
**Discussion générale sur les comportements anormaux des spectres *RMN* de
corrélation *D-T*₂ des huiles brutes avec asphaltènes en situation de volume et de
confinement dans des grès poreux**

*At last the secret is out, as it always must come in the end,
The delicious story is ripe to tell to the intimate friend;
Over the tea-cups and in the square the tongue has its desire;
Still waters run deep, my dear, there's never smoke without fire.*

W.H. Auden, Poems.

Introduction

Nous avons proposé des techniques *RMN* multi-échelles originales à une et deux dimensions pour sonder quantitativement les différentes saturations et dynamiques d'un mélange composé de saumure/huile brute/filtrat de boue confiné dans un grès pétrolier. Ces différentes techniques *RMN* sont toutes non invasives et peuvent être utilisées potentiellement dans les puits. Nous avons décrit, en détail dans les chapitres précédents, ces différentes techniques *RMN* utilisées dans l'industrie pétrolière pour caractériser ces fluides pétroliers et les grès utilisés. Nous avons vu que dans certains cas, des mesures de relaxation magnétique transverse (T_2) à une dimension ainsi que des mesures de gradient de champ pulsé (*PFG*) sont suffisantes pour discriminer les différents fluides pétroliers dans un mélange. Mais dans la plupart des cas, seules des mesures de *RMN* à deux dimensions (D - T_2) corrélant les distributions de coefficients de diffusion D et de temps de relaxation transverses T_2 permettent de séparer ces fluides même dans le cas de saturation triphasique. Nous avons utilisé des séquences originales pour acquérir ces mesures de *RMN* à deux dimensions. En particulier, nous avons utilisé une séquence permettant de limiter les problèmes de courant de Foucault et d'inhomogénéité de champ dans les mesures de diffusion par gradient de champ pulsé. Ces spectres de corrélation (D - T_2) permettent ainsi de sonder la dynamique des molécules d'hydrocarbures sur plusieurs ordres de grandeur du *nanomètre* au *micromètre*. Ceci nous a permis de vérifier l'homogénéité de ces fluides pétroliers complexes par l'intermédiaire de l'invariance d'échelle de la loi de Stokes-Einstein. Il y a néanmoins toujours des difficultés pour caractériser les saturations individuelles des différentes espèces d'un mélange pétrolier dans les expériences d'imbibition-drainage. Nous avons vu que pour que cette séparation soit possible, il fallait des propriétés physico-chimiques spécifiques aux interfaces solide-liquide qui permettent de séparer ces fluides. C'est le cas de la mouillabilité qui est un paramètre essentiel mais difficile à mesurer *in situ*. C'est aussi le cas de la distribution très large des longueurs de chaînes des hydrocarbures qui reste un problème très important venant compliquer l'interprétation de ces expériences de *RMN*. Nous avons pu prouver que la dynamique des hydrocarbures était directement corrélée à ces longueurs de ces chaînes en comparant les distributions *bi-lognormales* obtenues par *GC* et *GPC* ainsi que les distributions *RMN* des temps de relaxation transverse T_2 et longitudinal T_1 d'huiles brutes. Nous avons aussi montré qu'il fallait des viscosités des fluides nettement différentes pour avoir une chance de séparer les caractéristiques principales des spectres de corrélation (D - T_2) d'un mélange de fluides pétroliers. Il faut disposer également d'un bon algorithme et d'un programme d'inversion Laplace efficace et rapide pour obtenir ce spectre de corrélation à partir des data collectés. Nous avons mis au point ce programme pour inverser aussi bien des expériences de *RMN* à une et deux dimensions en un temps raisonnable. Cependant, il est nécessaire d'avoir un signal sur bruit important pour éviter les artefacts. Nous avons montré qu'il fallait accumuler les datas pendant des temps suffisamment longs pour obtenir un signal sur bruit (>150) acceptable. Enfin, une difficulté supplémentaire a été rencontrée venant de la composition même de l'huile brute que nous avons utilisée. Celle-ci contenait une proportion importante d'asphaltènes (9%) qui a compliqué toute l'interprétation de nos mesures. Nous avons pu surmonter cette difficulté et nous avons pu de cette manière comprendre le rôle de l'asphaltènes dans les propriétés de dynamique des hydrocarbures.

Notre but dans ce chapitre est de discuter plus en détail les caractéristiques principales des spectres *RMN* de corrélation à deux dimensions D - T_2 obtenues dans les différentes situations décrites à la fin du chapitre IV. Bien que les spectres obtenus reproduisent, dans les cas les plus

simples, des résultats antérieurs de la littérature, nous avons trouvé des comportements nouveaux pour l'huile brute, en présence d'asphaltène, dont nous avons vérifié la reproductibilité. Il s'agit essentiellement des comportements anormaux : $D \propto \sqrt{T_2}$ aux faibles valeurs de T_2 et $D \approx C^{te}$ aux grandes valeurs de T_2 . Ces comportements apparaissent en présence d'asphaltènes alors qu'apparaissent des comportements normaux $D-T_2$ pour des huiles synthétiques (sans asphaltènes) et pour le filtrat de boue. Nous avons vérifié que ces comportements persistaient à température et pression variables. Nous avons également vérifié qu'ils étaient déjà présents en situation de volume, *i.e.* sans aucun pore. Ils sont donc intrinsèquement porteurs d'informations chimiques propres à la présence d'asphaltènes dans l'huile brute. Ces résultats originaux peuvent donc donner une signature de la présence d'asphaltènes *in situ* (en puits) dans le cas des *log-RMN*. Il nous faut donc comprendre d'où viennent ces comportements et déterminer quelles informations précises ils révèlent. Pour cela, il nous a fallu poursuivre notre analyse physico-chimique des huiles brutes utilisées. Nous avons dû faire des analyses complémentaires pour mieux caractériser les huiles brutes utilisées et les interactions maltène-nanoagrégats d'asphaltènes. Les différentes sections qui suivent présentent brièvement les résultats de ces analyses. Les détails complets de ces analyses sont reportés dans l'article donné en annexe.

Les molécules d'asphaltènes

On sait que ces molécules polaires peuvent boucher les goulots d'étranglement des pores dans les réservoirs et les réseaux catalytiques. Ces molécules polaires sont généralement définies par leur propriété de solubilité: (soluble dans le toluène et insoluble dans l'heptane ou le pentane). Elles sont composées d'un ensemble de composés aromatiques avec des cycles incluant des hétéroatomes (*O*, *N*, et *S*) et des chaînes aliphatiques en prolongation de ces cycles. Deux structures moléculaires sont évoquées dans la littérature pour décrire ces asphaltènes. Le modèle en « archipel » de molécules constituées de petites régions aromatiques (2-3 cycles) liées par des alcanes, contenant des atomes de soufre (figure V.1.a). Le modèle « continental », apparenté à une main, a été également proposé (figure V.1.b). Ce modèle décrit la molécule comme un large cœur composé de 7 cycles aromatiques condensés (*la paume*) avec de petites chaînes alkyles périphériques (*les doigts*). Il semble que les résultats récents de la littérature privilégient ce dernier modèle.

Ces molécules d'asphaltènes ont tendance à s'auto-agréger pour donner des nanoagrégats et des macroagrégats qui ont été bien caractérisés par la diffusion élastique des rayons X et des neutrons (EYSSAUTIER et al, 2012) dans le cas de solutions dans le toluène. Le rayon de ces nanoagrégats est de 3.2 nm avec une polydispersité de 30% et une épaisseur de 0.67 nm. Le rayon de giration est de 7 nm. J. Eyssautier a aussi étudié le cas des asphaltènes en présence de maltènes et montré des tailles comparables avec une diminution du rayon de giration (4 nm). A notre connaissance, il n'y a pas eu de mesures similaires dans le cas de vraies huiles brutes. Nos études *RMN* constituent ainsi une première. Cependant les informations spatiales que nous avons obtenues l'ont été par des méthodes non spatialement résolues.

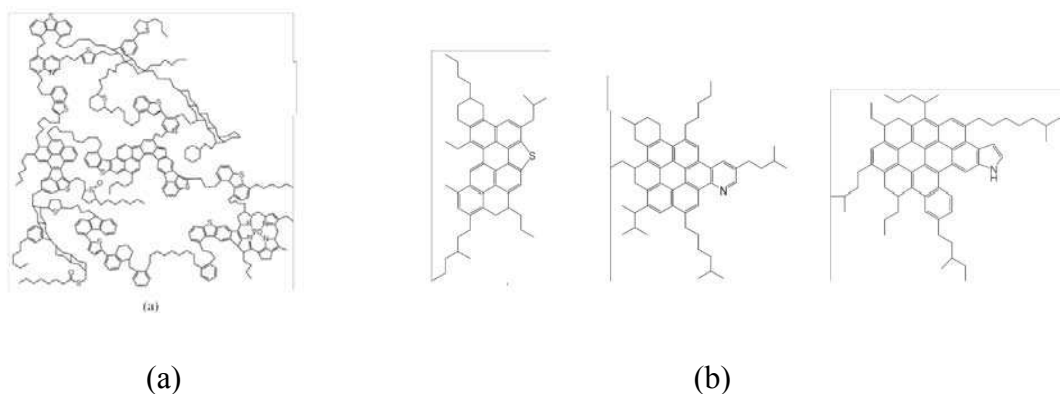


Figure V.1 (a) Représentation schématique de molécules d'asphaltènes dans le modèle d'archipel. (b) Structure de molécules d'asphaltènes dans le modèle continental.

Comparaison des distributions de longueurs de chaînes et de temps de relaxation longitudinale

Nous avons représenté sur la figure V.2.a, les distributions de longueurs de chaînes d'hydrocarbures obtenues par chromatographie en phase gazeuse (*GC*) et en perméation de gel (*GPC*). L'utilisation de ces deux techniques nous a permis d'étendre les informations structurales à des nombres de carbone très importants. La courbe continue représente le meilleur « fit » de l'ensemble des résultats obtenus par une superposition de deux lois *log-normales* dont les intensités des modes sont reportées sur la figure V.2. Le premier mode est centré sur des chaînes en (C7 et C8) représente 18.2% (en %mol). Le deuxième mode est centré sur des chaînes (C16) représente 82.8% (en %mol). Nous avons représenté sur la figure V.2.b, la distribution très large des temps de relaxation longitudinale T_1 à 10 kHz réalisé par J.-P. Korb à l'Ecole Polytechnique qui donne des renseignements sur la dynamique des molécules. Nous avons obtenu une distribution tout à fait similaire à celle qui a été obtenue au *CSTJF (Total)* pour la distribution des temps de relaxation transversale T_2 à 2.5MHz. La courbe continue représente ici le meilleur « fit » de l'ensemble des résultats obtenus par une superposition de deux lois *log-normales* dont les intensités des modes, reportées sur la figure V.2.b, sont très similaires à ceux de la figure V. 2.a. Cette ressemblance prouve que la dynamique sondée par les mesures de T_2 et T_1 pour cette huile, avec 9% d'asphaltènes, est directement corrélée à la longueur des chaînes des hydrocarbures. Ceci est en parfait accord avec la loi de Stokes-Einstein et démontre également le caractère non mouillant de cette huile en situation de confinement dans le grès.

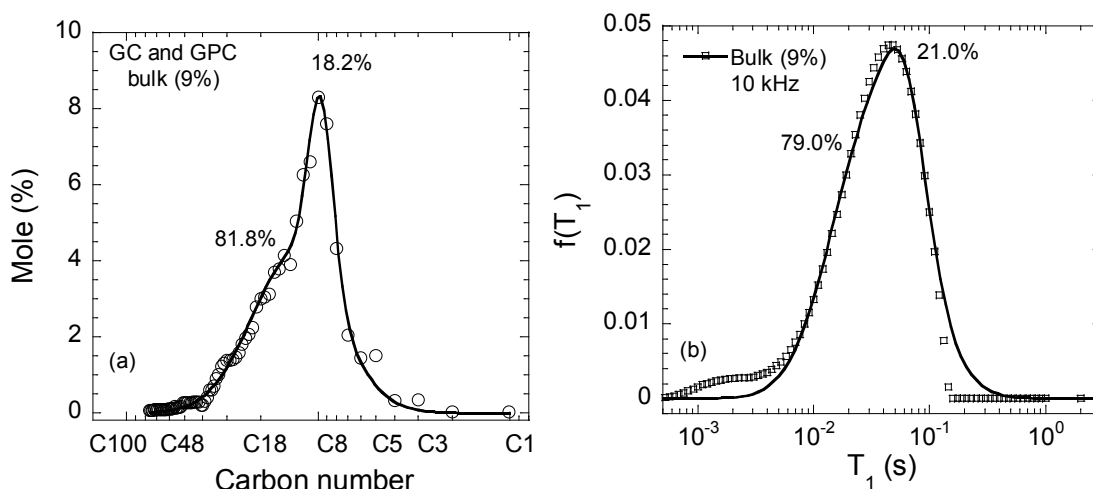


Figure V.2(a) Distributions de longueurs de chaînes des hydrocarbures par GC et GPC (b) Distribution des temps de relaxation longitudinale

Localisation des ions paramagnétiques VO^{2+} à l'intérieur des agrégats d'asphaltènes par résonance paramagnétique électronique

Pour trouver quelles sont les sources de la relaxation magnétique nucléaire, nous avons utilisé la résonance paramagnétique électronique (*RPE*) en collaboration avec R.G. Bryant (Université de Virginie, Charlottesville). Rappelons que cette spectroscopie très sensible permet de détecter la nature et la quantité des ions paramagnétiques et des radicaux libres stables présents dans l'échantillon. Nous montrons sur la figure (V.3.a) un exemple de spectre *RPE* de notre huile brute avec 9% d'asphaltène. Nous distinguons sans ambiguïté la structure hyperfine de l'ion vanadyl VO^{2+} centré sur la bande X (3500 Gauss) du spectre. En jouant sur le gain et l'étendue de la bande spectrale, nous distinguons également sur la figure (V.3.b) la bande très large due à des radicaux organiques stables. Nous montrons sur la figure (V.3.c) le spectre *RPE* de l'huile brute dans laquelle nous avons enlevé les asphaltènes. Nous conservons la même structure de spectre que dans celui de la figure (V.3.a), mais l'intégration double (en insert de la figure V.3.d) des spectres *RPE* avec et sans asphaltènes montre une décroissance de 63% de la quantité d'impuretés paramagnétiques présentes entre les deux cas. Cette réduction de 63% de la quantité d'impuretés paramagnétiques lorsqu'on enlève les asphaltènes est très importante car elle prouve la localisation des sources paramagnétiques dans la partie polaire des asphaltènes. Elle démontre également une hypothèse de base de notre modèle de relaxation magnétique en champ magnétique variable : à savoir la diffusion transitoire des maltènes à la surface des nanoagrégats d'asphaltènes (KORB et al, 2013). Une autre confirmation de cette localisation des VO^{2+} a été apporté par une contribution récente de *RPE* pulsée qui a permis d'identifier la localisation de l'ion vanadyl VO^{2+} dans le composé de métallo-porphyrine (figure V.3.e), où le vanadium (IV) est couplé aux quatre azotes dans le plan de la porphyrine.

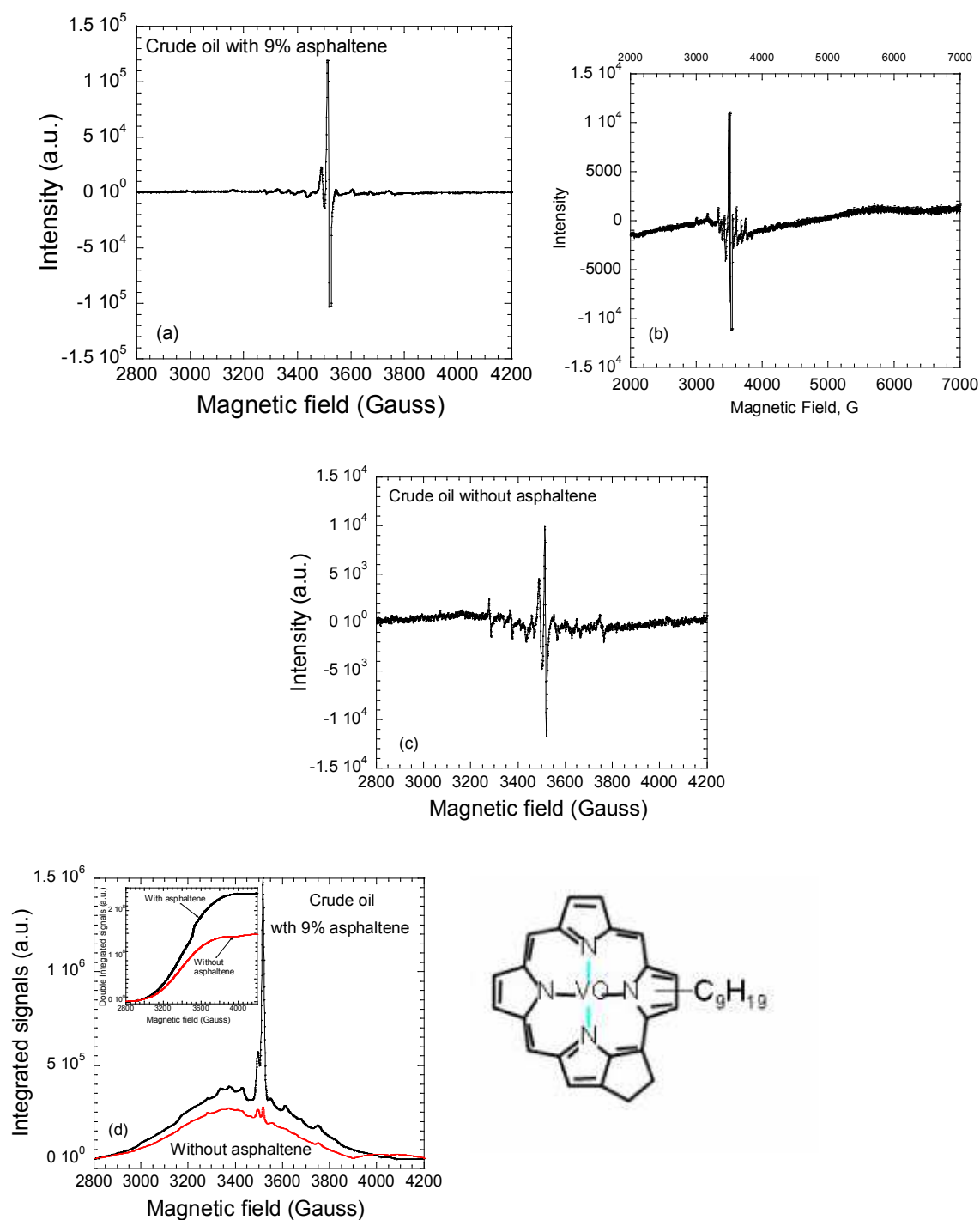


Figure V.3(a) Spectre RPE de l'huile brute avec 9% d'asphaltènes. (b) *ibid.* au spectre donné en (a) mais avec un gain différent. (c) Spectre RPE de l'huile brute sans asphaltènes. (d) Intégration simple des spectres RPE donnés en (a) et (b) et intégration double donnant des indications sur les quantités d'impuretés paramagnétiques des huiles brutes avec et sans asphaltènes. (e) L'ion vanadyl VO^{2+} dans le composé de métallo-porphyrine.

Confirmation de la localisation des VO^{2+} à l'intérieur des agrégats d'asphaltènes par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse

Une collaboration avec B. Bouyssière de l'Université de Pau et du CNRS (UMR 5254) nous a permis de confirmer la localisation des métaux dans la partie polaire de l'asphaltène. B. Bouyssière a utilisé pour cela la technique, appelée $\mu SEC\ ICP$, de microchromatographie couplée à une détection en haute résolution par spectrométrie de masse. La description de cette technique se trouve dans la réf. 15 de notre article donné en annexe. Nous montrons sur les figures (V.4.a et b) un recouvrement de 65% des profils du vanadium (V) et des Ni avec ceux du soufre (S) dans des échelles de temps qui suggèrent que les complexes de métallo-porphyrines (figure V.3.e) sont corrélés aux parties polaires des asphaltènes. La partie restante (35%) du vanadium se trouve alors en solution. La comparaison des résultats de RPE et de cette technique de $\mu SEC\ ICP$, prouve qu'il reste une quantité de VO^{2+} toujours piégée dans les agrégats d'asphaltène. Cette faible fraction peut expliquer la valeur relativement élevée de la vitesse de relaxation longitudinale $1/T_1 \approx 10s^{-1}$ observée dans le cas de l'huile brute sans asphaltènes (figure 8a de l'article donné en annexe).

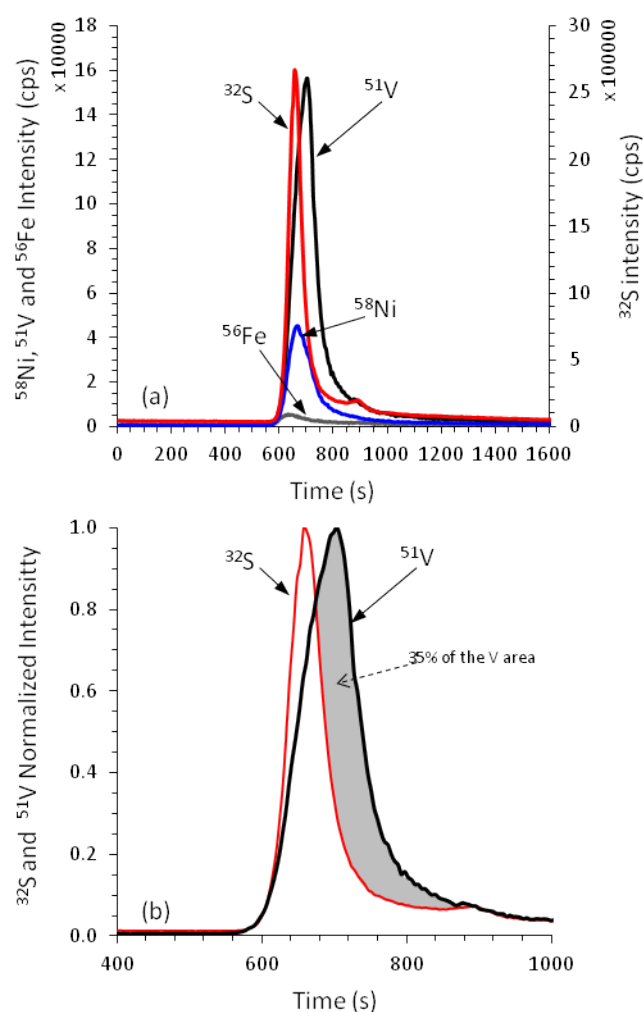


Figure V 4 (a) Comparaison des profils de $\mu SEC\ ICP$ du soufre, vanadium, nickel et fer mesurés sur l'huile brute avec 9% d'asphaltène. (b) En comparant les surfaces sous les pics de vanadium et de soufre donnés en (a), nous trouvons un recouvrement de 65% et 35% du vanadium ne sont pas corrélés au soufre et est donc situé en solution.

Dynamique des petits hydrocarbures à proximité des nanoagrégats d'asphaltènes

Dans une publication récente (réf. 12 de notre article), J.-P. Korb a réalisé à l'Ecole Polytechnique, les profils de variation de la moyenne logarithmique des vitesses de relaxation longitudinales $\langle 1/T_1 \rangle$ avec le champ magnétique. Nous avons reproduit sur la figure V.5.a, ces variations dans le cas d'huile brute avec et sans asphaltènes en solution et en confinement dans le grès poreux. Dans le cas de l'huile brute avec 9% d'asphaltène, il a pu interpréter les profils bi-logarithmiques en termes d'un modèle original de diffusion translationnelle des petits hydrocarbures (C_8 - C_{10}) au voisinage des nanoagrégats d'asphaltènes (figure V.5.b). La confrontation de ce modèle et des résultats expérimentaux représentés par les courbes continues de la Figure V.5.a a permis de trouver un temps de corrélation de saut à proximité des asphaltènes $\tau_m = 8 \text{ ns}$ et un temps de résidence au voisinage de cet interface $\tau_s = 0.85 \mu\text{s}$ tel que $\tau_s \gg \tau_m$. Les variations bilogarithmiques observées dans le cas de l'huile brute avec asphaltènes prouve sans ambiguïté l'exploration bidimensionnelle des hydrocarbures au voisinage des centres paramagnétiques (VO^{2+}) localisés dans les agrégats d'asphaltènes (figure V.5.b). Le processus de relaxation est ici due au maintien des corrélations dipolaires entre les protons mobiles des hydrocarbures et les ions paramagnétique VO^{2+} fixes par suite des retours incessants de ces espèces protonnées en diffusion bidimensionnelle dans l'environnement immédiat des asphaltènes. Dans le cas de l'huile sans asphaltène, la situation est plus simple car il n'y a plus assez de VO^{2+} pour activer ce processus de relaxation. L'absence de variation de $\langle 1/T_1 \rangle$ avec la fréquence de Larmor démontre que la réorientation des hydrocarbures en solution est seule responsable de la relaxation.

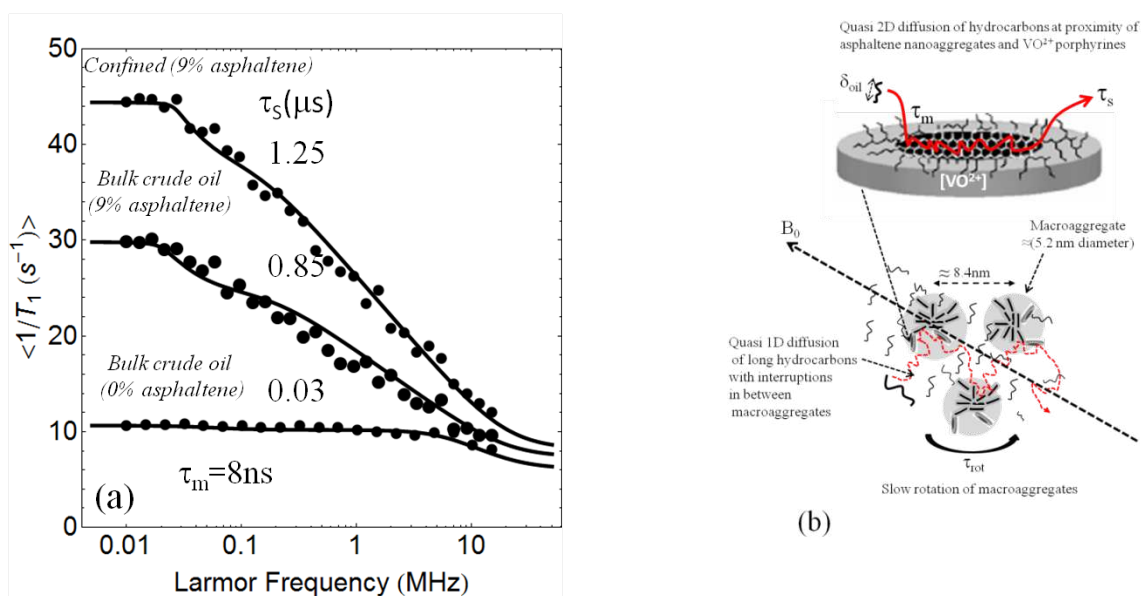


Figure V. 5. (a) Variation de la moyenne logarithmique des vitesses de relaxation longitudinales $\langle 1/T_1 \rangle$ avec le champ magnétique (ou fréquence de Larmor) dans le cas d'huile brute avec et sans asphaltènes en solution et en confinement. Les courbes continues représentent les meilleurs fits obtenus avec le modèle décrit dans la réf. 12 de notre article. (b) Diagramme schématisant la dynamique des hydrocarbures au voisinage des nanoagrégats d'asphaltènes et entre les macroagrégats d'asphaltène.

Comparaison des spectres *RMN* de corrélation *D-T₂* des huiles brutes avec asphaltènes en volume et en confinement dans des grès poreux

On a représenté sur les figures (V.6), les spectres de corrélation *D-T₂* de l'huile brute avec 9% d'asphaltènes en situation de volume figure (V.6.a) et de confinement figure (V.6.b). Nous avons déjà présenté dans la seconde partie du chapitre IV les séquences originales permettant d'acquérir ces spectres. Nous présentons ci-dessous les différentes implications de ces spectres.

- (i) Contrairement au spectre obtenu dans le cas des huiles synthétiques donné dans le chapitre IV où nous observons une relation linéaire $D \propto T_2$, nous voyons nettement dans les deux cas des relations nouvelles : $D \propto \sqrt{T_2}$ aux faibles valeurs de T_2 et $D \approx C^{te}$ aux grandes valeurs de T_2 . Nous avons observé et décrit ce comportement $D \approx C^{te}$ dans le cas de la saumure en confinement qui mouille les parois des pores. Mais ce résultat reste paradoxal dans le cas de la Figure V.6.a où il n'y a pas de pores.
- (ii) La comparaison des figures V.6.a et b montre que l'effet du confinement reste faible. Nous observons une faible diminution du coefficient de diffusion et un léger décalage des T_2 par suite du confinement. Ceci rejoint la discussion donnée dans le chapitre IV sur l'analyse des distributions de T_2 dans les cas similaires. La contribution de volume est donc prédominante ici, notamment du fait que nous avons une très large distribution de longueur de chaînes d'hydrocarbures.
- (iii) Nous avons vu au chapitre IV que ces relations anormales persistaient à température et pression variable.

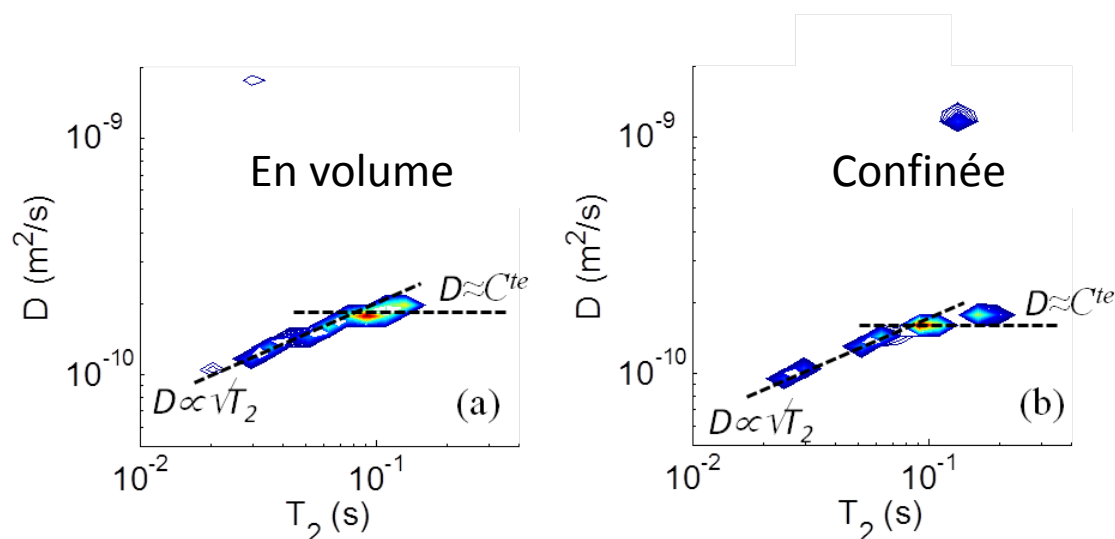


Figure V.6. Spectres de corrélation *D-T₂* de l'huile brute avec 9% d'asphaltènes dans les conditions de volume (a) et de confinement dans le grès de Bentheimer (b). Nous avons indiqué dans les deux cas les relations de comportement entre *D* et *T₂*.

M. Hürlimann a déjà observé des effets similaires dans des huiles brutes lors d'expériences de *RMN* à deux dimensions de type *D-T₂* et *T₁-T₂* en présence d'ajout progressif d'asphaltènes dans une huile brute très riche en molécule saturées (73%) (réf. 6 de notre article donné en annexe). Nous

voyons sur la colonne de gauche de la figure V. 7 qu'en absence d'asphaltènes nous observons la relation linéaire classique $D \propto T_2$ et qu'au fur et à mesure de l'ajout d'asphaltène, la pente change jusqu'à disparaître à 4.7% d'asphaltènes dans la gamme $0.08s < T_2 < 0.8s$. Il a observé également que $T_1 = T_2$ à 0% d'asphaltènes et que progressivement T_1 dépasse T_2 en augmentant la proportion d'asphaltènes (voir la colonne de droite de la figure V.6). M. Hurlimann n'a pas donné d'explication pour ces relations entre T_1 et T_2 . J.-P. Korb a observé les relations existantes entre T_1 et T_2 dans des expériences de RMN à deux dimensions de type (T_1, T_2) et (T_2, T_2) à basse fréquence, 20 MHz, dans des pâtes de ciment. Il a expliqué le fait que $(T_1 \gg T_2)$ pour des liquides confinés dans des milieux poreux par des effets de dynamique de surface de l'eau à la surface des pores des CSH. Ici, la situation est paradoxale car il n'y a pas de pores. Cependant, nos expériences de relaxation en champ magnétique variable (figure V.5.a) ont démontré qu'il y avait un processus de diffusion des petits hydrocarbures au voisinage des nanoagrégats d'asphaltènes. C'est précisément cet effet d'interaction dynamique entre hydrocarbures (maltènes) et asphaltènes qui explique ce comportement apparemment paradoxal mais qui ne l'est pas vraiment.

Nous avons représenté sur les figures V.8, nos différentes observations de comportements anormaux dans le cas de l'huile (avec asphaltènes) en volume. Nous avons également indiqué par des flèches en pointillés les connections directes que nous pouvions faire entre nos différentes expériences (D - T_2 , Profil de $\langle I/T_1 \rangle$ et distribution GC).

On peut faire les remarques suivantes sur cette figure.

- (i) La partie où $D \approx C^e$ pour les grandes valeurs de T_2 , i.e. pour les petits hydrocarbures (Figure V.8.a) est directement corrélée à la zone des faibles nombres de carbone dans l'analyse par GC (figure V.8.c). Cette partie est également directement corrélée à la variation bi-logarithmique du profil $\langle I/T_1 \rangle$ (figure V.8.b). Cette dernière s'explique par une mouillabilité dynamique et transitoire des petits hydrocarbures (C_8 - C_{10}) à proximité des nanoagrégats d'asphaltènes (connexion également entre les figures V.8.b et c). Nous avons pu également caractériser cette dynamique par un temps de corrélation de saut à proximité des asphaltènes $\tau_m = 8 \text{ ns}$ et un temps de résidence au voisinage de cet interface $\tau_s = 0.85 \mu s$. Ce dernier temps a permis de retrouver un rayon d'exploration, $r_{2D} \approx [4D_{surf}\tau_s]^{1/2} \approx 3.9 \text{ nm}$, par diffusion à proximité des asphaltènes de tailles comparable à celle trouvée par SANS/SAXS. Ces différentes connections permettent une interprétation cohérente de toutes nos observations, ce qui représente un résultat clé de notre travail.
- (ii) La partie où $D \propto \sqrt{T_2}$ aux faibles valeurs de T_2 , i.e. pour les grandes longueurs de chaînes d'hydrocarbures (figure V.8.a) est donc connectée directement à la zone des grands nombres de carbone dans l'analyse par GC (figure V.8.c). Nous proposons une explication de ce comportement dans la partie suivante. Ce dont nous sommes sûrs est que ce comportement anormal apparaît en présence d'asphaltènes et redevient normal ($D \propto T_2$) en absence d'asphaltènes. Ce que nous pouvons dire également c'est ce que ce comportement ne suit plus la loi de Stokes-Einstein où D et T_2 sont inversement proportionnels à la viscosité. Il en résulte une non-invariance d'échelle de la dynamique des hydrocarbures. Cette non-invariance vient de la très grande dispersion des longueurs de chaînes d'hydrocarbures. Ces dernières sont trop longues pour avoir une affinité dynamique pour les molécules d'asphaltènes. Elles peuvent

néanmoins avoir une diffusion de translation, une diffusion quasi-1D entre les clusters d'asphaltènes.

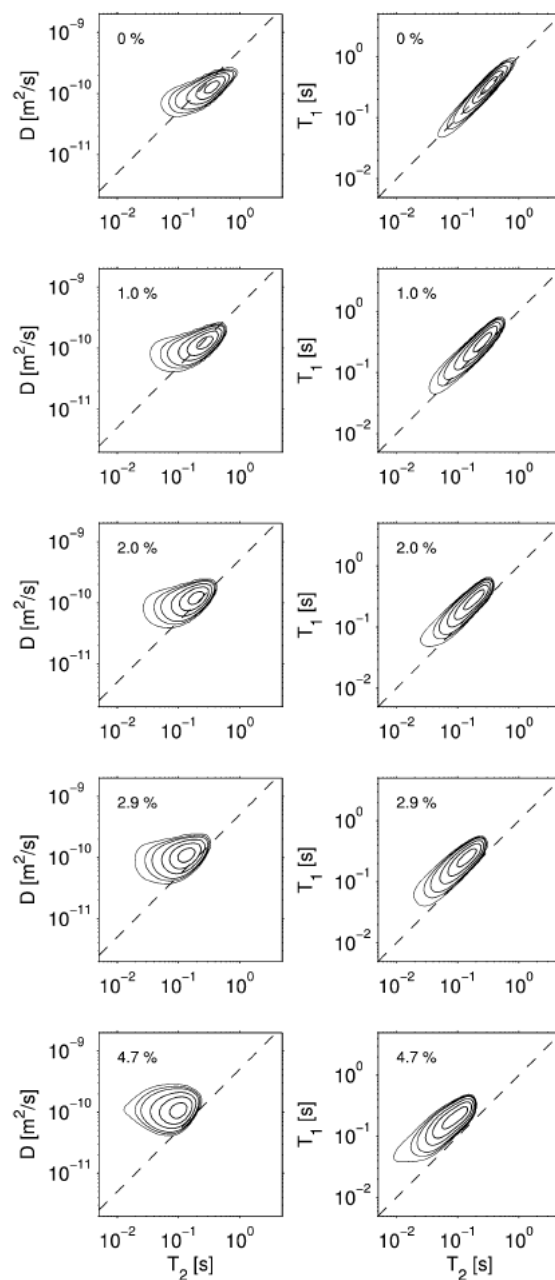


Figure V. 7 Comportement des spectres de corrélation D - T_2 et T_1 - T_2 dans de l'huile brute en augmentant progressivement la proportion d'asphaltènes d'après M. Hürlimann ref. 6 de notre article donné en annexe)

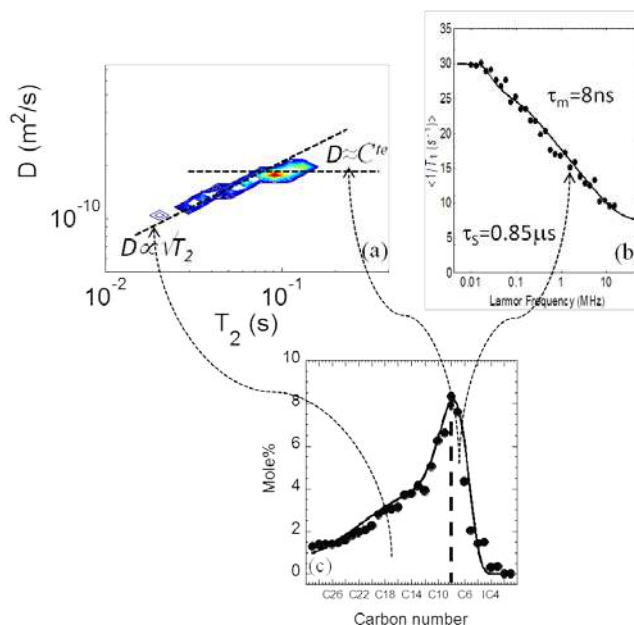


Figure V. 8 Comparaison des données de spectres de corrélation D - T_2 , profil de $\langle 1/T_1 \rangle$ avec la fréquence de Larmor et distribution des longueurs de chaînes d'hydrocarbures pour de l'huile brute avec 9% d'asphaltène. Nous avons indiqué par des flèches en pointillés les connections directes qui existent entre ces différentes expériences. Nous avons présenté ici le cas de l'huile brute en volume, mais les résultats de l'huile confinée sont de même nature.

Enfin, il est très « réconfortant » de constater que nous continuons d'observer ces relations anormales ($D \propto \sqrt{T_2}$ aux faibles valeurs de T_2) dans le cas d'expérience d'imbibition pour l'huile brute avec asphaltènes confinée tant qu'il reste de l'huile brute (figure V.9a). Lorsque la quantité d'huile devient trop faible et corrélativement la quantité de filtrat de boue devient dominante (60%) nous retrouvons pour le filtrat une variation linéaire ($D \propto T_2$) que nous attendons pour ce fluide homogène.

Cette dernière figure représente donc l'aboutissement de notre travail sur ce sujet et conforte l'ensemble des hypothèses que nous avons faites. Nous avons pu représenter sur les figures. V.9 les deux comportements différents ($D \propto \sqrt{T_2}$) pour l'huile brute et ($D \propto T_2$) pour le filtrat de boue que nous distinguons vraiment. Nous pouvons également séparer la contribution de la saumure à la saturation irréductible $S_{wi} = 22.7\%$ qui a un coefficient de diffusion nettement plus élevée et qui suit le comportement classique ($D \propto C^{te}$) d'un fluide mouillant. Ce spectre (D, T_2) dont nous pouvons suivre les saturations et dynamiques des trois fluides confinés individuellement constitue véritablement une première dans l'industrie pétrolière.

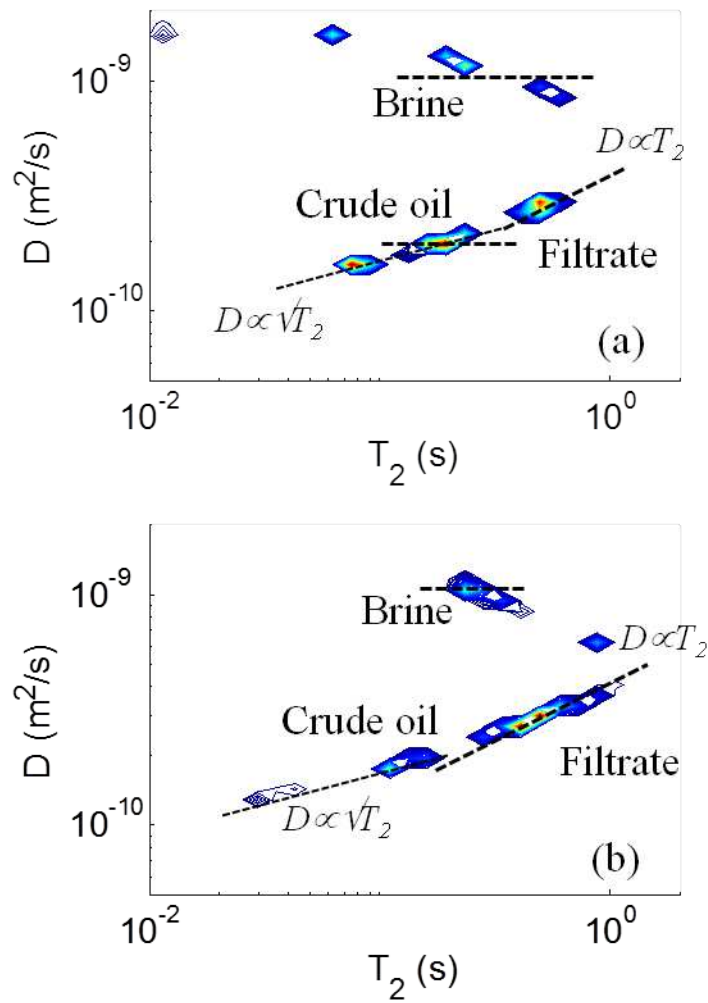


Figure V.9. Spectre de corrélation D - T_2 d'un mélange huile brute (9% d'asphaltène)/saumure/filtrat de boue confinée dans le grès de Bentheimer à deux états du processus de l'imbibition . (a) Saturations de la saumure ($S_{wi}=22.7\%$), Huile brute (52.7%, filtrat de boue (24.6%). (b) Saturations de la saumure ($S_{wi}=22.9\%$), Huile brute (17.2%, filtrat de boue (59.8%).

Interprétation de la relation non linéaire $D \propto \sqrt{T_2}$ observée sur de l'huile brute avec asphaltènes

L'un des intérêts du spectre de corrélation à deux dimensions (D - T_2) est d'identifier les dynamiques moléculaires des différentes longueurs d'échelle. La séquence *PGSE* nous permet de sonder la diffusion translationnelle sur l'échelle des micromètres avec un temps de diffusion $\Delta=30\text{ms}$, alors que la séquence *CPMG* explore cette dynamique sur l'échelle des nanomètres. Le comportement anormal observé sur les figures V.6 apparait pour des temps de relaxation T_2 courts, ce qui est dû aux longues chaines d'hydrocarbures.

Nous rappelons qu'à 9%, assumant que tous les asphaltènes sont incorporés dans une masse moléculaire d'approximativement 30kD (réf 27), la séparation entre clusters est de l'ordre du diamètre d'un cluster (figure V.5.b). Cette proximité des clusters d'asphaltènes interrompt vraisemblablement les mouvements de diffusion des longs hydrocarbures à des temps courts brisant la simple proportionnalité dans la corrélation entre le coefficient de diffusion D et le temps de relaxation T_2 . Il est alors possible que des étapes de « stop and go » diffusives quasi-1D des longues chaines d'hydrocarbures puissent l'emporter sur la lente rotation de ces structures transitoirement organisées.

Il est nécessaire de focaliser sur les vitesses de relaxations longitudinale et transversale des longues chaines d'hydrocarbures diffusant entre les clusters d'asphaltènes. Nous avons vu que la majorité (≈65%) des espèces paramagnétiques ($S=1/2$) sont embarquées dans les clusters d'asphaltènes. A partir des propriétés basiques de la relaxation nucléaire dans un système de basse dimension, la fonction de corrélation $G(\tau)$ décrivant la diffusion translationnelle quasi-1D de ces espèces de protons (I) entre les clusters d'asphaltènes tournant lentement et contenant des espèces paramagnétiques (S) peut s'écrire pour les temps longs comme :

$$G(\tau) \propto \frac{e^{-|\tau|/\tau_{rot}}}{\sqrt{\tau/\tau_{1D}}}, \text{ quand } \tau \gg \tau_{1D} \text{ et } \tau_{1D} \ll \tau_{rot} \quad (51)$$

Cette forme de $G(\tau)$ implique l'indépendance de deux processus de relaxation. Premièrement, un processus de diffusion translationnelle à une dimension décrit la diffusion locale des hydrocarbures entre les clusters d'asphaltènes. Ce processus est caractérisé par un temps de corrélation translationnelle τ_{1D} ($\approx 1\text{ns}$). Deuxièmement, un processus de diffusion rotationnelle décrit la rotation lente des clusters d'asphaltènes. Il est caractérisé par un temps de corrélation rotationnelle τ_{rot} ($\gg \tau_{1D}$). La diffusion à une dimension ne se moyenne sur toutes les corrélations dipolaires entre les spins I et S , alors que la diffusion rotationnelle quant à elle, si elle suffisamment rapide, se moyenne sur ces corrélations dipolaires. Bien que l'équation 51 ressemble à celle de L. Zielinski (réf 30), nous voulons décrire comment ces processus de relaxation dépendent du paysage géométrique illustré sur la figure V.5.b.

La première étape consiste à évaluer la densité spectrale $J(\omega)$ de la transformée Fourier cosinus de $G(\tau)$:

$$J(\omega) = \sqrt{2\pi} \sqrt{\tau_{1D} \tau_{rot}} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_{rot}^2}} \quad (52)$$

Pour un processus de relaxation dipolaire (*I-S*) hétéro-nucléaire, $1/T_2$ et $1/T_1$ sont proportionnels aux combinaisons linéaires des densités spectrales aux fréquences de Larmor nucléaire (ω_I) et électronique ($\omega_S = 659 \omega_I$) suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2(\omega_I)} &= 2A \left[J(0) + \frac{3}{4} J(\omega_I) + \frac{13}{4} J(\omega_S) \right] \\ &= 4\sqrt{\pi} A \sqrt{\tau_{1D} \tau_{rot}} \left[1 + \frac{3\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_I^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_I^2 \tau_{rot}^2}} + \frac{13\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_S^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_S^2 \tau_{rot}^2}} \right] \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1(\omega_I)} &= A [3J(\omega_I) + 7J(\omega_S)] \\ &= \sqrt{2\pi} A \sqrt{\tau_{1D} \tau_{rot}} \left[\frac{3\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_I^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_I^2 \tau_{rot}^2}} + \frac{7\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_S^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_S^2 \tau_{rot}^2}} \right] \end{aligned} \quad (54)$$

La constante A peut être trouvée dans notre article joint dans les annexes. Ces nouvelles équations de relaxation permettent une simulation quantitative des effets relatifs de la diffusion quasi-1D des hydrocarbures par rapport à la diffusion rotationnelle des clusters d'asphaltènes. Leur validité peut immédiatement être vérifiée par une comparaison directe avec les dépendances expérimentales des temps de relaxation T_1 et T_2 avec la viscosité et la température (η/T) à différentes fréquences de Larmor (réf. 1, 31, 32 de l'article *E&F*). Dans ce but, nous illustrons dans la figure V.10.a, les variations théoriques de T_1 et T_2 avec τ_{rot} avec une autre valeur de τ_{1D} . Nous pouvons noter de l'équation 53 que $T_2 \propto 1/\sqrt{\tau_{rot}}$ dans l'intervalle de τ_{rot} dans les cas extrêmes ($\omega_I \tau_{rot} \ll 1$) et ($\omega_I \tau_{rot} \gg 1$). Cette dépendance est compatible avec la légère dépendance en fréquence de T_2 observée dans les expériences et dans la figure V.10.b.

A l'opposé, nous observons une transition nette de $T_1 \propto 1/\sqrt{\tau_{rot}}$ à un plateau $T_1 \approx C^e$ lorsque τ_{rot} avoisine $\omega_I \tau_{rot} \approx 1$. De plus, la valeur de ce plateau dépend drastiquement de la fréquence lorsque $\omega_I \tau_{rot} \gg 1$, ce qui est expérimentalement observé dans la figure 1 de la référence 1 de l'article *E&F*, où $T_1(80\text{MHz}) \approx 10 T_1(2\text{MHz})$ pour les huiles lourdes avec des viscosités élevées. Cette importante dépendance en fréquence est compatible avec la loi de puissance, $1/T_1(\omega_I) \propto \tau_{1D} / \sqrt{(\omega_I \tau_{1D})}$, qui provient de la dynamique à une dimension. Néanmoins, le profil NMRD des longs hydrocarbures calculé avec l'équation 54, figure V.10.b, avec une distance d'approche $\langle d_{IS} \rangle \approx 1.6\text{nm}$ supérieure à celle utilisée pour les hydrocarbures courts, $\approx 0.655\text{nm}$ (figure V.5.b), donne des valeurs de $1/T_1(\omega_I)$ inférieures à celles qui sont rapportées dans la figure V.5.a.

Pour une diffusion rotationnelle, il est admis que $\tau_{rot} = 1/(6D_{rot}) \propto \eta/T$ pour une diffusion à une dimension dans le confinement considéré (figure V.5.b), il a été démontré que pour une chaîne polymère τ_{ID} est relié à la longueur de chaîne N et le coefficient de friction statique ξ par une loi de puissance $\tau_{ID} \propto \xi N^\sigma$ où $0 \leq \sigma \leq 2$. Considérant que la dépendance en température du coefficient de friction statique soit faible devant celle de la diffusion rotationnelle activée, nous pouvons négliger l'effet de la température sur τ_{ID} nous trouvons $T_2(T) \propto 1/[\eta(T)]^{1/2}$. Ce comportement a été expérimentalement observé par Straley pour 10 huiles contenant plus de 4.7% d'asphaltènes. (réf. 35 de l'article *E&F*).

La deuxième étape consiste à considérer que la séquence *PGSE* nous permet de mesurer la diffusion translationnelle dans l'échelle des micromètres à cause du temps de diffusion $\Delta = 30$ ms long. Sur cette grande échelle, la relation entre la diffusion translationnelle et la viscosité est donnée par $D = kT/(6\pi R\eta)$, où R est la taille moléculaire moyenne.

La troisième étape consiste, quant à elle, à utiliser une approche multi-échelles pour connecter la loi de comportement hétérogène, $T_2 \propto 1/\sqrt{\eta}$, sur l'échelle des nanomètres et la loi de comportement homogène, $D \propto 1/\eta$, sur l'échelle des micromètres. Sur la base des arguments physiques présentés ci-dessus, cette approche nous conduit à la loi de comportement non linéaire $D \propto \sqrt{T_2}$, observée pour les petits temps de relaxation T_2 sur les figures V.6, en considérant le « *scaling non-linéaire* » $T_2 \left(\propto \frac{1}{\eta} \right) \rightarrow \sqrt{T_2} \propto 1/\sqrt{\eta}$ qui représente le changement de la dimensionnalité locale de la diffusion des hydrocarbures dû aux clusters d'asphaltènes.

Nous avons représenté sur la figure V.11 (1^{er} quadrant) une représentation graphique des effets de la transformation non linéaire, $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$, sur les différentes relations entre les coefficients de diffusion de translation et les temps de relaxation transverses (3^{ème} et 4^{ème} quadrants) dans les cas d'une huile brute avec (3^{ème} quadrant) et sans asphaltènes (4^{ème} quadrant). Le 2^{ème} quadrant représentant une simple rotation des échelles. Cette transformation représente l'effet d'un « *scaling non linéaire* » qui transforme les échelles de représentation de la relaxation transverse en présence d'asphaltène. En effet, nous avons observé que les distributions des T_2 de l'huile brute (en volume et en confinement) présentaient des distributions bimodales très larges, dont nous avons réussi à « *fitter* » ces distributions par une somme de deux lois log-normales. Par contre nous avons également observé que les distributions des T_1 pouvaient se « *fitter* » par une seule loi log-normale.

Du fait de la limite asymptotique de cette transformation de *scaling* pour les grandes valeurs de T_2 (petits hydrocarbures). Nous pouvons estimer que ces grandes valeurs de T_2 ne soient pas beaucoup affectées par cette transformation. Il n'en est pas de même pour les petites valeurs de T_2 qui, elles, sont très fortement affectées par cette transformation.

Ce que nous montrons dans cette figure est que nous pouvons parfaitement obtenir une relation de corrélation non linéaire $D \propto \sqrt{T_2}$ en partant de la transformation de *scaling* $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$. **Autrement dit, c'est au niveau de la dynamique moléculaire (rotation et translation des huiles à longues chaînes) que réside les principaux effets de la présence de l'asphaltène. La diffusion de translation moléculaire restant nettement moins affectée.** La comparaison des résultats obtenus dans les 3^{ème} et 4^{ème} quadrants montrent que nous reproduisons bien le

comportement $D \propto \sqrt{T_2}$ observé pour les huiles avec asphaltènes en partant de $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ et $D \propto T_2$ (huile sans asphaltènes).

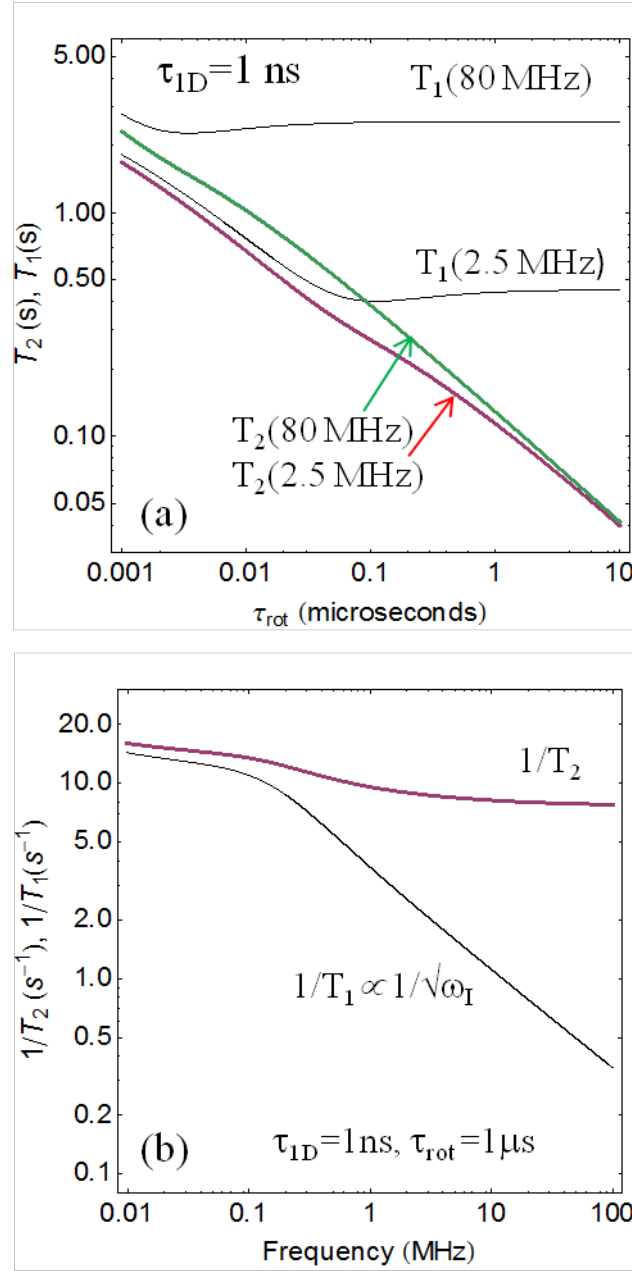


Figure V.10 : (a) Variations théoriques des temps de relaxation longitudinale (T_1) et transversale (T_2) en fonction du temps de corrélation rotationnelle τ_{rot} données par les équations 53 et 54. (b) Variations théoriques de ($1/T_1$) et ($1/T_2$) en fonction de la fréquence de Larmor (MHz).

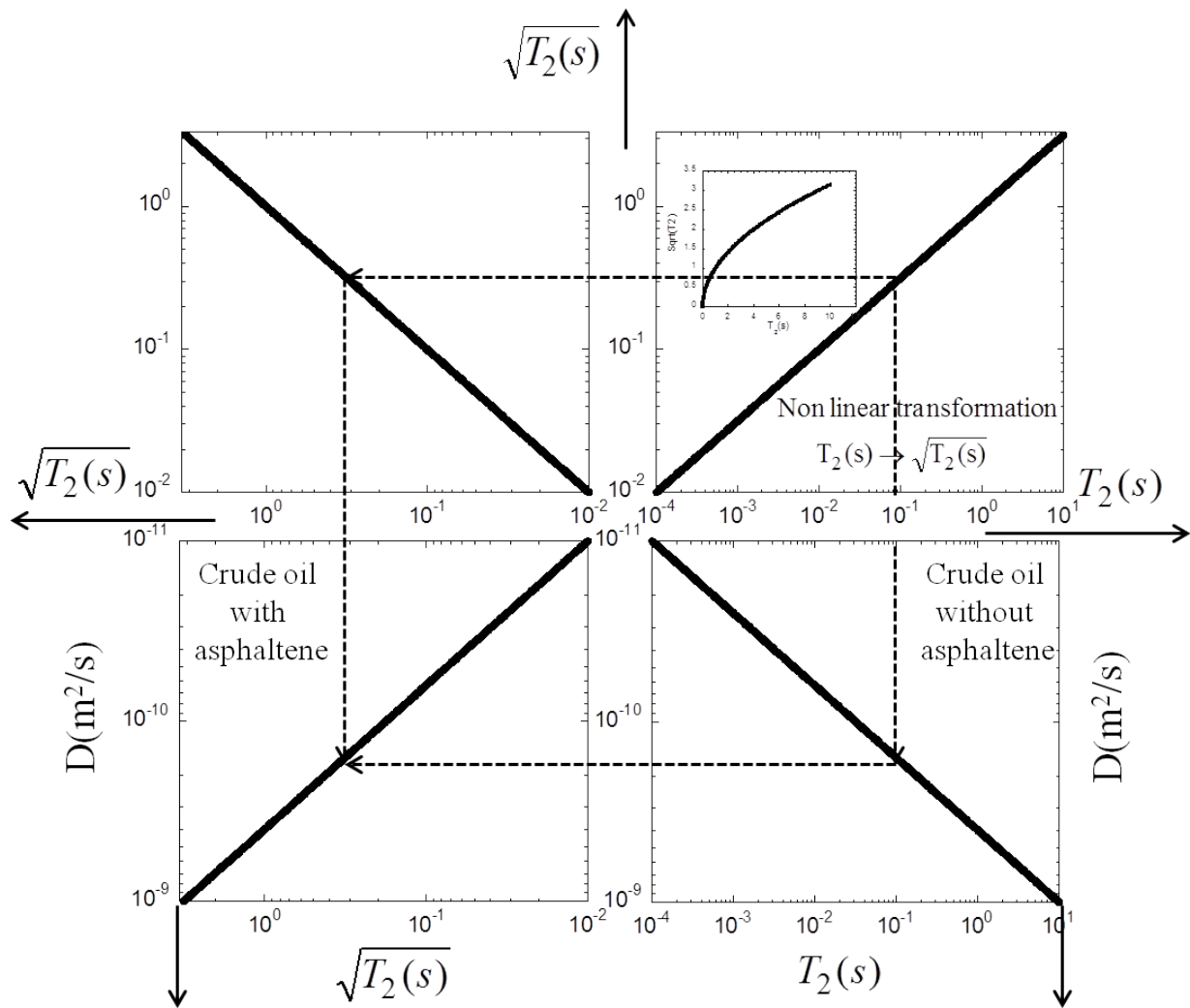


Figure V.11 Effet de la transformation non linéaire $T_2 \Rightarrow \sqrt{T_2}$ sur la relation entre D et T_2