



# Du pétrole et des idées ...

*Une équipe du Laboratoire Pierre Süe collabore depuis 1988 avec l'Institut Français du Pétrole, en vue d'étudier les interactions physico-chimiques entre les composés organiques du pétrole et les surfaces minérales constituant les gisements pétroliers.*



Gisement à Lacq - photo ELF

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un projet visant à optimiser la stratégie de récupération du pétrole pour en accroître le taux d'extraction. En effet, à l'heure actuelle, seulement 40 à 50 % des réserves de pétrole sont extraites d'un gisement pétrolier. L'objectif de l'étude est de décrire et de mieux comprendre les associations organo-minérales en contexte pétrolier. Etant donné la diversité des molécules présentes dans le pétrole et la variété des roches-réservoirs, il est important de rechercher quels sont les minéraux les plus impliqués dans les phénomènes de rétention de matière organique et de caractériser les molécules issues du pétrole, susceptibles d'être retenues. Nos études s'appuient sur l'utilisation de différentes techniques complémentaires, parmi lesquelles la microanalyse nucléaire, la microscopie électronique à balayage et à la microscopie à force atomique.

### ***Des composés qui s'accrochent ...***

Le taux de récupération du pétrole est étroitement lié à l'existence, à l'échelle microscopique, de deux types

d'interactions : (1) les interactions de nature physico-chimique (liaisons hydrogène, réactions acide-base, liaisons électrostatiques), intervenant entre certains composés particulièrement réactifs du pétrole, tels que les composés polaires comprenant de l'azote, de l'oxygène ou/et du soufre (hétéroatomes) et les surfaces minérales ; (2) les interactions de nature mécanique qui sont à l'origine de la localisation du pétrole dans les rugosités ou les fractures des surfaces minérales.

Pour modéliser un grès de réservoir pétrolier, des lames de verre de silice, des frittés de silice et des argiles (illite et kaolinite), fréquemment associées aux grès de gisement, ont été choisis comme échantillons modèles. Parmi les composés organiques présents dans le pétrole, des fractions lourdes («asphaltènes») contenant des hétéroatomes, puis des fractions azotées légères (pyridine, pyrrole) ont été sélectionnées. Les échantillons modèles ont été mis au contact des différents composés organiques, pendant 1 et 8 jours, à pression et température ambiantes et en l'absence de saumure (eau salée des gisements pétroliers).

## Des faisceaux qui nous éclairent ...

Pour accéder aux informations concernant les associations organo-minérales, les caractéristiques des dépôts organiques formés, telles que l'épaisseur, la structure et la composition chimique, ont été déterminées après la mise en contact solide/solution.

La microanalyse nucléaire a permis le dosage d'éléments constitutifs de la matière organique (carbone, azote, soufre) par l'exploitation de réactions nucléaires et de l'émission de rayons X induite par des protons (Phases Magazine n°7). La figure 1 représente le spectre de rétrodiffusion élastique d'un fritté de silice mis au contact d'une solution d'asphaltène. Ce spectre présente différents signaux liés à la rétrodiffusion élastique des protons incidents en surface des atomes de la cible. Le pic d'or est attribué à la couche de métallisation déposée en surface de l'échantillon afin de le rendre conducteur. Les signaux d'oxygène et de silicium sont caractéristiques du substrat de silice. Enfin, le pic de carbone, révélateur de la présence de matière organique, permet de déduire la concentration de carbone et l'épaisseur du dépôt organique.

La microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique ont permis de caractériser la distribution et la structure des dépôts organiques formés en surface des minéraux. Les photos 1 représente une image de microscopie électronique à balayage en mode «électrons rétrodiffusés» de la distribution d'asphaltène à la surface d'une lame de

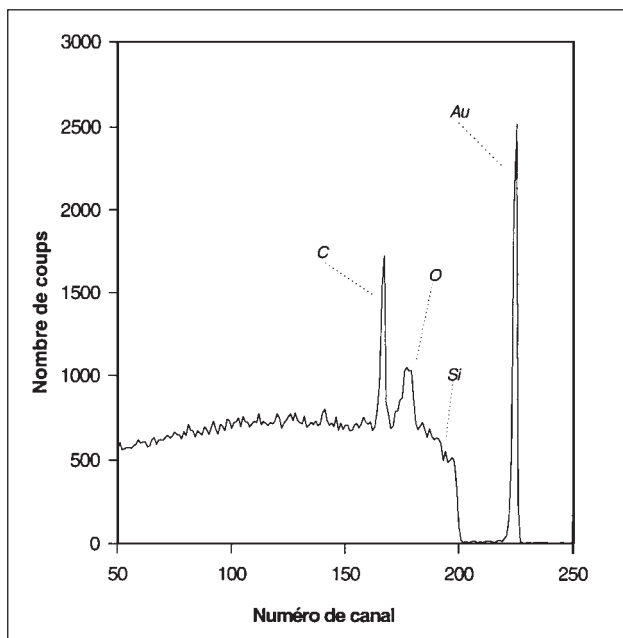


Figure 1 : Spectre des réactions nucléaires d'une couche d'asphaltènes sur un fritté de silice

verre. Les zones claires se rapportent au substrat de verre tandis que les parties foncées correspondent à la matière organique. La comparaison d'images obtenues par les deux types de microscopies, montre une hétérogénéité spatiale des dépôts organiques qui ne semble pas reliée à la rugosité du minéral.

L'association des trois techniques apporte toute l'information nécessaire. En effet, des résultats marquants se dégagent d'ores et déjà de cette étude. Plusieurs facteurs semblent

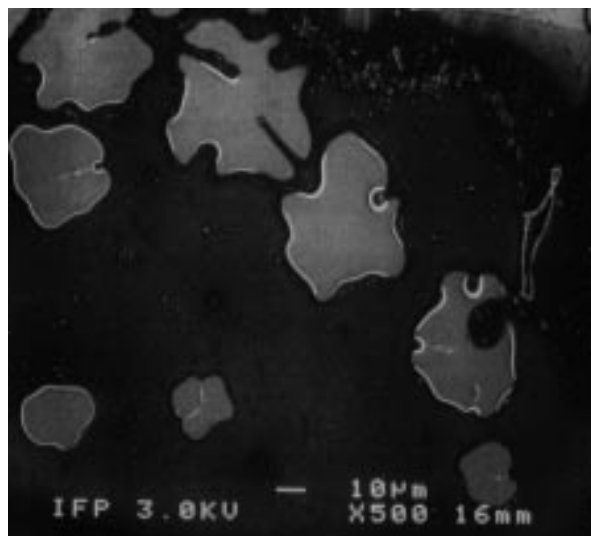


Photo 2 : Image de microscopie électronique à balayage d'une lame de verre imprégnée d'asphaltène montrant la répartition de la matière organique

influencer de manière significative la rétention de matière organique : (1) la nature du substrat minéral ; (2) le type de composé organique ; (3) les fractions lourdes comparativement aux molécules azotées légères ; (4) le rôle majoritaire de l'azote par rapport à celui du soufre dans la rétention des fractions lourdes par les surfaces minérales.

## "Des projets d'avenir ..."

Actuellement, ces études sont menées exclusivement à l'échelle du laboratoire. Pour les adapter aux conditions réelles d'un réservoir pétrolier, il est indispensable d'approfondir la compréhension des associations organo-minérales dans ce contexte. Cette ambition implique : (1) d'élargir la gamme de molécules organiques et de surfaces minérales modèles, (2) de se rapprocher des conditions physico-chimiques du gisement pétrolier (présence de saumure, pression, température, acidité).

### Pour en savoir plus :

F. Mercier, N. Toulhoat, P. Trocellier, C. Durand and M. Bisiaux "Characterization of organic matter in oil related rocks : experimental approach and illustration" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Vol. B77 (1993) 492-498.

F. Mercier, N. Toulhoat, P. Trocellier and C. Durand "Characterization of organic matter/minerals associations in oilfield rocks using the nuclear microprobe" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Vol. B85 (1994) 874-880.

### Contacts :

Florence Mercier (LPS) 01.69.08.52.35

Nelly Toulhoat/Patrick Trocellier (LPS) 01.69.08.57.86

Claudine Durand (IFP) 01.47.52.67.59

# QUAND LA SIMULATION S'ATTAQUE AUX AGREGATS

*Que se passe-t-il lorsque l'on dépose une ou plusieurs molécules à la surface d'un gros agrégat d'atomes d'argon ? Les molécules migrent-elles à la surface de l'agrégat ? Se rencontrent-elles ? Le groupe de chimie théorique du SPAM a développé des outils numériques pour simuler la dynamique de ces systèmes afin de répondre à ces questions.*

Les agrégats moléculaires, petits morceaux de matière condensée dont la taille peut être contrôlée, sont des objets de laboratoire très utiles en physico-chimie, par exemple pour la mise en évidence d'effets de taille dans les propriétés de la matière ou encore l'étude de la solvation moléculaire. De façon plus inattendue, un groupe d'expérimentateurs du SPAM a montré qu'ils se comportaient comme des microréacteurs chimiques possédant des propriétés originales. L'expérience consiste à déposer séquentiellement, à la surface d'un gros agrégat d'atomes d'argon (typiquement 1000, ce qui correspond à un rayon d'environ 25 Å), un certain nombre d'espèces réactives : d'abord des molécules, telles que N<sub>2</sub>O, puis des atomes de baryum et enfin à détecter les produits de réaction par leur émission de lumière. L'une des propriétés originales des agrégats est de servir de substrat et de confiner les entités déposées à leur surface. Obligées d'évoluer dans un volume fini, elles ne peuvent s'ignorer très longtemps. La seconde est que ces agrégats, malgré leur petite taille, constituent un bain thermique. Ils sont en effet susceptibles d'absorber l'excès d'énergie fournie par la réaction chimique et permettent de mettre en évidence de nouvelles voies réactives, non observées dans les expériences de collision en phase gazeuse. Ils peuvent enfin faciliter, avant la réaction, la préparation de l'un des deux réactifs sous forme de dimère ou de trimère, et ainsi modifier profondément le mécanisme de la réaction chimique.

Les méthodes actuelles de simulation numérique permettent de répondre à bon nombre de questions sur ces systèmes et offrent en particulier la possibilité d'accéder à des données temporelles et structurales difficilement appréhendables par l'expérience. Une première étude a ainsi été réalisée sur les systèmes Ba(Ar)<sub>n</sub> et (N<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(Ar)<sub>n</sub>, avec m allant de 1 à 4 pour n = 125 et 147. Ces agrégats d'argon possèdent un coeur icosaédrique constitué de deux couches complètes (de 12 et 42 atomes) autour d'un atome central ainsi qu'une troisième couche, partiellement ou complètement remplie selon leur taille (c'est-à-dire, avec 70 et 92 atomes respectivement).

Ces agrégats sont suffisamment volumineux pour rendre compte des effets de diffusion moléculaire et de bain thermique mais pas trop gros de manière à rester dans un domaine de temps de calcul raisonnable. Cette étude a permis de préciser la localisation des particules, leur orientation, d'apprécier leur mobilité et le rôle de la rugosité de la surface sur celle-ci et enfin leur aptitude à se regrouper pour former des dimères ou des trimères.

La simulation consiste à se donner un ensemble de particules (les atomes et les molécules) et à résoudre numériquement les équations de la dynamique classique. Au delà des problèmes techniques des simulations de dynamique moléculaire (algorithme d'intégration stable, temps de calcul raisonnable, échantillonnage pertinent), se pose le problème du potentiel d'interaction intermoléculaire lorsque l'on cherche à obtenir des données quantitatives. Le cas étudié est en effet particulièrement délicat à traiter car les interactions Ar/N<sub>2</sub>O et Ar/Ar sont du même ordre de grandeur. Le potentiel a donc été paramétré de manière à retrouver les géométries d'équilibre des complexes de van der Waals Ar-N<sub>2</sub>O, Ar-Ba et N<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>O connues expérimentalement. De plus, la distribution multipolaire utilisée pour calculer l'interaction électrostatique a été adaptée

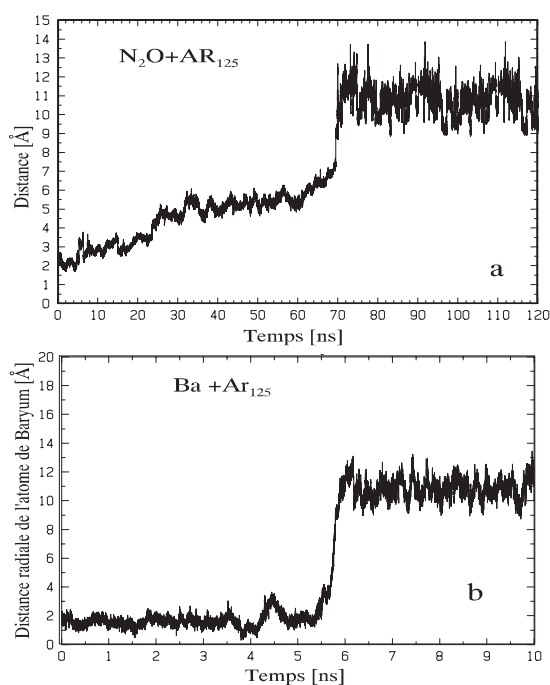


Figure 1 : Migration, en a) d'une molécule de N<sub>2</sub>O, en b) d'un atome de baryum, depuis l'intérieur d'un agrégat d'argon Ar<sub>125</sub> vers sa surface : évolution temporelle typique de la distance radiale R de l'atome ou de la molécule par rapport au centre de l'agrégat.

de façon à reproduire exactement le moment dipolaire expérimental de la molécule de N<sub>2</sub>O, afin que l'interaction dipôle-dipôle, prépondérante à longue distance, soit correctement évaluée. Cette exigence est fondamentale lorsque l'on cherche à savoir si les mouvements de deux molécules dans l'agrégat sont corrélés ou non.

## En surface ou à l'intérieur ?

Afin de répondre à la question de la localisation, le choix a été fait de placer les molécules à l'intérieur et de regarder

si elles y restaient. Dans les deux cas, Ba et  $N_2O$ , la molécule sort de l'agrégat à l'échelle de temps de la dizaine de nanosecondes. La dynamique montre cependant que le processus de diffusion en volume des deux espèces est très différent. Sur la figure 1a, on observe que la molécule de  $N_2O$ , qui occupe le volume de deux atomes d'argon, progresse graduellement jusqu'à la deuxième couche, puis saute enfin à la troisième. L'atome de baryum, plus volumineux, sort au contraire très brutalement de l'agrégat (figure 1b).

## Diffusion en surface

Les molécules de  $N_2O$  en surface se déplacent beaucoup, même aux températures basses des agrégats formés en détente supersonique (typiquement 30 K). La figure 2a,

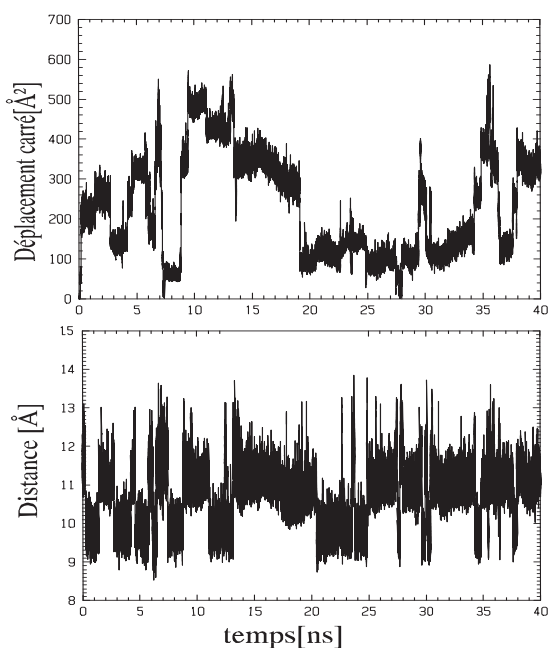


Figure 2 : Diffusion d'une molécule de  $N_2O$  à la surface d'un agrégat d'argon  $Ar_{125}$  : évolution temporelle, lors d'une simulation, en a) du déplacement du centre de masse de la molécule par rapport à une position de référence, à  $t = 0$ , et en b) de la distance radiale  $R$  de la molécule par rapport au centre de l'agrégat.

représentant le déplacement par rapport à une position de référence, montre que des distances de l'ordre de la taille de l'agrégat sont déjà couvertes à l'échelle de la dizaine de nanosecondes. La molécule se trouve en surface (figure 2b), soit au sein de la troisième couche d'argon incomplète ( $R \sim 9-10 \text{ \AA}$ ), soit, au dessus de celle-ci ( $R \sim 11 \text{ \AA}$ ). Dans tous les cas, elle ne s'enfonce pas et elle s'oriente de telle sorte que ce soit l'atome d'oxygène qui émerge, ce qui ne peut que faciliter la réaction d'oxydation du baryum.

## Formation des dimères

Le bain thermique évoqué plus haut est extrêmement efficace pour la formation des dimères à la surface de l'agrégat. Toutes les collisions entre deux molécules de  $N_2O$  entraînent la formation d'un dimère stable et le dépôt de  $m (\leq 4)$  molécules conduit à la formation de  $(N_2O)_m$  en surface de l'agrégat au bout de quelques dizaines de nanosecondes. La figure 3 représente une configuration instantanée d'un tel agrégat.

Par ailleurs, on a montré que le coefficient de diffusion d'une molécule en surface ne dépend pas de la présence d'autres molécules : les mouvements moléculaires ne sont pas corrélés, sauf bien sûr à très courte distance. Pour trouver les temps moyens de dimérisation à la surface des gros agrégats de l'expérience ( $n = 400-10\ 000$ ), il suffit donc simplement de simuler la marche au hasard des deux particules sur une surface sphérique de rayon correspondant. On parvient ainsi à des temps typiques de l'ordre de 200 ns, ce qui permet d'adapter la chronologie de l'expérience en conséquence.

L'ensemble de ces résultats a permis de valider un modèle cohérent d'interprétation des expériences de chimie en surface d'agrégat d'argon. Mais le champ d'application de la dynamique moléculaire classique dans les agrégats est bien plus vaste. La poursuite de ce travail sera l'étude des temps caractéristiques de réorganisation d'une couche de solvant autour d'une molécule de soluté optiquement excitée, fera écho aux expériences en phase liquide réalisées sur la source laser femtoseconde du DRECAM.

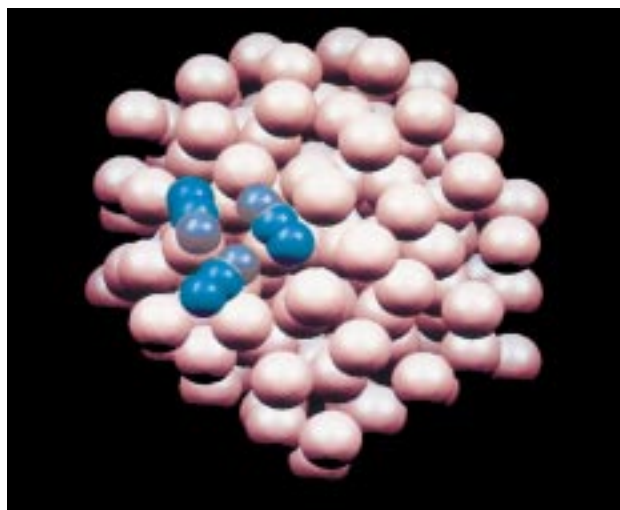


Figure 3 : Configuration typique de l'agrégat  $(N_2O)_3Ar_{125}$  après simulation de quelques nanosecondes, montrant la formation du trimère de  $N_2O$ .

## Pour en savoir plus ...

Sur la simulation de dynamique :

J.-P. Visticot et al., *J. Chem. Phys.* **100**, 158 (1994) et  
P. de Pujo et al., *Z. Phys. D* **25**, 357 (1993)

Sur les potentiels intermoléculaires :

V. Brenner et al., *Z. Phys. D* **30**, 327 (1994) et  
Ph. Millié et al., *J. Chim. Phys.* **92**, 428 (1995)

Sur les expériences :

A. Lallement et al., *J. Chem. Phys.* **99**, 8705 (1993).

## Contacts :

P. de Pujo 01 69 08 80 37

M.P. Gaigeot 01 69 08 37 8

Phases Magazine - (La lettre du DRECAM et du SPHT)

Directeur de la publication : François Gounand

Comité de rédaction : C. Fermon (SPEC) ☎ 0169 08 7540 ;

J.P. Blaizot (SPHT) ☎ 0169 08 7470 ; A. Menelle (LLB) ☎ 0169 08 38 34 ;

M. Mons (SPAM) ☎ 0169 08 63 75 ; L. Barbier (SRSIM) ☎ 0169 08 51 60 ;

E. Soulié (SCM) ☎ 169 08 47 37 ; S. Ayrault (LPS) ☎ 0169 08 71 08 ;

M. Gingold (SPHT) ☎ 0169 80 72 10.

ISSN n° 1276-8650. Dépôt légal 4<sup>e</sup> trimestre 1996.