 représente le signal SO<sub>2</sub> enregistré en continu par la cellule IR. Elle comporte un premier pic OS1 correspondant à l'oxydation  
15 des hydrocarbures libres qui se volatilisent pendant la phase isotherme, un second pic OS2 correspondant au SO<sub>2</sub> produit par la combustion des constituants organiques soufrés, un troisième pic OS3 correspondant au SO<sub>2</sub> produit par la combustion des minéraux soufrés, notamment la pyrite dans l'exemple donné. La teneur en soufre organique total TOS est la  
20 somme des pics OS1+OS2. La teneur en soufre minéral total MOS est représenté ici par le pic OS3.

Sur la figure 3B, la courbe 32 représente fin de montée en température d'oxydation à laquelle ont été soumise deux aliquotes d'un même échantillon. Compte tenu de la nature de l'échantillon testé ici, il n'y  
25 a pas d'apparition de pic pendant la chauffe de 200 à 400°C. Les courbes 33 et 34 correspondent toutes les deux à la quantité de SO<sub>2</sub> produite par chaque aliquote soumise à la loi de température de la courbe 32, semblable à la loi de la figure 3A. Les courbes 33 et 34 sont fournies par des moyens

de mesure en continu du SO<sub>2</sub>, par exemple des capteurs infrarouges spécifiquement adaptés au présent dispositif.

La courbe 33 définit un pic TS<sub>2</sub> résultant de la combustion du soufre organique lorsque l'échantillon est chauffé directement sous atmosphère oxydante. Le SO<sub>2</sub> formé provient alors à la fois de l'oxydation du soufre organique labile et du soufre organique réfractaire. La courbe 34 définit un pic TS<sub>r</sub> résultant de la combustion du soufre organique lorsque l'échantillon est chauffé en deux étapes, d'abord selon une pyrolyse sous atmosphère inerte, ensuite sous atmosphère oxydante. Le SO<sub>2</sub> formé provient alors de l'oxydation du soufre organique réfractaire seulement. Le rapport des surfaces des courbes 33 et 34, chacune rapportée à la masse correspondante de l'aliquote de l'échantillon analysé, permet ainsi de mesurer les teneurs en soufre organique labile et en soufre organique réfractaire de l'échantillon.

La figure 4 montre l'architecture générale du système de mesure et d'évaluation pétrolière à partir d'un échantillon.

La référence 40 représente l'automate de mesure, les fours et les différents capteurs de signaux, tels que décrits figures 1 et 2. La référence 21 désigne un ordinateur, par exemple du type PC, comportant une unité centrale et un écran d'affichage. Le logiciel de pilotage et d'acquisition est du type WINDOWS permettant aisément à l'utilisateur de sélectionner le type d'analyse et le cycle souhaité, et de suivre le déroulement de l'analyse sur un écran. Le tableau 22 symbolise les différents types d'analyse pouvant être mis en œuvre par le type d'automate selon la présente invention. L'ensemble de mesure permet la possibilité de visualiser et de traiter les résultats pendant l'acquisition de nouvelles mesures. La sortie de courbes ou de tableaux sur imprimante ou sur écran, le traitement partiel

des données et l'introduction ou les modifications des paramètres des nouvelles analyses sont un gain de temps énorme pour l'opérateur.

Le calculateur comporte plusieurs logiciels de gestion de plusieurs types d'analyse, par exemple dénommés ci-après sous des noms de marques déposés par l'IFP:

ROCKSIX: acquisition des données Rock-Eval et détermination des températures vraies de pyrolyse.

ROCKINT: interprétation de ces données après correction et entrée d'informations complémentaires.

10 OPTKIN: détermination des paramètres cinétiques des roches mères.

MATOIL: modèle de maturation et de génération d'hydrocarbures.

GENEX: modèle de génération et d'expulsion d'hydrocarbures par classes de carbone.

Les différents types d'analyses suivant la catégorie des échantillons à  
15 traiter (roches brutes, kérogènes et matières organiques pures, échantillons de réservoir ), ou selon les résultats nécessaires et utiles à l'utilisateur, sont décrits dans le document EP-0767375.

## REVENDICATIONS

1) Méthode pour permettre la détermination d'au moins une  
5 caractéristique pétrolière d'un échantillon de sédiment géologique, dans  
laquelle l'échantillon est chauffé en atmosphère oxydante, sa température  
étant élevée successivement jusqu'à une première puis une seconde valeur,  
ladite première valeur inférieure à 200°C étant atteinte très rapidement puis  
maintenue sensiblement constante pendant un certain temps, ladite seconde  
10 valeur comprise entre 600°C et 850°C étant atteinte selon un gradient de  
température compris entre 1 et 30°C/min, à partir de ladite première valeur,  
caractérisée en ce que l'on mesure en continu, à chaque instant de la période  
de chauffe dudit échantillon, la quantité de SO<sub>2</sub> contenu par l'effluent  
résultant de ladite chauffe oxydante, en ce que l'on effectue les deux étapes  
15 suivantes:

- on mesure en continu la quantité de SO<sub>2</sub> contenu par l'effluent  
résultant de ladite chauffe oxydante d'une partie de l'échantillon ayant  
subi auparavant une étape de pyrolyse sous atmosphère inerte,
- on mesure en continu la quantité de SO<sub>2</sub> contenu par l'effluent  
20 résultant de ladite chauffe oxydante d'une autre partie de l'échantillon.

2) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle on trace une courbe  
représentative de ladite quantité de SO<sub>2</sub>, et on différencie le SO<sub>2</sub> d'origine  
organique du SO<sub>2</sub> d'origine minérale à partir desdites mesures continues et à  
25 partir de la forme de la courbe.

3) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle on différencie le soufre organique labile du soufre organique réfractaire par l'interprétation conjuguée des mesures résultante desdites deux étapes.

5 4) Dispositif pour permettre la détermination d'au moins une caractéristique pétrolière d'un échantillon de sédiment géologique placé dans une nacelle, ledit dispositif comportant un premier moyen de chauffe dudit échantillon sous atmosphère non oxydante, des moyens de mesure de la quantité des produits hydrocarbonés dégagés à la suite de l'introduction de  
10 l'échantillon dans ledit premier moyen de chauffe, un second moyen de chauffe sous atmosphère oxydante, caractérisé en ce qu'il comporte les moyens de mise en œuvre des étapes du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3..

15 5) Dispositif selon la revendication 4, qui comporte un premier ensemble de cellules de mesure en continu du CO<sub>2</sub> et du CO contenus par l'effluent dégagé par le premier moyen de chauffe et un deuxième ensemble de cellules de mesure en continu du SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et du CO contenus par l'effluent dégagé par le second moyen de chauffe.

20

6) Dispositif selon l'une des revendications 4 ou 5, dans lequel lesdites cellules de mesure sont du type infra-rouge.

1/4

FIG.1

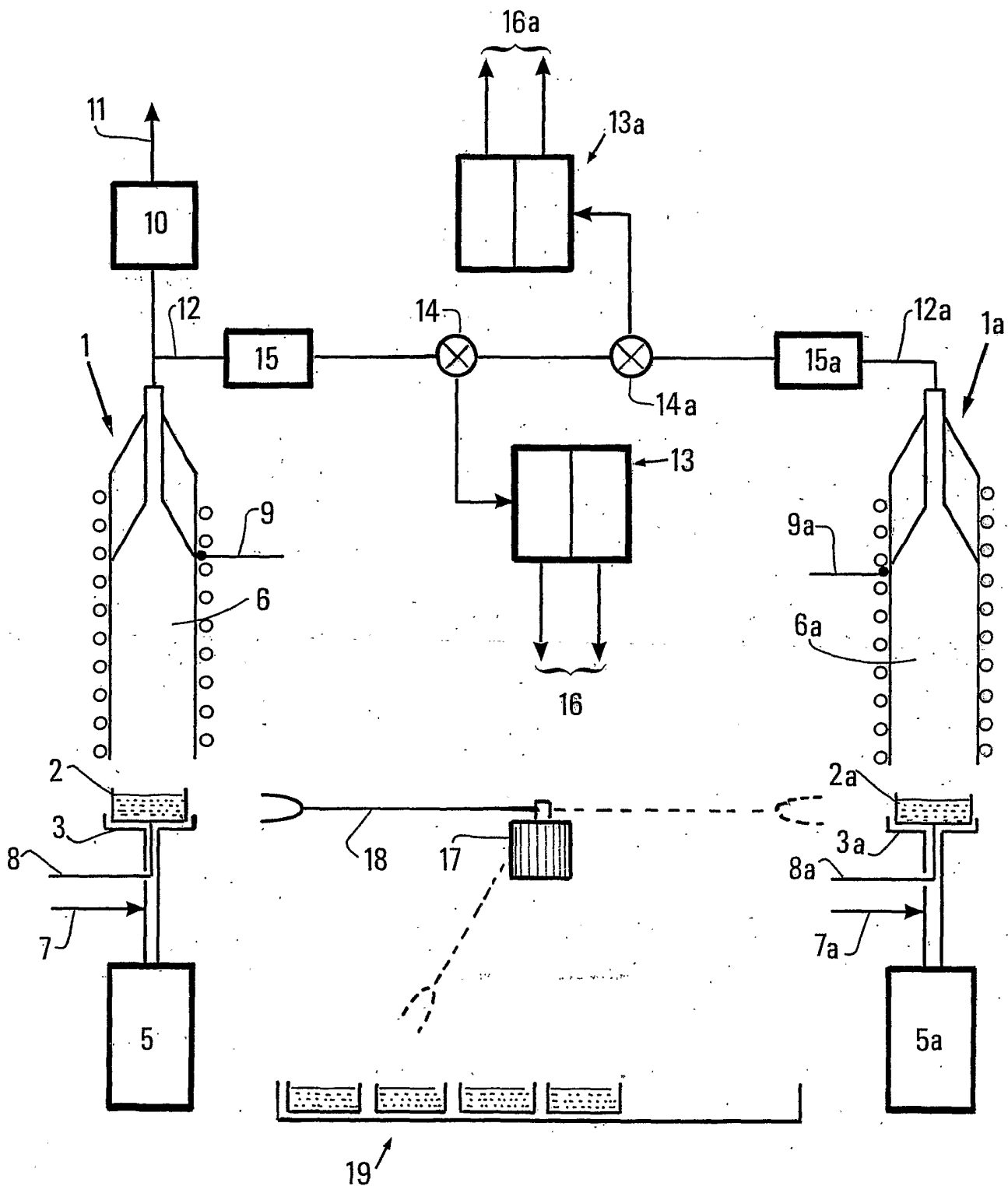
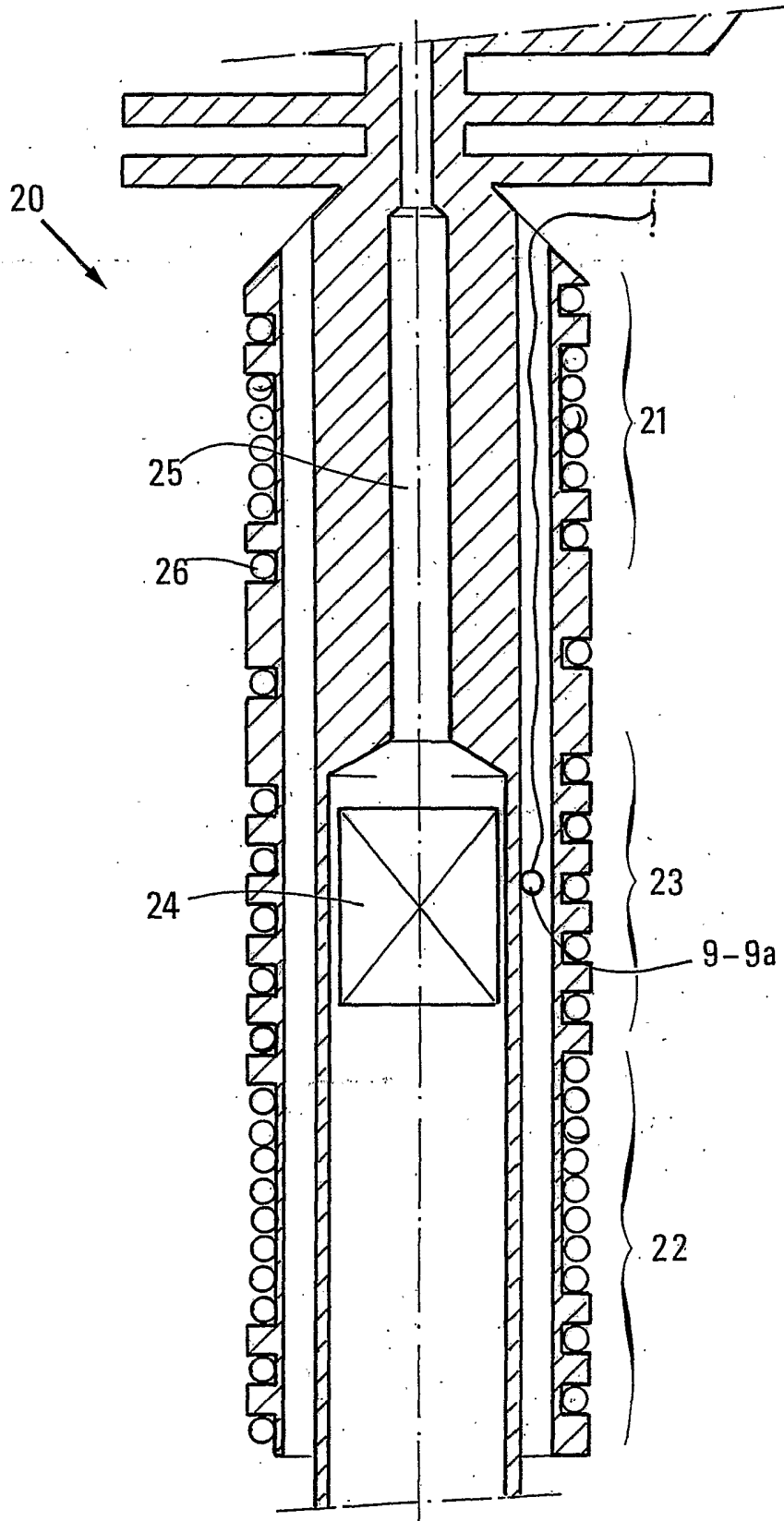


FIG.2



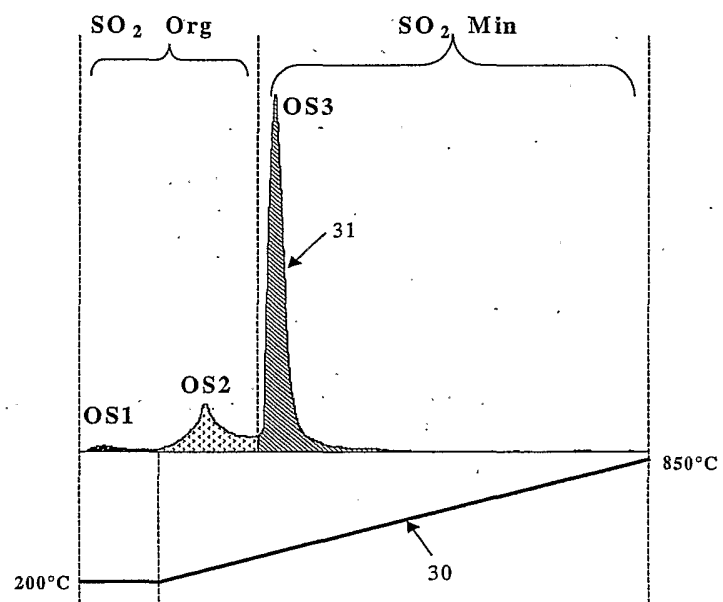


Figure 3A

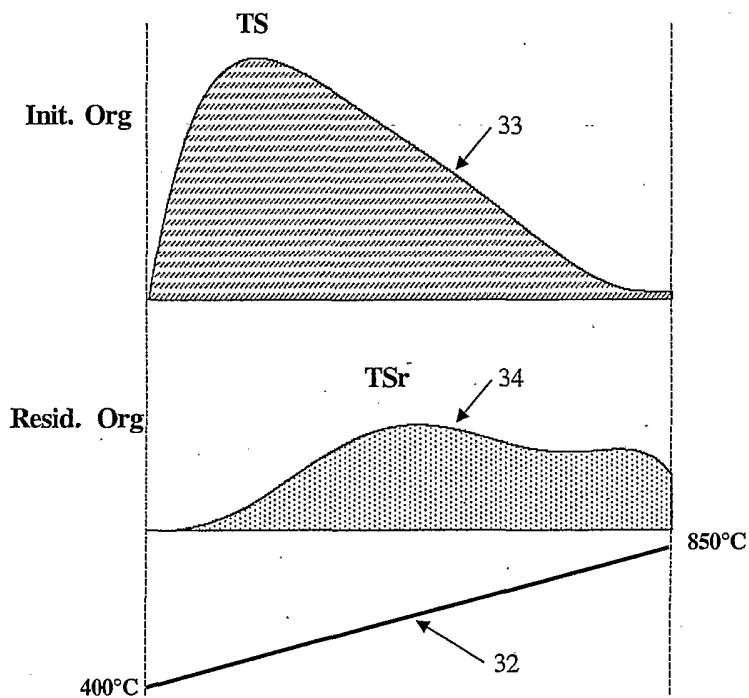
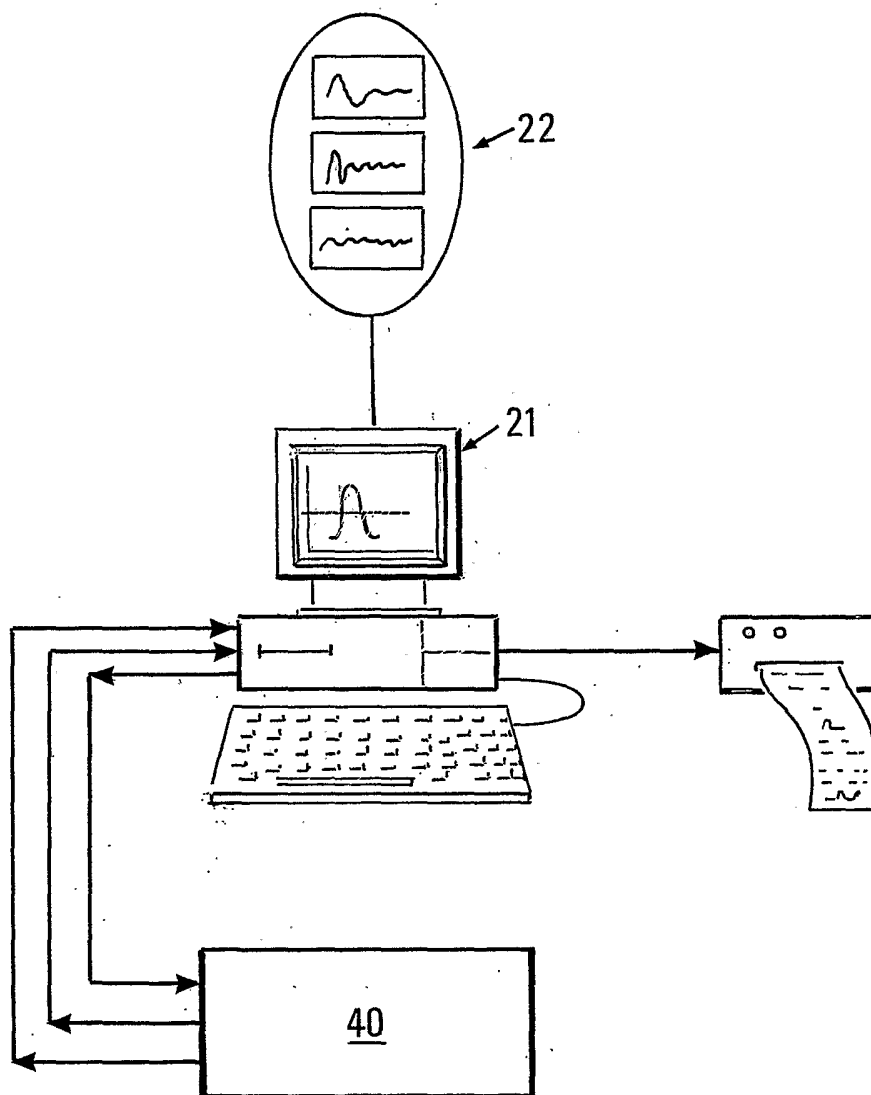


Figure 3B

FIG.4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000921A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G01N33/24 G01N31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 767 375 A (INST FRANCAIS DU PETROLE) 9 April 1997 (1997-04-09) column 1, line 31 - line 49 column 2, line 25 - line 41	1,2,4-6
A	column 5, line 16 - column 6, line 47; figure 1	3
Y	US 4 845 040 A (MOON KWANG S ET AL) 4 July 1989 (1989-07-04) column 2, line 33 - line 44	1,2,4-6
A	column 4, line 6 - line 33; figure 1	3
A	WO 92/19964 A (ELF PETROLEUM NORGE A S) 12 November 1992 (1992-11-12) page 2, line 15 - page 3, line 20 page 7, line 23 - line 33 page 9, line 14 - line 38	1-6
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2005

Date of mailing of the international search report

29/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wulveryck, J-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000921

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 269 511 A (INST FRANCAIS DU PETROLE) 1 June 1988 (1988-06-01) page 2, line 1 - line 3 page 3, line 10 - line 27 page 3, line 57 - page 4, line 9 -----	1-6
A	US 4 213 763 A (BARSONY IMRE ET AL) 22 July 1980 (1980-07-22) column 1, line 31 - line 37 column 2, line 12 - column 3, line 24 column 4, line 24 - line 47; figure 1 -----	1-6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR2005/000921

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0767375	A	09-04-1997	FR 2739694 A1	11-04-1997
			CA 2187229 A1	06-04-1997
			CN 1158993 A ,C	10-09-1997
			DE 69619611 D1	11-04-2002
			DE 69619611 T2	28-11-2002
			EP 0767375 A1	09-04-1997
			NO 964239 A	07-04-1997
			US 5958777 A	28-09-1999
			US 5811308 A	22-09-1998
US 4845040	A	04-07-1989	CA 1252705 A1	18-04-1989
WO 9219964	A	12-11-1992	WO 9219964 A1	12-11-1992
			EP 0536155 A1	14-04-1993
			NO 924969 A	23-02-1993
EP 0269511	A	01-06-1988	FR 2607255 A1	27-05-1988
			DE 3783581 D1	25-02-1993
			DE 3783581 T2	13-05-1993
			EP 0269511 A2	01-06-1988
			ES 2038685 T3	01-08-1993
			JP 1124765 A	17-05-1989
US 4213763	A	22-07-1980	FR 2376414 A1	28-07-1978
			BE 862318 A1	27-06-1978
			CA 1101320 A1	19-05-1981
			DE 2758470 A1	13-07-1978
			DK 120887 A ,B,	09-03-1987
			DK 588177 A ,B,	01-07-1978
			GB 1586490 A	18-03-1981
			IT 1089245 B	18-06-1985
			NL 7714498 A ,B,	04-07-1978
			NO 774486 A ,B,	03-07-1978
			NO 792560 A	03-07-1978
			NO 792561 A ,B,	03-07-1978

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2005/000921

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 G01N33/24 G01N31/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 767 375 A (INST FRANCAIS DU PETROLE) 9 avril 1997 (1997-04-09) colonne 1, ligne 31 - ligne 49 colonne 2, ligne 25 - ligne 41	1, 2, 4-6
A	colonne 5, ligne 16 - colonne 6, ligne 47; figure 1	3
Y	US 4 845 040 A (MOON KWANG S ET AL) 4 juillet 1989 (1989-07-04) colonne 2, ligne 33 - ligne 44	1, 2, 4-6
A	colonne 4, ligne 6 - ligne 33; figure 1	3
A	WO 92/19964 A (ELF PETROLEUM NORGE A S) 12 novembre 1992 (1992-11-12) page 2, ligne 15 - page 3, ligne 20 page 7, ligne 23 - ligne 33 page 9, ligne 14 - ligne 38	1-6
	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 août 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wulveryck, J-M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2005/000921

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 269 511 A (INST FRANCAIS DU PETROLE)                      1 juin 1988 (1988-06-01)                      page 2, ligne 1 - ligne 3                      page 3, ligne 10 - ligne 27                      page 3, ligne 57 - page 4, ligne 9</p>	1-6
A	<p>US 4 213 763 A (BARSONY IMRE ET AL)                      22 juillet 1980 (1980-07-22)                      colonne 1, ligne 31 - ligne 37                      colonne 2, ligne 12 - colonne 3, ligne 24                      colonne 4, ligne 24 - ligne 47; figure 1</p>	1-6

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2005/000921

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0767375	A	09-04-1997	FR 2739694 A1	11-04-1997
			CA 2187229 A1	06-04-1997
			CN 1158993 A ,C	10-09-1997
			DE 69619611 D1	11-04-2002
			DE 69619611 T2	28-11-2002
			EP 0767375 A1	09-04-1997
			NO 964239 A	07-04-1997
			US 5958777 A	28-09-1999
			US 5811308 A	22-09-1998
US 4845040	A	04-07-1989	CA 1252705 A1	18-04-1989
WO 9219964	A	12-11-1992	WO 9219964 A1	12-11-1992
			EP 0536155 A1	14-04-1993
			NO 924969 A	23-02-1993
EP 0269511	A	01-06-1988	FR 2607255 A1	27-05-1988
			DE 3783581 D1	25-02-1993
			DE 3783581 T2	13-05-1993
			EP 0269511 A2	01-06-1988
			ES 2038685 T3	01-08-1993
			JP 1124765 A	17-05-1989
US 4213763	A	22-07-1980	FR 2376414 A1	28-07-1978
			BE 862318 A1	27-06-1978
			CA 1101320 A1	19-05-1981
			DE 2758470 A1	13-07-1978
			DK 120887 A ,B,	09-03-1987
			DK 588177 A ,B,	01-07-1978
			GB 1586490 A	18-03-1981
			IT 1089245 B	18-06-1985
			NL 7714498 A ,B,	04-07-1978
			NO 774486 A ,B,	03-07-1978
			NO 792560 A	03-07-1978
			NO 792561 A ,B,	03-07-1978