

(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
25 juin 2015 (25.06.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/092310 A1

(51) Classification internationale des brevets :
E21B 37/06 (2006.01) *E21B 47/10* (2012.01)
C09K 8/528 (2006.01) *C09K 8/54* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/053441

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2014 (19.12.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1363287 20 décembre 2013 (20.12.2013) FR

(71) Déposants : **TOTAL SA** [FR/FR]; 2 place Jean Millier, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). **UNIVERSITE LYON 1** [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 novembre 1918, F-69100 Villeurbanne (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS** - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **HURTEVENT, Christian**; 16 bis boulevard Hauterive, F-64000 Pau (FR). **BARAKA-LOKMANE, Salima**; 5 rue des Hauts Champs de Trespoey, F-64000 Pau (FR). **ORDONEZ-VARELA, John-Richard**; 5 avenue du Pivert, F-64140 Lons (FR). **TILLEMENT, Olivier**; 305 rue des Fours, F-69270 Fontaines Saint-Martin (FR). **BRICHART, Thomas**; 20 rue de Sainte Anne, F-56000 Vannes (FR). **MARTINI, Matteo**; 17 place de l'Europe, F-69006 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **CABINET PLASSERAUD**; 235 cours Lafayette, F-69006 Lyon (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR ADJUSTING THE LEVEL OF INHIBITORS IN AN OIL OR GAS WELL

(54) Titre : MÉTHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS DANS UN PUIT DE PÉTROLE OU DE GAZ

(57) Abstract : The invention relates to a method for adjusting, to a pre-determined value, the level of a mineral deposition or corrosion inhibitor injected into a gas or oil well. The invention also relates to the use of the time-resolved fluorescence method for detecting and quantifying a mineral deposition or corrosion inhibitor in a fluid from an oil or gas production well.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.



WO 2015/092310 A1

**METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS
DANS UN Puits DE PETROLE OU DE GAZ**

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention a pour objet une méthode pour
ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un
inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté
dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour
objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en
10 temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de
dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un
puits de production de pétrole ou de gaz.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

15 Lors de l'exploitation de champs pétroliers ou gaziers,
la récupération de pétrole peut être améliorée en
injectant de l'eau dans le gisement, via un puits
d'injection, de manière à pousser le pétrole du gisement
20 hors du sous-sol, par au moins un autre puits appelé
puits de production. L'interaction de l'eau injectée avec
le réservoir contenant le gaz, le pétrole et des eaux
souterraines peut résulter en la formation d'espèces
chimiques susceptibles d'entraîner des défauts de
25 fonctionnement des installations. Plus particulièrement,
des dépôts de sulfate de baryum, de carbonate de calcium
ou de sulfures de zinc et de plomb, par exemple, sont
notamment susceptibles de se former dans des conditions
d'exploitation à haute pression et haute température ou
30 lors de la mise en contact de la saumure injectée pour
extraire le pétrole ou le gaz avec le sulfure d'hydrogène
ou les ions contenus dans le réservoir. La production

d'eau de réservoir ou d'aquifère simultanément avec le pétrole ou le gaz peut entraîner les mêmes phénomènes. Ces dépôts minéraux sont susceptibles d'obstruer les canaux d'écoulement dans la formation, de polluer les
5 canalisations et les équipements de surface et de bloquer les systèmes de pompage. Plus généralement, des dépôts minéraux ou des phénomènes de corrosion peuvent apparaître dans différentes conditions d'exploitation.

10 Pour empêcher ou ralentir ces phénomènes, des additifs sont injectés dans la formation souterraine ou dans les puits de gaz ou de pétrole. Un exemple de tels additifs est constitué des inhibiteurs de dépôts minéraux et des inhibiteurs de corrosion. L'injection d'un fluide
15 contenant un inhibiteur capable de prévenir la formation des cristaux problématiques, d'empêcher leur croissance ou de les disperser permet ainsi de contrer les inconvénients précités et d'éviter ou de retarder le démontage des installations en vue de leur nettoyage.

20

Le dosage de ces inhibiteurs constitue toutefois un aspect essentiel de la production d'hydrocarbures, afin de s'assurer qu'ils sont présents en quantité suffisante pour remplir leur fonction et, en cas de besoin,
25 d'injecter en temps utile une quantité supplémentaire d'inhibiteur, ajustée pour tenir compte des contraintes économiques du procédé et de son impact environnemental.

Les méthodes utilisées actuellement pour doser ces
30 inhibiteurs sont souvent peu précises et/ou longues et nécessitent des appareillages souvent insuffisamment adaptés aux conditions d'exploitation. Un des exemples de ces méthodes est le dosage d'inhibiteurs de corrosion par

le méthyl orange. Bien que cette technique présente une grande souplesse, elle manque cruellement de fiabilité et présente une incertitude relative très importante sur les résultats.

5

Pour le dosage de molécules inhibitrices de dépôts minéraux, une analyse chimique précise est nécessaire sur un certain nombre d'éléments spécifiques d'une des molécules utilisées (mesure du taux d'azote ou de phosphore par exemple, méthode dite Hyamine pour les polymères). Ces mesures peuvent être réalisées soit par spectrométrie de masse et/ou par séparation et concentration à l'aide de dispositifs analytiques tels que la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Ces techniques sont à la fois complexes et difficiles à mettre en place.

La mise au point d'une méthode de détection fiable et rapide se heurte en outre au fait que ces inhibiteurs sont généralement si efficaces qu'ils ne sont présents dans le fluide injecté qu'à hauteur de quelques ppm, et par la présence dans le fluide constitué des eaux d'exploitation d'une diversité de composés tels que des sels et des résidus organiques. Du fait de la présence de ces composés, le fluide complexe produit présente notamment une fluorescence intrinsèque qui empêche la détection des inhibiteurs, éventuellement marqués par une sonde fluorescente, à l'aide des techniques traditionnelles de fluorescence. Enfin, les sites de production sont généralement situés dans des lieux reculés, éloignés des laboratoires d'analyse locaux, ce qui constitue une contrainte supplémentaire.

Il serait donc souhaitable de pouvoir doser ces inhibiteurs directement sur site, dans les eaux de production, à l'aide d'une méthode simple, fiable et précise, utilisable sur une diversité d'inhibiteurs de
5 dépôts minéraux et de corrosion et pouvant être mise en œuvre à l'aide d'appareils peu encombrants pour pouvoir être déplacés aisément.

Les inventeurs ont démontré que ces besoins pouvaient
10 être satisfaits en associant ces inhibiteurs à un ion lanthanide et en utilisant la méthode de fluorescence en temps résolu. Cette méthode permet en effet de s'affranchir de la fluorescence naturelle des eaux d'exploitation, qui présente des temps d'émission très
15 courts, et de ne récolter que la lumière émise après un délai de quelques microsecondes à une milliseconde, de préférence de 100 microsecondes à une milliseconde, résultant de la fluorescence des inhibiteurs ainsi marqués. Le dosage des inhibiteurs peut alors être
20 effectué par quantification du signal de phosphorescence émis, avec une précision inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 1 ppm.

Cette méthode a en outre pour avantage d'identifier
25 spécifiquement le type d'inhibiteur (de dépôts minéraux ou de corrosion), même lorsqu'il est présent dans un fluide complexe formé par les eaux de production dans le milieu pétrole, en fonction de sa signature optique, en exploitant simultanément les spectres d'excitation et
30 d'émission et les durées de vie des signaux émis.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet une méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole, comprenant les étapes successives suivantes :

- le marquage de l'inhibiteur à l'aide d'un lanthanide,
- la détection et la quantification de l'inhibiteur marqué, par fluorescence en temps résolu, dans le fluide extrait du puits de production, et
- si nécessaire, l'injection dans le puits d'une quantité d'inhibiteur supplémentaire permettant d'atteindre ladite valeur prédéterminée.

15

Elle a également pour objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

20

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

La méthode selon l'invention comprend essentiellement la détection et la quantification, par fluorescence en temps résolu, d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion, marqué par un lanthanide, qui est présent dans le fluide extrait d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

30

Par "inhibiteur de dépôts minéraux", on entend un composé capable d'empêcher ou de ralentir la formation (c'est-à-

dire la nucléation et/ou la croissance) de cristaux de sels minéraux choisis notamment parmi : le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, les sulfures de zinc, de plomb et
5 de fer et leurs mélanges. Les inhibiteurs de dépôts minéraux utilisables selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi :

- les polyphosphates, tels que le tripolyphosphate de sodium (STPP), l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP),
- 10 - les organophosphonates, tels que l'acide amino tri(méthylène phosphonique) ou AMP, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique ou HEDP, l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou EDTMP, l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène
15 phosphonique) ou HMTMP, l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique) ou DETMP, l'acide hydroxyéthylamino-di(méthylène phosphonique) (HEMPA),
- les polyacides carboxyliques tels que l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylique ou PBTC, le
20 poly(acide acrylique) ou PAA, le poly(acide méthacrylique) ou PMAA, le poly(acide maléique) ou PMA,
- les polymères à fonction acide sulfonique, tels que les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide (poly)carboxylique, en particulier les copolymères
25 d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, les copolymères d'acide styrène sulfonique et de (poly)amido-amine, les homo- et copolymères de vinylsulfonate, en particulier les copolymères de vinylsulfonate, de styrène et d'anhydride maléique, les alkyldiphényléther
30 sulfonates et les copolymères d'acide acrylamidométhylpropane sulfonique (AMPS), d'acide maléique et d'acide acrylique,

- l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté,
- la polyéthylèneimine (PEI),
- les polymères siliconés, en particulier les
- 5 polydiméthylsiloxanes, fonctionnalisés par des groupements amines, et
- les copolymères à base d'ammonium quaternaire, tels que les copolymères d'acrylamide, d'ammonium quaternaire et éventuellement d'acrylate et les copolymères
- 10 d'acrylamide, de sel de diallyldiméthylammonium et éventuellement d'acrylate.

Par "inhibiteur de corrosion", on entend un composé capable de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau,

15 typiquement un métal ou un alliage métallique, due à l'action sur ce matériau d'un oxydant tel que le dioxygène ou l'ion H^+ . Des exemples d'inhibiteurs de corrosion sont notamment les mono-, di- et triamines telles que la cyclohexylamine, l'hexylamine, la

20 morpholine ou l'octadécylamine, ainsi que les amino-alcools tels que le diéthylaminoéthanol, les ammoniums quaternaires et les bétaines.

Des lanthanides utilisés comme marqueurs selon

25 l'invention peuvent être choisis parmi les éléments de numéro atomique 57 (lanthane) à 71 (lutécium), tels que Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges et/ou alliages. Les lanthanides préférés pour une utilisation selon l'invention sont l'euporium (Eu) et

30 le terbium (Tb).

Selon une première forme d'exécution de l'invention, plus particulièrement adaptée aux inhibiteurs de type

polymérique, le marquage de l'inhibiteur par le lanthanide peut être effectué dans un fluide injecté dans le puits. On enregistre la signature optique de l'inhibiteur marqué, correspondant à ses caractéristiques d'émission, d'excitation et de durée de vie, qui est ensuite comparée avec les données recueillies à partir du fluide extrait. Il est ainsi possible d'identifier et de quantifier l'inhibiteur marqué au sein du fluide extrait du puits de production.

10

Dans cette forme d'exécution de l'invention, le marquage de l'inhibiteur à l'aide du lanthanide peut être effectué de différentes manières.

15 Dans une première variante adaptée notamment aux inhibiteurs de type polymérique, une molécule complexant le lanthanide peut être greffée sur le squelette de l'inhibiteur. Par "molécule complexante", on entend toute molécule capable de former avec le lanthanide un complexe comprenant au moins deux liaisons de coordination. On choisit de préférence une molécule complexante ayant une coordinance d'au moins 6, par exemple d'au moins 8, et une constante de dissociation du complexe avec le lanthanide supérieure à 10 et de préférence supérieure à 20 15. Ces molécules complexantes sont avantageusement des molécules chélatantes polydentates choisies notamment parmi les polyamines et les polyacides carboxyliques, tels que l'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA), l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et 25 le DOTA-GA (macrocycle azoté portant 3 fonctions carboxyle et une fonction anhydride glutarique), le DOTAM (macrocycle azoté portant 4 fonctions amines) et le DO3AM (macrocycle azoté portant 3 fonctions amines et une 30

fonction aminoéthyl éthanamide. On veillera, dans cette variante de l'invention, à ce que la taille de la molécule chélatante et le nombre de molécules chélatantes par molécule d'inhibiteur ne perturbent pas le
5 fonctionnement de ce dernier.

Dans une seconde variante, adaptée plus particulièrement aux inhibiteurs de type chélates présentant une constante de complexation avec les ions lanthanides supérieure à
10 10, le marquage de l'inhibiteur peut être réalisé par complexation du lanthanide à l'aide de l'inhibiteur. Dans cette variante, les molécules d'inhibiteur marquées peuvent représenter de 1/100 à 1/1000 des molécules totales d'inhibiteur injectées dans le puits.

15

Selon une seconde forme d'exécution de l'invention, l'inhibiteur peut être marqué dans le fluide extrait du puits de production, après l'étape d'extraction. Dans cette forme d'exécution, des ions lanthanides sont
20 introduits dans le fluide extrait et forment des complexes avec les inhibiteurs présents. La comparaison des caractéristiques d'émission, d'excitation et/ou de durée de vie des ions lanthanides libres et des ions lanthanides complexés permet d'identifier et de
25 quantifier les inhibiteurs présents dans le fluide extrait.

Selon l'invention, l'inhibiteur est détecté, et son taux quantifié, en utilisant une méthode de fluorescence en
30 temps résolu qui est notamment décrite dans l'article "Ultrasensitive bioanalytical assays using time resolved fluorescence detection", *Pharmacol. Ther.* Vol. 66(2), pp. 207-35, 1995. Celle-ci repose sur l'application d'un

délai, dit délai d'intégration, entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis, de manière à s'affranchir des fluorescences parasites à durée de vie courte. Cette méthode peut être mise en œuvre à température ambiante, notamment à l'aide d'un appareil de type Cary Eclipse de la société Agilent, comme indiqué dans les Exemples. La longueur d'onde d'excitation peut être comprise entre 200 et 600 nm et la longueur d'onde d'émission peut être comprise entre 300 et 800 nm. Le délai d'intégration peut être compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms. Dans certains cas, plus ce délai est long, meilleur est le rapport signal / bruit, ce qui améliore la fiabilité de la mesure. La durée de récolte des photons peut aller de 5 à 10 ms, par exemple. Cette méthode peut être appliquée de différentes manières. Il est ainsi possible de comparer l'intensité d'émission de l'échantillon testé avec celles obtenues à différentes concentrations d'inhibiteur, pour en déduire la concentration de l'inhibiteur dans l'échantillon. En variante, il est possible de détecter plusieurs inhibiteurs dans l'échantillon testé en mesurant la vitesse de décroissance du signal émis par l'échantillon, ou demi-vie, et en comparant les valeurs obtenues avec celles connues pour les différents inhibiteurs.

FIGURES

La Figure 1 illustre le spectre d'excitation de mélanges Tb - DETMP

La Figure 2 illustre la courbe de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en PPCA sulfonaté

La Figure 3 représente la courbe de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration en inhibiteur Fl1

La Figure 4 représente les spectres d'excitation de mélanges Tb - IDOS - DETMP dans de l'eau de production du Qatar

La Figure 5 illustre les courbes de décroissance de mélanges Tb - PPCA sulfonaté - cyclohexylamine - morpholine

La Figure 6 illustre les spectres d'émission de différentes concentrations d'inhibiteur Fl1 marqué DOTA-GA(Tb)

La Figure 7 illustre le spectre d'émission d'un inhibiteur de type polyéthylèneimine greffée DOTA-GA(Eu)

Les Figures 8 et 9 illustrent respectivement les spectres d'excitation de mélanges Tb - PPCA sulfonaté avec un délai d'intégration de 0,1 ms et 3 ms

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de cette invention qui est définie par les revendications annexées.

EXEMPLES

Exemple 1 - Détection du DETMP marqué par complexation

On prépare quatre solutions de concentrations variables entre 0 et 5 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 µl de solution de DETMP (inhibiteur de la formation de sulfate et carbonate de calcium) à 10 ppm dans 2 mL d'eau de production du puits de Lagrave, France. On

ajoute alors une quantité suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une concentration égale à 0,5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

5

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le
10 délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 400 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$. Les
15 spectres obtenus sont présentés à la Figure 1.

On observe sur la Figure 1 une modification des intensités et de la forme des pics sur les spectres d'excitation traduisant une complexation des ions terbium
20 par le DETMP. Cet exemple montre qu'il est ainsi possible de détecter le DETMP entre 0,5 et 5 ppm.

Exemple 2 - Détection d'un inhibiteur polymérique marqué par complexation

25

On prépare onze solutions de concentrations variables entre 0 et 10 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 μl de solution de PPCA sulfonaté (IDOS 150 fourni par REP, qui est un inhibiteur de dépôts de baryum et de
30 strontium) à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le
 5 délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons
 10 sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$. Les intensités de pics à 225 nm sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Concentration en PPCA sulfonaté (en ppm)	Intensité à 225 nm (émission à 545 nm) Délai : 3 ms (en p.d.u.)
0.0	1.7
1.0	10.0
2.0	20.0
2.9	28.5
3.8	38.0
4.8	42.5
5.7	48.4
6.5	56.3
7.4	62.1
8.3	68.1
9.1	74.4

15

L'ensemble des points résultants est présenté à la Figure 2. Il ressort de cette Figure que l'intensité d'émission évolue clairement avec la quantité d'inhibiteur. Il est

ainsi possible de déterminer aisément la quantité de PPCA sulfonaté jusqu'à une concentration inférieure à 10 ppm et avec une précision inférieure à 1 ppm.

5 **Exemple 3 - Détection d'un copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique marqué par complexation**

On prépare onze solutions de concentrations variables entre 0 et 5 ppm en additionnant des volumes de 0 à
10 1000 μ l de solution de copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique, ou FL1 (inhibiteur de dépôts de sulfures de zinc et de plomb) à 10 ppm dans 2 mL d'eau de production du puits de Lagrave, France. On ajoute alors une quantité suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une
15 concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société
20 Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

25 Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$. Les intensités de pics à 225 nm sont présentées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Concentration en Fl1 (en ppm)	Intensité à 225 nm (émission à 545 nm) Délai : 3 ms (en p.d.u.)
0.00	1.8
0.10	7.0
0.20	11.2
0.29	13.2
0.38	17.8
0.48	19.0
0.91	25.4
1.30	30.8
1.67	30.7
2.00	30.3
3.33	27.1

L'ensemble des points résultants est présenté à la Figure 5 3. Comme il ressort de cette Figure, l'intensité d'émission évolue clairement avec la quantité d'inhibiteur. Il est ainsi possible de déterminer aisément la quantité de Fl1 jusqu'à une concentration inférieure à 1 ppm et avec une précision inférieure à 0,1 10 ppm.

Exemple 4 - Détection d'inhibiteurs de dépôts marqués par complexation dans l'eau du Qatar

15 On prépare quatre solutions contenant différents inhibiteurs de dépôts en additionnant des volumes de 0 à 20 µl de solution de DETMP ou de PPCA sulfonaté à 100 ppm dans à 2 mL d'eau de production d'un puits situé au

Qatar. On ajoute alors une quantité suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

5

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le
10 délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 280 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$. Les
15 spectres obtenus sont présentés à la Figure 4. Comme il ressort de cette Figure, l'intensité de fluorescence est clairement modifiée par l'ajout de PPCA sulfonaté ou de DETMP. Il est donc possible de déterminer des concentrations de PPCA sulfonaté et de DETMP dans les
20 eaux de production du Qatar à des concentrations inférieures à 1 ppm.

Exemple 5 - Détection d'inhibiteurs de corrosion marqués par complexation

25

On prépare trois solutions contenant différents inhibiteurs de corrosion en additionnant des volumes de 0 à 20 μL de solution de cyclohexylamine ou morpholine à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité
30 suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le
 5 délai est fixé à 0,015 ms, la durée de récolte à 10ms, le pas à 0,01 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres de durée de vie sont réalisés avec $\lambda_{\text{exc}} =$
 10 270 nm et $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm. Les courbes obtenues sont modélisées par des exponentielles décroissantes simples ou doubles. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3 ci-dessous.

15 Tableau 3

Solution	t₁	t₂
10 ppm Tb	0,185	-
10 ppm Tb + 1 ppm cyclohexylamine	0,112	0,286
10 ppm Tb + 1 ppm morpholine	0,047	0,253

On observe ici l'apparition d'une deuxième vitesse de décroissance lors de l'ajout d'un inhibiteur de
 20 corrosion. Celle-ci permet leur discrimination vis-à-vis des ions terbium libre et donc leur détection.

Exemple 6 - Détection d'un mélange d'inhibiteurs de dépôt et de corrosion marqués par complexation

25

On prépare quatre solutions contenant différents inhibiteurs de corrosion et de dépôt en additionnant des volumes de 0 à 20 μL de solution de cyclohexylamine,

morpholine (inhibiteurs de corrosion) ou PPCA sulfonaté (inhibiteur de dépôts) à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions
5 sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs
10 Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,015 ms, la durée de récolte à 10ms, le pas à 0,01 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

15 Des spectres de durée de vie sont réalisés avec $\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$. L'ensemble des courbes obtenues est regroupé dans sur la Figure 5. Les courbes obtenues sont modélisées par des exponentielles décroissantes simples ou doubles, et les résultats sont regroupés dans
20 le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Produit	t1	t2
$TbCl_3$	0,185	-
$TbCl_3$ + PPCA sulfonaté	0,185	0,720
$TbCl_3$ + PPCA sulfonaté + hexylamine	0,185	0,747
$TbCl_3$ + PPCA sulfonaté + hexylamine + morpholine	0,185	0,776

25 On observe ici que la composante longue de la décroissance pour les trois mélanges d'inhibiteurs de dépôt et de corrosion est différente pour chacun des

mélanges. Ceci permet de déterminer la durée de vie de chaque produit indépendamment et de séparer la contribution en intensité de chacune des fluorescences. Il est ainsi possible de connaître la concentration d'un
5 mélange d'inhibiteurs avec une bonne précision.

Exemple 7 - Détection d'un copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique marqué par greffage-complexation

10

Dans un flacon de 10 mL, on place 5 mL de copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique (inhibiteur de dépôts de sulfures de zinc et de plomb), ou Fl1, à 30% en masse. Le pH est alors ajusté à environ 6,3 par ajout
15 d'environ 50 µl d'HCl 6M. Dans un second flacon de 15 mL, on place 5 mL de diéthylèneglycol (DEG) ainsi que 40 mg de DOTA-GA anhydride (Société Chematech, France) et 18 µL de diéthylenetriamine (DETA). Le pH de cette seconde solution est ajusté à environ 7,2 par ajout d'environ 30
20 µl d'HCl 6M. Les deux solutions sont placées sous agitation magnétique pendant 24h.

Après 24h on ajoute, dans le premier flacon contenant le Fl1, 101 mg d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)
25 carbodiimide (EDC) et 170 mg de N-hydroxysuccinimide (NHS). Le pH est alors à nouveau ajusté à 6,3. Après 15 minutes, le contenu des deux flacons est mélangé. Le pH est ajusté à 7,2. Après 24h on ajoute 20 mg de TbCl₃.6H₂O (Société Nano-H, France) et la solution est placée dans
30 une étuve à 80°C pendant 24h. Après refroidissement à température ambiante, la solution est purifiée sur système VIVASPIN® à 10 kDa.

On prépare 7 solutions contenant différentes concentrations d'inhibiteur marqué DOTA-GA(Tb) par addition de volumes de 0 à 1000 μ L d'une solution d'inhibiteur à 100 ppm à des volumes d'eau de 1000 à 5 2000 μ L, afin d'obtenir des concentrations en inhibiteur comprises entre 0 et 50 ppm et un volume total de 2 mL. Une solution contenant 50 ppm de TbCl_3 est également préparée pour référence.

10 Une solution de 2 mL d'eau contenant 1 ppm d'inhibiteur marqué DOTA-GA(Tb) est ensuite analysée.

Les mesures sont effectuées à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, 15 détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

20 Un ensemble de spectres d'émission est réalisé entre 450 et 650 nm avec $\lambda_{\text{exc}} = 352 \text{ nm}$. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure 6. On observe clairement sur cette Figure les pics d'émission caractéristiques du terbium à 485, 545, 575 et 620 nm. De plus, on observe clairement 25 une augmentation de l'intensité en fonction de la quantité d'inhibiteur marqué présent en solution. Ceci permet d'affirmer qu'il est possible de détecteur cet inhibiteur marqué à une concentration inférieure à 0,75 ppm avec une bonne précision.

Exemple 8 - Détection de polyéthylèneimine marquée par greffage-complexation

Dans un flacon de 100 mL, on place 4,6 mL de
5 polyéthylèneimine (inhibiteur de dépôts de sulfures de zinc et de plomb) à 10% en masse. On ajoute 29,3 mg de DOTA-GA anhydride (Société Chematech, France) ainsi que une quantité suffisante d'eau distillée pour atteindre un volume total de 60 mL. La solution est agitée par
10 agitation magnétique pendant 2h. On ajoute alors 30,0 mg d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Société Nano-H, France) à la solution préparée. L'ensemble est placé dans une étuve à 80°C pendant 12h environ. Après refroidissement à température ambiante, la solution est purifiée sur système VIVASPIN®
15 à 10 kDa avec un taux supérieur à 1000.

On prépare une solution de 2 mL d'inhibiteur greffé DOTA-GA(Eu) à 1 ppm.

20 Les mesures sont effectuées à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la
25 lampe est réglée à 100 Hz.

On réalise un spectre d'émission de la solution préparée entre 550 et 750 nm avec $\lambda_{\text{exc}} = 595 \text{ nm}$. La courbe obtenue est présentée sur la Figure 7.

30

On observe clairement sur cette Figure les pics caractéristiques de l'euprium à 595, 615 et 700 nm. Cet essai montre qu'il est possible de marquer des

inhibiteurs tels que la polyéthylèneimine par un complexe comme le DOTA-GA(Eu) et de les détecter à des concentrations inférieures à 1 ppm.

5 Exemple 9 - Etude de la variation du délai d'intégration

On prépare quinze solutions de concentrations variables entre 0 et 10 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 μ l de solution de PPCA sulfonaté à 100 ppm dans 2 mL
10 d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de TbCl_3 afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

15 Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, détecteur PM à 800V). La durée de récolte des photons est fixée à 5 ms. La
20 fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$ avec un délai de 0,1 ms ou 3 ms. Les spectres obtenus sont
25 présentés sur les Figures 8 et 9, respectivement. En comparant les Figures 8 et 9, on remarque que l'augmentation du délai de 0,1 ms à 3 ms permet de diminuer très fortement le bruit de fond (passage d'une intensité de 200 p.d.u. à environ 0), ce qui a pour effet
30 d'augmenter très fortement le ratio signal/bruit et permet donc une détection beaucoup plus aisée des différents inhibiteurs analysés. Comme on peut aussi le

remarquer, un délai plus long permet d'obtenir également une meilleure linéarité tout au long de l'analyse.

REVENDICATIONS

1. Méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le
taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion
5 injecté dans un puits de gaz ou de pétrole,
comprenant les étapes successives suivantes :
- le marquage de l'inhibiteur à l'aide d'un lanthanide,
 - la détection et la quantification de l'inhibiteur
marqué, par fluorescence en temps résolu, dans le fluide
10 extrait du puits de production, et
 - si nécessaire, l'injection dans le puits d'une quantité
d'inhibiteur supplémentaire permettant d'atteindre ladite
valeur prédéterminée.
- 15 2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce
que le lanthanide est choisi parmi : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb,
Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges et/ou
alliages, de préférence Tb et Eu.
- 20 3. Méthode selon l'une des revendications 1 et 2,
caractérisée en ce que l'inhibiteur de dépôts minéraux
est choisi parmi :
- les polyphosphates,
 - les organophosphonates,
 - 25 - les polyacides carboxyliques,
 - les polymères à fonction acide sulfonique, en
particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et
d'acide maléique,
 - l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement
30 sulfonaté,
 - la polyéthylèneimine,
 - les polymères siliconés fonctionnalisés par des
groupements amines, et

- les copolymères à base d'ammonium quaternaire.

4. Méthode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'inhibiteur de corrosion est
5 choisi parmi la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine, l'octadécylamine, le diéthylaminoéthanol et les bétaines.

5. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à
10 4, caractérisée en ce que le marquage de l'inhibiteur est effectué par greffage, sur le squelette de l'inhibiteur, d'une molécule complexant le lanthanide.

6. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à
15 4, caractérisée en ce que le marquage de l'inhibiteur est effectué par complexation du lanthanide à l'aide de l'inhibiteur.

7. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à
20 6, caractérisée en ce que le délai d'intégration entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis est compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms.

25

8. Utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

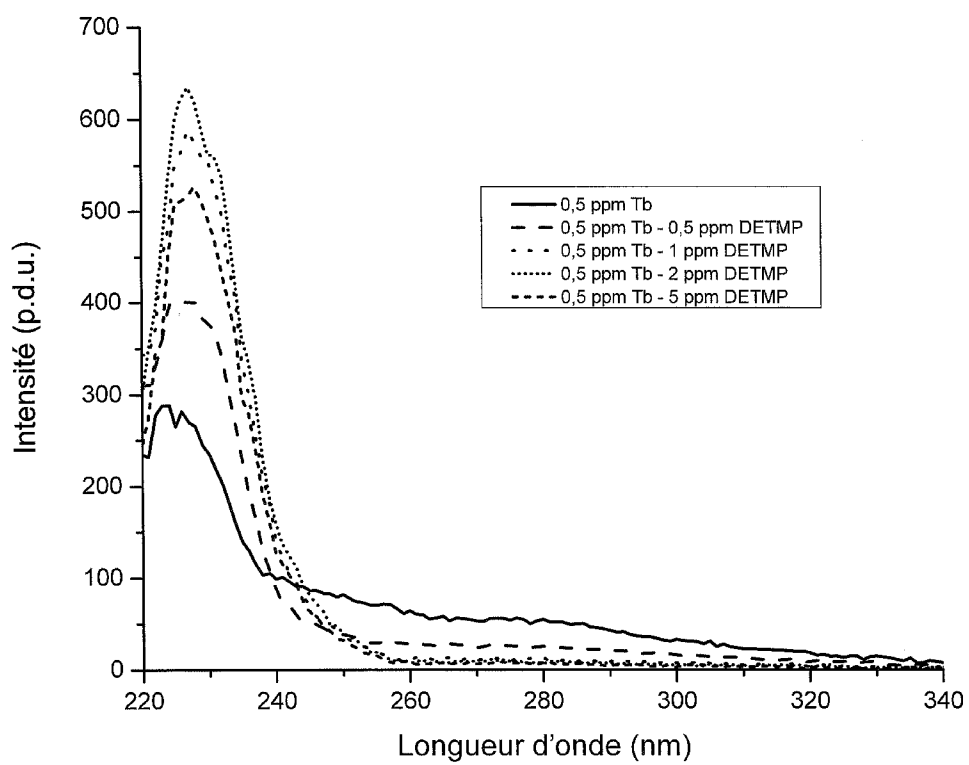


FIGURE 1

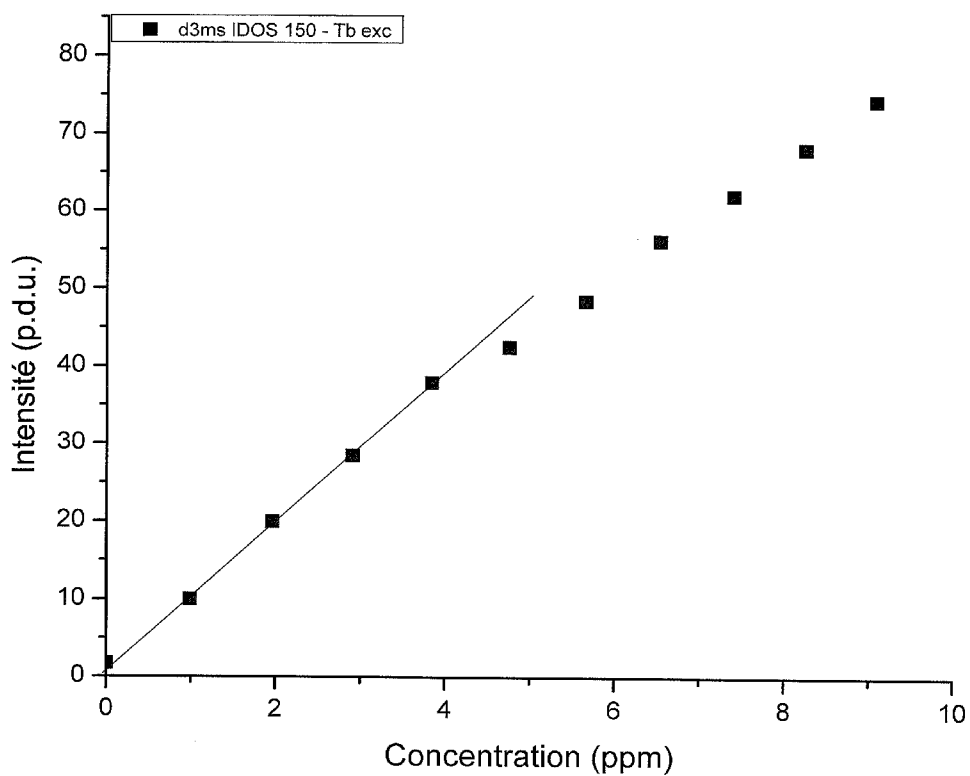


FIGURE 2

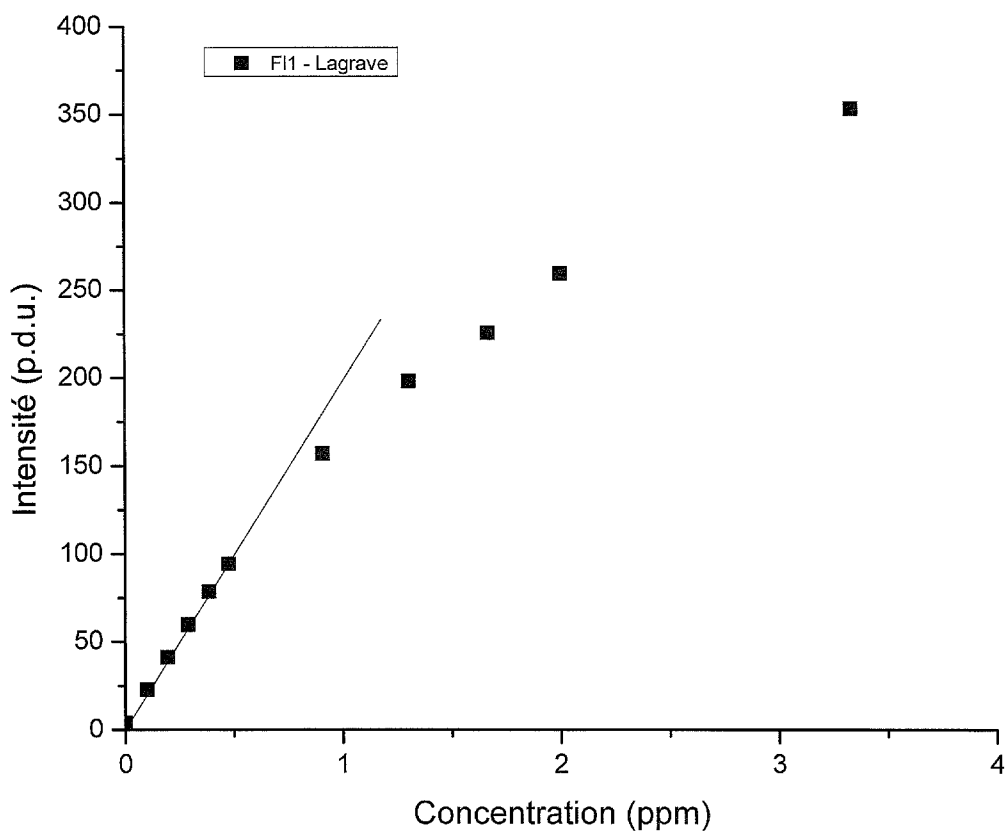


FIGURE 3

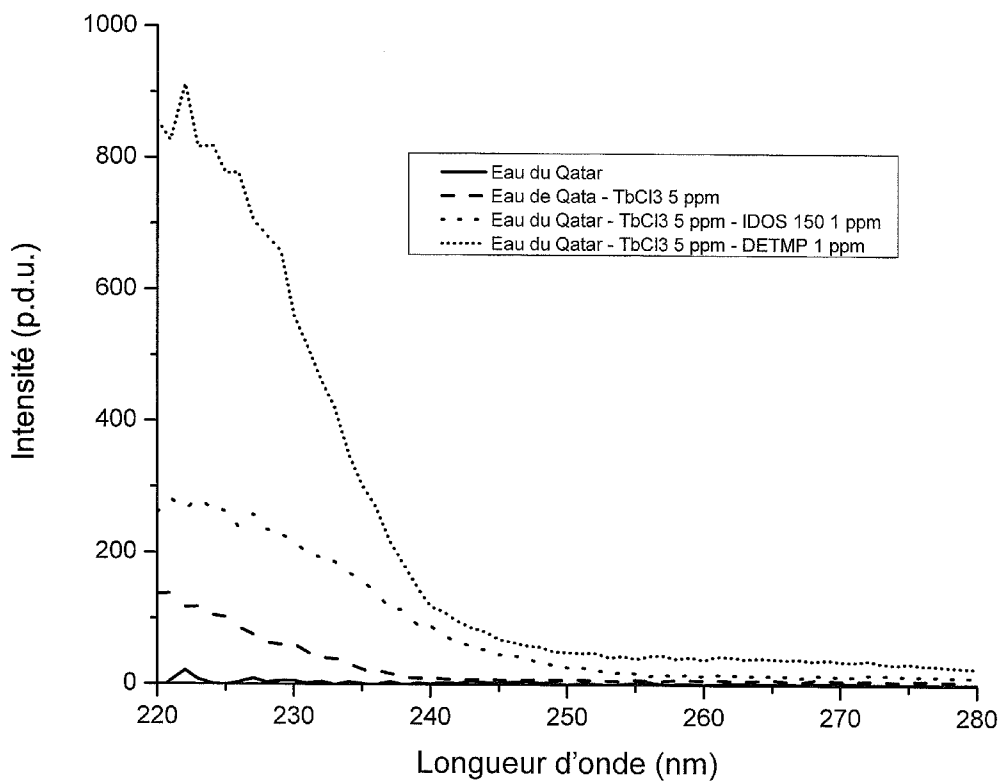


FIGURE 4

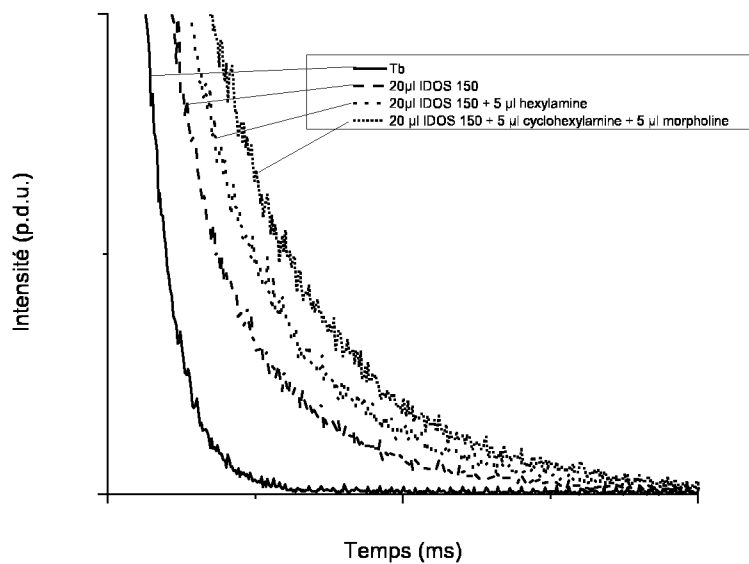


FIGURE 5

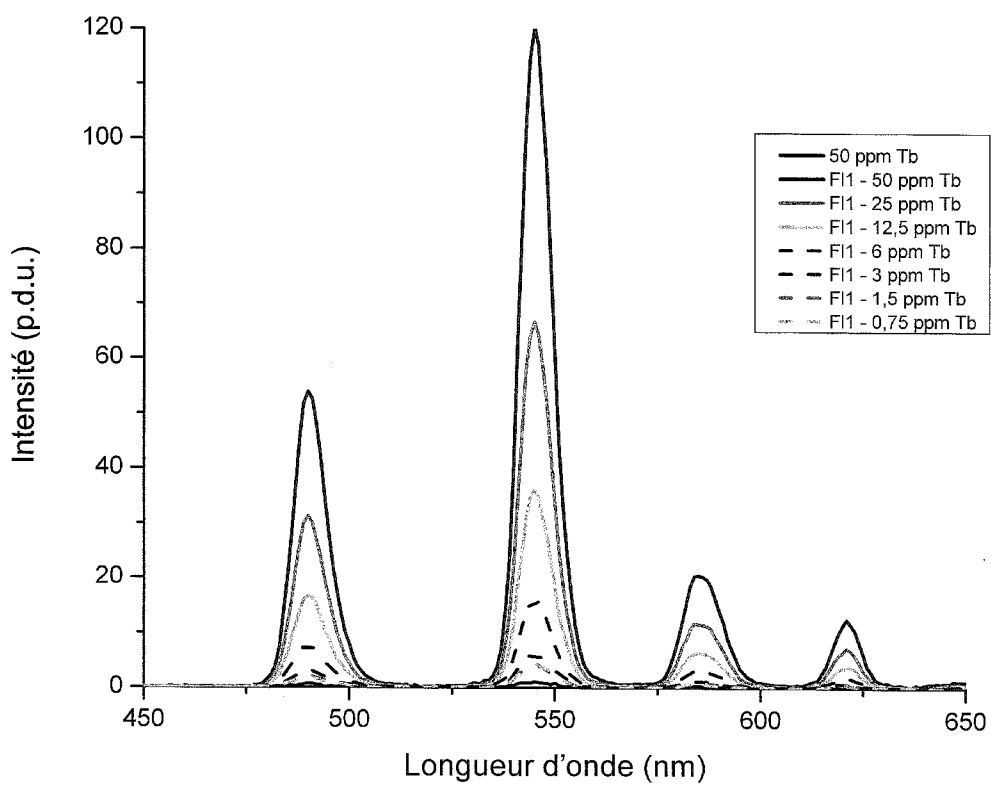


FIGURE 6

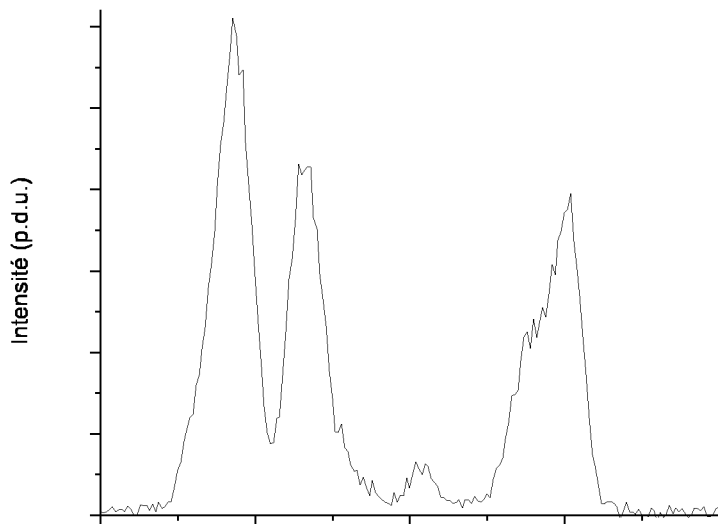


FIGURE 7

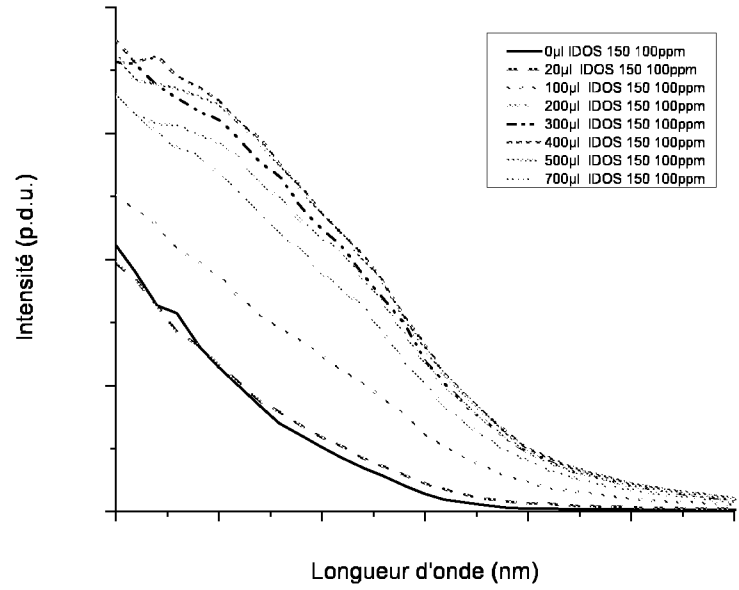


FIGURE 8

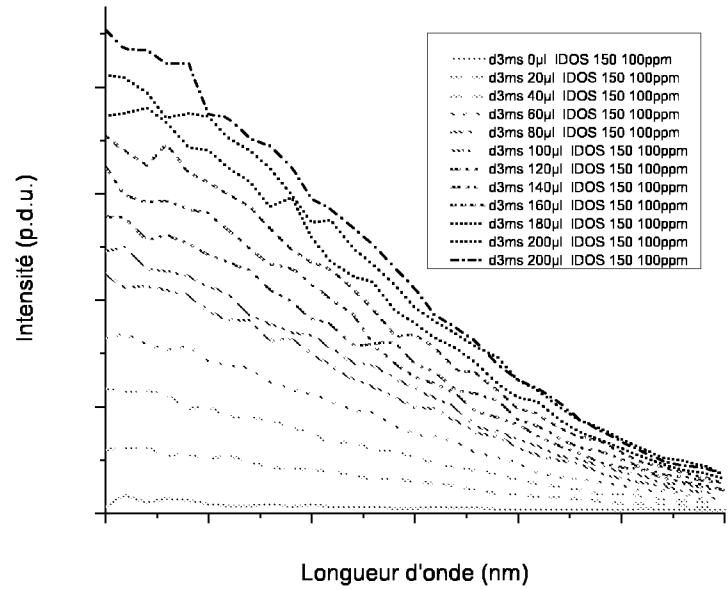


FIGURE 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/053441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. E21B37/06 C09K8/528 E21B47/10 C09K8/54
ADD.

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)

E21B C09K

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 practicable, 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.
X	US 2009/087912 A1 (RAMOS ROGERIO T [GB] ET AL) 2 April 2009 (2009-04-02) abstract paragraph [0025] paragraph [0033] - paragraph [0035] paragraph [0072] paragraph [0080] paragraph [0093] paragraph [0102] - paragraph [0104] paragraph [0086]	1-8
A	US 2012/032093 A1 (MOORE LUCAS [US] ET AL) 9 February 2012 (2012-02-09) abstract paragraph [0007] paragraph [0010] ----- -/--	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 application or patent 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

12 March 2015

Date of mailing of the international search report

23/03/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Zimpfer, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/053441

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NEIL POYNTON ET AL: "Development of a New Tagged Polymeric Scale Inhibitor with Accurate Low-level Residual Inhibitor Detection, for Squeeze Applications", SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON OILFIELD SCALE, 30 May 2012 (2012-05-30), XP055135347, DOI: 10.2118/155187-MS abstract Introduction Description and Application of Equipment and Processes Instrumentation -----	1-8
A	WO 2010/140033 A2 (SCHLUMBERGER TECHNOLOGY BV [NL]; SCHLUMBERGER HOLDINGS; SCHLUMBERGER C) 9 December 2010 (2010-12-09) abstract page 10, line 25 - line 21 -----	1-8
A	US 2013/236983 A1 (LEHMANN MARC N [US] ET AL) 12 September 2013 (2013-09-12) abstract paragraph [0022] paragraph [0024] - paragraph [0025] paragraph [0028] -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/053441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009087912 A1	02-04-2009	CA 2680992 A1	29-03-2010
		GB 2463785 A	31-03-2010
		US 2009087912 A1	02-04-2009

US 2012032093 A1	09-02-2012	CA 2807148 A1	09-02-2012
		CO 6670595 A2	15-05-2013
		EP 2601276 A1	12-06-2013
		RU 2013106229 A	10-09-2014
		US 2012032093 A1	09-02-2012
		US 2013234063 A1	12-09-2013
		WO 2012018683 A1	09-02-2012

WO 2010140033 A2	09-12-2010	US 2010307744 A1	09-12-2010
		WO 2010140033 A2	09-12-2010

US 2013236983 A1	12-09-2013	US 2013236983 A1	12-09-2013
		WO 2013138134 A1	19-09-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/053441

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. E21B37/06 C09K8/528 E21B47/10 C09K8/54
ADD.

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)
E21B C09K

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 est 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
X	US 2009/087912 A1 (RAMOS ROGERIO T [GB] ET AL) 2 avril 2009 (2009-04-02) abrégé alinéa [0025] alinéa [0033] - alinéa [0035] alinéa [0072] alinéa [0080] alinéa [0093] alinéa [0102] - alinéa [0104] alinéa [0086]	1-8
A	----- US 2012/032093 A1 (MOORE LUCAS [US] ET AL) 9 février 2012 (2012-02-09) abrégé alinéa [0007] alinéa [0010] ----- -/-	1-8



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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mars 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/03/2015

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zimpfer, Emmanuel

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>NEIL POYNTON ET AL: "Development of a New Tagged Polymeric Scale Inhibitor with Accurate Low-level Residual Inhibitor Detection, for Squeeze Applications", SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON OILFIELD SCALE, 30 mai 2012 (2012-05-30), XP055135347, DOI: 10.2118/155187-MS</p> <p>abrégé</p> <p>Introduction</p> <p>Description and Application of Equipment and Processes</p> <p>Instrumentation</p> <p>-----</p>	1-8
A	<p>WO 2010/140033 A2 (SCHLUMBERGER TECHNOLOGY BV [NL]; SCHLUMBERGER HOLDINGS; SCHLUMBERGER C)</p> <p>9 décembre 2010 (2010-12-09)</p> <p>abrégé</p> <p>page 10, ligne 25 - ligne 21</p> <p>-----</p>	1-8
A	<p>US 2013/236983 A1 (LEHMANN MARC N [US] ET AL) 12 septembre 2013 (2013-09-12)</p> <p>abrégé</p> <p>alinéa [0022]</p> <p>alinéa [0024] - alinéa [0025]</p> <p>alinéa [0028]</p> <p>-----</p>	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/053441

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009087912 A1	02-04-2009	CA 2680992 A1	29-03-2010
		GB 2463785 A	31-03-2010
		US 2009087912 A1	02-04-2009
US 2012032093 A1	09-02-2012	CA 2807148 A1	09-02-2012
		CO 6670595 A2	15-05-2013
		EP 2601276 A1	12-06-2013
		RU 2013106229 A	10-09-2014
		US 2012032093 A1	09-02-2012
		US 2013234063 A1	12-09-2013
		WO 2012018683 A1	09-02-2012
WO 2010140033 A2	09-12-2010	US 2010307744 A1	09-12-2010
		WO 2010140033 A2	09-12-2010
US 2013236983 A1	12-09-2013	US 2013236983 A1	12-09-2013
		WO 2013138134 A1	19-09-2013