(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 061 551**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **17 50063**

(51) Int Cl[8] : ***G 01 N 1/10*** *(2017.01), B 01 D 19/00, 61/36, B 01 L 5/02*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 04.01.17.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 06.07.18 Bulletin 18/27.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public* — FR.

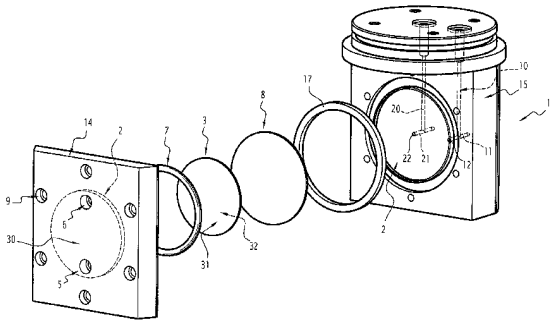
(72) **Inventeur(s) :** TRIEST JACK, CHAPPELLAZ JEROME et GRILLI ROBERTO.

(73) **Titulaire(s) :** CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET PONTET ALLANO & ASSOCIES SELARL.

(54) DISPOSITIF ET PROCEDE D'EXTRACTION D'AU MOINS UN GAZ DISSOUS DANS UN LIQUIDE.

(57) L'invention concerne un dispositif d'extraction (1, 101) d'au moins un gaz dissout dans un liquide, ledit dispositif comprenant (i) au moins une membrane (3, 103) séparatrice gaz-liquide; et une méthode de mesure continue de la concentration ou la pression partielle d'au moins un gaz dissout dans un liquide, ladite méthode comprenant la mise en contact d'un dispositif de séparation gaz/liquide comprenant au moins une membrane avec un liquide dont la concentration d'au moins un gaz dissout est à mesurer, la séparation d'au moins un gaz dissout dans le liquide au travers la ou les membranes du dispositif de séparation gaz/liquide, la mesure du flux de diffusion et/ou de perméation au travers la ou les membranes, et le calcul de la concentration ou de la pression partielle de gaz préalablement dissout dans le liquide à partir du flux de diffusion et/ou de perméation.



FR 3 061 551 - A1

Dispositif et procédé d'extraction d'au moins un gaz dissout dans un liquide

La présente invention concerne un dispositif et un procédé d'extraction d'au moins un gaz dissout dans un liquide. La présente invention est particulièrement dédiée à l'analyse d'au moins un paramètre d'au moins un gaz dissout dans un liquide.

Il est déjà connu d'extraire des gaz dissouts d'un liquide, en particulier dans le but d'analyser au moins l'un des paramètres du gaz dissout. Ce type d'extraction est particulièrement mis en œuvre pour connaître un ou plusieurs paramètres d'un gaz dissout dans un milieu aqueux, comme par exemple un lac, une mer ou un océan. On recherche généralement la concentration d'au moins un gaz dissout d'intérêt. Typiquement, on cherche à déterminer l'influence par exemple de la pollution sur l'environnement ou à surveiller une installation pétrolière ou gazière offshore en évaluant la concentration du ou des gaz d'intérêt comme par exemple le méthane, l'éthane ou le dioxyde de carbone.

Dans ce but, il est déjà connu différent dispositifs dont notamment le dispositif décrit dans la demande de brevet EP 2629082 de la société Contros Sytems & Solutions GmbH. Cette demande de brevet est relative à un dispositif pour la détection d'une pression partielle et sa méthode de fonctionnement. Le gaz d'intérêt peut-être extrait du liquide environnant par le passage au travers d'une membrane et comprend un circuit de circulation du gaz en boucle fermé à pression proche de la pression atmosphérique, par exemple à l'aide d'une pompe, le gaz étant mis en circulation au travers d'un appareillage de détection d'au moins un paramètre du gaz préalablement dissout dans le liquide environnant. Ce dispositif fonctionne avec un réservoir de gaz de référence permettant d'étalonner la mesure. Il est suggéré de réaliser une calibration avec un gaz de référence lequel circule en boucle fermée au travers du dispositif de mesure sans échange gazeux avec le liquide en contact avec la membrane. Cependant ce dispositif présente l'inconvénient majeur d'un temps de réponse très long. On connaît également le dispositif décrit dans la demande de brevet WO 2015/110507 de la société Franatech. Cette demande de brevet décrit un module de captage d'un gaz dissout dans un liquide et un dispositif de mesure. Le module de captage comprend une membrane montée dans un logement afin de capter le gaz dissout dans le liquide. Ce dispositif a pour but d'améliorer la surface d'échange et positionne différemment le conduit d'entrée de sorte que le gaz traversant la membrane ne soit plus nécessairement guidé perpendiculairement à celle-ci et qu'il puisse être guidé vers un conduit d'entrée en ayant une surface d'échange avec la

membrane plus importante. Ce dispositif permet en particulier de faire circuler le gaz à la fois parallèlement et perpendiculairement au plan de l'élément de support permettant ainsi d'améliorer la circulation du gaz et l'efficacité du module de captage. Cependant, là encore le temps de réponse du dispositif demande à être amélioré.

Les dispositifs connus à ce jour présentent un temps de réponse de l'ordre de dizaines de minutes, voire plus.

La demande de brevet US 2006/0070525, de la société Pro-Oceanus, décrit un dispositif de séparation d'un gaz pour l'extraction d'un gaz dissout dans un fluide. Le dispositif comprend une membrane et un dispositif support du type hélicoïdal ou tubulaire sevrant de support d'une membrane. Afin d'améliorer la vitesse d'équilibre à l'interface gaz/liquide, cette demande décrit l'utilisation d'une circulation forcée du fluide externe adjacent à la membrane tubulaire à sa surface extérieure.

Les instruments disponibles sur le marché ne permettent que des études très ciblées sur les traces de méthane et dioxyde de carbone dissouts dans un océan. Les instruments n'offrent aucune possibilité de pouvoir tracer des profils (verticaux et horizontaux) de ces gaz dans les océans et ne sont adaptés en pratique qu'à des fortes concentrations et ne peuvent pas résoudre les valeurs de bruit de fond. Ces instruments n'offrent pas une mesure multi-espèce (plusieurs composants simultanément), ni une mesure des rapports isotopiques.

Il existe également une demande dans le milieu industriel, en particulier pour l'industrie chimique, biochimique, biologique, pétrolière ou gazière, de connaître la concentration d'un ou plusieurs gaz dissout dans un liquide.

Ainsi la présente invention a pour but d'améliorer le temps de réponse d'un dispositif d'extraction d'au moins un gaz dissout dans un liquide pour permettre notamment une analyse rapide d'au moins un paramètre d'un ou plusieurs gaz dissouts dans le liquide.

Plus particulièrement la présente invention a pour but de fournir un dispositif présentant un temps de réponse inférieur à la minute et de préférence inférieur à 30 secondes. L'invention a notamment pour but de fournir un dispositif permettant de transférer très rapidement le ou les gaz dissouts extraits du liquide vers un instrument d'analyse d'au moins l'un de leurs paramètres.

La présente invention a pour but de fournir un dispositif d'extraction d'au moins un gaz dissout dans un liquide afin d'analyser un gaz trace.

Ainsi la présente invention également pour but de fournir un dispositif d'extraction d'au moins un gaz dissout présentant une forte résolution et/ou sensibilité pour mesurer une faible concentration de gaz dissout dans un liquide.

La présente invention également pour but de fournir un dispositif d'extraction d'au moins un gaz dissout présentant une forte résolution et/ou sensibilité pour mesurer une concentration variable de gaz dissout dans un liquide, cette concentration pouvant être faible comme élevée, et surtout d'optimiser la mesure en fonction de la concentration du gaz.

La présente invention a pour but de fournir un dispositif autonome pour la mesure d'au moins un paramètre d'au moins un gaz dissout dans un liquide.

La présente invention a encore pour but de fournir un dispositif de mesure à haute résolution spatiale et temporelle, de préférence avec une excellente sensibilité, pour mesurer notamment la concentration d'au moins un gaz dissout dans un liquide.

La présente invention a également pour but de fournir un dispositif permettant l'analyse ou l'étude d'au moins un paramètre d'un gaz dissout dans un liquide, en particulier dans le cadre d'une étude environnementale ou de surveillance d'une industrie, par exemple chimique, biochimie, biologique, pétrolière ou gazière.

Description de l'invention

Il a été découvert par les présents inventeurs qu'une méthode ou un dispositif tel que décrit selon la présente invention permettait de répondre à au moins un des problèmes techniques mentionnés ci-dessus. En particulier la présente invention permet d'améliorer le temps de réponse d'un dispositif d'extraction d'au moins un gaz dissout dans un liquide.

La présente invention concerne notamment une méthode de mesure, de préférence continue, de la concentration ou de la pression partielle d'au moins un gaz dissout dans un liquide comprenant la mise en contact d'un dispositif de séparation gaz/liquide comprenant au moins une membrane avec un liquide dont la concentration ou la pression partielle d'au moins un gaz dissout est à mesurer, la séparation d'au moins un gaz dissout dans le liquide au travers la ou les membranes du dispositif de séparation gaz/liquide, la mesure du flux de diffusion et/ou de perméation au travers la ou les membranes, et le calcul de la concentration de gaz préalablement dissout dans le liquide à partir du flux de diffusion et/ou de perméation.

La présente invention concerne notamment également un dispositif d'extraction 1, 101 d'au moins un gaz dissout dans un liquide, ledit dispositif comprenant (i) au moins une membrane 3, 103 séparatrice gaz-liquide, (ii) au moins un circuit liquide (CL) 5,105 d'au moins un liquide (L) comprenant un gaz dissout, ledit circuit liquide (CL) 5,105 étant agencé pour mettre en contact le liquide (L) avec au moins une membrane 3, 103 séparatrice gaz-liquide, le liquide étant en contact avec la surface externe 31, 133 de la

membrane 3, 103, (iii) un premier circuit gazeux (CG1) 10, 110 de circulation d'au moins un gaz neutre (G_n), le premier circuit gazeux (CG1) étant en contact avec la surface interne 32, 132 de la membrane 3, 103, le premier circuit (CG1) 10, 110 ne comprenant pas de gaz (G_L) séparé du liquide (L) en amont de la membrane 3, 103, et (iv) un second circuit gazeux (CG2) 20, 120 de circulation du gaz neutre (G_n) et d'au moins un gaz (G_L) séparé du liquide (L), le second circuit (CG2) 20, 120 étant en contact avec la surface interne 32, 132 de la membrane (3, 103) et communiquant avec le premier circuit gazeux (CG1) 10, 110, le second circuit gazeux (CG2) 20, 120 faisant circuler au moins un gaz (G_L) séparé du liquide vers un dispositif de mesure 50, 150 d'au moins un paramètre du gaz (G_L) séparé du liquide, ledit second circuit gazeux 20, 120 étant en communication avec au moins un dispositif de mesure (50, 150) d'au moins un paramètre du gaz (G_L) séparé du liquide.

Par « liquide » il faut entendre un milieu liquide au sens large, c'est-à-dire pouvant contenir des particules en suspension et/ou un ou plusieurs gaz non dissout, et pouvant comprendre une ou plusieurs phases liquides.

Avantageusement, la méthode selon la présente invention est mise en œuvre avec un dispositif tel que défini selon la présente invention.

Selon un mode de réalisation, la méthode comprend le maintien d'une concentration nulle ou négligeable en gaz dont le paramètre est à mesurer à la surface de la ou des membranes côté perméat et le contrôle et/ou la mesure d'au moins un paramètre secondaire, de préférence de l'ensemble des paramètres secondaires, influençant significativement la perméation et/ou la diffusion au travers la ou les membranes. De manière similaire, le dispositif peut comprendre avantageusement un dispositif de maintien d'une concentration nulle ou négligeable à la surface de la ou des membranes côté perméat et un ou plusieurs dispositifs de contrôle et/ou de mesure d'au moins un paramètre secondaire, de préférence de l'ensemble des paramètres secondaires, influençant significativement la perméation et/ou la diffusion au travers la ou les membranes.

Avantageusement, en maintenant une concentration nulle ou négligeable, la réponse d'un dispositif de mesure de la concentration d'au moins un gaz dissout dans un liquide n'est plus dépendante de l'atteinte de l'équilibre de la concentration, au contraire il dépend uniquement (et est limité de préférence uniquement) au temps de perméation au travers la ou les membranes et au temps pour l'échantillon de gaz à analyser à rejoindre le dispositif de mesure.

Avantageusement, selon une variante, le gradient de concentration entre le gaz dissout dans le liquide et le gaz côté perméat de la ou les membranes représente la force de diffusion et/ou de perméation principale.

Selon une variante, la mesure de la concentration ou la pression partielle d'au moins un gaz dissout par un dispositif de mesure 50,150 est réalisée en soustrayant la valeur du débit de gaz neutre de la valeur du débit total de gaz envoyé vers le dispositif de mesure 50,150.

Avantageusement, selon une variante on calibre le dispositif vis-à-vis d'un ou plusieurs paramètres secondaires à contrôler ou à mesurer. De préférence on réalise cette calibration avant la mesure du ou des paramètres d'intérêt.

De préférence, un paramètre secondaire à contrôler ou mesurer est choisi parmi le groupe consistant en : le flux liquide traversant la membrane, de préférence dont la géométrie est optimisée pour maintenir un flux constant et des conditions de couches limites indépendantes des conditions de flux liquide autour de l'entrée ou de la sortie liquide ; la salinité ; la température du liquide ; la température de la membrane ; la pression totale côté liquide de la membrane ; et/ou la concentration d'un ou plusieurs autres gaz dissouts ou éléments présents dans le liquide (comme par exemple de l'oxygène, du fer etc.).

Selon un mode de réalisation spécifique, la mesure du flux de diffusion et/ou de perméation au travers la ou les membranes est réalisée en maintenant une concentration nulle ou négligeable à la surface de la ou des membranes côté perméat en faisant passer un flux d'un gaz neutre sur la surface de la ou les membranes côté perméat, ledit flux de gaz neutre circulant en circuit ouvert.

Avantageusement, le dispositif selon la présente invention permet de ne pas attendre l'équilibre de part et d'autre de la membrane pour le paramètre à analyser, et en particulier l'équilibre de la concentration en gaz extrait du liquide.

Avantageusement, le dispositif selon la présente invention présente une circulation ouverte du premier circuit gazeux et/ou du second circuit gazeux. Par « circulation ouverte » on entend spécifiquement que le gaz, et plus spécifiquement que le gaz extrait du liquide, ne circule pas en boucle dans le circuit considéré, mais est évacué vers l'extérieur du dispositif ou un récipient de stockage, et éventuellement de retraitement, ou dirigé du premier vers le second circuit. Si le second circuit comprend un retour de gaz neutre vers le premier circuit, toute trace de gaz dissout extrait du liquide doit avoir été piégé, détruit, éliminé ou transformé dans un dispositif adapté avant l'entrée en contact du flux de gaz neutre avec la membrane. Ainsi, selon une variante, le dispositif 1, 101 comprend un retour du gaz neutre Gn du second circuit gazeux CG2 vers le premier

circuit gazeux CG1, de préférence avec un piège du gaz G_L séparé du liquide et dont au moins un paramètre est à mesurer, ou un dispositif de séparation du gaz G_L séparé du liquide, et dont au moins un paramètre est à mesurer, du gaz neutre Gn, prévenant ou limitant la circulation de gaz G_L séparé du liquide et dont au moins un paramètre est à mesurer dans le premier circuit gazeux CG1 et surtout sur la partie de la membrane destinée à être en contact uniquement avec le gaz neutre. Le premier circuit gazeux peut comprendre un gaz extrait du liquide qui n'interfère pas de manière sensible sur l'analyse du paramètre analysé et qui ne soit pas le gaz G_L dont au moins un paramètre est à analyser.

Avantageusement, le dispositif selon la présente invention ne requiert pas l'attente de l'équilibre des concentrations de part et d'autre de la membrane séparatrice gaz-liquide. Le temps de réponse du dispositif selon la présente invention peut être avantageusement divisé par un facteur important par rapport à des dispositifs antérieurs typiquement en passant d'une analyse durant de 10 à 15 minutes, voire plus d'une heure, selon l'art antérieur à une analyse en quelques secondes ou dizaines de secondes selon l'invention.

Circuit liquide

Selon un mode de réalisation préféré, le circuit liquide est en boucle ouverte. La circulation du liquide est réalisée avantageusement de manière à permettre un contrôle du flux liquide pour assurer une extraction constante et optimale du gaz dissout et à extraire, au travers la ou les membranes de séparation gaz/liquide. Par optimale on entend qu'on limite les couches limites et les turbulences et que le flux liquide n'est pas influencé par les changements de flux liquide extérieurs au dispositif, tel que par exemple le courant du liquide ou à la pression du liquide.

Avantageusement, selon un mode de réalisation, le circuit liquide comprend une pompe de circulation liquide. Avantageusement la pompe de circulation liquide permet de contrôler le débit de flux liquide dans le circuit liquide. En particulier, une pompe de circulation liquide permet avantageusement d'optimiser la diffusion de gaz dissout dans le liquide au travers une membrane de séparation gaz/liquide. Le flux liquide est tel que les couches limites sont évitées ou minimisées. Avantageusement, la turbulence du flux liquide est évitée ou minimisée.

Avantageusement, le dispositif est étanche au liquide dans la partie interne à la membrane et comprenant une circulation gazeuse. Avantageusement, seule la partie externe de la membrane est en contact avec un liquide. Le liquide extérieur peut être sous une pression quelconque. Selon un mode de réalisation, le liquide extérieur est sous

haute pression. Typiquement il peut s'agir d'une huile ou d'une solution aqueuse d'eau profonde, comme par exemple du fond d'un océan, d'une mer ou d'un lac, ou un extrait huileux du sol terrestre ou subaquatique. Selon une variante, le liquide est le liquide d'un réacteur industriel, par exemple d'une réaction chimique et/ou impliquant de la matière vivante. Par matière vivante on entend la présence d'un ou plusieurs organismes vivants. Typiquement dans un bioréacteur, il peut s'agir de microorganismes impliqué dans la production d'un ou plusieurs composés d'intérêt.

Selon une variante préférée, afin d'éviter les perturbations et les fluctuations de mesures, le flux liquide présente un débit constant dans le circuit liquide. Ce débit constant peut être imposé et éventuellement régulé par une pompe.

Selon une variante, le débit de flux liquide peut être asservi par rapport au flux liquide entrant dans le dispositif de l'invention qui peut par exemple varier en fonction d'un courant, du déplacement du dispositif dans le liquide, ou d'autres turbulences de l'environnement liquide. L'entrée et la sortie sont agencées de telle manière qu'une modification du flux liquide externe n'affecte pas le flux traversant la membrane. La pompe n'est avantageusement pas influencée par la pression d'entrée.

Premier circuit gazeux

Selon une variante, le dispositif 1, 101 comprend un réservoir 70, 170 de gaz neutre alimentant le premier circuit gazeux (CG1) 10, 110.

Le réservoir 70, 170 de gaz neutre peut être interne ou externe au dispositif 1,101, c'est-à-dire par exemple situé dans la même enveloppe ou à l'extérieur.

Selon une variante, le réservoir 70,170 est en communication avec un clapet antiretour permettant le remplissage du réservoir 70,170 sous haute pression, en général de 10 à 100 bars, et typiquement à environ 40 bars.

Selon une variante préférée, le premier circuit gazeux comprend uniquement le gaz neutre. Le gaz neutre peut être optimisé et dépend de la mesure à réaliser.

Plus précisément, et avantageusement, le premier circuit gazeux, et en particulier le gaz neutre, ne comprend pas de gaz extrait du liquide. Avantageusement encore, le premier circuit gazeux, en particulier le gaz neutre, n'a pas d'effet sur le ou les paramètres mesurés du gaz séparé du liquide.

Avantageusement, le flux de gaz neutre est continu, de préférence durant l'extraction du gaz du liquide et de la mesure d'au moins un de ses paramètres.

Le flux de gaz neutre est avantageusement choisi pour optimiser l'extraction du gaz dissout. Le flux de gaz neutre présente avantageusement un débit non nul, et encore avantageusement supérieur à 1,0 Ncm^3/mn, de préférence supérieur à 1,2 Ncm^3/mn et

encore de préférence supérieur à 1,5 Ncm^3/mn. Selon un mode de réalisation particulier, le flux de gaz neutre va de 1,5 à 3 Ncm^3/mn. Selon un mode de réalisation particulier, le flux de gaz neutre va de 5 à 20 Ncm^3/mn.

Le flux gazeux du premier circuit gazeux est optimisé en fonction du temps de réponse souhaité ou imposé par un instrument de mesure d'au moins un paramètre du gaz préalablement dissout dans le liquide. Selon un mode de réalisation avantageux, le débit du flux gazeux neutre du premier circuit gazeux est fonction de la concentration de gaz extrait du liquide dans le gaz neutre souhaité. Ainsi, selon une variante le débit du flux de gaz neutre est fonction de la concentration ou du volume de gaz dissout dans le liquide. Avantageusement, le débit du flux de gaz neutre est optimisé pour la détection d'au moins un paramètre du gaz dissout dans le liquide. Il a été découvert de manière fortuite qu'un tel débit du flux de gaz neutre permet de diminuer très significativement le temps de réponse d'un instrument de mesure d'au moins un paramètre du gaz dissout dans le liquide traversant la membrane séparatrice. La concentration du gaz extrait est proche d'une concentration nulle à la surface interne 32, 132 de la membrane. Ainsi, il n'est plus nécessaire d'attendre l'équilibre. Ceci permet avantageusement de faire fonctionner le dispositif quel que soit la concentration de gaz dissout dans le liquide.

Selon un mode de réalisation particulier, le débit de gaz neutre dans le premier circuit gazeux permet de contrôler la dilution du gaz extrait du liquide dans le second circuit gazeux.

Ainsi, avantageusement, dans la méthode de l'invention, le flux de gaz neutre est contrôlé par un régulateur de débit gazeux pour contrôler la dilution de l'échantillon de gaz séparé du liquide et optimiser la mesure du flux de diffusion et/ou de perméation.

Selon un mode de réalisation préférée, le premier circuit gazeux est en boucle ouverte et alimente le second circuit gazeux en gaz neutre. Plus précisément le premier circuit gazeux comprend une entrée débouchant sur un récipient de gaz neutre, de préférence sous pression, c'est-à-dire à une pression supérieure à la pression du gaz neutre dans le premier circuit gazeux.

Selon une variante le récipient de gaz neutre est situé à l'extérieur du dispositif d'extraction.

Selon une variante le récipient de gaz neutre est situé à l'intérieur du dispositif d'extraction.

Avantageusement, le récipient de gaz neutre comprend un clapet anti-retour pour remplir le récipient en gaz neutre facilement.

Selon un mode de réalisation, la pression dans le récipient de gaz neutre va de 10 à 100 bars, par exemple de 20 à 60 bars et par exemple de 30 à 50 bars, et encore par exemple est d'environ 40 bars.

Avantageusement, le premier circuit gazeux comprend un réducteur de pression. En particulier, le premier circuit gazeux peut comprendre un contrôleur du flux gazeux contrôlant et régulant avantageusement le débit dans le premier circuit gazeux, de préférence une fois réduite par le réducteur de pression.

Selon un mode de réalisation, en amont du réducteur de pression, la pression de gaz neutre est comprise entre 10 et 100 bars, par exemple de 20 à 60 bars et par exemple de 30 à 50 bars, et encore par exemple est d'environ 40 bars. De préférence, le débit gazeux est contrôlé après le réducteur de pression.

Selon un mode de réalisation, en aval du réducteur de pression, la pression du gaz neutre est inférieure à la pression en amont du réducteur de pression, par exemple en particulier pour le bon fonctionnement du régulateur de débit gazeux du gaz neutre, et par exemple comprise entre 0,01 et 5 bars, par exemple entre 0,01 et 0,5 bars, et par exemple entre 0,02 et 0,1 bar.

Le débit du flux gazeux dans le premier circuit gazeux est typiquement de l'ordre de 0,1 à 100 Ncm^3/mn (centimètres cube normalisés par minute ; SCCM - « *Standard Cubic Centimeters per Minute* »), et par exemple de 1 à 10 Ncm^3/mn, et idéalement de 1 à 5 Ncm^3/mn.

Selon une variante avantageuse, le premier circuit gazeux 10, 110 comprend un régulateur du flux gazeux 175, par exemple sous la forme d'un régulateur de pression et/ou d'un dispositif de régulation du débit gazeux, avantageusement optimisant le temps de réponse et la concentration du gaz dont au moins un paramètre est à mesurer dans le dispositif de mesure 50, 150.

Avantageusement, le régulateur du flux gazeux 175 contrôle la dilution du gaz séparé du liquide et optimise la mesure du flux de diffusion par le dispositif de mesure (50, 150).

Avantageusement, le régulateur du flux gazeux 175 contrôle la quantité de gaz circulant à la surface interne 32, 132 de la membrane (côté perméat).

Avantageusement, le flux de gaz neutre circulant dans le premier circuit gazeux et en contact avec la ou les membranes 3, 103 permet de créer une concentration très faible, de préférence proche de zéro en gaz extrait du liquide en particulier à la surface intérieure 32, 132 de la membrane séparatrice 3, 103. Avantageusement la diffusion gazeuse du gaz extrait du liquide au travers à la membrane permet d'optimiser le temps de réponse pour connaître le ou les paramètres analysés.

Selon une variante, le flux de gaz neutre est constant.

Selon une variante, le flux de gaz neutre est fixé ou varie pour diluer le gaz G_L séparé du liquide dans le flux du second circuit gazeux CG2, et en particulier pour adapter le débit de gaz du second circuit gazeux à la plage de fonctionnement du dispositif de mesure 50, 150.

Avantageusement, le débit de gaz du second circuit gazeux est réglé pour optimiser la mesure par le dispositif de mesure 50, 150.

Le gaz neutre peut être un mélange gazeux. Typiquement il peut s'agir d'air, d'azote, d'oxygène, d'argon, ou d'un autre gaz neutre pour l'analyse, c'est-à-dire qui ne perturbe pas l'analyse du ou des paramètres analysés sur le ou les gaz extraits du liquide.

Avantageusement le flux de gaz neutre en contact avec la surface interne de la membrane permet de minimiser la concentration de gaz extrait du liquide à la surface interne de la membrane et maximiser le flux de diffusion au travers la membrane et ne plus être dépendant de l'équilibre de la concentration ou pression partielle du gaz extrait de part et d'autre de la membrane.

Avantageusement, le dispositif selon la présente invention permet un temps de réponse inférieur à la minute, typiquement inférieur à 30 secondes, et en particulier de l'ordre de 15 secondes.

Second circuit gazeux

Selon un mode de réalisation, le second circuit gazeux est en circuit ouvert. Selon une variante, quand le gaz sort de la pompe 140, il peut être stocké dans un réservoir ou utilisé pour une analyse ultérieure.

Selon un mode de réalisation, le second circuit gazeux est en boucle fermée. Une telle variante en boucle fermée peut comprendre le retrait du circuit du gaz dont au moins un paramètre est à mesurer, par exemple pour une analyse ultérieure ou pour un dispositif autonome. Selon une variante spécifique, le dispositif 1, 101 comprend un retour du gaz neutre Gn du second circuit gazeux CG2 vers le premier circuit gazeux CG1, de préférence avec un piège du gaz G_L séparé du liquide ou un dispositif de séparation du gaz G_L séparé du liquide du gaz neutre Gn, prévenant ou limitant la circulation de gaz G_L séparé du liquide dans le premier circuit gazeux CG1. Selon un mode de réalisation, le retour du gaz peut se faire au niveau du premier circuit gazeux CG1 en aval du réducteur de pression 171 puisqu'il sera déjà à pression réduite par rapport au réservoir de 170 stockage du gaz neutre. On peut utiliser un dispositif fonctionnant à haute température (par exemple 1000°C) ou à froid ou un piège chimique pour éliminer ou piéger les

espèces non désirées dans le flux de gaz neutre, et en particulier éliminer ou piéger le ou les gaz dont au moins un paramètre est à mesurer.

Selon une variante, le gaz neutre est donc recyclé après séparation des espèces à analyser et le réservoir 170 et le dispositif de réduction de la pression 171 ne sont pas utilisés.

Selon une variante, le gaz du premier circuit gazeux n'est donc pas alimenté du réservoir 170, mais en boucle fermé. Cette variante permet une utilisation en continue sans être dépendante de la quantité de gaz stockée dans un réservoir 170 ou de la capacité de stockage du réservoir 200.

Selon un mode de réalisation le second circuit gazeux 20, 120 comprend un dispositif de mesure du flux gazeux 180. Avantageusement, le dispositif de mesure du flux gazeux 180 mesure le débit du flux total ($CG1+G_L$). Le dispositif de mesure du flux gazeux 180 est positionné de préférence entre la membrane 3,103 et le dispositif de mesure 50,150, de préférence pour mesurer le débit total de gaz dont le gaz séparé du liquide d'intérêt, collecté, typiquement en soustrayant le débit de gaz neutre au débit mesuré. Selon une variante, le second circuit gazeux 1, 120 comprend un dispositif d'entraînement 140 du gaz séparé du liquide, par exemple une pompe.

Avantageusement, le second circuit gazeux 20,120 comprend un dispositif de mesure du flux gazeux 180, par exemple sous la forme d'un dispositif de mesure de pression et/ou d'un dispositif de mesure du débit gazeux, avantageusement permettant de connaitre ou d'estimer le débit de gaz extrait d'au moins un paramètre à mesurer dans le dispositif de mesure 50, 150.

Selon une variante préférée, le second circuit gazeux est agencé de manière à acheminer le gaz le plus rapidement vers le dispositif de mesure.

Selon un mode de réalisation, le second circuit gazeux comprend une pompe à vide pour créer une dépression en aval de la membrane et de préférence en aval du dispositif de mesure 50, 150.

Selon une variante, le gaz circulant dans le dispositif de mesure 50, 150 est sec. Avantageusement, le gaz sec permet de limiter l'humidité dans le dispositif de mesure 50,150 et dans la pompe 140.

A titre d'exemple, le gaz peut être séché par une membrane Nafion® ou une cartouche de silice 160.

Avantageusement, le second circuit gazeux comprend un dispositif de séchage du gaz contenu dans le second circuit gazeux. Selon une variante le dispositif de séchage du gaz est situé en amont du dispositif de mesure. Selon une autre variante, le dispositif de séchage du gaz est situé en aval du dispositif de mesure et de préférence en amont d'une

éventuelle pompe de circulation située en aval du dispositif de mesure, par exemple une pompe à vide. Ainsi, avantageusement, le gaz circulant en aval du dispositif de séchage dans le second circuit gazeux est sec ou sensiblement sec, c'est-à-dire qu'il contient une quantité limitée d'eau sous forme vapeur. Selon une variante, le dispositif de séchage est monté en série sur le second circuit gazeux.

Selon une variante, le dispositif de séchage du gaz comprend ou est constitué une membrane perméatrice sélective pour la vapeur d'eau. Selon une variante, le dispositif de séchage du gaz comprend ou est constitué d'une cartouche de silice.

Selon une variante, le système de séchage comprend une membrane perméatrice sélective pour la vapeur d'eau, de préférence comprenant un circuit de flux gazeux à contre-courant, entraînant par exemple la vapeur d'eau périmée vers un réservoir de gaz.

Selon un mode de réalisation, après avoir été transmis au dispositif de mesure 50, 150, le gaz est envoyé vers un réservoir de stockage 200, qui peut être à l'extérieur du dispositif 1, 101, par exemple pour un analyse discrète ultérieure ou optimiser le volume du dispositif 1, 101.

Membrane

Une membrane permet avantageusement de séparer au moins un gaz d'un liquide. Selon une variante, la membrane permet de séparer plusieurs gaz présents dans un liquide. Selon une variante, la membrane est sélective de la séparation d'un ou plusieurs parmi plusieurs gaz présents dans un liquide.

Selon une variante, le dispositif 1, 101 comprend au moins deux membranes (M1 ; M2) 3, 103 séparatrices gaz-liquide disposées en regard l'une de l'autre, de préférence une entrée du second circuit gazeux (CG2) 20, 120 débouchant sur chacune des membranes (M1 ; M2) 3, 103 et/ou de préférence une entrée du premier circuit gazeux (CG1) 10, 110 débouchant sur chacune des membranes (M1 ; M2) 3, 103.

Selon une variante, le dispositif 1, 101 comprend au moins une membrane 3, 103 tubulaire séparatrice gaz-liquide.

Selon une variante, le dispositif comprend plus de deux membranes séparatrices gaz-liquide. Selon une variante le dispositif comprend quatre membranes séparatrices gaz-liquide par exemple disposées en regard deux à deux.

Selon une variante, le dispositif comprend une ou plusieurs membranes tubulaires.

Avantageusement, la géométrie interne du dispositif est conçue de manière à éviter l'apparition de boucle de recirculation et la création de « zones mortes », en particulier dans la zone comprenant la membrane et l'élément de maintien de la

membrane en position, constituées typiquement par un élément en métal fritté, si celui-ci est présent.

Selon une variante avantageuse, un chanfrein est réalisé sur le support de membrane, ledit chanfrein étant dispose en regard de l'orifice d'entrée et de sortie du gaz neutre passant du côté perméat de la membrane de manière notamment à distribuer le gaz neutre de manière homogène à la surface de la membrane, côté perméat.

Selon une variante, la membrane est maintenue en position par un élément de maintien.

L'utilisation de plusieurs membranes et en particulier d'au moins deux membranes permet d'augmenter la surface totale de séparation.

La membrane 3,103 peut comprendre un matériau actif comme par exemple du type silicone. La membrane peut comprendre une ou plusieurs couches de matériau séparateur gaz-liquide.

A titre d'exemple, la membrane peut être supportée sur un support fritté 8,108, qui peut être par exemple en acier inoxydable ou en bronze. Selon une variante le support de membrane présente un chanfrein à sa périphérie au niveau de la face opposée à celle en contact avec la membrane.

Avantageusement, le chanfrein permet au gaz neutre en provenance du premier circuit gazeux CG1 arrivant vers l'orifice d'entrée 12 d'être distribué de manière homogène à la surface du support. Cette variante permet d'assurer que la concentration de gaz neutre sur la totalité de la surface 32,132 côté perméat de la membrane de séparation.

Selon une variante, le support 8,108 est un support poreux.

Selon une variante, la membrane 3,103 est solidarisée (colée, déposée;, etc.) avec le support 8,108.

Enveloppe étanche

Selon une variante, le premier circuit gazeux 10, 110 et le second circuit gazeux 20, 120 sont disposés dans une enveloppe étanche au liquide (L), de préférence résistant à une pression d'au moins 60 MPa.

Selon une variante, le dispositif de mesure 50, 150 est contenu dans une enveloppe étanche, et de préférence dans l'enveloppe étanche au liquide contenant le premier et le second circuit gazeux.

Selon une variante, le réservoir 170 de gaz neutre peut être à l'intérieur ou à l'extérieur de l'enveloppe.

Avantageusement, l'ensemble du dispositif est étanche au liquide, et de préférence à un liquide sous pression. Typiquement le dispositif est conçu pour résister à un déploiement dans des eaux profondes telles que par exemple les fonds d'un océan, d'une mer ou d'un lac.

Selon un mode de réalisation, le dispositif selon la présente invention est autonome. Par autonome on entend qu'il comprend l'ensemble des éléments nécessaires à analyser au moins un paramètre d'au moins un gaz extrait d'un liquide. En particulier les éléments nécessaires à analyser ce paramètre sont le ou les dispositifs de séparation d'au moins un gaz dissout dans un liquide, le circuit de circulation liquide, le premier et second circuits de circulation gazeux, et l'instrument d'analyse (ou de mesure).

Selon une variante, l'enveloppe étanche comprend uniquement le dispositif 1 d'extraction du gaz avec la membrane et le premier circuit gazeux 10, 110 et le second circuit gazeux 20, 120 sont disposés en partie hors de l'enveloppe étanche au liquide (L) contenant la membrane.

Avantageusement, le dispositif 1, 101 comprend un instrument de positionnement pour déterminer la position géographique du dispositif.

Selon une variante, le dispositif autonome comprend une sonde de positionnement spatial et/ou temporel. Un moyen de positionnement spatial peut être par exemple un radar de positionnement dans l'eau ou un ensemble d'accéléromètres calculant la position relative de la dernière position connue. Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif de l'invention comprend une sonde de mesure ou de positionnement de la profondeur dans le liquide. Il s'agit typiquement d'une sonde déterminant la profondeur dans un océan une mer ou un lac, comme par exemple a capteur de pression.

Selon une variante, le dispositif de l'invention peut-être couplé avec un sonar, par exemple pour déterminer la position relative du dispositif à un navire.

Selon une variante, le dispositif autonome peut comprendre une motorisation apte à déplacer le dispositif.

Ainsi selon une variante, le dispositif est autonome pour être déployé dans un fluide aqueux terrestre, comme par exemple un océan, un lac, une mer.

Selon une variante, le dispositif de l'invention est en communication continue ou discontinue avec un navire.

Ainsi selon une variante, le dispositif 1, 101 comprend un instrument de transmission des données mesurées à un dispositif électronique à distance, par exemple situé sur un navire ou une station terrestre, et/ou un instrument de réception d'ordres d'un dispositif électronique à distance, par exemple situé sur un navire ou une station terrestre.

Selon une variante, le dispositif d'extraction de l'invention peut comprendre un récipient de stockage d'isotopes, comme par exemple de carbone radioactif, pour une mesure immédiate ou ultérieure.

Selon une variante avantageuse, le dispositif de l'invention est un navire sans pilote (ROV pour « Remotely Operated Vehicles » en anglais), ou piloté à distance ou avec un contrôle autonome pour accomplir un programme déterminé comme un 'planeur ou un robot sous-marin autonome (AUV, pour « *Autonomous Underwater Vehicle* » en anglais).

Selon une variante avantageuse, le dispositif de l'invention est un dispositif agencé en communication fluide avec un fluide d'un réacteur industriel.

Instruments de mesure

Selon une variante, le dispositif de mesure est localisé dans la même enveloppe que le dispositif d'extraction. Ainsi selon une variante, l'invention concerne un dispositif, comprenant au moins un dispositif d'extraction tel que défini selon l'invention, et au moins un dispositif de mesure 50, 150.

Selon une variante, le dispositif de mesure n'est pas localisé dans l'enveloppe du dispositif d'extraction. Ainsi selon une variante, l'invention concerne un dispositif, comprenant au moins un dispositif d'extraction tel que défini selon l'invention, et ne comprenant pas le dispositif de mesure. Le dispositif de mesure peut alors être localisé dans un laboratoire, par exemple.

Le dispositif ou instrument de mesure peut être n'importe quel type d'instrument de mesure d'au moins un paramètre d'au moins un gaz, et en particulier du gaz G_L. L'analyse peut porter sur plusieurs types de gaz G_L séparé du liquide.

Typiquement il s'agit d'un spectromètre.

Selon un mode de réalisation, le dispositif de mesure est apte à mesurer la pression partielle ou la concentration d'un gaz contenu dans le flux gazeux entrant dans le dispositif. Typiquement, il s'agit d'un dispositif de mesure de la pression partielle par exemple d'un composé alcane susceptible d'être dissous dans une solution liquide, et plus précisément dans l'eau, comme par exemple du méthane, de l'éthane, l'un quelconque de leurs isotopes, l'un quelconque de leurs hydrates, ou encore du CO2, du monoxyde de carbone, du sulfure d'hydrogène (H2S), de l'ammoniaque (NH3), de l'acide chlorhydrique (HCl), de l'acide fluorhydrique (HF), H2, O2, N2O, NO, SO2, SO3, COS, etc.

Selon une variante, le dispositif de mesure est un spectromètre optique.

Selon une variante spécifique, le dispositif de mesure est un analyseur laser IR multigaz (OFCEAS par exemple – « Optical Feedback Cavity Enhanced Spectroscopy »).

Selon une variante, le dispositif de mesure 50, 150, et par exemple un spectromètre à amplification résonnante d'absorption, éventuellement agencé avec un régulateur de température et/ou une pompe à vide. Selon une variante, le dispositif de mesure est un spectromètre OFCEAS (*Spectroscopie Optique à feedback par Amplification Résonnante d'Absorption ;* Optical Feedback Cavity Enhanced Spectroscopy). Un tel spectromètre permet l'analyse de gaz multiples en même temps (par exemple le méthane CH4 et l'éthane C2H6).

Selon une variante avantageuse, l'instrument de mesure permet l'analyse de plusieurs gaz simultanément, et par exemple de leur concentration.

Selon une variante, l'instrument mesure un ou plusieurs paramètres du méthane, et/ou des deux ou plus isotopes de l'eau.

Selon une variante, le dispositif de mesure analyse la présence et/ou quantifie des isotopes du gaz dissout et séparé du liquide (G_L).

Selon une variante, une entrée du circuit liquide (CL) 5,105 et une entrée du premier circuit gazeux 10, 110 sont positionnées pour maximiser la surface de contact du gaz neutre avec la membrane 3, 103.

Le liquide est avantageusement pompé à flux constant par une pompe à liquide et de préférence le débit liquide n'est pas affecté par la variation de pression. Avantageusement, le débit liquide est contrôlé de manière à ce que les couches limites et les turbulences à la surface de la membrane 33, 133 soient minimales.

Avantageusement, le dispositif de mesure comprend un système de régulation de température.

Avantageusement, le dispositif de mesure réalise la mesure sous vide, en particulier sous le vide crée par une pompe à vide située en aval du dispositif de mesure.

On préfère que la cellule du dispositif de mesure, typiquement un spectromètre présentant une cavité optique, soit maintenu à basse pression (pression de quelques dizaines de millibars).

L'instrument de mesure peut être en communication avec un ordinateur embarqué ou non 190 collectant les données analysées ou mesurées. Ainsi, selon une variante, le dispositif de mesure est contrôlé par un ordinateur 190. Avantageusement, le débit de flux CG1 est soustrait du débit de flux CG2, par exemple par l'ordinateur 190 pour déterminer la concentration ou la quantité de gaz dissout séparé du liquide G_L. Le résultat du dispositif d'analyse 50,150 est traité par l'ordinateur 190 pour obtenir la connaissance du paramètre à mesurer.

Typiquement l'ordinateur comprend un programme d'enregistrement, traitement et de visualisation des données reçues. Le stockage des données analysées ou mesurées peut également se réaliser dans le dispositif autonome. Cette communication peut se réaliser par exemple par l'intermédiaire d'ondes électromagnétiques ou le déplacement de courant électrique. Typiquement, un ordinateur 190 contrôle les circuits de gaz, le dispositif de mesure, le stockage des données, notamment celles collectées, etc. Typiquement, lorsque le dispositif selon l'invention est utilisé sous l'eau, un ordinateur communique les données en surface (utilisant par exemple des protocoles de communication du type ADSL, SHDSL ou via un câble coaxial, paire torsadée, ou fibre optique.

Selon une variante, les résultats sont produits en temps réel, conservées et/ou envoyées vers un dispositif receveur.

Selon une variante avantageuse, le dispositif de l'invention collecte les données nécessaires à une visualisation en quatre dimensions du ou des paramètres du ou des gaz dissout recherchés. Une visualisation en quatre dimensions peut être représentée par l'évolution d'un ou plusieurs paramètres, par exemple de la concentration, d'un gaz dissout en fonction du temps, et de sa position dans un liquide (x,y,z).

Ainsi la présente invention concerne également un graphique 4D (x,y,z, paramètre analysé, typiquement la concentration) obtenu par un dispositif selon la présente invention.

Méthode de mesure

Selon un autre aspect, la présente invention concerne une méthode de mesure d'au moins un paramètre, comme par exemple la concentration, d'au moins un gaz dissout dans un liquide, comme par exemple un fluide aqueux terrestre, ladite méthode mettant en œuvre un dispositif selon l'invention pour obtenir une mesure d'au moins un paramètre d'un gaz dissout dans le liquide.

La présente invention concerne une méthode de mesure, de préférence continue, de la concentration ou la pression partielle d'au moins un gaz dissout dans un liquide, ladite méthode comprenant la mise en contact d'un dispositif de séparation gaz/liquide comprenant au moins une membrane avec un liquide dont la concentration d'au moins un gaz dissout est à mesurer, la séparation d'au moins un gaz dissout dans le liquide au travers la ou les membranes du dispositif de séparation gaz/liquide, la mesure du flux de diffusion et/ou de perméation au travers la ou les membranes, et le calcul de la concentration ou de la pression partielle de gaz préalablement dissout dans le liquide à partir du flux de diffusion et/ou de perméation.

Selon un mode de réalisation, le gradient de concentration entre le gaz dissout dans le liquide et le gaz côté perméat de la ou les membranes représente la force de diffusion et/ou de perméation principale.

La présente invention concerne plus spécifiquement une méthode pour l'étude de la concentration d'un gaz dissout comme le méthane, le dioxyde de carbone ou autres espèces, leur isotopes ou leur hydrates, par exemple d'un fond océanique, pour l'étude de zone de suintement froid et/ou de sources hydrothermales dans un fond océanique, pour l'étude de la dynamique océanique localisée par des traceurs atmosphériques dissout dans l'eau, pour la caractérisation géochimique de l'origine d'hydrocarbures, par exemple à l'interface sédiment-océan, pour la surveillance environnementale de suite d'installations pétrolières offshore, pour la prospection de nouvelles zones pétrolifères et/ou gazières en fond océanique et/ou de nappes phréatiques, pour l'étude de la pollution en hydrocarbures dissouts dans une nappe phréatique.

La présente invention concerne une méthode mise en œuvre avec un dispositif tel que défini selon l'invention.

Plus particulièrement, le courant de gaz neutre imposé par le premier circuit de circulation gazeux 10,110 présente l'avantage que la concentration de gaz extrait du liquide est théoriquement nulle ou aussi faible que possible à la surface interne 32,132 de la membrane 3,103 (côté perméat). En contrôlant et/ou mesurant au moins un paramètre secondaire qui influence la perméation ou la diffusion, le dispositif de l'invention permet d'accéder par exemple à la concentration de gaz extrait du liquide. Le gradient de concentration entre le gaz dissout dans le liquide et le gaz côté surface interne 32,132 de la membrane 3,103 est la principale force motrice pour la diffusion ou la perméation. En conservant la concentration de gaz extrait du liquide du côté de la surface interne 32,132 de la membrane 3,103 à une valeur théorique de zéro ou aussi faible que possible, et en contrôlant et/ou mesurant au moins un paramètre secondaire relatif au gaz considéré, le dispositif selon l'invention permet de déterminer la concentration de gaz dissout dans le liquide. Le temps de réponse du dispositif de l'invention n'est plus dépendant de l'équilibre de part et d'autre de la membrane, mais est avantageusement déterminée et limitée par le temps de perméation au travers la membrane et le temps à l'échantillon de gaz de circuler dans le second circuit gazeux 20,120 jusqu'à l'instrument de mesure 50,150.

À titre d'exemple, un ou plusieurs, de préférence l'ensemble, des paramètres secondaires du gaz extrait du liquide mesuré et/ou contrôlé, notamment dans le cadre de l'analyse de la concentration d'un gaz dissout dans l'une eau saline, sont choisis parmi le groupe consistant en : le flux liquide en contact avec la membrane 3,103, la salinité du liquide, la température du liquide, la température de la membrane, la pression totale, la

concentration d'un ou plusieurs autres gaz dissouts (comme par exemple un autre gaz dissout dans le liquide, par exemple de l'oxygène) ou un ou plusieurs éléments dissout dans le liquide (comme par exemple des ions comme par exemple du fer) dans le liquide et qui peuvent avoir une influence sur le flux de perméation qui doit être analysé, la surface de la membrane, la composition du gaz neutre, le débit de gaz neutre.

Avantageusement, l'utilisation du gaz neutre circulant dans le premier circuit gazeux 10,110, dont le flux est avantageusement contrôlé par un contrôleur de flux, fournit un contrôle de la dilution de l'échantillon à analyser pour optimiser la plage de mesure a la sensibilité de l'instrument de mesure 50,150, ou éviter une saturation de l'instrument de mesure 50,150.

Avantageusement, l'utilisation du gaz neutre circulant dans le premier circuit gazeux 10,110 dilue la concentration de vapeur d'eau lorsque le gaz est extrait de ce liquide (l'eau).

Selon une variante, la méthode et le dispositif selon la présente invention permettent de collecter le gaz extrait du liquide analysé pour collecter un échantillon gazeux dans un ou plusieurs réservoirs. Le ou les échantillons gazeux contenus dans le ou les réservoirs peuvent ensuite être analysés ultérieurement, ensemble ou séparément.

Typiquement, le volume de gaz passant dans l'instrument de mesure et le volume liquide en contact avec la membrane 3,103 sont mesurés ou contrôlés. Le débit de gaz neutre est contrôlé par un contrôleur de débit, le débit total du gaz (gaz extrait du liquide et gaz neutre) est mesuré avec un dispositif de mesure du débit. Le flux liquide est avantageusement contrôlé car il affecte la quantité de gaz traversant la membrane. Les techniques antérieures ne contrôlent pas spécifiquement le débit liquide car il n'affecte pas directement la mesure puisque les dispositifs antérieurs attendent l'équilibre.

Grâce au dispositif de la présente invention, il est possible de répondre aux besoins du monde académique et du monde industriel pour par exemple mesurer à haute résolution spatiale et temporelle avec une excellente sensibilité, la concentration de méthane ou d'autres gaz dissouts. La technologie peut être en particulier appliquée à l'étude de gaz d'intérêt pour l'industrie pétrolière ou gazière, comme l'éthane ou les isotopes du méthane.

Le dispositif selon la présente invention peut être également appliqué à la mesure de la concentration de gaz-trace dans les océans, mers ou lacs.

Le dispositif de l'invention peut être utilisé pour l'étude de dégazages d'hydrate de méthane au fond des océans, le devenir du méthane dans une colonne d'eau et/ou sa contribution à l'acidification des océans, par exemple.

Le dispositif selon la présente invention est utile pour l'étude des zones de suintement froid et de sources hydrothermales dans les fonds océaniques.

Le dispositif selon l'invention est utile pour l'étude de la dynamique océanique en utilisant des traceurs atmosphériques dissouts dans l'eau, et en particulier pour la réalisation de cartes spatiales de l'évolution de ces traceurs atmosphériques dissouts dans l'eau.

Le dispositif selon la présente invention est utile pour la caractérisation géochimique de l'origine d'hydrocarbures à l'interface sédiment-océans.

Le dispositif selon la présente invention est également utile pour la surveillance environnementale par exemple liée au risque de fuite sur des installations off-shore pétrolières ou gazières.

Le dispositif selon l'invention est également utile pour la prospection de nouvelles zones pétrolières gazières, par exemple en fond océanique.

Le dispositif selon la présente invention est également utile dans l'étude des nappes phréatiques, et notamment leur pollution en hydrocarbures dissout.

Le dispositif selon la présente invention est plus particulièrement utile pour mesurer la concentration de gaz dissout dans un océan en déployant le dispositif in situ. Il permet de fournir en temps réel les données recherchées.

Typiquement, la mesure de la concentration ou la pression partielle d'au moins un gaz dissout est réalisée dans le cadre d'un procédé industriel, par exemple d'un procédé industriel de traitement ou de réaction chimique et/ou impliquant de la matière vivante. Ainsi l'invention concerne un dispositif de traitement ou de réaction chimique et/ou impliquant de la matière vivante comprenant le dispositif d'extraction défini selon la présente invention.

Ainsi, le dispositif selon la présente invention est plus particulièrement utile pour mesurer la concentration de gaz dissout dans un réacteur industriel. En particulier, le dispositif selon la présente invention est plus particulièrement utile pour mesurer la concentration de gaz dissout dans un bioréacteur.

L'invention est détaillée ci-après au regard de mode de réalisations spécifiques qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention.

Sur les figures :

La figure 1 représente schématiquement un mode de réalisation de l'invention présentant une double membrane.

La figure 2 représente une section longitudinale selon la section A-A de la membrane représentée à la figure 1.

La figure 3 représente une section longitudinale selon la section B-B de la membrane représentée à la figure 1.

La figure 4 représente schématiquement un mode de réalisation présentant plus spécifiquement les circuits gazeux mettant en œuvre deux membranes sous forme de disques.

La figure 5 représente schématiquement un mode de réalisation présentant une membrane tubulaire.

La figure 6 représente schématiquement un mode de réalisation présentant plus spécifiquement les circuits gazeux mettant en œuvre une membrane tubulaire.

La figure 7 représente un graphique de l'évolution de la concentration de méthane dans le temps comparant les mesures obtenues avec une sonde art antérieur (« PRIOR ART » en anglais) et le dispositif de l'invention « INVENTION ».

La figure 8 représente un graphique de l'évolution de la concentration de méthane dans le temps en fonction du débit liquide (eau).

La figure 9 représente l'effet de la variation du débit de gaz neutre sur la mesure de la concentration en méthane en fonction du débit total de gaz.

La figure 10 représente un vue schématique des informations en entrée et des résultats en sortie d'un ordinateur ou un microprocesseur selon un exemple de réalisation de l'invention.

Description détaillée de l'invention

La figure 1 montre un corps 1 présentant, par exemple, une partie fixe 15, une partie amovible 14 et au moins deux logements 2 pour des membranes 3 disposées en regard l'une de l'autre. Un dispositif selon la présente invention peut comprendre 1, 2, 3, 4 ou plus de membranes. En référence à la figure 1, on décrit plus spécifiquement l'agencement d'une membrane, l'agencement d'une seconde membrane étant sensiblement identique, la seconde membrane étant située sur la face opposée du corps 1 permettant le logement de la membrane. Le logement 2 peut être réalisé sous la forme d'un évidement de la partie du corps fixe 15 et/ou amovible 14. Selon un mode de réalisation, la partie amovible 14 présente au moins un orifice d'entrée 5 d'un liquide, de préférence le liquide étant situé à l'extérieur du dispositif et au moins un orifice de sortie 6 de ce liquide. Un joint d'étanchéité 7 assure l'étanchéité de la cavité intérieure au liquide environnant. Ainsi le liquide circulant dans le circuit de circulation liquide (CL) reste confiné à l'extérieur de la membrane 3. Le liquide est en contact avec la surface externe 31 de la membrane. La membrane 3 est apte à séparer au moins un gaz dissout dans le liquide lors du contact du liquide avec la surface extérieure 31 de la membrane 3.

Avantageusement, le flux liquide s'écoule selon un plan sensiblement parallèle à la surface longitudinale extérieure de la membrane 3. La circulation du liquide (L) 30 peut être réalisée par exemple par une pompe. Avantageusement, les orifices d'entrée 5 et de sortie 6 du circuit de circulation liquide sont disposés de manière à éviter la présence de bulles de gaz tel que par exemple de l'air en contact avec la surface extérieure 31 de la membrane 3. Selon un mode de réalisation, lorsque le dispositif est placé dans un volume liquide, l'orifice d'entrée 5 est situé dans une partie inférieure à l'orifice de sortie 6 du circuit liquide. Selon un mode de réalisation, les orifices d'entrée 5 et de sortie 6 sont disposés de manière diamétralement opposée ou sur des bords opposés de la membrane 3.

Selon un mode de réalisation, la membrane 3 peut être disposée en contact avec un élément de maintien 8 de la membrane 3, maintenant en position la membrane 3 et résistant à la pression du liquide. Selon une variante, la membrane 3 est disposée en contact avec un élément de maintien 8 résistant une pression élevée de liquide, comme par exemple lorsque le dispositif est déployé dans un volume d'eau profond. Typiquement l'élément de maintien 8 de la membrane 3 résiste à une pression d'au moins 40 MPa, de préférence de 60MPa. Selon une variante, l'élément de maintien 8 comprend ou est constituée d'un métal fritté. Avantageusement, l'élément de maintien 8 présente une forme similaire à la forme de la membrane 3.

Selon une variante, l'élément de maintien 8 est en contact avec la surface interne 32 de la membrane 3.

Avantageusement, l'élément de maintien 8 est poreux au(x) gaz extrait(s) du liquide et au gaz neutre (Gn) et n'affecte pas le gaz extrait du liquide dont au moins un paramètre est à mesurer.

Le dispositif comprend un premier circuit de circulation 10 de gaz neutre (G_n) en contact avec la surface interne 32 de la membrane 3. Selon un mode de réalisation, le premier circuit de circulation 10 présente un conduit 11 débouchant sur l'élément solide 8 de maintien de la membrane 3 de manière à ce que le gaz neutre (G_n) circulant dans le premier conduit de circulation 10 circule au travers de la élément de maintien 8. Selon un mode de réalisation, le conduit 11 débouchant sur l'élément de maintien 8 est positionné sensiblement à la périphérie de la surface de l'élément de maintien 8. Typiquement le conduit 11 comprend un orifice 12 en contact avec l'élément de maintien 8. Selon un mode de réalisation, l'orifice 12 est situé en regard de l'orifice 6 de sortie du liquide.

Avantageusement, le premier circuit de circulation 10 permet la circulation de gaz neutre sensiblement sur la totalité de la surface interne 32 de la membrane 3. Selon un mode de réalisation avantageux, l'élément de maintien 8 présente une périphérie

biseautée, par exemple chanfreinée, de manière à répartir le flux gazeux du gaz neutre sur l'ensemble de la périphérie de la membrane 3 et ainsi créer un flux gazeux de gaz neutre de la périphérie de la membrane 3 (sur la surface intérieure 32) vers le second circuit de circulation 20. Le second circuit de circulation 20 va permettre l'évacuation du gaz neutre en mélange avec le gaz extrait du liquide au travers de la membrane 3. Le gaz dissout dans le liquide passe donc du circuit liquide au travers de la membrane 3, le gaz extrait étant entraîné par une différence de pression (par exemple créée par une pompe à vide dans le second circuit de circulation) vers le second circuit de circulation 20.

Selon un mode de réalisation le second circuit de circulation 20 présente un conduit 21 débouchant sur l'élément solide 8 de maintien de la membrane 3 de manière à ce que le gaz neutre et le gaz extrait en contact avec la membrane soient dirigés vers le second circuit gazeux 20. Selon un mode de réalisation, le conduit 21 débouchant sur l'élément de maintien 8 est positionné sensiblement dans la partie centrale de l'élément de maintien 8. Typiquement lorsque que la membrane 3 et l'élément de maintien 8 présentent une périphérie circulaire, l'orifice 22 du second circuit gazeux est sensiblement disposé au centre.

Selon un mode de réalisation, le conduit 11 du premier circuit gazeux 10 et le conduit 21 du second circuit gazeux 20 présente autant d'orifices que le dispositif comprend de membranes. Dans un dispositif comprenant deux membranes, le conduit 11 et le conduit 21 présentent deux orifices.

Avantageusement, le second circuit gazeux 20 est en communication avec un appareillage d'analyse d'au moins un paramètre d'au moins un gaz dissout contenu dans le flux gazeux circulant dans le second conduit gazeux 20.

L'ensemble du dispositif peut être solidarisé par des moyens de fixation 9, tels que par exemple des vis, écrous/boulons, maintenant solidairement la partie fixe 15 et la partie amovible 14 du corps 1.

La figure 2 représente la section A-A d'un mode de réalisation selon la figure 1. Cette coupe permet d'identifier plus spécifiquement le logement 2 du corps 1 recevant la membrane 3 et l'élément de maintien 8. La membrane 3 est disposée en surface de l'élément de maintien 8. Selon un mode de réalisation, l'élément de maintien 8 est positionné dans un évidement de la partie fixe 15 du corps 1 et la membrane 3 est positionnée à la surface de l'élément de maintien 8 et faisant face à un évidement de la partie amovible 14 du corps 1, lesquels sont solidarisés par des éléments de fixation 9. Sur la figure 2 on distingue un espace 13 formant espace de circulation 30 du liquide entre l'orifice d'entrée 5 et de sortie 6. Ainsi le flux liquide circule sensiblement parallèlement à la surface de la membrane 3 de sorte que l'ensemble de la surface de la

membrane est en contact avec le liquide circulant dans le circuit liquide 30. Selon ce mode de réalisation, les deux éléments de maintien 8 sont en connexion avec le second circuit gazeux 20 permettant d'acheminer le gaz extrait du liquide vers un dispositif de mesure 50 non représenté. Selon ce mode de réalisation, le conduit 21 débouche par les orifices 22 sur les éléments de maintien 8. Le joint d'étanchéité 7 peut être par exemple un joint torique logé dans un évidement de la partie amovible 14 ou fixe 15.

Selon un mode de réalisation avantageux, le dispositif peut comprendre un joint d'étanchéité 17 aux gaz. Avantageusement, le dispositif fonctionne sous une pression inférieure à celle du milieu environnant et nécessitent une totale étanchéité des circuits gazeux. Avantageusement, les circuits gazeux doivent être isolés du contact avec un gaz extérieur au dispositif.

La figure 3 représente la section B-B du dispositif représenté sur la figure 1. On distingue en particulier le premier circuit gazeux 10 et le second circuit de circulation 20, lesquels comprennent respectivement un conduit 11,21 et des orifices 12,22 débouchant sur les éléments de maintien 8.

Sur la figure 4, on visualise le circuit liquide 130 comprenant une entrée liquide par un orifice 105 et une sortie liquide par un orifice 106. Le flux liquide dans le circuit liquide 130 est en contact avec un dispositif de séparation gaz/liquide comprenant ou consistant d'une membrane 103 disposée sur un élément de maintien 108. Le flux liquide dans le circuit liquide 130 est plus particulièrement en contact avec la surface extérieure 133 de la membrane 103. Par exemple une pompe 102 est utilisée pour maintenir un débit liquide constant. Le premier circuit gazeux 110 comprend un conduit 111 débouchant par l'orifice 112 sur l'élément de maintien 108, poreux au gaz neutre contenu dans le premier circuit gazeux 110 de manière à ce que le flux de gaz neutre balaye la surface intérieure 132 de la membrane 103, et avantageusement sur une surface maximale de la surface intérieure 132 de la membrane. Selon un mode de réalisation le gaz neutre peut être contenu dans un réservoir 170, situé par exemple à l'extérieur ou à l'intérieur du corps 101 schématisé ici par des pointillés. Le gaz neutre peut être mis en circulation avantageusement par une pompe ou un réservoir sous pression, par exemple le réservoir 170. La pression peut être par exemple de 30 à 40 bars. Avantageusement le premier circuit gazeux 110 comprend un réducteur de pression 171, ramenant par exemple la pression à environ 1,5 bar(a) (pression absolue). La pression du gaz neutre Gn est réduite par un réducteur de pression 171 à une pression de fonctionnement du régulateur de débit 175.

Selon un mode de réalisation avantageux, le premier circuit gazeux 110 comprend un contrôleur du flux gazeux 175 permettant de contrôler le débit du flux gazeux dans le premier circuit gazeux 110.

Le second circuit gazeux 120 comprend avantageusement une pompe à vide 140 permettant d'assurer la circulation du flux gazeux comprenant le gaz extrait du liquide dans le second circuit gazeux 120. Selon une variante, le gaz est pompé au travers le dispositif de mesure 150 et stocké dans un réservoir 200. Selon une variante, le gaz est pompé au travers le dispositif de mesure 150 et purifié dans un dispositif de purification 201 du gaz neutre et retourné vers le premier circuit gazeux CG1.

La figure 5 représente un mode de réalisation différent de la figure 1 mettant en œuvre une membrane 103 de forme tubulaire. Le dispositif comprend une pompe à liquide 160, typiquement une pompe à eau, déportée du corps 101 formant avantageusement logement d'au moins un instrument de mesure 150 d'au moins un paramètre d'au moins un gaz à analyser et à extraire du liquide. La pompe à liquide 160 est logée dans le réceptacle comprenant un ou plusieurs orifices 105 d'entrée d'un flux liquide. La pompe à liquide 160 fait circuler le liquide dans le circuit liquide 110, le circuit liquide 110 débouche sur un orifice de sortie 106 éjectant le liquide du corps dispositif 101. Selon un mode de réalisation, l'orifice de sortie 106 est placé de manière opposée à l'orifice d'entrée 105, et de préférence proche du diamètre interne du joint de membrane de manière à ce que la surface de contact du flux liquide avec la surface de la membrane 33, 133 soit maximisée pour une extraction de gaz dissout au travers la membrane. Avantageusement, l'orifice de sortie 106 est agencé et positionné afin de minimiser un changement de pression sur le débit du flux passant au travers de la membrane 133.

Une membrane 3 tubulaire est maintenue en place par un ou plusieurs éléments de fixation 109. La membrane tubulaire 103 peut être déposée sur un élément de maintien 108 poreux au gaz à extraire du liquide, typiquement réalisé en métal fritté.

Le dispositif présente un récipient 170 de gaz neutre déporté du corps 101 permettant la circulation de gaz neutre dans le premier circuit gazeux 120. La figure 5 ne détaille pas le circuit de circulation gazeux. Un exemple de circuit de circulation gazeux peuvent être visualisé plus précisément sur la figure 6.

Sur la figure 6, on visualise le circuit liquide 130 comprenant une entrée liquide par un orifice 105 et une sortie liquide par un orifice 106. Le flux liquide dans le circuit liquide 130 est en contact avec un dispositif de séparation gaz/liquide comprenant une membrane 103 disposée sur un élément de maintien 108 lequel est fixé par un élément de fixation 109. Le flux liquide dans le circuit liquide 130 est plus particulièrement en contact avec la surface extérieure 133 de la membrane 103. Le premier circuit gazeux 110 comprend un conduit 111 débouchant par l'orifice 112 sur l'élément de maintien 108, poreux au gaz neutre contenu dans le premier circuit gazeux 110 de manière à ce que le flux de gaz neutre balaye la surface intérieure 132 de la membrane 103, et

avantageusement sur une surface maximale de la surface intérieure 132 de la membrane. Selon un mode de réalisation le gaz neutre peut être contenu dans un réservoir 170, situé par exemple à l'extérieur ou à l'intérieur du corps 101. Le gaz neutre peut être mis en circulation avantageusement par une pompe ou un réservoir sous pression, par exemple le réservoir 170. La pression peut être par exemple de 30 à 40 bars. Avantageusement le premier circuit gazeux 110 comprend un réducteur de pression 171, ramenant par exemple la pression à environ 1,5 bar(a). Selon un mode de réalisation avantageux, le premier circuit gazeux 110 comprend un contrôleur du flux gazeux 175 permettant de contrôler le débit du flux gazeux dans le premier circuit gazeux 110.

Selon un mode de réalisation le second circuit gazeux 120 comprend un dispositif de mesure du flux gazeux 180. Le second circuit gazeux 120 comprend avantageusement une pompe à vide 140 permettant d'assurer la circulation du flux gazeux dans le second circuit gazeux 120. Selon une variante, le gaz du second circuit gazeux CG2 est purifié dans un dispositif de purification 201 et le gaz neutre Gn présent dans le second circuit gazeux CG2 est retourné vers le premier circuit gazeux CG1.

Avantageusement, le dispositif de mesure du flux gazeux 180 est en communication avec au moins un instrument de mesure 150. Typiquement, l'instrument de mesure 150 est un spectromètre. Selon un mode de réalisation particulier, l'instrument de mesure 150 est un analyseur gazeux par exemple basé sur une technique de spectroscopie d'absorption laser dans l'infrarouge.

Les exemples suivants permettent présente des modes de réalisation de la présente invention :

Exemple 1 : Analyse de la concentration de méthane dans un océan

La figure 7 représente des résultats comparatifs obtenus avec le dispositif de l'invention et un dispositif selon l'art antérieur. Les instruments ont tous les deux été placés dans un réservoir d'eau d'environ 15 L avec une concentration atmosphérique de méthane dissous d'environ 2ppm (parts per million). A environ 18h30 un lot d'eau (environ 500ml) enrichi en méthane a été rajouté au réservoir d'eau. Sur la figure 7 on constate que l'instrument selon l'invention permet de délivrer une réponse sur la concentration de méthane quasiment immédiatement (environ 15 secondes de temps de réponse) contrairement à la sonde de l'art antérieur (« PRIOR ART ») qui nécessite plus de 40 minutes sans pouvoir fournir la mesure réel de la teneur en méthane. Le signal, en fait, est lissé par le long

temps de réponse de l'instrument. Ainsi selon le dispositif antérieur, il n'est pas possible de connaître la concentration maximale initiale de méthane dans l'eau.

Exemple 2 : effet du débit d'eau

L'effet du débit d'eau sur l'analyse réalisée par exemple par un dispositif décrit ci-dessus en référence à la figure 1 a été étudié. L'entrée du liquide, ici de l'eau, contenant du méthane dissout a été mise en communication avec un réservoir contentant l'eau et le gaz dissout pour aspirer le liquide au travers du dispositif de l'invention.
Le tableau 1 ci-dessous et la figure 8 reprennent les données et les résultats obtenus.

Paramètres de réservoir				Debit de l'eau (ml/min) 280		450		770		1300		1600		2000	
Débit gaz Ncm^3/mn	Température °C	Pression mbar(a)	CH4 Conc ppm	Conc	Debit	Conc	Debit	Conc	Debit	Conc	Debit	Conc	Debit	Conc	Debit
100	25	1003	3	0,56	1,6	0,75	1,63	0,97	1,675	1,4	1,73	1,55	1,75	1,69	1,78
100	25	1003	8	1,34	1,64	2	1,69	2,4	1,72	3,24	1,77	3,5	1,81	3,85	1,83
100	25	1003	15	2,5	1,74	2,75	1,78	3,3	1,85	4,2	1,91	4,7	1,925	5,2	1,94
100	25	1003	30	2,55	1,94	3,57	2	4,48	2,05	5,85	2,13	6,3	2,2	6,75	2,24

Les concentrations (Conc) sont exprimées en ppm et les débits en Ncm^3/mn.

3061551

Exemple 3 : effet du débit de gaz neutre

La figure 9 représente un exemple d'effet de la variation du débit de gaz neutre sur la mesure de la concentration en méthane en fonction du débit total de gaz. La mesure est réalisée pour un liquide comprenant une concentration de 15 ppm de méthane. Ce schéma montre que le débit du flux gazeux a besoin d'être bien contrôlé et mesuré précisément. Lorsque le dépit du gaz neutre est nul, on ne peut pas obtenir la concentration du méthane. Lorsque le débit du gaz neutre augmente, on peut mesurer la concentration du méthane. Le débit de gaz analysé par le dispositif de mesure peut varier par ajustement du débit de gaz neutre. Plus le débit du gaz neutre est important plus le méthane est dilué dans le flux gazeux total. On voit ici l'intérêt de diluer un échantillon gazeux par le gaz neutre. Par exemple, si la concentration du gaz à mesurer (ici le méthane) était de 1000 ppm dans le liquide, il serait nécessaire de diluer ce gaz par le gaz neutre pour ne pas saturer le dispositif de mesure.

Concentration de Méthane dans le réservoir: 15 ppm
Débit d'eau: 280ml/min
Débit de gaz extrait (approx.): 0,2 Ncm^3/mn

Tableau 2

Débit gaz total	CH4 Conc
Ncm^3/mn	ppm
1	réponse trop longue
1,32	3,6
1,7	2,35
2,5	1
3,4	0,67
4,35	0,42
5,3	0,33

Exemple 4 : diagramme bloc de traitement par un ordinateur

La figure 10 représente un exemple de diagramme bloc de traitement par un ordinateur ou un microprocesseur dans lequel on renseigne par exemple comme information d'entrée:

- le matériau de la membrane, le matériau du thé (support de la membrane), la configuration de la membrane, le type de gaz vecteur ;
- les paramètres d'analyse, comme par exemple la concentration du gaz (ppm), la pression du gaz (mbar), la température du gaz (°C), la concentration de vapeur d'eau (%) ;
- les paramètres du liquide, comme par exemple le débit liquide (ml/min), la pression totale du liquide (MPa), la température du liquide (°C), la température de la membrane (°C), la salinité (g/kg), la présence d'autres gaz, éléments ou composés ;
- Les paramètres du débit gazeux, comme par exemple le dépit du gaz vecteur (Ncm^3/mn), le débit du gaz total (Ncm^3/mn);
- des informations générales, comme par exemple la position de l'instrument, la date et l'heure, toutes données additionnelles d'intérêt ;
- les équations, comme par exemple des équations de solubilité, les paramètres de calibration et des éventuelles corrections ;

L'ordinateur procure en sortie des résultats, comme par exemple :

- le flux au travers de la membrane ;
- la solubilité ;
- les facteurs de correction ;
- la concentration du gaz séparé du liquide (ppm ou nmol/kg).

REVENDICATIONS

1.- Dispositif d'extraction (1, 101) d'au moins un gaz dissout dans un liquide, ledit dispositif comprenant (i) au moins une membrane (3, 103) séparatrice gaz-liquide, (ii) au moins un circuit liquide (CL) (5,105) d'au moins un liquide (L) comprenant un gaz dissout, ledit circuit liquide (CL) (5,105) étant agencé pour mettre en contact le liquide (L) avec au moins une membrane (3, 103) séparatrice gaz-liquide, le liquide étant en contact avec la surface externe (31, 133) de la membrane (3, 103), (iii) un premier circuit gazeux (CG1) (10, 110) de circulation d'au moins un gaz neutre (G_n), le premier circuit gazeux (CG1) étant en contact avec la surface interne (32, 132) de la membrane (3, 103), le premier circuit (CG1) (10, 110) ne comprenant pas de gaz (G_L) séparé du liquide (L) en amont de la membrane (3, 103), et (iv) un second circuit gazeux (CG2) (20, 120) de circulation du gaz neutre (G_n) et d'au moins un gaz (G_L) séparé du liquide (L), le second circuit (CG2) (20, 120) étant en contact avec la surface interne (32, 132) de la membrane (3, 103) et communiquant avec le premier circuit gazeux (CG1) (10, 110), le second circuit gazeux (CG2) (20, 120) faisant circuler au moins un gaz (G_L) séparé du liquide vers un dispositif de mesure (50, 150) d'au moins un paramètre du gaz (G_L) séparé du liquide.

2.- Dispositif, selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier circuit gazeux (10, 110) comprend un régulateur du flux gazeux (175), par exemple sous la forme d'un régulateur de pression et/ou d'un dispositif de régulation du débit gazeux, avantageusement optimisant le temps de réponse et la concentration du gaz (G_L) séparé du liquide (L) dont au moins un paramètre est à mesurer dans le dispositif de mesure (50, 150).

3.- Dispositif, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second circuit gazeux (20,120) comprend un dispositif de mesure du flux gazeux (180), par exemple sous la forme d'un dispositif de mesure de pression et/ou d'un dispositif de mesure du débit gazeux, avantageusement permettant de connaitre ou d'estimer le débit de gaz extrait d'au moins un paramètre à mesurer dans le dispositif de mesure (50, 150).

4.- Dispositif, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second circuit gazeux (1, 120) comprend un dispositif d'entraînement (140) du gaz (G_L) séparé du liquide, par exemple une pompe.

5.- Dispositif, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif (1, 101) comprend au moins deux membranes (M1 ; M2) (3, 103) séparatrices gaz-liquide disposées en regard l'une de l'autre, de préférence une entrée du second circuit gazeux (CG2) (20, 120) débouchant sur chacune des membranes (M1 ; M2) (3, 103) et/ou de préférence une entrée du premier circuit gazeux (CG1) (10, 110) débouchant sur chacune des membranes (M1 ; M2) (3, 103), ou en ce que le dispositif (1, 101) comprend au moins une membrane (3, 103) tubulaire séparatrice gaz-liquide.

6.- Dispositif, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif (1, 101) comprend un retour du gaz neutre (Gn) du second circuit gazeux (CG2) vers le premier circuit gazeux (CG1), de préférence avec un piège du gaz (G_L) séparé du liquide ou un dispositif de séparation du gaz (G_L) séparé du liquide du gaz neutre (Gn), prévenant ou limitant la circulation de gaz (G_L) séparé du liquide dans le premier circuit gazeux (CG1).

7.- Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif de maintien d'une concentration nulle ou négligeable à la surface de la ou des membranes côté perméat et un ou plusieurs dispositifs de contrôle et/ou de mesure d'au moins un paramètre secondaire, de préférence de l'ensemble des paramètres secondaires, influençant significativement la perméation et/ou la diffusion au travers la ou les membranes.

8.- Dispositif, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un dispositif d'extraction tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, et en ce qu'il comprend au moins un dispositif de mesure (50, 150), et par exemple un spectromètre à amplification résonnante d'absorption, éventuellement agencé avec un régulateur de température et/ou une pompe à vide.

9.- Dispositif, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif (1, 101) est autonome pour être déployé dans un fluide aqueux terrestre, comme par exemple un océan, un lac, une mer.

10.- Dispositif, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dispositif (1, 101) comprend un instrument de positionnement pour déterminer la position géographique du dispositif.

11.- Dispositif, selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le dispositif (1, 101) comprend un instrument de transmission des données mesurées à un dispositif électronique à distance, par exemple situé sur un navire ou une station terrestre, et/ou un instrument de réception d'ordres d'un dispositif électronique à distance, par exemple situé sur un navire ou une station terrestre.

12.- Méthode de mesure, de préférence continue, de la concentration ou la pression partielle d'au moins un gaz dissout dans un liquide, ladite méthode comprenant la mise en contact d'un dispositif de séparation gaz/liquide comprenant au moins une membrane avec un liquide dont la concentration d'au moins un gaz dissout est à mesurer, la séparation d'au moins un gaz dissout dans le liquide au travers la ou les membranes du dispositif de séparation gaz/liquide, la mesure du flux de diffusion et/ou de perméation au travers la ou les membranes, et le calcul de la concentration ou de la pression partielle de gaz préalablement dissout dans le liquide à partir du flux de diffusion et/ou de perméation.

13.- Méthode selon la revendication 12, caractérisée en ce que la méthode est mise en œuvre avec un dispositif tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

14.- Méthode, selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, caractérisée en ce que la mesure du flux de diffusion et/ou de perméation au travers la ou les membranes est réalisée en maintenant une concentration nulle ou négligeable à la surface de la ou des membranes côté perméat en faisant passer un flux d'un gaz neutre sur la surface de la ou les membranes côté perméat, ledit flux de gaz neutre circulant en circuit ouvert.

15.- Méthode, selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que la mesure de la concentration ou la pression partielle d'au moins un gaz dissout par un dispositif de mesure (50,150) est réalisée en soustrayant la valeur du débit de gaz neutre de la valeur du débit total de gaz envoyé vers le dispositif de mesure (50,150).

16.- Utilisation d'une méthode, selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 pour l'étude de la concentration d'un gaz dissout, par exemple d'un fond océanique, pour l'étude de zone de suintement froid et/ou de sources hydrothermales dans un fond océanique, pour l'étude de la dynamique océanique localisée par des traceurs atmosphériques dissout dans l'eau, pour la caractérisation géochimique de l'origine d'hydrocarbures, par exemple à l'interface sédiment-océan, pour la surveillance environnementale de suite d'installations pétrolières offshore, pour la prospection de nouvelles zones pétrolifères et/ou gazières en fond océanique et/ou de nappes phréatiques, pour l'étude de la pollution en hydrocarbures dissouts dans une nappe phréatique, ou dans le cadre d'un procédé industriel, par exemple de d'un procédé industriel de traitement ou de réaction chimique et/ou impliquant de la matière vivante.

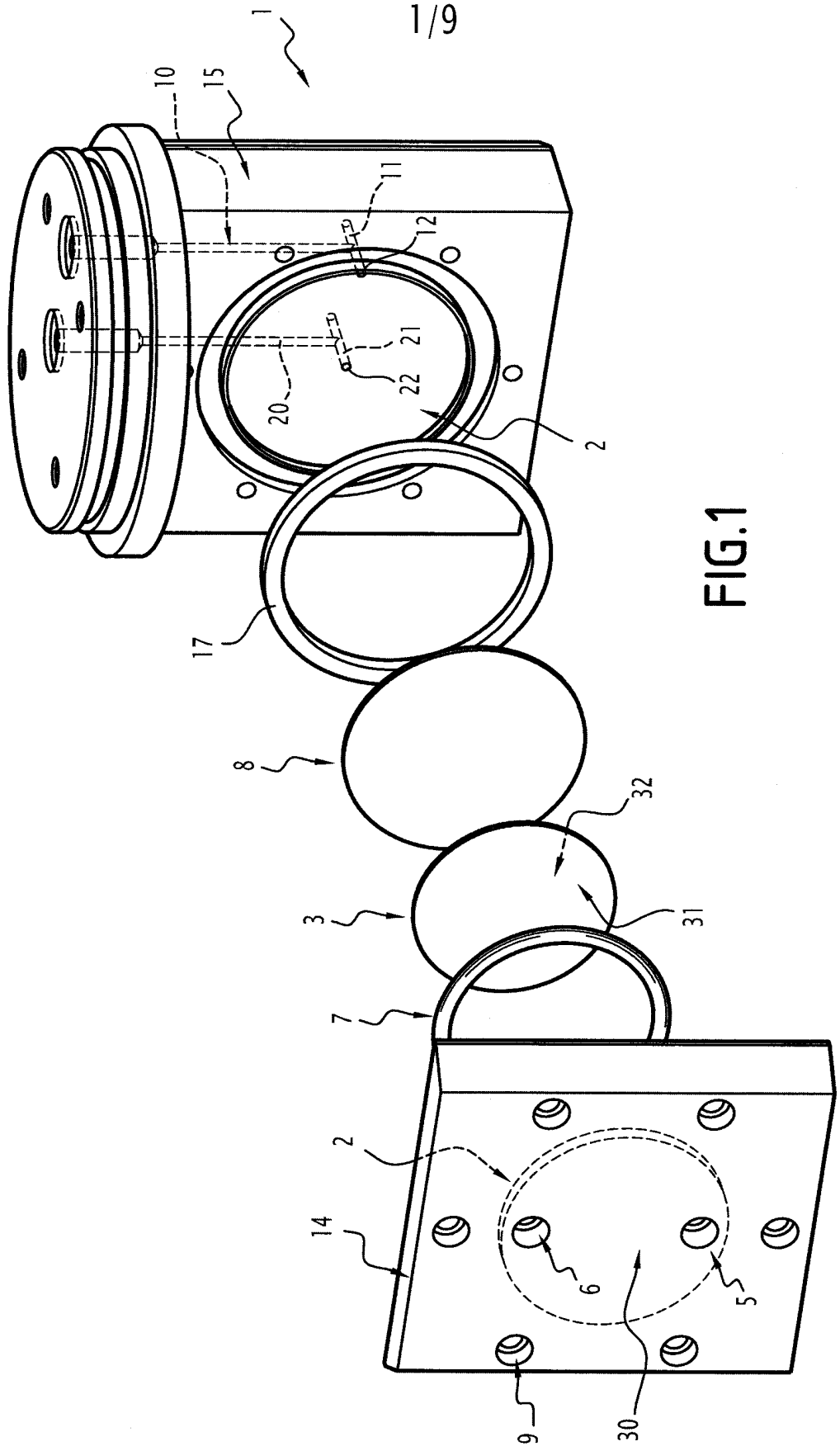


FIG.1

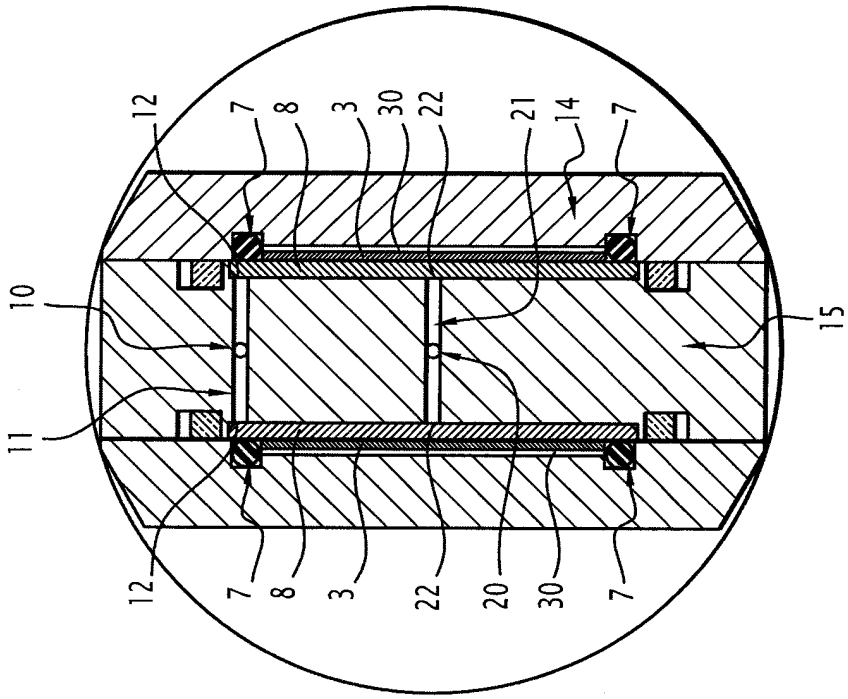

12
7
8
3
30
22
21
14
7
10
15
11
12
7
8
3
22
20
30
7

FIG.3

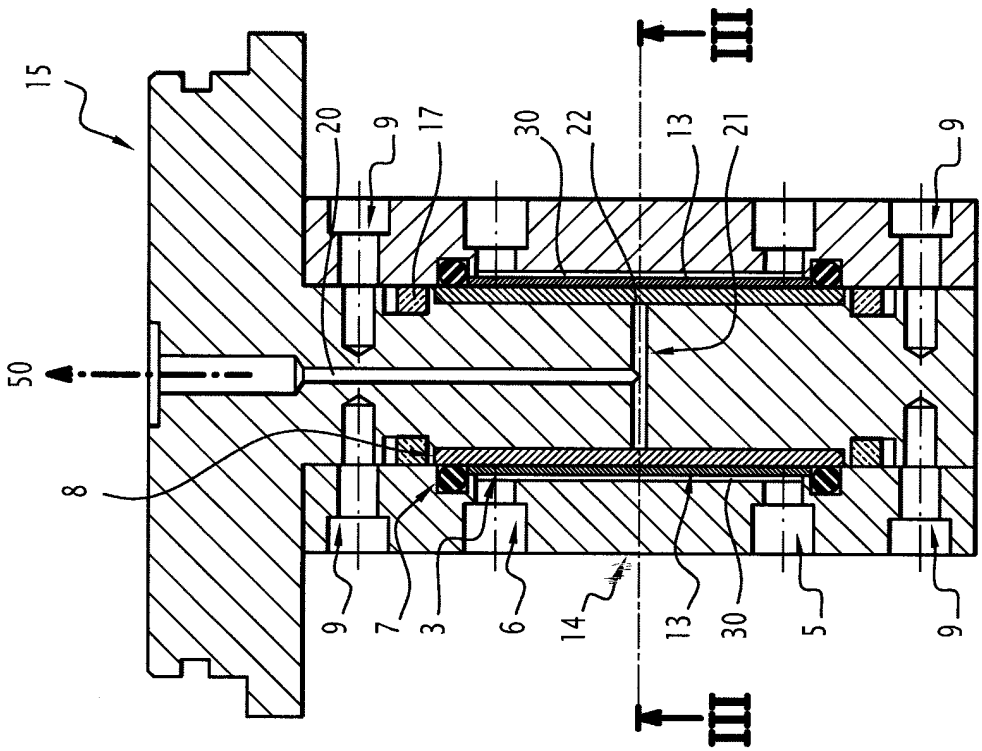

15
20
9
17
30
22
13
21
9
III
III
50
8
9
7
3
6
14
13
30
5
9

FIG.2

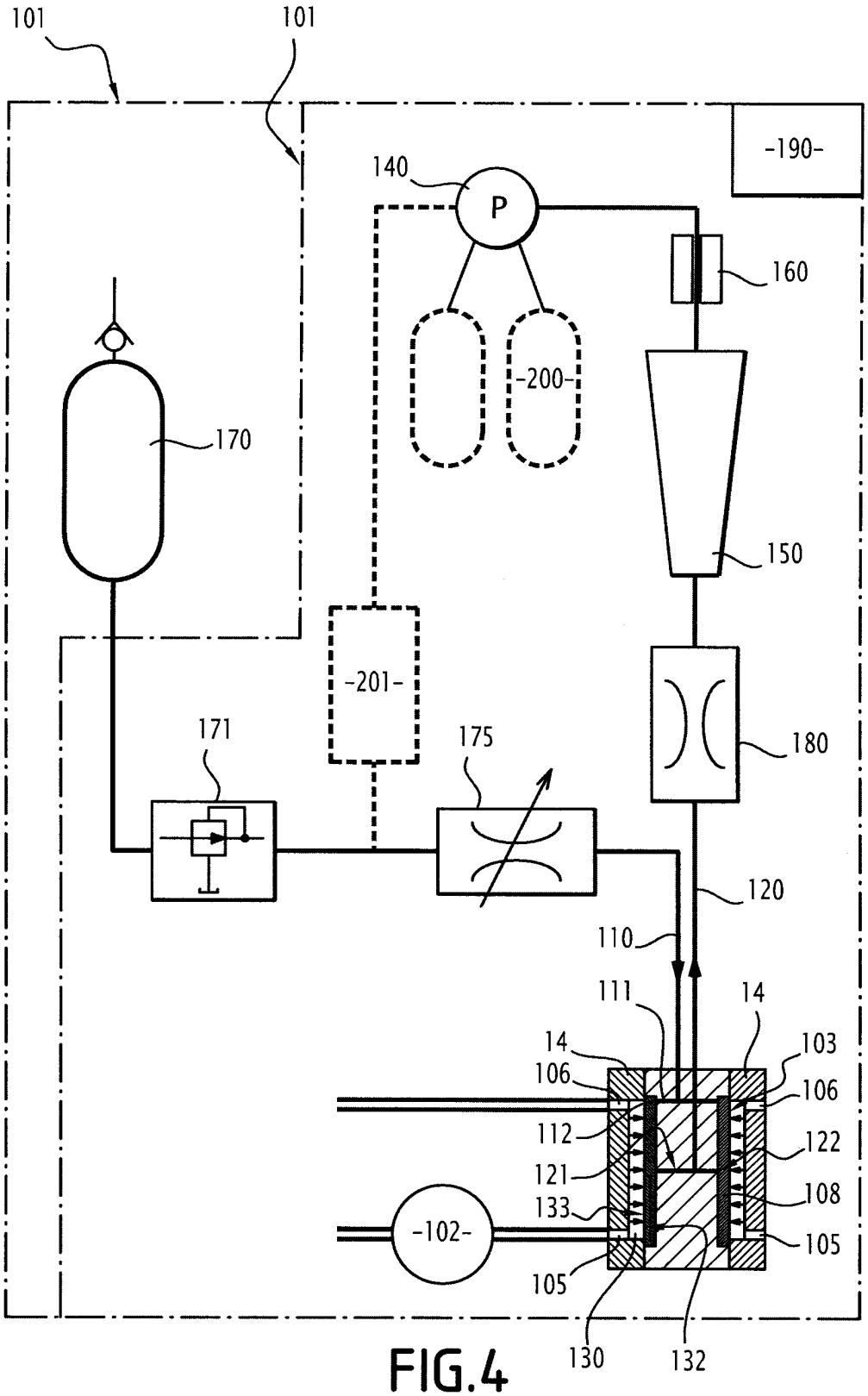

101
101
-190-
140
P
160
-200-
170
150
-201-
180
171
175
120
110
111
14
14
103
106
106
112
122
121
108
133
-102-
105
105
130
132

FIG.4

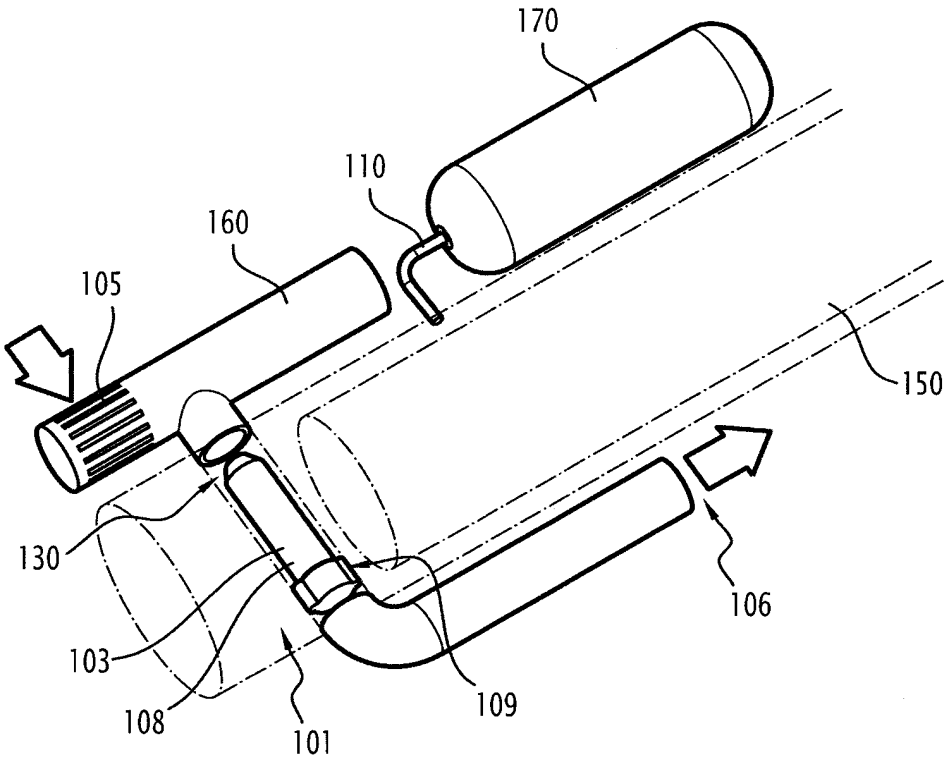


FIG.5

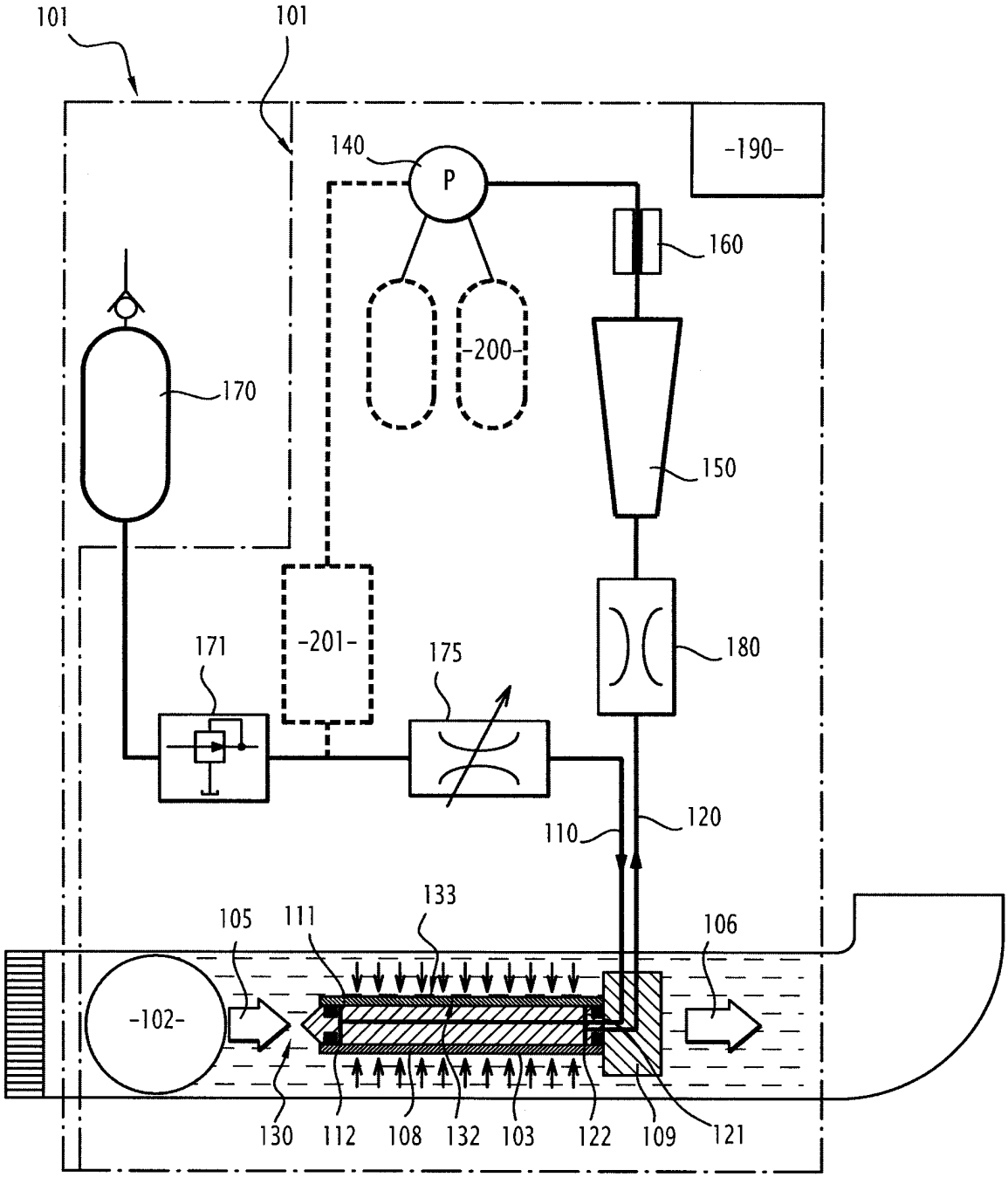

101
101
140
P
-190-
160
-200-
170
150
-201-
171
175
180
110
120
133
105
111
106
-102-
130
112
108
132
103
122
109
121

FIG.6

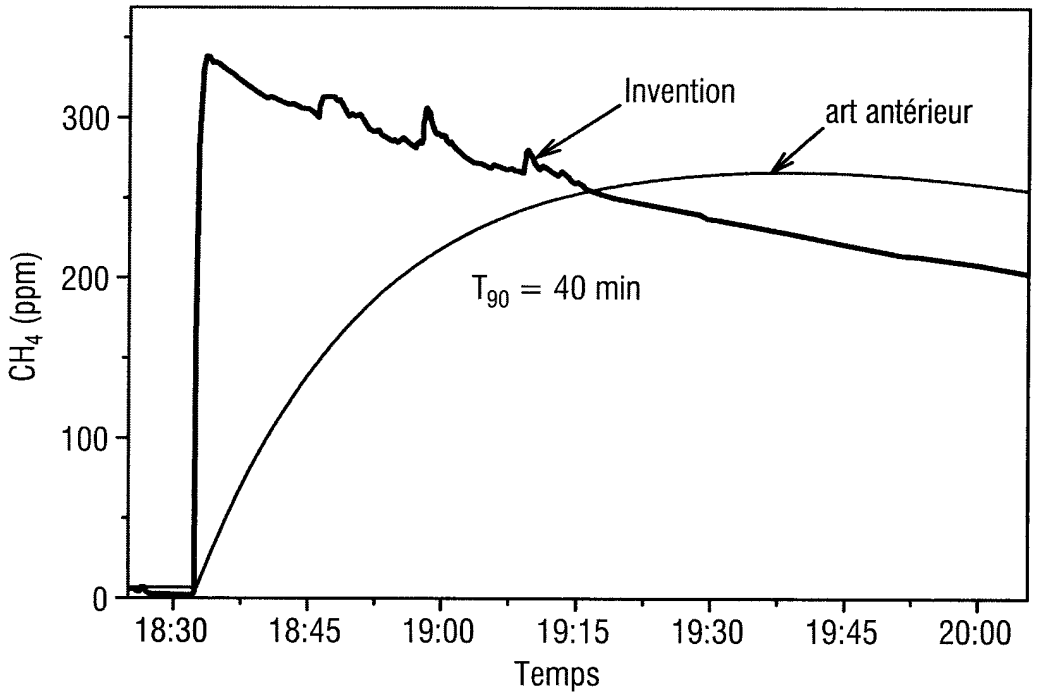

Invention
art antérieur
T_{90} = 40 min
CH_4 (ppm)
300
200
100
0
18:30
18:45
19:00
19:15
19:30
19:45
20:00
Temps

FIG.7

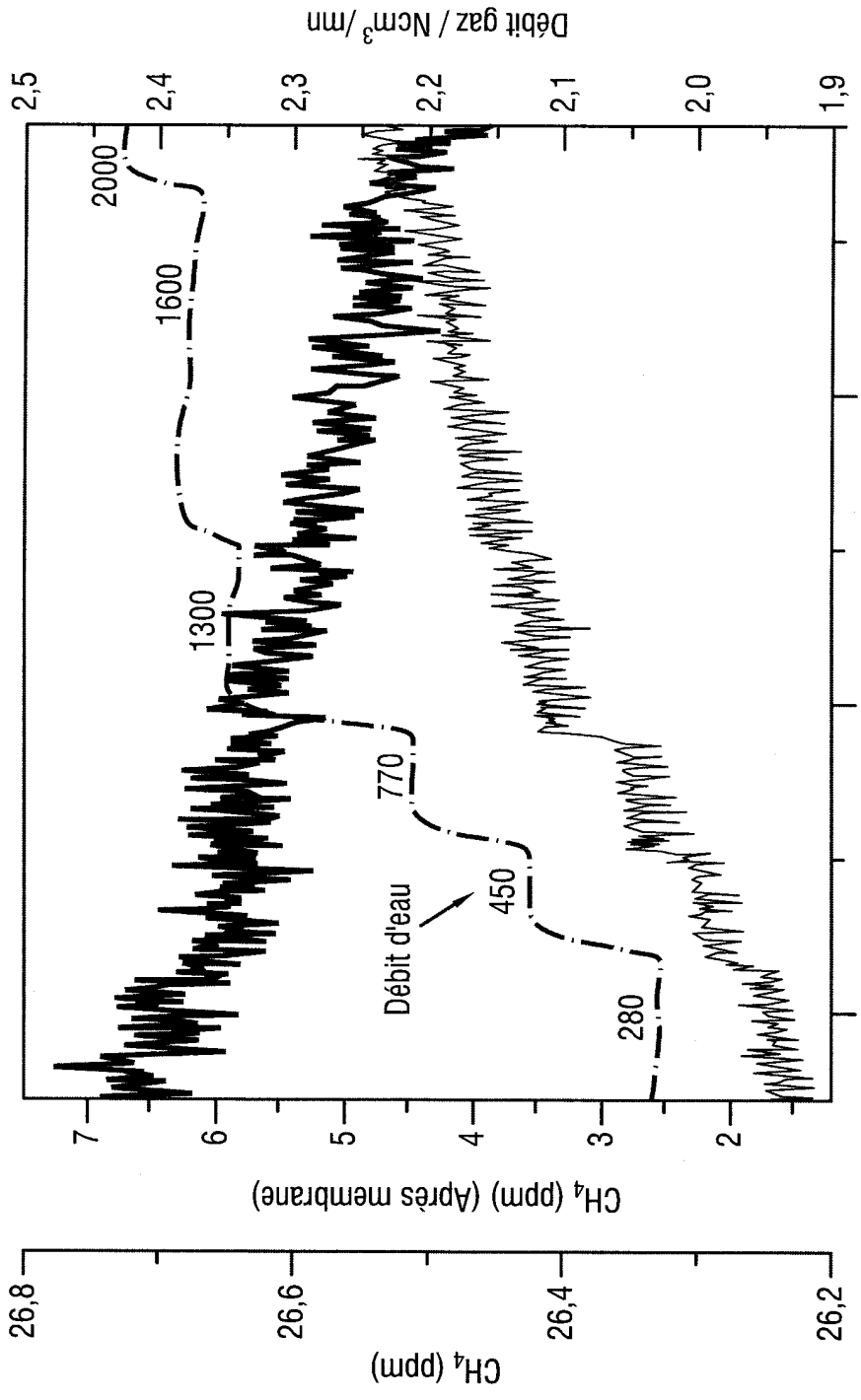

CH4 (ppm)
26,8
26,6
26,4
26,2
CH4 (ppm) (Après membrane)
7
6
5
4
3
2
Débit gaz / Ncm3/mn
2,5
2,4
2,3
2,2
2,1
2,0
1,9
2000
1600
1300
770
450
280
Débit d'eau
18:20
18:30
18:40
Temps

FIG.8

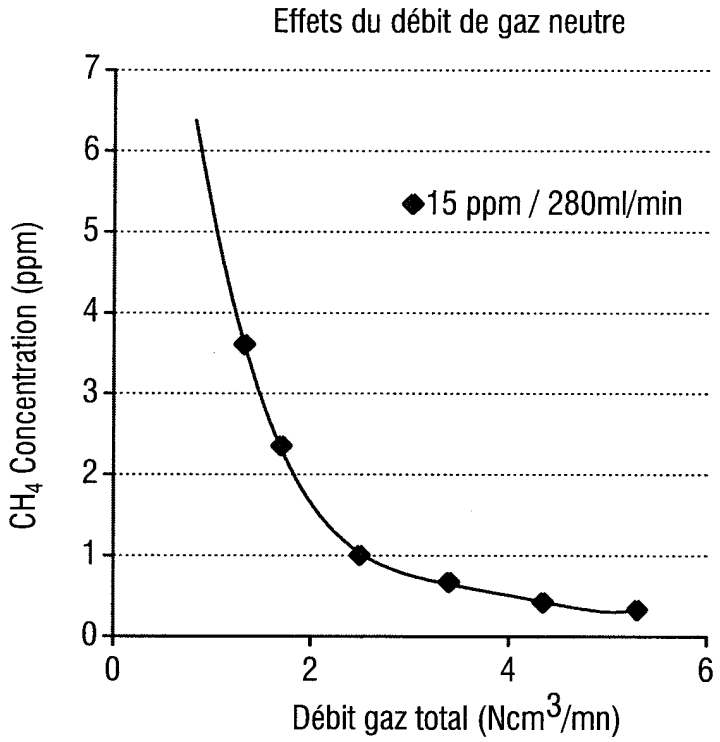

Effets du débit de gaz neutre
15 ppm / 280ml/min
CH_4 Concentration (ppm)
Débit gaz total (Ncm^3/mn)
0
1
2
3
4
5
6
7
0
2
4
6

FIG.9

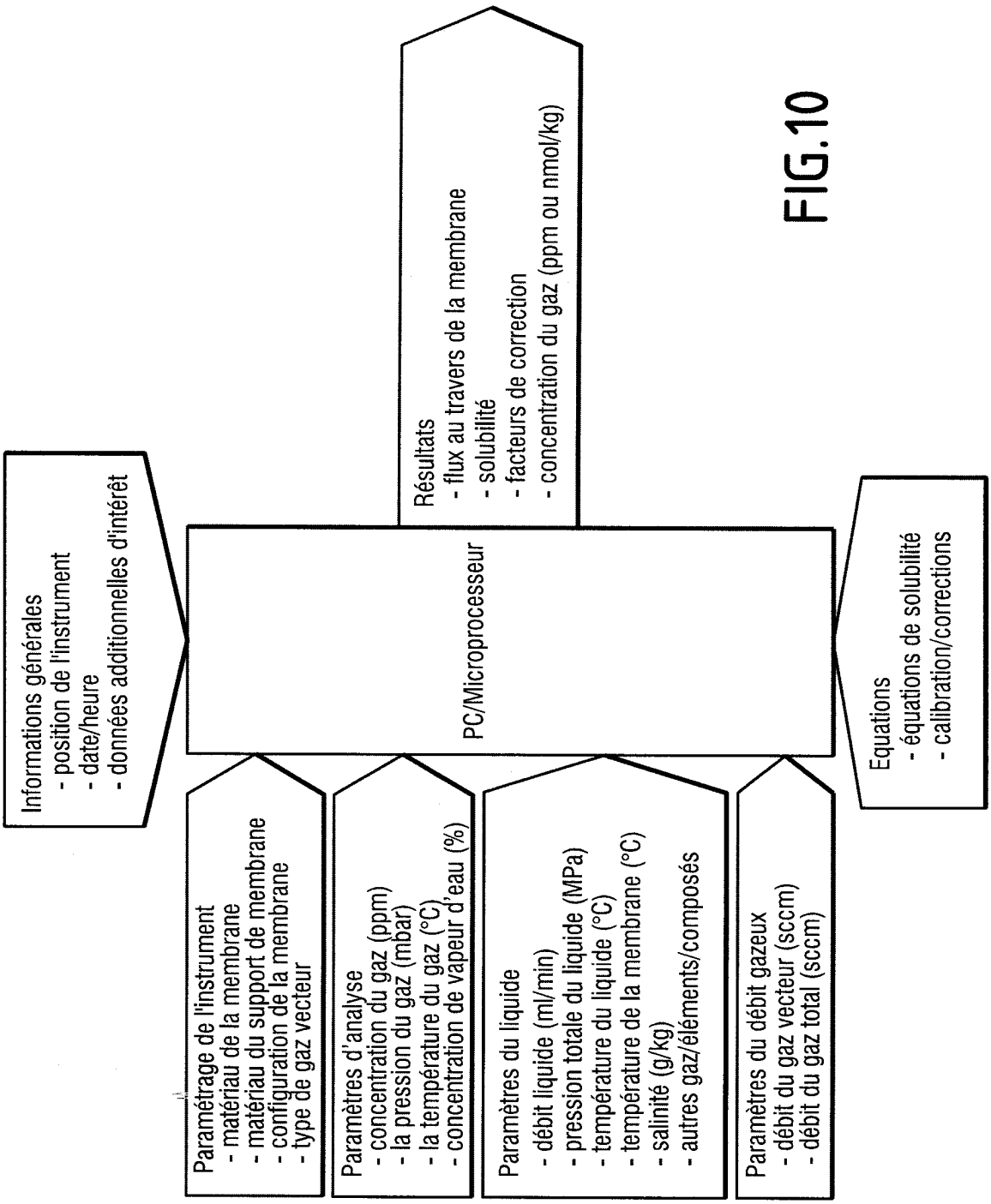

Informations générales
- position de l'instrument
- date/heure
- données additionnelles d'intérêt
Paramétrage de l'instrument
- matériau de la membrane
- matériau du support de membrane
- configuration de la membrane
- type de gaz vecteur
Paramètres d'analyse
- concentration du gaz (ppm)
- la pression du gaz (mbar)
- la température du gaz (°C)
- concentration de vapeur d'eau (%)
Paramètres du liquide
- débit liquide (ml/min)
- pression totale du liquide (MPa)
- température du liquide (°C)
- température de la membrane (°C)
- salinité (g/kg)
- autres gaz/éléments/composés
Paramètres du débit gazeux
- débit du gaz vecteur (sccm)
- débit du gaz total (sccm)
PC/Microprocesseur
Résultats
- flux au travers de la membrane
- solubilité
- facteurs de correction
- concentration du gaz (ppm ou nmol/kg)
Equations
- équations de solubilité
- calibration/corrections

FIG.10

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 841177
FR 1750063

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X Y	US 4 468 948 A (NAKAYAMA TAKEHISA [JP]) 4 septembre 1984 (1984-09-04) * colonne 11, lignes 45-50 * * colonne 16, lignes 13-54; figure 3 * * colonne 18, ligne 41 - colonne 19, ligne 29; figure 5 * * colonne 27, ligne 65 - colonne 28, ligne 32; figures 14b, 14c * * colonne 31, ligne 3 - colonne 32, ligne 33; figures 17, 22 * * colonne 32, ligne 59 - colonne 36, ligne 2 * -----	1-5,7-16 6	G01N1/10 B01D19/00 B01D61/36 B01L5/02
X	EP 2 894 469 A1 (ATONARP INC [JP]) 15 juillet 2015 (2015-07-15) * alinéas [0014] - [0016]; figure 1 * * alinéa [0033]; figure 3 * -----	1,12,16	
X	WO 2016/075208 A1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]) 19 mai 2016 (2016-05-19) * page 13, ligne 17 - page 17, ligne 11; figures 2-4 * -----	1,12,16	
Y A	EP 2 629 082 A2 (CONTROS SYSTEMS & SOLUTIONS GMBH [DE]) 21 août 2013 (2013-08-21) * alinéas [0046] - [0050] * -----	6 1-5,7-16	
A	WO 2004/027677 A1 (COLUMBIA TECHNOLOGIES LLC [US]; SOHL JOHN H III [US]; TILLMAN JAMES E) 1 avril 2004 (2004-04-01) * alinéas [0012], [0087] - [0089], [0098] - [0100] * -----	9-11	
A	US 3 691 818 A (EMERSON DAVID E) 19 septembre 1972 (1972-09-19) * colonne 3, lignes 24-34 * -----	6	
	-/--		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

G01N
B01D

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
8 novembre 2017	Bamière, François

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 841177
FR 1750063

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 617 274 A1 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 28 septembre 1994 (1994-09-28) * colonne 1, lignes 17-33 * -----	6	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
8 novembre 2017	Bamière, François

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1750063 FA 841177

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-11-2017
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4468948	A	04-09-1984	AUCUN		
EP 2894469	A1	15-07-2015	CN	104395746 A	04-03-2015
			EP	2894469 A1	15-07-2015
			JP	6209519 B2	04-10-2017
			JP	WO2014038194 A1	08-08-2016
			SG	11201407236T A	30-03-2015
			US	2015177190 A1	25-06-2015
			WO	2014038194 A1	13-03-2014
WO 2016075208	A1	19-05-2016	EP	3218922 A1	20-09-2017
			WO	2016075208 A1	19-05-2016
EP 2629082	A2	21-08-2013	CA	2805931 A1	17-08-2013
			DE	102012101313 A1	22-08-2013
			EP	2629082 A2	21-08-2013
			US	2013217140 A1	22-08-2013
WO 2004027677	A1	01-04-2004	AU	2003275112 A1	08-04-2004
			CN	1701336 A	23-11-2005
			EP	1546981 A1	29-06-2005
			US	2004117117 A1	17-06-2004
			US	2004212378 A1	28-10-2004
			US	2004241045 A1	02-12-2004
			US	2004249654 A1	09-12-2004
			US	2010030475 A1	04-02-2010
			WO	2004027677 A1	01-04-2004
US 3691818	A	19-09-1972	AUCUN		
EP 0617274	A1	28-09-1994	CA	2119917 A1	25-09-1994
			DE	69403713 D1	17-07-1997
			DE	69403713 T2	08-01-1998
			EP	0617274 A1	28-09-1994
			ES	2102715 T3	01-08-1997
			US	5412467 A	02-05-1995
			US	5831728 A	03-11-1998

EPO FORM P0465