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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
23 juillet 2009 (23.07.2009)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/090351 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 1/22 (2006.01) *G01N 33/24* (2006.01)
G01N 30/14 (2006.01) *E21B 49/08* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050079

(22) Date de dépôt international :
18 janvier 2008 (18.01.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **GEOSERVICES EQUIPEMENTS** [FR/FR]; 127, avenue du Bois de la Pie Paris Nord II, F-95700 Roissy en France (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **KIMOUR, Farouk** [FR/FR]; 66, rue de la Jonquière, F-75017 Paris (FR). **BREVIERE, Jérôme** [FR/FR]; 41, rue Phanie Leleu, F-95150 Taverny (FR).

(74) Mandataire : **BLOT, Philippe**; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

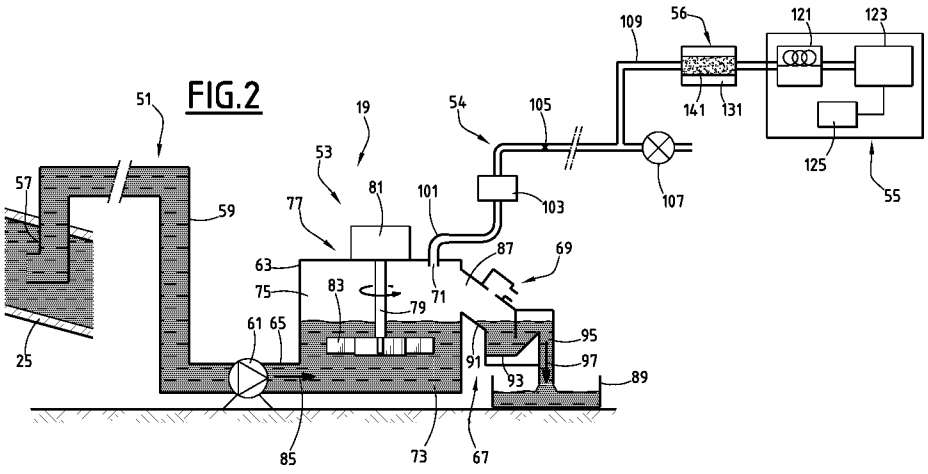
(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD OF ANALYZING A NUMBER OF HYDROCARBONS CONTAINED IN A DRILLING FLUID, AND ASSOCIATED DEVICE

(54) **Titre :** PROCEDE D'ANALYSE D'UNE PLURALITE D'HYDROCARBURES CONTENUS DANS UN FLUIDE DE FORAGE ET DISPOSITIF ASSOCIE

FIG.2



(57) **Abstract:** The method comprises extraction of gases contained in a mud, in order to obtain a gas stream of extracted gases containing hydrocarbons to be analyzed and at least one parasitic compound. The method comprises transporting the gas stream through a transport line (54) and passing it through a separation column (121) in order to separate the hydrocarbons to be analyzed according to their elution times in the separation column (121). The parasitic compound is likely to have an elution time in the separation column (121) between the elution time for the first hydrocarbon to be analyzed and the elution time of the final hydrocarbon to be analyzed. The method comprises passing the gas stream over a surface (141) for chemical and/or physical interaction with the parasitic compound in order to selectively retain the or each parasitic compound without retaining the hydrocarbons to be analyzed.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/090351 A1

NO, 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*

(57) Abrégé : Le procédé comprend l'extraction des gaz contenus dans la boue pour obtenir un flux gazeux de gaz extraits contenant des hydrocarbures à analyser et au moins un composé parasite. Le procédé comporte le transport du flux gazeux à travers une ligne de transport (54) et lepassage dans une colonne de séparation (121) pour séparer les hydrocarbures à analyser en fonction de leur temps d'élution dans la colonne de séparation (121). Le composé parasite est susceptible de présenter dans la colonne de séparation (121) un temps d'élution compris entre le temps d'élution du premier hydro-carbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser. Le procédé comprend le passage du fluxgazeux sur une surface (141) d'interaction chimique ou/et physique avec le composé parasite pour retenir sélectivement le ou chaque composé parasite sans retenir les hydrocarbures à analyser.

Procédé d'analyse d'une pluralité d'hydrocarbures contenus dans un fluide de forage et dispositif associé

La présente invention concerne un procédé d'analyse d'une pluralité d'hydrocarbures contenus dans un fluide de forage, du type comprenant les étapes suivantes :

- extraction des gaz contenus dans le fluide dans un extracteur pour obtenir en continu, à une sortie de l'extracteur, un flux gazeux de gaz extraits contenant des hydrocarbures à analyser et au moins un composé parasite distinct de l'eau et plus polaire que les hydrocarbures à analyser ;
- transport du flux gazeux à travers une ligne de transport raccordée à la sortie de l'extracteur ;
- passage du flux gazeux dans une colonne de séparation raccordée à la ligne de transport, pour séparer les hydrocarbures à analyser en fonction de leur temps d'élution dans la colonne de séparation ;
- détection et/ou quantification successive de chaque hydrocarbure à analyser dans un détecteur placé à la sortie de la colonne de séparation ;

le ou chaque composé parasite étant susceptible de présenter un temps d'élution dans la colonne de séparation compris entre le temps d'élution dans la colonne de séparation du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution dans la colonne de séparation du dernier hydrocarbure à analyser.

Lors du forage d'un puits de pétrole ou d'un autre effluent (notamment gaz, vapeur, eau), il est connu de réaliser une analyse des composés gazeux contenus dans les boues de forage émergeant du puits. Cette analyse permet de reconstituer la succession géologique des formations traversées lors du forage et intervient dans la détermination des possibilités d'exploitation des gisements de fluides rencontrés.

Cette analyse, réalisée en continu, comprend deux phases principales. La première phase consiste à extraire les gaz véhiculés par la boue (par exemple hydrocarbures, dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène, hélium et azote). La deuxième phase consiste à qualifier et quantifier les gaz extraits. Dans la première phase, des dégazeurs à agitation mécanique du type précité (FR-A-2 799 790) sont utilisés de manière fréquente. Les gaz extraits de la boue, mélangés avec un gaz vecteur introduit dans l'enceinte, sont convoyés par aspiration via la conduite

d'extraction de gaz jusqu'à un analyseur qui permet la quantification des gaz extraits.

A cet effet, l'analyseur comprend une colonne de séparation, pour séparer successivement les différents hydrocarbures à analyser en fonction de leur temps d'élution dans la colonne, au moins un détecteur, et des moyens de calcul propres à qualifier et/ou à quantifier chaque hydrocarbure à analyser successivement extrait de la colonne.

Lors du forage d'un puits de pétrole, il est par exemple connu d'analyser et de quantifier successivement les hydrocarbures en C_1 à C_5. Dans certains cas, l'ensemble d'analyse permet en outre de déterminer la présence éventuelle d'hydrocarbures en C_6 à C_8.

De telles analyses ne donnent parfois pas entière satisfaction, notamment lorsque des boues de forages réalisées à base d'huiles synthétiques sont utilisées.

De telles boues sont susceptibles de contenir des composés parasites présentant un temps d'élution compris entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser. Ces composés parasites sont présents par nature dans les constituants de la boue de forage, ou résultent de réactions chimiques entre les composés de la boue de forage, lorsque cette boue est exposée aux températures et aux pressions élevées rencontrées au fond du puits.

Pour pallier ce problème, on connaît de l'article « Impact of Modern Deepwater Drilling and Testing Fluids on the Geochemical Evaluations », publié dans Organic Geochemistry, Volume 35 (2004), pages 1527-1536, un procédé d'analyse dans lequel des échantillons successifs de boue de forage prélevés à la sortie d'un puits sont traités à l'aide d'un solvant organique pour extraire les composés parasites qui gênent l'analyse des hydrocarbures. Une telle technique est fastidieuse à mettre en œuvre et ne peut pas être implémentée en ligne.

Une alternative proposée dans cet article consiste à traiter mathématiquement les spectres d'élution obtenus au niveau du détecteur à la sortie de la colonne de séparation, afin de soustraire de ces spectres les pics produits par les composés parasites. Une telle technique reste cependant peu précise et reste soumise à l'identification et à la quantification précise de ces composés parasites.

Un but de l'invention est donc d'obtenir un procédé d'analyse d'une pluralité d'hydrocarbures contenus dans un fluide de forage qui permette de manière simple d'obtenir une qualification et/ou une quantification précise des hydrocarbures à analyser, l'analyse étant suffisamment rapide pour être effectuée en ligne.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé du type précité, caractérisé en ce que le procédé comprend l'étape de passage du flux gazeux sur une surface d'interaction chimique ou/et physique avec le composé parasite, la surface d'interaction étant placée au contact des gaz entre la sortie de l'extracteur et une entrée de la colonne de séparation, pour retenir sélectivement le ou chaque composé parasite sans retenir les hydrocarbures à analyser, afin d'empêcher l'élution du ou de chaque composé parasite dans la colonne de séparation entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser.

Le procédé selon l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou suivant toute(s) combinaison(s) techniquement possible(s) :

- la surface d'interaction est propre à interagir avec le ou chaque composé parasite par un mécanisme de liaisons hydrogène, d'attraction dipolaire, ou d'échange d'ions, pour retenir sélectivement le ou chaque composé parasite, sans retenir chaque hydrocarbure à analyser ;

- lors du passage du flux gazeux sur la surface d'interaction, plus de 90% en mole du chaque composé parasite polaire est retenu sur la surface d'interaction, moins de 10% en mole des hydrocarbures à analyser étant retenus sur la surface d'interaction ;

- la surface d'interaction comprend de la silice non modifiée, de la silice modifiée avec des groupements donneurs d'électrons, de la silice chargée avec du magnésium, de l'alumine, ou un polymère styrène-divinylbenzène ;

- la surface d'interaction est placée dans une cartouche amovible montée sur la ligne de transport entre la sortie de l'extracteur et la colonne de séparation ;

- la surface d'interaction est disposée dans une colonne de pré-séparation montée en amont de la colonne de séparation ;

- la surface d'interaction comprend du polyéthylène glycol ;

- la colonne de pré-séparation présente un indice Chrompack supérieur à 8, avantageusement supérieur à 20 ;

- les hydrocarbures à analyser comprennent des hydrocarbures en C_1 à C_n, n étant inférieur ou égal à 10, avantageusement n étant inférieur ou égal à 8 ; et

- le ou chaque composé parasite polaire comprend au moins un atome d'oxygène, un atome d'azote, ou un atome de soufre.

L'invention a en outre pour objet un ensemble d'analyse d'une pluralité d'hydrocarbures contenus dans un fluide de forage, du type comprenant :

- un extracteur des gaz contenus dans le fluide, l'extracteur présentant une sortie d'extraction de gaz, pour obtenir, en continu à la sortie, un flux gazeux de gaz extraits contenant des hydrocarbures à analyser et au moins un composé parasite distinct de l'eau et plus polaire que les hydrocarbures à analyser ;

- une ligne de transport du flux gazeux, raccordée à la sortie de l'extracteur ;

- un analyseur comprenant :

* une colonne de séparation raccordée à la ligne de transport, pour séparer les hydrocarbures à analyser en fonction de leur temps d'élution dans la colonne de séparation ;

* un détecteur placé à la sortie de la colonne de séparation pour détecter et/ou quantifier successivement chaque hydrocarbure à analyser ;

le composé parasite étant susceptible de présenter un temps d'élution dans la colonne de séparation compris entre le temps d'élution dans la colonne de séparation du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution dans la colonne de séparation du dernier hydrocarbure à analyser,

caractérisé en ce que l'ensemble d'analyse comprend une surface d'interaction chimique ou/et physique avec le composé parasite, la surface d'interaction étant placée au contact des gaz entre la sortie de l'extracteur et une entrée de la colonne de séparation, pour retenir sélectivement le ou chaque composé parasite sans retenir les hydrocarbures à analyser, afin d'empêcher l'élution du ou de chaque composé parasite dans la colonne de séparation entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser.

L'ensemble selon l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou suivant toute(s) combinaison(s) techniquement possible(s) :

- il comprend une cartouche amovible contenant la surface d'interaction, la cartouche amovible étant montée en série sur la ligne de transport en amont de la colonne de séparation ; et

- il comprend une colonne de pré-séparation contenant la surface d'interaction, la colonne de préséparation étant montée en série sur la ligne de transport ou en aval de la ligne de transport, en amont de la colonne de séparation.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple, et faite en se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

- la Figure 1 est une vue schématique en coupe verticale d'une installation de forage, munie d'un premier ensemble d'analyse selon l'invention ;

- la Figure 2 est une vue schématique, en coupe verticale des principaux éléments de l'ensemble d'analyse selon l'invention ;

- la Figure 3 est une vue en perspective de trois-quarts face d'une cartouche amovible de purification disposée dans l'ensemble d'analyse de la Figure 2 ;

- la Figure 4 est une vue d'un chromatogramme d'élution successive des hydrocarbures en C_1 à C_5 mesuré lors de la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention, et en comparaison, lors de la mise en œuvre d'un procédé de l'état de la technique ;

- la Figure 5 est une vue analogue à la Figure 2 d'un deuxième ensemble d'analyse selon l'invention.

Dans tout ce qui suit, les termes « amont » et « aval » s'entendent par rapport au sens de circulation normal d'un fluide dans une conduite.

Un ensemble d'analyse selon l'invention est utilisé par exemple dans une installation 11 de forage d'un puits de production de pétrole.

Comme illustré sur la Figure 1, cette installation 11 comprend un conduit de forage 13 disposé dans une cavité 14 percée par un outil de forage 15 rotatif, une installation de surface 17, et un premier ensemble d'analyse 19 selon l'invention.

Le conduit de forage 13 est disposé dans la cavité 14 ménagée dans le sous-sol 21 par l'outil de forage 15 rotatif. Ce conduit 13 comporte, au niveau de la surface 22, une tête de puits 23 munie d'une conduite 25 de vidange.

L'outil de forage 15 comprend une tête de forage 27, une garniture de forage 29, et une tête 31 d'injection de liquide.

La tête de forage 27 comprend des moyens de perçage 33 des roches du sous-sol 21. Elle est montée sur la partie inférieure de la garniture de forage 29 et est positionnée dans le fond du conduit de forage 13.

La garniture 29 comprend un ensemble de tubes de forage creux. Ces tubes délimitent un espace interne 35 qui permet d'amener un liquide depuis la surface 22 jusqu'à la tête de forage 27. A cet effet, la tête d'injection 31 de liquide est vissée sur la partie supérieure de la garniture 29.

L'installation de surface 17 comprend des moyens 41 de support et d'entraînement en rotation de l'outil de forage 15, des moyens 43 d'injection du liquide de forage et un tamis vibrant 45.

Les moyens d'injection 43 sont reliés hydrauliquement à la tête d'injection 31 pour introduire et faire circuler un liquide dans l'espace interne 35 de la garniture de forage 29.

Le tamis vibrant 45 collecte le liquide chargé de résidus de forage qui sort de la conduite de vidange 25 et sépare le liquide des résidus de forage solides.

Comme illustré sur la Figure 2, l'ensemble d'analyse 19 comprend des moyens 51 de prélèvement de la boue, piqués sur la conduite de vidange 25, un extracteur de gaz 53, et une ligne 54 de transport des gaz extraits raccordée à l'extracteur. L'ensemble d'analyse 19 comprend en outre un analyseur 55 des gaz extraits, dans lequel la ligne de transport 54 débouche, et selon l'invention, des moyens 56 de purification des gaz extraits, montés en série sur la ligne 54 entre l'extracteur 53 et l'analyseur 55.

Les moyens de prélèvement 51 comprennent une tête 57 de prélèvement de liquide, disposée en saillie dans la conduite de vidange 25, une tubulure 59 de raccordement, et une pompe péristaltique 61 dont le débit est réglable.

En variante, les moyens de prélèvement 51 sont piqués dans une cuve de réception du liquide dans laquelle débouche la conduite de vidange 25. Dans une

autre variante, les moyens de prélèvement 51 sont piqués dans une cuve des moyens d'injection de boue 43.

L'extracteur 53 comprend une enceinte 63, une conduite 65 d'amenée de boue dans l'enceinte 63, une conduite 67 d'évacuation de la boue de l'enceinte 63, une entrée 69 d'introduction d'un gaz vecteur dans l'enceinte 63, et une sortie 71 d'extraction des gaz extraits hors de l'enceinte 63.

L'enceinte 63 comporte un récipient étanche dont le volume interne est par exemple compris entre 0,4 litres et 3 litres. Cette enceinte 63 comprend une partie inférieure 73, dans laquelle la boue circule et une partie supérieure 75 qui présente un ciel gazeux. L'enceinte 63 est par ailleurs munie de moyens d'agitation 77, comprenant un agitateur 79, monté en saillie dans l'enceinte 63 et entraîné en rotation par un moteur 81 monté sur la partie supérieure 75 de l'enceinte 63. L'agitateur 79 comprend un mobile d'agitation 83 plongé dans la boue.

La conduite 65 d'amenée de boue s'étend entre la sortie de la pompe péristaltique 61 et une ouverture d'entrée 85, ménagée dans la partie inférieure 73 ou supérieure 75 de l'enceinte 63.

Cette conduite d'amenée 65 peut être munie de moyens de chauffage de la boue (non représentés), afin de porter la température de cette boue à des valeurs comprises entre 25 et 150°C, de préférence entre 60 et 90°C.

La conduite d'évacuation 67 s'étend entre un passage 87 à débordement, ménagé dans la partie supérieure 75 de l'enceinte 63, et un bac de rétention 89 destiné à recevoir les boues évacuées du dispositif 53.

En variante, le bac de rétention 89 est formé par une cuve de réception 90 des liquides extraits du tamis vibrant 45, représentée sur la Figure 1.

Dans cet exemple, la conduite d'évacuation 67 comprend successivement une partie amont 91 inclinée vers le bas, qui forme un angle de 45° environ avec l'horizontale, une partie coudée 93 formant siphon, et une partie aval 95 sensiblement verticale, ouverte à son extrémité inférieure 97 disposée en regard du bac 89, au-dessus du niveau du liquide contenu dans le bac 89.

La boue collectée dans le bac de rétention 89 et dans la cuve 90 est recyclée vers les moyens d'injection 43 par une conduite 98 de recirculation de boue.

L'entrée d'introduction 69 débouche dans la partie supérieure 75 de l'enceinte 63. Elle est avantageusement raccordée à une source (non représen-

tée) d'un gaz vecteur comme de l'azote ou de l'hélium. En variante, l'entrée 69 débouche dans l'atmosphère située autour de l'enceinte 63.

La sortie d'évacuation des gaz extraits 71 est délimitée dans une partie supérieure de l'enceinte, au voisinage de l'agitateur 75. Elle comprend un embout de raccordement 101 à la ligne de transport 54.

La ligne 54 est montée sur l'embout 101. La ligne 54 est apte à prélever en continu un flux de gaz extraits hors de la boue dans la partie supérieure 75 de l'enceinte pour convoyer ce flux vers l'analyseur 55.

Comme on le verra plus bas, ce flux gazeux contient des hydrocarbures à analyser, de la vapeur d'eau, et en amont des moyens de purification 56, au moins un composé parasite distinct de l'eau et plus polaire que les hydrocarbures à analyser, susceptible de perturber l'analyse des hydrocarbures à analyser. Les composés parasites polaires dont il est question seront définis plus précisément plus bas.

Les hydrocarbures à analyser sont par exemple des hydrocarbures en C_1 à C_n avec n inférieur ou égal à 10, avantageusement avec n inférieur ou égal à 8.

Comme on le verra plus bas, les composés parasites polaires distincts de l'eau dépendent de la nature de la boue de forage utilisée et des conditions auxquelles la boue est soumise. Ces composés comprennent au moins un hétéroatome, en particulier un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre.

En particulier, ces composés parasites comprennent en outre un groupe hydrocarboné en C_1 à C_{10}, notamment en C_1 à C_5, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ils comprennent par exemple un groupe alkyle ou alcène ou alcyne en C_1 à C_{10} substitué par un ou plusieurs groupe -OH, $-NH_2$, $-NH-R_1$, $-NR_2R_3$, $-OR_4$, -SH, $-SR_5$, $-R_6COO(R_7)$ dans lesquels R_1 à R_7 représentent, indépendamment les uns des autres, des groupes alkyles en C_1 à C_{10}.

Les composés parasites sont notamment des alcools, des éthers ou des esters qui comprennent un nombre d'atomes de carbone inférieur à 10, notamment un nombre d'atome de carbone inférieur à 5.

Dans cet exemple, la ligne de transport 54 relie l'enceinte 63 disposée au voisinage de la tête de puits 23, en zone explosive, à l'analyseur 55, disposé à l'écart de la tête de puits 23, dans une zone non explosive, par exemple dans une

cabine pressurisée. En variante, la ligne 54 est très courte et l'analyseur 55 est placé en zone explosive au voisinage de la tête de puits.

La ligne de transport 54 est de préférence réalisée à base d'un matériau inerte en regard des composés gazeux extraits de la boue, comme de l'acier, du polyéthylène (PE) ou du PTFE. Elle présente par exemple une longueur variant entre 10 cm et 500 m.

La ligne de transport 54 est munie, d'amont en aval, d'un piège à eau 103, d'un régulateur de débit 105 situé au voisinage de l'enceinte 63, d'une pompe à vide 107 pour le convoyage des gaz extraits, et d'un piquage 109 de raccordement à l'analyseur 105 débouchant en amont de la pompe 107.

Le piège à eau 103 comprend au moins une surface froide de condensation de l'eau pour éliminer sensiblement par condensation les vapeurs d'eau présentes dans les gaz extraits.

Le régulateur de débit 105 est formé par un tube présentant un étranglement de section transversale calibrée. Le régulateur est impose un débit volumique pour le flux de gaz extraits circulant dans la ligne 54. Ce débit est par exemple compris entre 300 cm^3 par minutes et 2000 cm^3 par minutes et avantageusement égal à 500 cm^3 par minute.

La pompe 107 permet le convoyage par aspiration des gaz extraits de l'enceinte 63 jusqu'à l'analyseur 55. Elle est placée au voisinage de l'analyseur 55. Elle présente une entrée raccordée sur la ligne 54 en parallèle du piquage 109 et une sortie d'évacuation débouchant dans l'atmosphère.

Le piquage 109 débouche en amont de l'entrée de la pompe 107. Il est apte à prélever environ 10% du débit volumique de gaz extraits circulant dans la ligne 54, le reste du débit de gaz extraits circulant à travers la pompe 107 pour être évacué dans l'atmosphère.

L'analyseur 55 comprend une colonne 121 de séparation des hydrocarbures à analyser, un détecteur 123 de détection successive des hydrocarbures séparés dans la colonne de séparation 121, et des moyens 125 de qualification et/ou de quantification des hydrocarbures à analyser détectés par le détecteur 123.

La colonne de séparation 121 est une colonne de séparation par chromatographie gazeuse. Cette colonne est par exemple chargée à l'aide d'une phase stationnaire sous forme de gel permettant la dissolution sélective des hydrocarbu-

res dans le gel pour assurer leur rétention sélective (chromatographie gazeuse liquide). En variante, la colonne présente un revêtement solide apte à interagir avec les hydrocarbures à analyser pour les retenir sélectivement en fonction de leur affinité avec le revêtement (chromatographie gazeuse solide).

La colonne de séparation est apte à éluer successivement les hydrocarbures à analyser en fonction du nombre d'atomes qu'ils comportent (de C_1 à C_n), à partir d'un flux injecté en entrée contenant à un instant donné tous les hydrocarbures à analyser. Les hydrocarbures à analyser sortent de la colonne 121 à des temps d'élution distincts compris entre 10 s et 100 s.

Au sens de la présente invention, et dans tout ce qui suit, on entend par « composés parasites polaires », des composés plus polaires que les hydrocarbures à analyser et susceptibles de présenter un temps d'élution dans la colonne de séparation 121 compris entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser, à savoir l'hydrocarbure en C_1, et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser, à savoir l'hydrocarbure en C_n, si ces composés parasites polaires étaient injectés dans la colonne 121 en même temps que les hydrocarbures à analyser.

Le détecteur 123 est par exemple un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou encore un détecteur à conductivité thermique (TCD). Le détecteur peut être éventuellement un spectrographe de masse, en fonction de l'analyse requise sur les gaz.

Les moyens de qualification et/ou de quantification 125 sont aptes à qualifier les hydrocarbures de C_1 à C_n avec n inférieur ou égal à 10, avantageusement avec n inférieur ou égal à 8, pour détecter leur présence dans le flux gazeux, et à quantifier les teneurs relatives d'au moins des hydrocarbures de C_1 à C_5.

Les moyens de purification 56 sont aptes à retenir sélectivement les composés parasites polaires présents dans le flux gazeux qui sont susceptibles de présenter un temps d'élution dans la colonne de séparation 121 compris entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser.

Dans l'exemple illustré par la Figure 2, les moyens de purification 56 comprennent une cartouche 131 montée en série sur le piquage 109, en aval du raccordement à la pompe à vide 107, et en amont du raccordement à la colonne de séparation 121.

Comme illustré par la Figure 3, la cartouche 131 comprend quatre compartiments 133 axiaux répartis autour d'un axe X-X', chacun étant apte à être monté de manière amovible en série sur le piquage 109.

A cet effet, chaque compartiment 133 comprend un embout amont 135 et un embout aval 137 destinés à être raccordés respectivement à deux tronçons successifs du piquage 109. Ces embouts 135, 137 sont par exemple de type LUER ou raccords instantanés LEGRIS.

Chaque compartiment 133 définit un volume intérieur 139 contenant un solide sous forme de poudre ou de granulés. Le solide délimite une surface 141 d'interaction chimique ou/et physique avec le composé parasite polaire, destinée à être placée au contact du flux gazeux pour être balayée par ce flux.

Selon l'invention, la surface 141 d'interaction est apte à retenir sélectivement les composés parasites polaires, sans retenir les hydrocarbures à analyser.

Ainsi, lorsqu'un flux gazeux contenant des hydrocarbures à analyser et des composés parasites polaires est introduit dans un compartiment 133 à travers l'embout aval 135 puis circule dans ce compartiment 133 à un débit compris entre 20 cm^3 par minutes et 1000 cm^3 par minute, notamment 50 cm^3 par minute, plus de 90% en mole des hydrocarbures à analyser ressortent à travers l'embout de sortie 137, alors que moins de 10% des composés parasites polaires ressort à travers l'embout 137 au bout d'un temps égal à deux fois le temps de résidence dans le volume intérieur.

La surface d'interaction 141 présente une polarité adaptée pour retenir sélectivement les composés parasites polaires.

Elle est par exemple réalisée à base de silice, à base d'alumine, ou à base d'un polymère styrène-divinylbenzène (SDVB). Dans le cas de la silice, la surface 141 est avantageusement réalisée à base de silice native ou non substituée pour présenter des liaisons covalentes Si-OH. En variante, la surface 141 est réalisée à base de silice chargée avec du magnésium de type SiO_3Mg (commercialisé sous le nom FLORISIL®).

Dans une autre variante, la surface 141 est réalisée à base de silice modifiée par des groupements donneurs d'électrons tels que des groupements porteurs d'au moins une fonction -C≡N, -OH, $-NH_2$, -cyclohexyl, $-NHR_1$, $-NR_2R_3$, $-NH-R_4-NH_2$, $-NH-C_6H_4B(OH)_2$, -COOH, $-SO_3^-R_5^+$ ou $-C_6H_4-SO_3^-R_6^+$ où R_1 à R_4

sont, indépendamment les uns des autres, des alkyles en C_1 à C_4, et R_5^+ et R_6^+ sont des cations du type H^+ ou Na^+. Ainsi, la surface 141 présente avantageusement des groupements du type –Si-(alkyle en C_1 à C_4)-R, dans lequel R est par exemple une fonction -C≡N (avantageusement non protégée), -OH, $-NH_2$, $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2(OH)$, $-NHR_1$, $-NR_2R_3$, notamment $-N(CH_2CH_3)_2$, $-NH-R_4-NH_2$, notamment $-NH-(CH_2)_2-NH_2$, $-NH-C_6H_4B(OH)_2$, -COOH, $-SO_3^-R_5^+$, notamment $-SO_3^-Na^+$, $-C_6H_4-SO_3^-R_6^+$, notamment $-C_6H_4-SO_3^-H^+$, où R_1 à R_4 sont, indépendamment les uns des autres, des alkyles en C_1 à C_4, et R_5^+ et R_6^+ sont des cations du type H^+ ou Na^+. La surface 141 peut aussi présenter avantageusement des groupements de type –Si-cyclohexyl.

La surface 141 est ainsi apte à interagir par des mécanismes d'attraction dipolaire ou de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre présents dans les composés parasites polaires.

En variante, des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques d'interaction ionique sont utilisées pour interagir avec les composés parasites polaires.

Il est à noter que cette interaction se produit par la simple circulation du flux gazeux le long de la surface solide 141, sans utilisation de solvant liquide ou gazeux.

Un premier compartiment 133 est monté en série sur le piquage 109 par l'intermédiaire des embouts 135, 137. La surface d'interaction 141 est alors apte à retenir les composés parasites polaires présent dans le flux jusqu'à ce qu'elle se sature. Dans ce cas, un deuxième compartiment 133 est raccordé sur le piquage 109. Les cartouches 131 sont amovibles et peuvent être remplacées par simple démontage lorsque tous les compartiments 133 d'une même cartouche 131 ont été utilisés.

En variante, la cartouche 131 comprend un compartiment unique 133.

Le procédé d'analyse selon l'invention, mis en œuvre lors du forage d'un puits, va maintenant être décrit comme exemple, en référence à la Figure 1.

Pour effectuer le forage, l'outil de forage 15 est entraîné en rotation par l'installation de surface 41. Un liquide de forage est introduit dans l'espace intérieur 35 de la garniture de forage 29 par les moyens d'injection 43. Ce liquide descend jusqu'à la tête de forage 27, et passe dans le conduit de forage 13 à travers

la tête de forage 27. Ce liquide refroidit et lubrifie les moyens de perçage 33. Puis, le liquide collecte les déblais solides résultant du forage et remonte par l'espace annulaire défini entre la garniture de forage 29 et les parois du conduit de forage 13, puis est évacué par la conduite de vidange 25. Le liquide contenant les déblais forme alors la boue de forage à analyser.

En référence à la Figure 2, la pompe péristaltique 61 est alors activée, afin de prélever, de manière continue, une fraction déterminée de la boue de forage circulant dans la conduite 25.

Cette fraction de boue est convoyée jusqu'à l'enceinte 63 via la conduite d'amenée 65, et introduite dans l'enceinte.

La boue introduite dans l'enceinte 63 via la conduite d'amenée 65, est évacuée par débordement dans la conduite d'évacuation 67 à travers le passage à débordement 87. Par ailleurs, une partie de la boue évacuée réside temporairement dans le siphon 93 de la conduite d'évacuation 67, ce qui évite l'entrée de gaz dans la partie supérieure 75 de l'enceinte 63 par l'extrémité inférieure 97 de la conduite d'évacuation 67. L'introduction de gaz dans l'enceinte 63 s'effectue donc uniquement par l'entrée d'introduction.

L'agitateur 79 est entraîné en rotation par le moteur 81, et agite la boue dans la partie inférieure 73 de l'enceinte 63 pour provoquer en continu l'extraction des gaz contenus dans la boue, ainsi que le mélange des gaz extraits avec le gaz vecteur introduit par le passage d'injection 99.

Comme précisé précédemment, un flux de gaz extrait est prélevé en continu à la sortie 101 sous l'effet de l'aspiration engendrée par la pompe 107. Comme précisé plus haut, le flux de gaz extraits comprend des hydrocarbures en C_1 à C_n à analyser dans l'analyseur 55, de la vapeur d'eau, et des composés parasites polaires comme des alcools, des éthers, ou des esters, ces composés résultant de la composition de la boue présente dans les moyens d'injection 43 ou de réaction chimique entre les composés constituant la boue lorsque celle-ci circule au fond du puits.

Le flux gazeux est alors convoyé à travers le piège à eau 103 pour éliminer la vapeur d'eau présente par condensation. Le flux gazeux s'écoule alors à travers le régulateur de débit 105. Le débit régulé de flux gazeux circulant dans la ligne 54 est alors compris entre 300 cm^3/min et 2000 cm^3/min.

Puis, environ 10% du flux gazeux est prélevé à travers le piquage 109, alors qu'environ 90% du flux gazeux est transporté à travers la pompe vers l'atmosphère.

Le flux gazeux présent dans le piquage 109 circule alors à travers les moyens de purification 56. Le flux gazeux est alors introduit dans l'embout 135 dans le volume intérieur pour circuler au contact de la surface d'interaction 141 présente sur le solide.

Au contact de la surface d'interaction 141, les composés parasites polaires comme les alcools, les éthers ou les esters sont retenus par interaction dipolaire, alors que les hydrocarbures à analyser en C_1 à C_n circulent sensiblement librement.

Le flux gazeux récupéré en continu à l'embout de sortie 137 des moyens de purification 56 contient donc des hydrocarbures à analyser en C_1 à C_n, mais est dépourvu de composés parasites polaires susceptibles de présenter un temps d'élution compris entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser dans la colonne de séparation 121.

Le flux gazeux est alors introduit dans la colonne de séparation 121, ce qui permet la séparation sélective des hydrocarbures en C_1 à C_n en fonction de leur temps d'élution dans la colonne 121.

La présence successive de ces hydrocarbures est détectée à travers le détecteur 123 comme représenté sur la Figure 4 qui illustre l'intensité recueillie par le détecteur en fonction du temps d'élution.

Le premier pic détecté, à gauche sur la Figure 4 correspond aux hydrocarbures en C_1, le deuxième pic correspond aux hydrocarbures en C_2, le troisième pic aux hydrocarbures en C_3, le quatrième pic aux hydrocarbures en iC_4, le cinquième pic aux hydrocarbures en nC_4, le sixième pic aux hydrocarbures en iC_5 et le septième pic aux hydrocarbures en nC_5.

A titre de comparaison, lorsque le flux gazeux présent en amont des moyens de purification 56 dans le piquage 109 est injecté directement dans la colonne 121, sans passer par les moyens de purification 56, les composés parasites polaires présents dans le flux gazeux avant ce passage présentent un temps d'élution compris entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser, à

savoir les hydrocarbures en C_1 et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser, à savoir des hydrocarbures en nC_5. Par suite, deux pics parasites 151, 152, représentés en pointillés sur la Figure 4, sont générés. Ces pics masquent les pics correspondant à certains des hydrocarbures à analyser, comme par exemple ceux correspondant respectivement aux hydrocarbures en iC_5, et en nC_5.

La mise en œuvre du procédé selon l'invention permet donc de mesurer en ligne à la sortie d'un extracteur la présence d'hydrocarbures en C_1 à C_n dans le flux gazeux extrait de la boue et à quantifier au moins les hydrocarbures en C_1 à C_5, de manière précise, sans biais de mesure engendré par la présence de composés parasites de type alcool, éther ou ester.

Dans une variante, une colonne de présélection est interposée entre les moyens de purification 56 et la colonne 121. Cette colonne de présélection est apte à retenir sélectivement les hydrocarbures en C_m, avec m supérieur à 10, qui ne sont pas injectés dans la colonne 121.

Dans le deuxième ensemble d'analyse 159 selon l'invention, représenté sur la Figure 5, les moyens de purification 56 sont formés par une colonne de pré-séparation 161 montée à l'entrée de l'analyseur 55 entre le piquage 109 et la colonne de séparation 121.

La colonne de pré-séparation est choisie pour offrir non seulement une rétention sélective des hydrocarbures en C_m, avec m supérieur à 8, mais aussi une rétention sélective des composés parasites polaires de temps d'élution dans la colonne de séparation 121 compris entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser.

A cet effet, la colonne de pré-séparation 161 est avantageusement remplie d'un gel polaire délimitant la surface d'interaction 141. La colonne 161 remplie du gel polaire présente un indice « Chrompack » supérieur à 8, et avantageusement supérieur à 20, tel que défini dans le « Manuel de Chromatographie en Phase Gazeuse », quatrième édition, 1995, pages 366 et 373 publié sous la direction de Jean Tranchant chez Masson.

Cet indice Chrompack est défini comme la somme des cinq constantes de McReynolds pour le benzène, le 1-butanol, le 2-pentanone, le nitropropane et la pyridine. Le système de classement de McReynolds se fonde sur la mesure des différents indices de rétention d'une série de 10 substances tests (dont les 5 pre-

mières sont retenues pour calculer l'indice Chrompack) mesurées à la même température, d'une part sur la phase à tester dans la colonne 161, et d'autre part, sur le squalane. La somme des cinq constantes donne l'indice Chrompack qui caractérise la polarité, un faible indice Chrompack étant caractéristique d'une colonne apolaire et un fort indice Chrompack étant caractéristique d'une colonne polaire.

Une telle colonne fonctionne par solubilisation sélective des composés parasites polaires dans le gel constituant la colonne par rapport aux hydrocarbures. Une telle colonne comprend par exemple une phase stationnaire réalisée à base d'un gel de polyéthylène glycol.

Ainsi, lorsqu'un flux gazeux contenant des hydrocarbures à analyser et des composés parasites polaires est introduit dans la colonne de pré-séparation 161, puis circule dans la colonne 161 à un débit compris entre 5 cm^3 par minutes et 200 cm^3 par minute, plus de 90% en mole des hydrocarbures à analyser ressortent de la colonne 161, alors que moins de 10% des composés parasites polaires ressortent de la colonne 161 au bout d'un temps égal à deux fois le temps de résidence dans la colonne 161.

La colonne de pré-séparation 161 est raccordée en sortie à la colonne de séparation 121 et à un conduit de purge 163 à l'aide d'une vanne trois-voies qui permet de purger sélectivement, après un temps donné, une partie des composés sortant de la colonne de pré-séparation 161.

Le procédé d'analyse mis en œuvre dans le deuxième ensemble 159 selon l'invention diffère du procédé mis en œuvre dans le premier ensemble 19 en ce que le flux de gaz extrait de la boue contenant les hydrocarbures à analyser, et les composés parasites polaires passe dans la colonne de préséparation 161 avant d'entrer dans la colonne 121.

Lors de ce passage, sensiblement la totalité des hydrocarbures en C_1 à C_n avec n inférieur ou égal à 10, avantageusement n inférieur ou égal à 8, est libre de passer, alors que sensiblement la totalité des hydrocarbures en C_m^+ avec m supérieur à 10 et les composés parasites polaires susceptibles de présenter un temps de rétention dans la colonne 121 comparable à celui des hydrocarbures en C_1 à C_n sont retenus dans la colonne de pré-séparation 161.

Après un temps donné, lorsque l'ensemble des hydrocarbures en C_1 à C_n est sorti de la colonne de pré-séparation 161, et a été introduit dans la colonne de

séparation 121, la sortie de la colonne de pré-séparation 161 est raccordée au conduit de purge 163 par l'intermédiaire de la vanne trois voies, pour purger la colonne 161 et évacuer les composés qui ne seraient pas retenus définitivement par cette colonne.

En variante, la colonne de pré-séparation 161 comprend un revêtement solide qui interagit sélectivement avec les composés polaires à éliminer par liaisons hydrogène ou par interactions dipolaires.

Dans une variante, la colonne de pré-séparation 161 est chargée avec une surface d'interaction 141 sous forme solide formée à partir de silice non modifiée, de silice modifiée avec des groupements donneurs d'électrons, tels que définie plus haut, de silice chargée avec du magnésium, d'alumine, ou d'un polymère styrène-divinylbenzène.

Dans une variante, l'extracteur 53 est formé par une tige creuse plongée dans la boue et présentant une paroi poreuse formant une membrane d'extraction des gaz contenus dans la boue. La tige creuse est raccordée à un analyseur 55 par un conduit de faible longueur.

Les moyens de purification 56 décrits précédemment sont alors placés entre la membrane d'extraction et la colonne de séparation 121 de l'analyseur 55.

REVENDICATIONS

1.- Procédé d'analyse d'une pluralité d'hydrocarbures contenus dans un fluide de forage, du type comprenant les étapes suivantes :

- extraction des gaz contenus dans le fluide dans un extracteur (53) pour obtenir en continu, à une sortie (71) de l'extracteur (53), un flux gazeux de gaz extraits contenant des hydrocarbures à analyser et au moins un composé parasite distinct de l'eau et plus polaire que les hydrocarbures à analyser ;

- transport du flux gazeux à travers une ligne de transport (54) raccordée à la sortie (71) de l'extracteur (53) ;

- passage du flux gazeux dans une colonne de séparation (121) raccordée à la ligne de transport (54), pour séparer les hydrocarbures à analyser en fonction de leur temps d'élution dans la colonne de séparation (121) ;

- détection et/ou quantification successive de chaque hydrocarbure à analyser dans un détecteur (123) placé à la sortie de la colonne de séparation (121) ;

le ou chaque composé parasite étant susceptible de présenter un temps d'élution dans la colonne de séparation (121) compris entre le temps d'élution dans la colonne de séparation (121) du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution dans la colonne de séparation (121) du dernier hydrocarbure à analyser ;

caractérisé en ce que le procédé comprend l'étape de passage du flux gazeux sur une surface (141) d'interaction chimique ou/et physique avec le composé parasite, la surface d'interaction (141) étant placée au contact des gaz entre la sortie de l'extracteur (53) et une entrée de la colonne de séparation (121), pour retenir sélectivement le ou chaque composé parasite sans retenir les hydrocarbures à analyser, afin d'empêcher l'élution du ou de chaque composé parasite dans la colonne de séparation (121) entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la surface d'interaction (141) est propre à interagir avec le ou chaque composé parasite par un mécanisme de liaisons hydrogène, d'attraction dipolaire, ou d'échange d'ions, pour retenir sélectivement le ou chaque composé parasite, sans retenir chaque hydrocarbure à analyser.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, lors du passage du flux gazeux sur la surface d'interaction (141), plus de 90% en mole du chaque composé parasite polaire est retenu sur la surface d'interaction (141), moins de 10% en mole des hydrocarbures à analyser étant retenus sur la surface d'interaction (141).

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface d'interaction (141) comprend de la silice non modifiée, de la silice modifiée avec des groupements donneurs d'électrons, de la silice chargée avec du magnésium, de l'alumine, ou un polymère styrène-divinylbenzène.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface d'interaction (141) est placée dans une cartouche amovible (131) montée sur la ligne de transport (54) entre la sortie (71) de l'extracteur (53) et la colonne de séparation (121).

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface d'interaction (141) est disposée dans une colonne de pré-séparation (161) montée en amont de la colonne de séparation (121).

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la surface d'interaction (141) comprend du polyéthylène glycol.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 7, caractérisé en ce que la colonne de pré-séparation présente un indice Chrompack supérieur à 8, avantageusement supérieur à 20.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les hydrocarbures à analyser comprennent des hydrocarbures en C_1 à C_n, n étant inférieur ou égal à 10, avantageusement n étant inférieur ou égal à 8.

10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou chaque composé parasite polaire comprend au moins un atome d'oxygène, un atome d'azote, ou un atome de soufre.

11.- Ensemble (19 ; 159) d'analyse d'une pluralité d'hydrocarbures contenus dans un fluide de forage, du type comprenant :

- un extracteur (53) des gaz contenus dans le fluide, l'extracteur (53) présentant une sortie (71) d'extraction de gaz, pour obtenir, en continu à la sortie

(71), un flux gazeux de gaz extraits contenant des hydrocarbures à analyser et au moins un composé parasite distinct de l'eau et plus polaire que les hydrocarbures à analyser ;

- une ligne (54) de transport du flux gazeux, raccordée à la sortie (71) de l'extracteur (53) ;

- un analyseur (55) comprenant :

* une colonne (121) de séparation raccordée à la ligne de transport (54), pour séparer les hydrocarbures à analyser en fonction de leur temps d'élution dans la colonne de séparation (121) ;

* un détecteur (123) placé à la sortie de la colonne de séparation (121) pour détecter et/ou quantifier successivement chaque hydrocarbure à analyser ;

le composé parasite étant susceptible de présenter un temps d'élution dans la colonne de séparation (121) compris entre le temps d'élution dans la colonne de séparation (121) du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution dans la colonne de séparation (121) du dernier hydrocarbure à analyser,

caractérisé en ce que l'ensemble d'analyse (19 ; 159) comprend une surface (141) d'interaction chimique ou/et physique avec le composé parasite, la surface d'interaction (141) étant placée au contact des gaz entre la sortie (71) de l'extracteur (53) et une entrée de la colonne de séparation (121), pour retenir sélectivement le ou chaque composé parasite sans retenir les hydrocarbures à analyser, afin d'empêcher l'élution du ou de chaque composé parasite dans la colonne de séparation (121) entre le temps d'élution du premier hydrocarbure à analyser et le temps d'élution du dernier hydrocarbure à analyser.

12.- Ensemble (19) selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend une cartouche amovible (131) contenant la surface d'interaction (141), la cartouche amovible (131) étant montée en série sur la ligne de transport (54) en amont de la colonne de séparation (121).

13.- Ensemble (159) selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend une colonne (161) de pré-séparation contenant la surface d'interaction (141), la colonne de préséparation (161) étant montée en série sur la ligne de transport (54) ou en aval de la ligne de transport (54), en amont de la colonne de séparation (122).

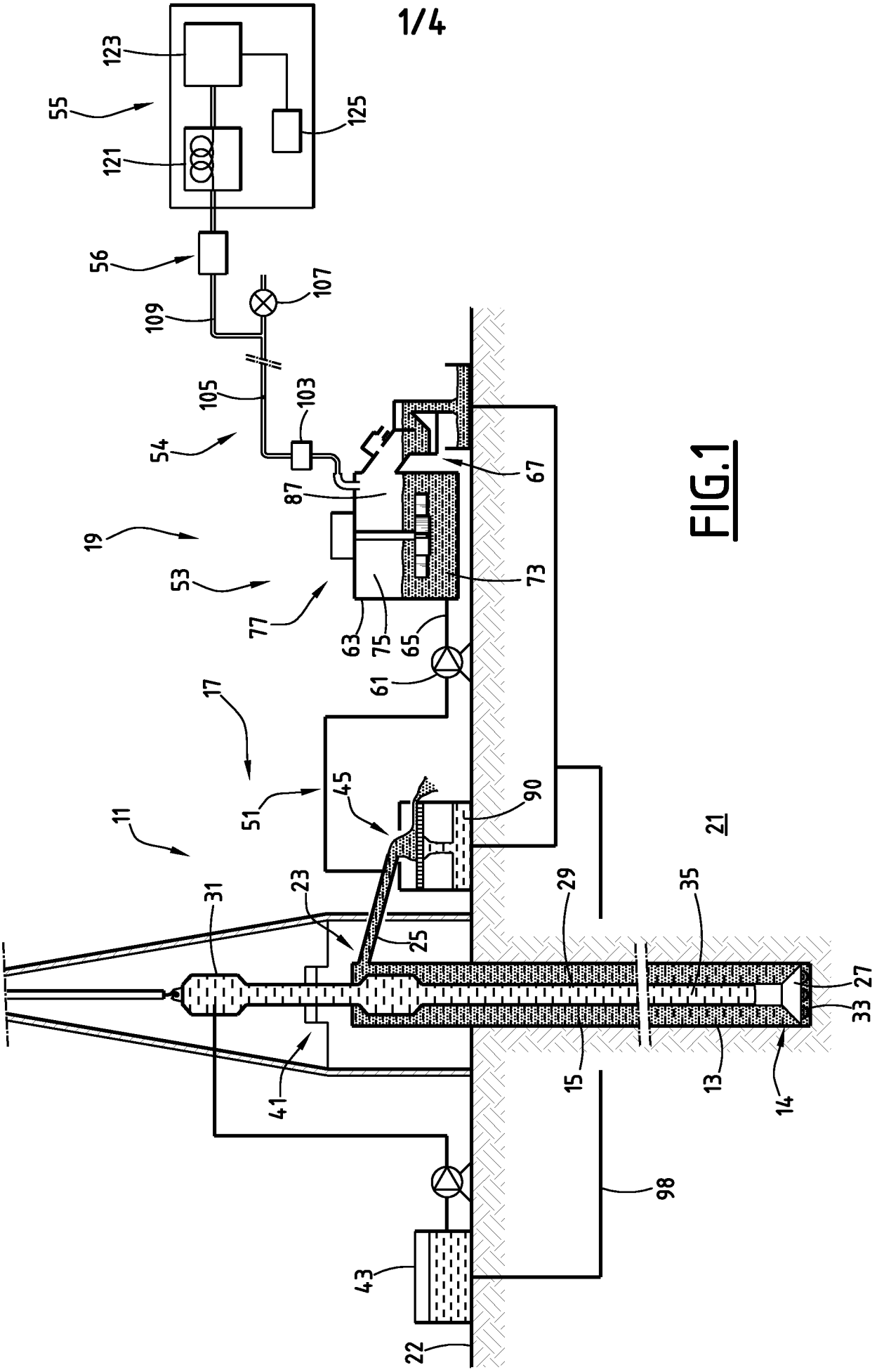

123
55
125
121
56
107
109
105
103
54
87
67
19
53
73
77
63
75
65
61
17
51
45
90
11
21
31
23
25
29
35
27
33
41
15
13
14
98
43
22

FIG.1

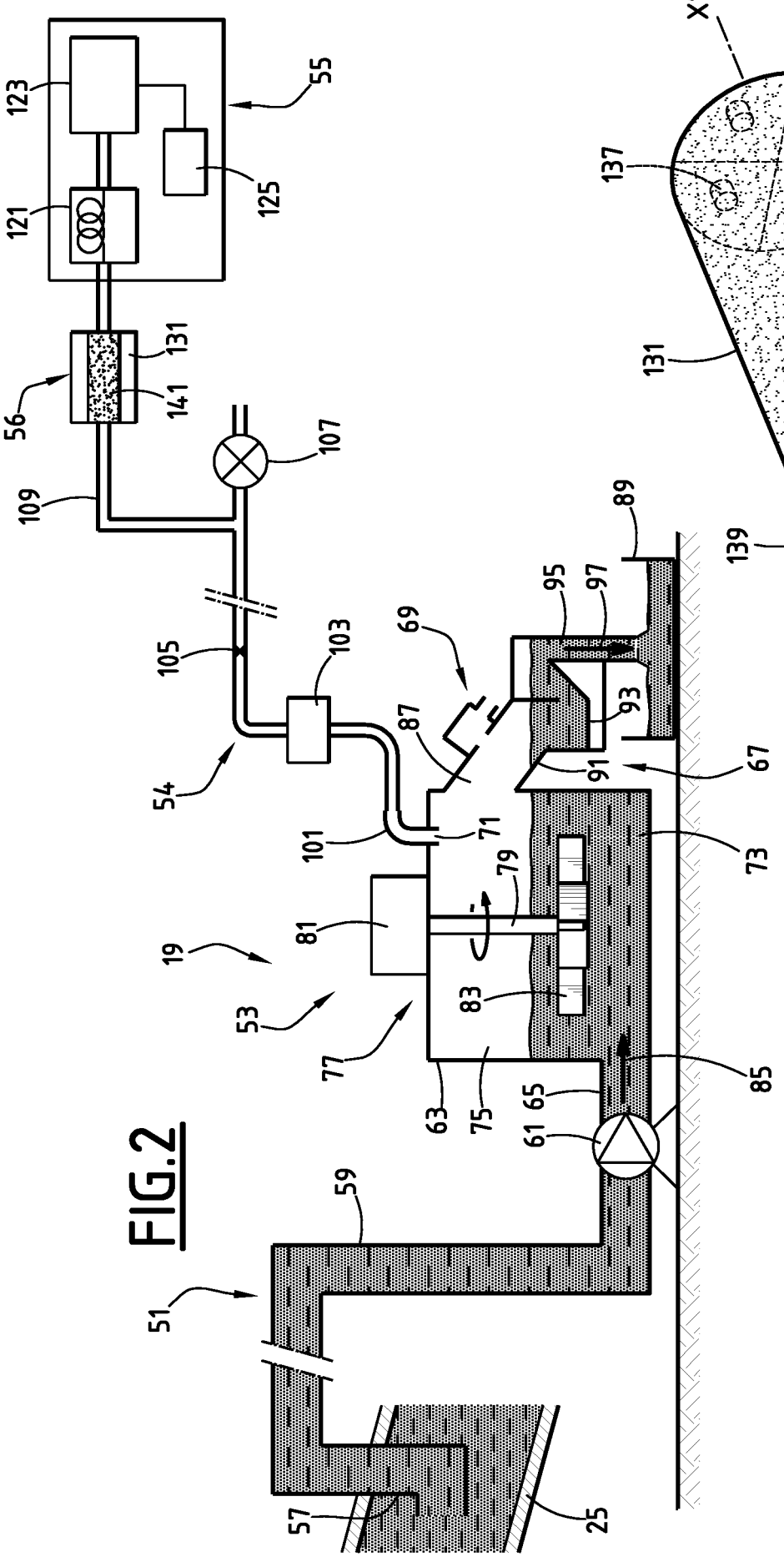

123
55
121
125
131
141
56
107
109
105
103
69
95
97
89
87
93
91
67
54
101
71
73
79
81
19
53
83
77
85
63
75
65
61
59
51
57
25

FIG.2

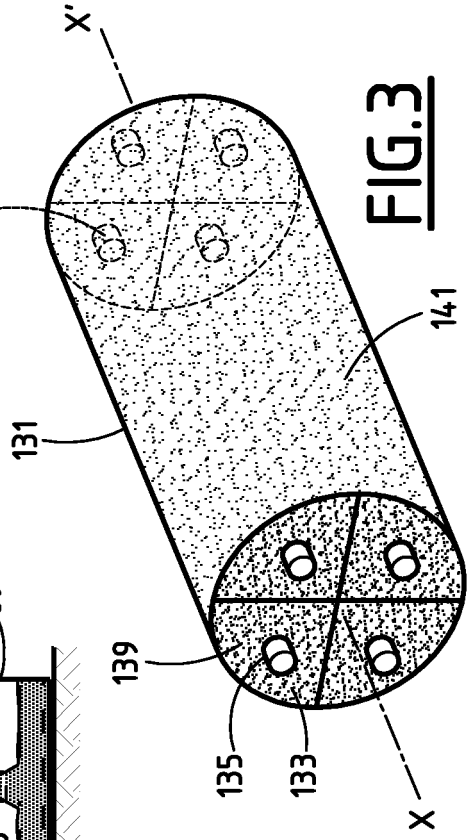

X'
137
141
131
139
135
133
X

FIG.3

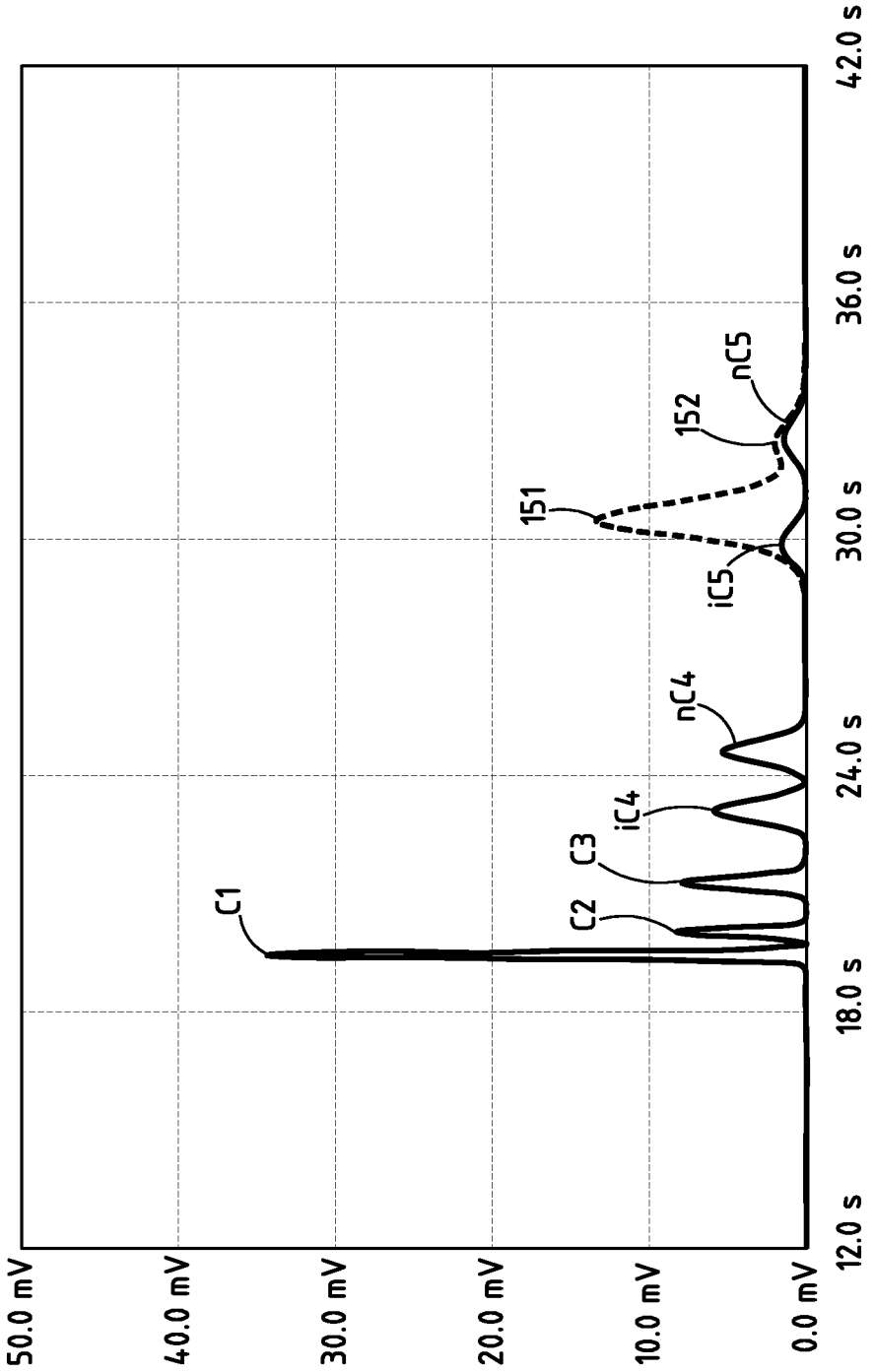

50.0 mV
40.0 mV
30.0 mV
20.0 mV
10.0 mV
0.0 mV
12.0 s
18.0 s
24.0 s
30.0 s
36.0 s
42.0 s
C1
C2
C3
iC4
nC4
iC5
151
152
nC5

FIG.4

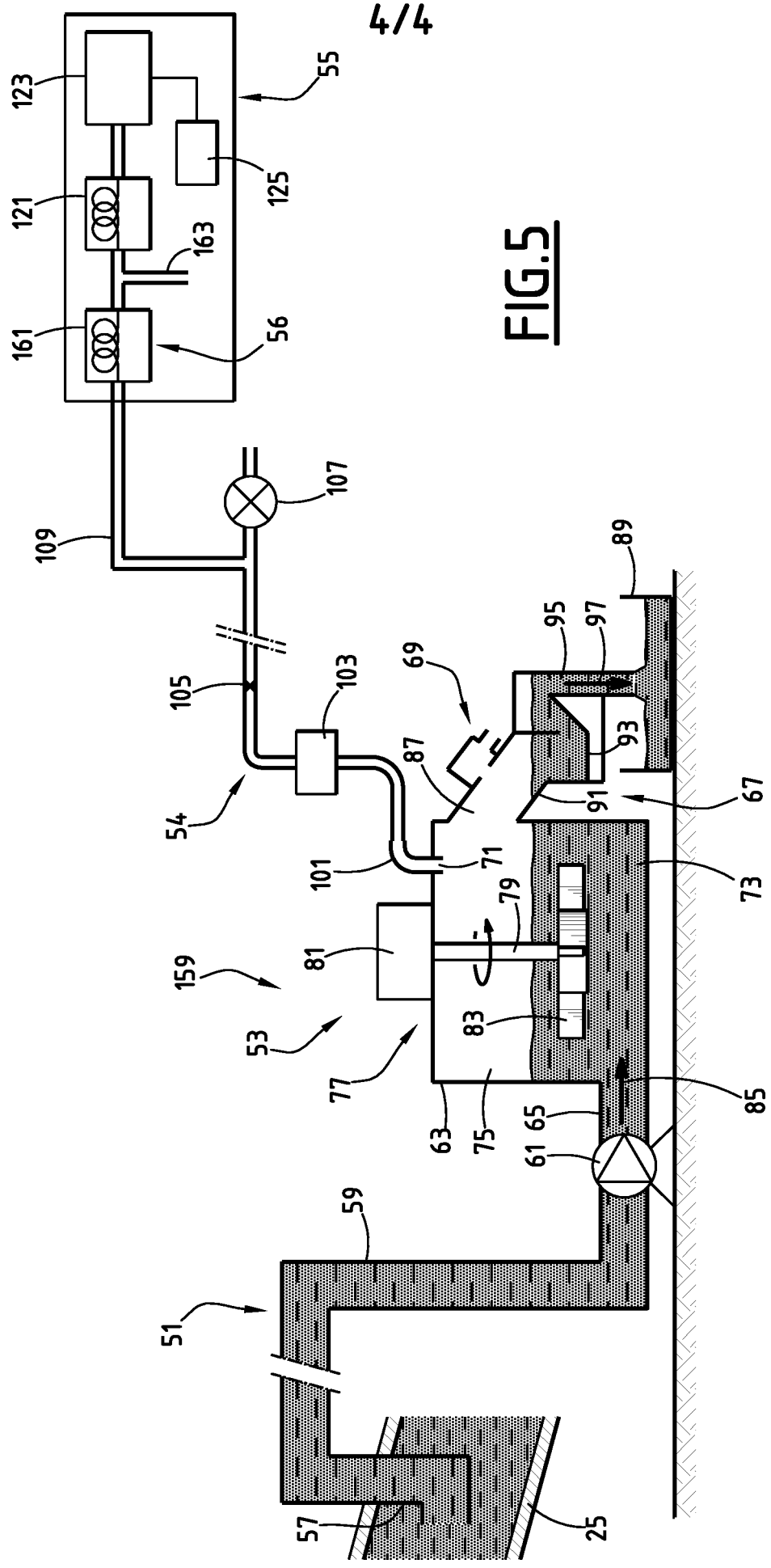

123
55
125
121
163
161
56
107
109
105
103
69
95
97
89
87
93
91
67
54
101
71
73
79
159
81
53
83
77
85
63
75
61
65
59
51
57
25

FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/050079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N1/22 G01N30/14 G01N33/24 E21B49/08

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)
G01N E21B

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	WO 2006/114512 A (GEOSERVICES [FR]; EVRARD JEAN-FRANCOIS [FR]) 2 November 2006 (2006-11-02) claim 1 abstract figures 1,2	1-13
A	US 4 887 464 A (TANNENBAUM ELI [IL] ET AL) 19 December 1989 (1989-12-19) claims 1,2 abstract figure 1	1-13

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family 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	Date of mailing of the international search report
1 octobre 2008	17/10/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ruchaud, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/050079

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 799 790 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 20 April 2001 (2001-04-20) cited in the application abstract figure 1 page 4, line 26 - page 7, line 12	1-13
A	EP 1 645 718 A (GEOSERVICES [FR]) 12 April 2006 (2006-04-12) abstract figure 1 paragraphs [0015] - [0025]	1-13
Y	VOELKEL A ET AL: "Inverse gas chromatography for the examination of fractions separated from oil vacuum distillation residues" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 768, no. 2, 25 April 1997 (1997-04-25), pages 271-281, XP004064161 ISSN: 0021-9673 abstract page 271, column 2, line 3 - page 272, column 1, line 25	1-13
A	US 4 384 471 A (WENTZEL CLARENCE S) 24 May 1983 (1983-05-24) abstract figure 1 column 3, line 20 - column 5, line 9	1-13
A	GB 1 380 581 A (BRITISH PETROLEUM CO) 15 January 1975 (1975-01-15) claim 1 abstract figure 1 page 1, line 40 - page 2, line 31 page 2, line 129 - page 3, line 11	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2008/050079

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006114512 A	02-11-2006	CA 2606415 A1	02-11-2006
		EP 1875036 A1	09-01-2008
		FR 2885165 A1	03-11-2006
		NO 20075589 B	26-11-2007
US 4887464 A	19-12-1989	DE 68918408 D1	27-10-1994
		EP 0370548 A1	30-05-1990
		NO 894367 A	23-05-1990
FR 2799790 A	20-04-2001	AT 382146 T	15-01-2008
		AU 7429700 A	24-04-2001
		BR 0007171 A	07-08-2001
		CA 2352103 A1	29-03-2001
		DK 1131615 T3	13-05-2008
		EP 1131615 A1	12-09-2001
		ES 2298154 T3	16-05-2008
		WO 0122050 A1	29-03-2001
		NO 20012536 A	25-05-2001
		US 6443001 B1	03-09-2002
EP 1645718 A	12-04-2006	CA 2522864 A1	11-04-2006
		FR 2876424 A1	14-04-2006
		US 2006075801 A1	13-04-2006
US 4384471 A	24-05-1983	NONE	
GB 1380581 A	15-01-1975	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/050079

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01N1/22 G01N30/14 G01N33/24 E21B49/08

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)
G01N E21B

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 cela estréalisable, 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	WO 2006/114512 A (GEOSERVICES [FR]; EVRARD JEAN-FRANCOIS [FR]) 2 novembre 2006 (2006-11-02) revendication 1 abrégé figures 1,2	1-13
A	US 4 887 464 A (TANNENBAUM ELI [IL] ET AL) 19 décembre 1989 (1989-12-19) revendications 1,2 abrégé figure 1	1-13

-/--

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

[X] 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'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
1 octobre 2008	17/10/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Ruchaud, Nicolas

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	FR 2 799 790 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 20 avril 2001 (2001-04-20) cité dans la demande abrégé figure 1 page 4, ligne 26 - page 7, ligne 12	1-13
A	EP 1 645 718 A (GEOSERVICES [FR]) 12 avril 2006 (2006-04-12) abrégé figure 1 alinéas [0015] - [0025]	1-13
Y	VOELKEL A ET AL: "Inverse gas chromatography for the examination of fractions separated from oil vacuum distillation residues" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 768, no. 2, 25 avril 1997 (1997-04-25), pages 271-281, XP004064161 ISSN: 0021-9673 abrégé page 271, colonne 2, ligne 3 - page 272, colonne 1, ligne 25	1-13
A	US 4 384 471 A (WENTZEL CLARENCE S) 24 mai 1983 (1983-05-24) abrégé figure 1 colonne 3, ligne 20 - colonne 5, ligne 9	1-13
A	GB 1 380 581 A (BRITISH PETROLEUM CO) 15 janvier 1975 (1975-01-15) revendication 1 abrégé figure 1 page 1, ligne 40 - page 2, ligne 31 page 2, ligne 129 - page 3, ligne 11	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2008/050079

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 2006114512	A	02-11-2006	CA	2606415 A1	02-11-2006
			EP	1875036 A1	09-01-2008
			FR	2885165 A1	03-11-2006
			NO	20075589 B	26-11-2007
US 4887464	A	19-12-1989	DE	68918408 D1	27-10-1994
			EP	0370548 A1	30-05-1990
			NO	894367 A	23-05-1990
FR 2799790	A	20-04-2001	AT	382146 T	15-01-2008
			AU	7429700 A	24-04-2001
			BR	0007171 A	07-08-2001
			CA	2352103 A1	29-03-2001
			DK	1131615 T3	13-05-2008
			EP	1131615 A1	12-09-2001
			ES	2298154 T3	16-05-2008
			WO	0122050 A1	29-03-2001
			NO	20012536 A	25-05-2001
			US	6443001 B1	03-09-2002
EP 1645718	A	12-04-2006	CA	2522864 A1	11-04-2006
			FR	2876424 A1	14-04-2006
			US	2006075801 A1	13-04-2006
US 4384471	A	24-05-1983	AUCUN		
GB 1380581	A	15-01-1975	AUCUN		