



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement  
Département de Chimie-Physique des Réactions, UMR 7630 CNRS-INPL  
Département de Géochimie de l'Institut Français du Pétrole.

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**  
Spécialité : Génie des procédés

Présentée par  
**Élodie SALMON**

Sujet de la thèse:  
**Etude des mécanismes du craquage thermique par simulation  
dynamique moléculaire de géopolymères organiques avec un  
champ de force réactif - ReaxFF.**

Soutenue publiquement le 25 Janvier 2008, devant le jury composé de:

M., P. G. HATCHER, ODU, Norfolk, USA  
Mme., S. DERENNE, Bioemco, Paris  
M., C. PAILLARD, ICARE, Orléans  
M., R. MICHELS, G2R-UHP, Vandoeuvre-lès-Nancy  
M., P-M. MARQUAIRE, ENSIC-INPL, Nancy  
M., F. LORANT, IFP, Rueil-Malmaison

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Responsable IFP





*« Je suis né dans la ville d'Aubagne,  
sous le Garlaban couronné de chèvres,  
au temps des derniers chevriers.*

*Garlaban, c'est une énorme tour de roches bleues, plantée au bord du Plan d'Aigle, cet immense plateau rocheux qui domine la verte vallée de l'Huveaune. La tour est un peu plus large que haute : mais comme elle sort du rocher à six cents mètres d'altitude, elle monte très haut dans le ciel de Provence, et parfois un nuage blanc du mois de juillet vient s'y reposer un moment.*

*Ce n'est donc pas une montagne,  
mais ce n'est plus une colline... »*

*Marcel Pagnol, La gloire de mon père.*



*A ma famille*

*A tous ceux que j'aime*

*Et tous ceux qui ont cru en moi*

## **- Remerciements -**

### *Pour les Francophones*

Trois années passées et tant de personnes rencontrées...

A commencer par mes encadrants, François Lorant et Paul-Marie Marquaire, je les remercie pour avoir toujours été à mon écoute quel que soit le lieu où je me trouvais (Rueil-Malmaison ou Nancy, côte Ouest ou Est Américaine). Merci François, d'avoir proposé ce sujet aussi intéressant et ambitieux. Merci aussi pour ta grande disponibilité, quels que soient les décalages horaires, pour ta patience, ton humilité et tes mille et un conseils. Paul-Marie, je vous remercie pour votre enthousiasme, votre patience et vos conseils prodigués au cours de ces trois années. Je voudrais remercier Françoise Behar, chef de projet à l'Institut Français du pétrole pour avoir toujours montré un grand intérêt à mon travail, pour ses conseils et son soutien moral. Mes amitiés et mes remerciements s'adressent aussi au Professeur Gérard Scacchi du Département de Chimie Physique des Réactions à Nancy, pour son enthousiasme constant pour ce projet de thèse.

Je tiens à remercier Sylvie Derenne et Claude Paillard pour avoir examiné mon manuscrit ainsi que Patrick Hatcher et Raymond Michels d'avoir participé à la revue de ce travail de thèse.

Je voudrais remercier aussi Gabriel Wild de m'avoir accueillie au sein du Département de Chimie Physique des Réactions, à Nancy, ainsi que Bernard Coletta et Franck Heaselard de m'avoir accueillie au sein de la direction Géologie-Géochimie-Géophysique, département de Géochimie de l'Institut Français du pétrole à Rueil-Malmaison.

Je remercie le Professeur Claude Largeau de m'avoir accueillie dans le Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique à l'ENSCP. Un grand merci à Pierre Metzger pour m'avoir encadrée au niveau des expériences et d'avoir montré un si grand intérêt à ce travail.

Un grand merci à Liliane Le Bihan pour sa participation à l'achèvement de ce précieux manuscrit.

Comme la thèse est avant tout une grande expérience humaine, je voudrais aussi remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées dans les différents laboratoires avec qui j'ai collaboré. Je voudrais remercier mes collègues du département de Géochimie avec qui j'ai passé de bons moments tout au long de cette thèse. Mais aussi mes collègues des départements voisins de Géophysique et de Géologie.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique, pour leur jovialité et leur amitié.

Je voudrais remercier un peu plus particulièrement Jean-Philippe Leininger, Luc Fusetti et Franck Bourdelle, mes voisins de bureau, pour m'avoir supportée.

Un grand merci à mes différents colocataires tout d'abord Alexandra Cournot et Matthieu Angeli et aux autres Pintades, merci pour ces bons moments passés tous ensemble. Merci mille fois à Martin Bèche de m'avoir accueillie chez lui et supportée comme colocataire tout au long de ces années d'aventure. Merci à Stéphanie Roy pour son amitié, sa sympathie et nos échanges culturels Franco-Québécois. J'ai une pensée particulière pour la bande des joyeux lurons Bénédicte Blanchet, Feï Hong, Yannick Pion et Martin Bèche. Tous mes encouragements à ceux qui n'ont pas encore achevé la fin du commencement.

Un grand merci à mes amis de Marseille et de Paris pour votre présence constante et toutes ces soirées qui m'ont permis de décompresser.

Je voudrais remercier tout particulièrement mes enseignants de l'Université Aix-Marseille II qui m'ont transmis leur savoir et m'ont permis d'arriver jusqu'à ce Doctorat. Je pense notamment à Mme Evelyne Rosy, Mr Pierre Bun et Mr Alain Méou. Merci M. Méou pour m'avoir fait partager votre passion pour la chimie organique, pour vos conseils avisés et pour m'avoir enseigné les techniques de synthèse organique qui m'ont été très utiles au cours de ces travaux de thèse.

C'est aussi avec beaucoup de plaisir que j'ai repris contact avec Vincent Grossi à IMOG 2007 et avec Sarah Caradec, qui ont été les premiers à me donner un aperçu de la recherche en Géochimie Organique.

Je voudrais enfin remercier ma mère, ma grand-mère et ma soeur de m'avoir toujours encouragée dans l'entreprise de mes projets qui m'ont tout d'abord menée à Paris puis aux Etats - Unis. Un grand merci aux cuisinières pour ce pot de thèse inoubliable pour tous.

J'aimerais dédier ce travail à feu mon grand-père maternel et à mon père tous deux passionnés, à leur manière, par les sciences.

Je voudrais finir en remerciant Guillaume Martinat pour sa présence quelle que soit la distance, sa patience et son ouverture d'esprit. Merci d'avoir fait partie et de faire partie de cette grande aventure transatlantique.

**- Acknowledgments –**  
*For English speaker*

I would like to thank Professor William Goddard III for receiving me in the Materials and Process Simulation Center, California Institute of Technology, CA, USA. Thank you for your interest in that project and for many interesting discussions and suggestions.

I thank Dr. Adri van Duin for his instruction of molecular modeling, for his suggestions for this study and also for his friendship.

I would like to thank Professor Patrick Hatcher and Susan Hatcher for giving me a warm welcome in the Hatcher Group and in the College of Sciences Major Instrumentation Cluster, Old Dominion University, VA, USA. Thank you for your advice and for useful discussion on this study.

I thank Isaiah Ruhl for running the NMR and for useful discussion about the NMR interpretation.

I thank my roommate for their friendship, Julius, Tim and Maggie during my stay in Pasadena, CA and Corinna during my stay in Norfolk VA.

I would like to thank people of both groups for their kindness and for making my stay really nice.





<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	7
<b>CHAPITRE I. GENESE DES HYDROCARBURES DANS LA ROCHE MERE : CONCEPTS, EXPERIENCES ET MODELISATIONS.....</b>	<b>11</b>
I.1. LA MATIERE ORGANIQUE FOSSILE : ORIGINE ET DEVENIR .....	12
I.1.1 Formation de matière organique sédimentaire.....	12
I.1.2 Genèse des hydrocarbures.....	16
I.1.3 Expulsion et migration des hydrocarbures.....	24
I.2. OBJECTIFS DE LA THESE .....	27
I.2.1. Avantages et limites des modèles de craquage primaire.....	27
I.2.2 But de la thèse.....	30
I.2.3 Approche proposée dans la thèse.....	31
I.3. TECHNIQUES DE MODELISATION .....	33
I.3.1. Modélisation dynamique.....	33
I.3.2 Modélisation dynamique couplée au champ de force réactif (ReaxFF).....	34
I.3.3 Simulation de la maturation thermique de la matière organique sédimentaire.....	40
I.4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	44
I.4.1. Préparation des bio/géopolymères.....	44
I.4.2 Maturation artificielle du kérogène : Pyrolyse en milieu fermé.....	46
I.4.3 Caractérisation des kérogènes immatures et des résidus de pyrolyse.....	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	49
<b>CHAPITRE II. ETUDE DU CRAQUAGE PRIMAIRE D'UN BIOPOLYMERE ALIPHATIQUE : ALGAENAN DE BOTRYOCOCCUS BRAUNII RACE L.....</b>	<b>58</b>
II.1. ETUDE EXPERIMENTALE DU CRAQUAGE PRIMAIRE D'ALGAENAN RACE L.....	64
II.1.1. Sample : algaenan of <i>B. braunii</i> race L.....	67
II.1.2. Experimental.....	69
II.1.3. Results and discussion.....	72
II.1.4. Conclusion.....	95
II.2. SIMULATIONS NUMERIQUES DU CRAQUAGE PRIMAIRE DE L'ALGAENAN RACE L.....	96
II.2.1. Methods.....	98
II.2.2. Results.....	102
II.2.3. Discussion and conclusion.....	112
II.3. SYNTHESE DU CHAPITRE II .....	114
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	119
<b>CHAPITRE III. ETUDE DU CRAQUAGE PRIMAIRE D'UN BIOPOLYMERE AROMATIQUE : LIGNITE DE MORWELL.....</b>	<b>125</b>
III.1. ETUDE EXPERIMENTALE DU CRAQUAGE PRIMAIRE DU LIGNITE DE LA MINE DE MORWELL .....	131
III.1.1. Sample.....	132
III.1.2. Experimental.....	132
III.1.3. Results and discussion.....	133
III.1.4. Overall processes of maturation.....	150
III.1.5. Conclusions.....	151
III.2. SIMULATIONS NUMERIQUES DU CRAQUAGE PRIMAIRE DU LIGNITE DE LA MINE DE MORWELL .....	153
III.2.1. Procédure de simulation numérique.....	153
III.2.2. Résultats numériques de la maturation thermique .....	163
III.2.3. Discussion et Conclusions.....	186
III.3. SYNTHESE DU CHAPITRE III .....	193
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	195
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>198</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	207
<b>ANNEXES .....</b>	<b>209</b>
A.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	210
a) Pyrolyse en milieu fermé (Behar et al. 1989).....	210
b) Analyse des gaz : ligne de vide couplée à un pompe Toepler .....	211
c) Analyse élémentaire .....	212

d) Chromatographie en phase gazeuse.....	213
e) Chromatographie en phase liquide sous moyenne pression (MPLC) .....	214
f) Spectroscopie IR-TF .....	215
g) Résonance magnétique nucléaire.....	216
A.2. SIMULATION DYNAMIQUE REACTIVE.....	218
a) Présentation des principaux fichiers du simulateur.....	218
b) Energies de dissociation théoriques.....	223
A.3. ETUDES PRELIMINAIRES .....	224
a) Décomposition thermique du polystyrène .....	224
b) Décomposition thermique du néopentane .....	227
A.4. ETUDES ADDITIONNELLES .....	232
a) Décomposition thermique de kérogène en présence d'eau .....	232
b) Décomposition thermique de kérogène en présence de minéraux.....	234
A.5. OUTILS DE COMPARAISON DE DONNEES EXPERIMENTALES VERSUS NUMERIQUES .....	236
a) Simulation du spectre IR-TF .....	236
A.6. ARTICLE SOUMIS A LA REVUE ORGANIC GEOCHEMISTRY :SIMULATIONS NUMERIQUES DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU CHARBON DE MORWELL .....	238



# **Introduction**

Dans la sub-surface, au sein de la roche mère, la matière organique fossile est imprégnée d'eau et entourée d'une matrice minérale. Cette matière organique insoluble, le kérogène, est un mélange complexe et hétérogène de macromolécules bio organiques d'origine planctonique marin ou lacustre et/ou provenant des détritiques des végétaux supérieurs. Au cours des temps géologiques, sous l'effet croissant de la température et dans une moindre mesure de la pression, le kérogène subit une lente maturation thermique. Dans les bassins sédimentaires, ce craquage thermique du kérogène est à l'origine des gisements d'hydrocarbures. Il a lieu entre 80 et 200°C, pour des pressions de 20 à 100 MPa (200 à 1000 bar) (Tissot et Welte, 1984). Les hydrocarbures accumulés dans la roche mère sont ensuite expulsés et migrent dans les couches sédimentaires adjacentes. Le pétrole peut alors s'accumuler dans un réservoir géologique où il pourra être exploité par l'industrie pétrolière. Dans le but de prédire les quantités et la qualité des pétroles, il est important de comprendre les processus physico-chimiques à l'origine de cette transformation de la matière organique en hydrocarbures.

Ce processus obéit globalement aux principes de la cinétique chimique. Les travaux pionniers de Maier et Zimmerly (1924) et de Trask (1931) ont mis en évidence les effets conjugués du temps et de la température au cours de la maturation du kérogène. Ils ont démontré que la vitesse de transformation du kérogène est d'autant plus grande que la température est élevée et qu'une relation au premier ordre existe entre la quantité des hydrocarbures formés et leur vitesse de formation. Plus tard, dans les années 60 et 70, les premiers modèles de craquage primaire apparaissent, s'inspirant à la fois des modèles de réactivité des polymères et des approches développées par les charbonniers allemands à la fin des années 40 (von Huck et Karweil, 1955; Fitzgerald et van Krevelen, 1959; van Krevelen 1961; Pitt, 1962). Dans ces modèles cinétiques, la formation des hydrocarbures est décrite par un ensemble de réactions parallèles indépendantes supposées d'ordre 1. Les paramètres cinétiques sont calibrés au moyen d'expériences de pyrolyse à fortes températures, de 300 à 700°C, et sur des temps allant de plusieurs minutes à plusieurs semaines. Chaque réaction est caractérisée par une énergie d'activation, un facteur préexponentiel et une constante de vitesse calculée à partir de la loi d'Arrhenius. A partir de ce modèle cinétique, le potentiel pétrolier est extrapolé à basse température (Ungerer et Pelet, 1987). Ce modèle est actuellement utilisé dans les modèles de bassin pour prédire le potentiel en hydrocarbures. Cependant, son efficacité est limitée, le modèle cinétique qui est construit sur les données expérimentales, manque de précision (Nielsen et Dahl, 1991 ; Nielsen, 1992 ; Peters et al., 2006)

Dès la fin des années 80, des modèles structuraux des kérogènes et des charbons sont utilisés pour prédire à la fois la genèse d'hydrocarbures et des produits lourds (Solomon et al., 1988 ; Savage et Klein, 1989 ; Freund, 1992 ; Payne et Ortoleva, 2002 ; Kelemen et al. 2004 et Freund et al., 2007). Certains de ces travaux (Savage et Klein, 1989 ; Kelemen et al. 2004 et Freund et al., 2007) ont utilisé des méthodes stochastiques pour concilier à la fois les propriétés moléculaires de leur échantillon et la diversité des structures présentes dans les

kérogènes. Puis, un ensemble de réactions élémentaires spécifiques des structures et fonctions chimiques du modèle servent à transformer la matière organique. Ces réactions sont définies à partir des mécanismes observés dans les bassins sédimentaires ou au cours d'expériences de pyrolyse. Freund (1992) défend l'idée que cette approche a une précision identique à celle des modèles de bassin pour prédire la genèse des hydrocarbures. Cependant ces modèles demandent une grande précision dans la description du modèle moléculaire et du mécanisme réactionnel qui rend sa mise en œuvre plus difficile que celle des modèles empiriques.

En chimie théorique, la dynamique moléculaire est largement utilisée (i) pour simuler les propriétés des solides, des liquides et des gaz ; (ii) étudier la conformation des macromolécules (iii) ou encore comprendre les mécanismes réactionnels des protéines. Ces simulations dynamiques peuvent être réalisées en association avec des champs de force, c'est-à-dire un ensemble d'équations paramétrées qui décrivent les différentes contributions à l'énergie potentielle totale d'un système chimique (énergies de van der Waals, de Coulomb, de torsion, etc.). Cette technique représente un bon compromis entre la durée de calcul et la précision des paramètres simulés. Van Duin et al. (2001) ont développé un champ de force réactif, ReaxFF pour décrire les formations et les ruptures de liaisons des hydrocarbures. Cette technique peut être utilisée aussi bien sur de petites structures (<50 atomes) que sur de gros systèmes moléculaires ( $\geq 1000$  atomes). Ce champ de force permet de prédire des barrières d'énergie, d'étudier la sélectivité, la cinétique d'une réaction ou encore d'étudier les propriétés des matériaux (van Duin et Damsté, 2003 ; Strachan et al. 2003 ; Han et al. 2005, Chen et al., 2005 ; Chenoweth et al., 2006 ; van Duin et al., 2005 ; Buehler et al., 2006 ; Goddard III et al., 2006 a et b ; Lugwig et al., 2006, Leininger, 2007). Toutefois, ce champ de force réactif n'a jamais été utilisé pour décrire la réactivité de macromolécules complexes. Pour cette raison, cette thèse propose d'utiliser cette nouvelle technique de chimie moléculaire, les simulations dynamiques couplées à un champ de force réactif, pour prédire les processus de décomposition thermique des kérogènes. Comme les modèles précédents, cette approche nous permettra de décrire les réactions de craquage de kérogène à partir de macro modèles moléculaires. Cependant, le mécanisme de décomposition n'est pas au préalable défini.

Pour cette thèse on se propose d'étudier l'évolution structurale de deux bio/géopolymères possédant des propriétés différentes. L'algaenan race L est un biopolymère résistant de la paroi protectrice des algues *Botryococcus braunii*. Ce dernier a une structure essentiellement aliphatique et contient peu de fonctions chimiques. Le second bio/géopolymère est un charbon provenant de la mine de Morwell Open Cut en Australie. Ce charbon au stade de lignite est thermiquement immature et possède une structure majoritairement aromatique substituée par une grande diversité de fonctions chimiques. Les structures chimiques de ces deux bio/géopolymères ont fait l'objet de nombreuses publications (par exemple : Nimz, 1974, Alder, 1977 ; Stout et al., 1988, Derenne et al. 1989 ; Hatcher, 1989 ; Hatcher et al., 1989 ; Metzger et al., 1993 ; Hatcher et al., 1994 ; Behar and

Hatcher, 1995, Behar et al., 1995 ; Mc Kinney and Hatcher, 1996 ; Berthéas et al., 1999; Metzger and Largeau, 2002; Metzger et al., 2007). Nous nous sommes appuyés sur ces travaux et de nouvelles données expérimentales pour déterminer le plus précisément possible la structure chimique de nos deux échantillons.

La première partie de cette thèse consiste à étudier expérimentalement les premières étapes de la maturation thermique de ces deux bio/géopolymères. Sur une durée de 9h, les échantillons ont été pyrolysés, en milieu fermé et sous pression d'azote, pour des températures de 200, 225, 250, 275 et 300°C. Pour chacune des températures, un bilan complet de caractérisation et quantification des produits du craquage est établi. Des analyses complémentaires (composition atomique, spectroscopie infra rouge et résonance magnétique nucléaire) ont servi à caractériser expérimentalement la structure de départ des bio/géopolymères ainsi que celle des kérogènes résiduels de chaque expérience. Un schéma global de décomposition résume l'ensemble des processus et des données observées lors de ces expériences. Puis, dans le but de mettre en place la procédure de modélisation dynamique, des structures moléculaires simples constituées de fonctions chimiques et des structures aliphatiques et aromatiques représentatives de nos échantillons et contenant environ 20 et 100 atomes ont été définies. Chaque structure a ensuite été dupliquée pour constituer un système moléculaire d'environ 500 atomes sur lequel la procédure de simulation du craquage est mise en place. Ces simulations demandent moins de temps de calcul et permettent une analyse plus précise de la réactivité de chaque structure spécifique. Ensuite, cette procédure est appliquée telle quelle aux macromodèles d'algaenan et du lignite contenant environ 3000 atomes. Ces simulations nous donnent un mécanisme moléculaire probable du craquage de chaque macromolécule. Ces mécanismes de décomposition sont validés par comparaison avec les données expérimentales.

Dans un premier temps l'état de l'art est présenté sur (i) l'origine de la matière organique sédimentaire, (ii) les phénomènes observés dans la roche mère influençant la maturation au cours des temps géologiques et sur (iii) les différents modèles de craquage primaire. Ensuite, les concepts de modélisation dynamique et de champ de force réactif sont présentés. Les techniques expérimentales de pyrolyse et de caractérisation des échantillons et des résidus de pyrolyse sont décrites dans le chapitre I et en annexe. L'ensemble des résultats de cette étude est développé essentiellement sous forme d'articles dans les chapitres II et III. Dans ces deux chapitres, un modèle structural de l'échantillon considéré est tout d'abord établi. Puis, un bilan de masse des effluents de pyrolyse ainsi que la caractérisation des produits formés permet de mettre en évidence les mécanismes de décomposition thermique de chaque bio/géopolymère. La procédure utilisée pour simuler le craquage thermique est ensuite décrite. La réactivité de chaque structure spécifique, puis celle des macro modèles d'algaenan et du lignite sont présentés. Finalement, les mécanismes réactionnels obtenus lors des simulations sont comparés aux mécanismes observés lors des expériences de pyrolyses.



Ces travaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet et de plusieurs publications et communications sous les références suivantes :

*Brevet :*

Salmon, E., Lorant, F., Behar, F., 2006. Méthode pour quantifier la formation et la rétention d'hydrocarbures dans une roche mère. Patent Publication No. 2006/07148, IFP, 4 august 2006.

*Participation à congrès:*

Salmon, E., Lorant, F., Behar, F., Metzger, P., Largeau, C., van Duin, A. CT., and Goddard III, W A. (2006). Reactive molecular dynamic approach to thermal decomposition of kerogen. American Chemical Society (ACS) 231st National Meetings, Division of Computers in Chemistry , Atlanta, GA. March 26-30, abstract COMP 346.

Salmon, E., Leininger, J-P., Lorant, F., Marquaire, P-M., 2006. Simulation de la décomposition thermique du néopentane par modélisation moléculaire dynamique réactive : résultats et limites. Réunion annuelle du Groupe Français de Cinétique et Photochimie et du Groupement Français de Combustion. Nancy, France. 10-11 mai (poster).

Salmon, E., Lorant, F., van Duin, A.C.T., Behar, F., Goddard III, W.A. (2006). Molecular modeling of hydrocarbon generation from kerogen-like material advanced results and limitations. Gordon Research Conferences, Organic Geochemistry, Plymouth, NH, 10 August (communication).

Salmon, E., Lorant, F., Behar, F., van Duin, A. CT., and Goddard III, W.A. (2007) Thermal decomposition processes of kerogen from molecular dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field. American Chemical Society (ACS) 233rd National Meetings, Division of Petroleum Chemistry, Chicago, IL March 25-29, preprint paper

Hatcher, P.G., Behar, F., Lorant, F., Salmon, E., 2007. Keynote address - Chemical characterization of heavy fractions: modern approaches involving the combined use of multidimensional NMR and ultra-high resolution mass spectrometry. Les Rencontres Scientifiques de l'IFP : Molecular Structure of Heavy Oils and Coal Liquefaction Products, 12-13 April 2007, IFP-Lyon, France.

*Publications:*

Salmon, E., Behar, F., Lorant, F., Hatcher, P.G., Metzger, P., Marquaire, P-M. Thermal decomposition process in algaenan of *Botryococcus braunii* race L. Part 1: experimental data and structural evolution. Organic Geochemistry, *in press*.

Salmon, E., van Duin, A.C.T., Lorant, F., Marquaire, P-M., Goddard III, W.A. Thermal decomposition process in algaenan of *Botryococcus braunii* race L. Part 2: Molecular dynamics simulations coupling to the reactive force field, ReaxFF. *Organic Geochemistry*, *in press*.

Salmon, E., Behar, F., Lorant, F., Hatcher, P.G., Marquaire, P-M. Early maturation processes in coal. Part 1: Pyrolysis mass balances and structural evolution of coalified wood from the Morwell Brown Coal seam. *Organic Geochemistry*, *accepted manuscript*.

Salmon, E., van Duin, A.C.T., Lorant, F., Marquaire, P-M., Goddard III, W.A. Early maturation processes in coal. Part 2: Reactive dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field on Morwell Brown Coal structures. *Organic Geochemistry*, *submitted*.

## Références bibliographiques

- Adler, E., 1977. Lignin chemistry- Past, present and future. *Wood Science and Technology*, 11, 169-218.
- Behar, F., Derenne, S., Largeau, C., 1995. Closed pyrolyses of the isoprenoid algaenan of *Botryococcus braunii*, L race: Geochemical implications for derived kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2983-2997.
- Behar, F., Hatcher, P.G., 1995. Artificial Coalification of a fossil wood from Brown Coal by confined system pyrolysis. *Energy & Fuels* 9, 984-994.
- Berthéas, O., Metzger, P., Largeau, C., 1999. A high molecular weight complex lipid, aliphatic polyaldehyde tetraterpenediol polyacetal from *Botryococcus braunii* (L race). *Phytochemistry* 50, 85-96.
- Buehler, M.J., van Duin, A.C.T., and Goddard III, W.A., 2006. Multiparadigm Modeling of Dynamical Crack Propagation in Silicon Using a Reactive Force Field. *Physical Revue Letter*, 96, 095505.
- Chen, N., Lusk, M.T., van Duin, A.C.T., and Goddard III, W.A., 2005. Mechanical properties of connected carbon nanorings via molecular dynamics simulation. *Physical Revue B*, 72, 085416.
- Chenoweth, K., Cheung, S., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., Kober, E.M., 2005. Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of American Chemical Society*, 127, 7192-7202.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., and Berkaloff, C., 1989. Occurrence of a resistant biopolymer in the L race of *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 28, 1137-1142.
- Fitzgerald D., van Krevelen D.W., 1959. Chemical structure and properties of coal. XXI-The kinetics of coal carbonization. *Fuel* 38, 17-37.
- Freund H, 1992. Application of a detailed chemical kinetic model to kerogen maturation. *Energy Fuels*, 6, 318-326.
- Freund, H., Walters, C.C., Kelemen, S.R., Siskin, M., Gorbaty, M.L., Curry, D.J., Bence, A.E., 2007. Predicting oil and gas compositional yields via chemical structure-chemical yield modelling (CS-CYM) : Part 1 – Concepts and implementation. *Organic Geochemistry*, 38, 288-305.
- Goddard III, W.A., Merinov, B., van Duin, A.C.T., Jacob, T., Blanco, M., Molinero, V., Jang, S.S., Jang, Y.H., 2006 a. Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes. *Molecular Simulation* 32, 251–268.
- Goddard III, W.A., van Duin, A.C.T., Chenoweth, K., Cheng, M-J., Pudar, S., Oxgaard, J., Merinov, B., Jang, Y. H., Persson, P., 2006 b. Development of the ReaxFF reactive force field for mechanistic studies of catalytic selective oxidation processes on BiMoOx. *Topics in Catalysis*, 38, 93-103.
- Han, S. S., van Duin, A. C. T., Goddard III, W. A., Lee, H. M., 2005. Optimization and Application of Lithium Parameters for the Reactive Force Field, ReaxFF. *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 4575-4582.
- Hatcher, P. G., 1989. Chemical structure models for coalified wood (vitritine) in low rank coal. *Organic Geochemistry* 16, 959-968.

- Hatcher, P.G., Wilson, M.A., Vassallo, A.M., Lerche III, H. E., 1989. Studies of angiospermous wood in Australian brown coal by nuclear magnetic resonance and analytical pyrolysis: new insights into the early coalification process. *International Journal of Coal Geology* 13, 99-126.
- Hatcher, P.G., Wenzel, K.A., and Cody, G.D., 1994. In: Vitrinite reflectance as a maturity parameter. Coalification reactions of vitrinite derived from coalified wood. *ACS Symposium Science*, 570, Chapitre 8, 112-135.
- Kelemen, S.R., Freund, H., Siskin, M., Carry, D.J., Xiao, Y., Olmstead, W.N., Gorbaty, M.L., Bence, A.E., 2004. Chemical structural and composition yields model for predicting hydrocarbon thermolysis products. US Patent Publication No, 2004/0019437 ExxonMobil Upstream Research Co., Houston TX (assignee), 21 claims, 10p.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Mankiewicz, P.J., 2006. Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation. *AAPG Bulletin*, 90, 387-403
- Leininger, J-P., 2007. Stabilité thermique de composés hydroaromatiques et aromatiques des fluides pétroliers : Etude expérimentale, modélisation théorique et cinétique. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Chapitre IV, 253 p.
- Ludwig, J., Vlachos, D. G., van Duin, A. C. T., Goddard III, W. A., 2006. Dynamics of the Dissociation of Hydrogen on Stepped Platinum Surfaces Using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of Physical Chemistry B.*, 110, 4274-4282.
- Maier, C.G., Zimmerly, S.R., 1924. The chemical dynamics of the transformation of the organic matter to bitumen in oil shale. *Bulletin University of Utah*, 14, 7, 62-81.
- Mc Kinney, D. E., Hatcher, P.G., 1996. Characterization of peatified and coalified wood by tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis. *International Journal of Coal Geology*, 32, 217-228.
- Metzger, P., Pouet, Y., Bischoff, R., Casadevall, E., 1993. An aliphatic polyaldehyde from *Botryococcus braunii* (A race). *Phytochemistry* 32, 875-883.
- Metzger, P., Largeau, C., 2002. Natural polyacetals. In: Steinbüchel, A. (Ed.), *Biopolymers*, vol. 9. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 113-127.
- Metzger, P., Rager, M.N., Largeau, C., 2007. Polyacetals based on polymethylsqualene diols, precursors of algaenan in *Botryococcus braunii* race B. *Organic Geochemistry* 38, 566-581.
- Nielsen, S.B., and Dahl, B., 1991. Confidence limits on kinetic models of primary cracking and implications for the modelling of hydrocarbon generation. *Marine and Petroleum Geology*, 8, 483-492.
- Nielsen, S.B., 1992. Uncertainties in kerogen kinetics parameters and consequences for hydrocarbon modelling. *Journal of Applied Geophysics*, 29, 69-70.
- Nimz, H., 1974. Beech lignin-proposal of a constitutional scheme. *Angewandte Chemie International Edition England*, 74, 313-321.
- Payne, D. F., Ortoleva, P. J., 2002. A model for lignin alteration—part I: a kinetic reaction-network model. *Organic Geochemistry*, 32, 9, 1073-1085.
- Pitt G.J., 1962. The kinetics of evolution of volatile products from coal. *Fuel*, 41, 267-274.
- Savage, P.E., Klein, M.T., 1989. Asphaltene reaction pathways - V. Chemical and mathematical modeling. *Chemical Engineering Science* 44, 393-404.

Solomon, P.R., Hamblen, D.G., Carangelo, R.M., Serio, M.A., Deshpande, G.V., 1988. General model of coal devolatilization. *Energy & Fuels* 2, 405-422.

Stout, S.A., Boon, J.J., Spackman, W., 1988. Molecular aspects of peatification and early coalification of angiosperm and gymnosperm wood. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 52, 405-414.

Strachan, A., van Duin, A.C.T., Chakraborty, D., Dasgupta, S. and Goddard III, W.A., 2003. Shock Waves in High-Energy Materials: The Initial Chemical Events in Nitramine RDX. *Physical Review Letter*, 91, 098301.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. 2nd edition. Springer Verlag, Berlin.

Trask, P.D., 1931. Time versus temperature in petroleum generation. *AAPG Bulletin* 15, 83-84

Ungerer P., Pelet R., 1987. Extrapolation of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*, 327, 6117, 52-54.

van Duin A.C.T, Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A., 2001. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, 105, 9396-9409.

van Duin A.C.T, Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. *Organic Geochemistry*, 34, 515-526.

van Duin, A.C.T., Zeiri, Y., Dubnikova, F., Kosloff, R., and Goddard III, W.A., 2005. Atomistic-Scale Simulations of the Initial Chemical Events in the Thermal Initiation of Triacetone triperoxide. *Journal of American Chemical Society*, 127, 11053-11062.

von Huck G., Karweil J., 1955. Physikalisch-chemische Probleme der Inkohlung. *Brennstoff-Chemie*, 36, 1/2, 1-32.



# **Chapitre I**

## **Genèse des hydrocarbures dans la roche mère :**

### **Concepts, expériences et modélisations**

## **I.1. La Matière organique fossile : origine et devenir**

Dans cette section, on rappelle brièvement les principales étapes de la formation du pétrole et du gaz dans les bassins sédimentaires. Une première partie décrit l'évolution de la matière organique sédimentaire au cours de l'histoire du bassin. Une seconde partie présente les phénomènes inhérents à la migration des hydrocarbures de la roche mère au réservoir et de la préservation des hydrocarbures dans les bassins sédimentaires.

### **I.1.1 Formation de matière organique sédimentaire**

#### **a) Origine de la matière organique**

Les gisements de pétrole et le gaz présents dans la sub-surface trouvent leur origine dans les résidus organiques issus de la mort d'êtres vivants animaux ou végétaux. Cette matière organique résiduelle, qui échappe à l'oxydation sous forme de CO<sub>2</sub>, est mélangée aux sédiments qui s'accumulent par couches successives pendant des millions d'années. Lorsque la teneur en matière organique dans les sédiments est significative (plus de 2% en poids), on peut parler de *roche mère*.

La formation d'une roche mère est conditionnée par des processus bio-physico-chimiques permettant une conservation partielle de la matière organique. Ces processus ont lieu dans des bassins sédimentaires dans les milieux aquatiques anoxiques et moyennement profonds. Un milieu est anoxique lorsqu'il contient moins de 0,1 ml/l d'oxygène dissous (Rhoades et Morse, 1971). Trois environnements de dépôt sont particulièrement favorables à la formation de matière organique sédimentaire :

- *L'environnement lacustre* : les eaux lacustres de surface sont riches en planctons tandis que les eaux plus profondes sont peu agitées, donc peu oxygénées et favorisent la conservation de la matière organique. Dans ce milieu de dépôt, l'apport de matière organique provient essentiellement des végétaux supérieurs terrestres et des planctons d'eau douce.

- *L'environnement deltaïque* : Les eaux sont peu profondes et favorables à l'accumulation sédimentaire. De forts apports détritiques proviennent des rivières et s'accumulent dans la plaine deltaïque.

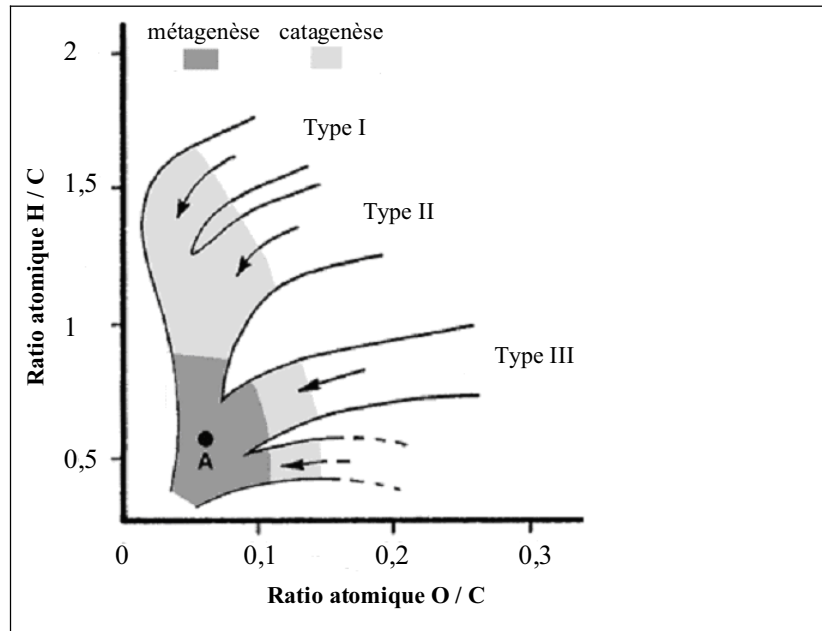
- *L'environnement marin côtier* : Sur le plateau continental, les eaux moyennement profondes sont propices à l'accumulation de matière organique. Un apport de matière provient des débris de végétaux continentaux transportés par les vents et des planctons marins présents dans le milieu.

De nombreuses classifications ont été proposées pour caractériser la matière organique fossile : en fonction de son environnement de dépôt (Subbota et al., 1976), en fonction de la



nature des produits pétroliers dont elle est à l'origine, en fonction de sa composition en macéraux, etc. La classification la plus utilisée à l'heure actuelle, basée sur la physico-chimie du kérogène – plus précisément sa composition atomique – est représentée par un diagramme H/C en fonction de O/C (appelé aussi diagramme de van Krevelen). Trois principaux types de kérogènes sont définis, comme représenté dans la Figure I-1 (Durand et Monin, 1980).

Figure I-1: Classification des principaux types de kérogènes (Durand et Monin, 1980)



La nature chimique des kérogènes étant intimement liée à leur origine organique, chaque type de matière organique est généralement associée à un environnement de dépôt particulier. Le tableau I-1 résume les principales caractéristiques des principaux types de kérogènes.

Table I-1 : Classification des kérogènes suivant leur composition moléculaire et atomique (Tissot et Welte, 1984)

Type de matière organique	Origines		H/C	O/C	Structures chimiques principales
I	Planctons, algues	Lacustre	~1.5	~0.1	-chaînes aliphatiques hydrocarbonées -peu de structures cycliques et aromatiques
II	Biomasse planctonique	Marin	~1.3	~0.15	-chaînes aliphatiques moins longues -structures cycliques et aromatiques plus importantes que dans le type I
II-S					-teneur élevée en soufre (8-14%)
III	Végétaux supérieurs	Terrestre	0.7-0.9	0.3-0.4	-structures aromatiques -beaucoup des fonctions oxygénées.

## **b) Processus de formation de la matière organique insoluble**

La biomasse est constituée de glucides, lipides, protéines et d'hydrates de carbone. Différents mécanismes peuvent transformer ces composés, aboutissant à la formation de structures insolubles (dans les solvants organiques), résistant à la biodégradation, et appelées *kérogène*.

Deux modes d'évolution de la matière organique sont principalement observés : (i) un enchaînement de réactions de biodégradation et de recondensation transforme les structures chimiques en macromolécules de moins en moins solubles (acide fulvique, acide humique et humine), (ii) la préservation sélective de macromolécules appelées géopolymères, résistantes aux processus d'altération associés à la sédimentation et à la diagenèse.

### **◇ Evolution par dégradation –recondensation :**

La majeure partie de la biomasse est biodégradée et/ou condensée dans les sédiments. Ces réactions sont à l'origine de la formation de matière humique soluble (acide fulvique et humique) et insoluble (humine). De nombreux processus ont été identifiés, on peut citer :

- *La réaction de Maillard (1912, 1916)* qui décrit la condensation en milieu aqueux oxygéné, des amino-acides et des glucoses. Cette condensation est à l'origine des composés mélanoïdes constituant les sols.

- *Oxydation - condensation des phénols* : Les phénols sont fréquemment observés dans les matières humiques. Des mécanismes de condensation de ces structures entre elles (Schintzer et al., 1984) ou avec d'autres composés solubles tels que les amino-acides (Stevenson et Butler, 1969) ou les sucres (Martin et Haider, 1971) ont été proposés.

- *Réticulation oxydative* : La polymérisation en milieu oxygéné a été envisagée par Harvey (1983) pour expliquer la polymérisation de lipides polyinsaturés de la matière humique marine. La présence de fonction ester reliant des acides gras et des phénols a aussi été rapportée comme processus de condensation (van Krevelen, 1993 ; Schnitzer, 1978).

Cependant l'enchaînement de ces processus à l'issue de la formation des kérogènes est mal identifié. Une revue des différents enchaînements proposés dans la littérature a récemment été développée par Vandenbrouck et Largeau (2007). Quelle que soit la succession de réactions, seule la matière organique insoluble est préservée dans les sédiments au cours des temps géologiques.

◇ *Evolution par préservation sélective :*

D'autres macromolécules sont peu ou pas transformées par la biodégradation ni par l'altération. Des études comparant la structure chimique et microscopique de microorganismes et de matières organiques sédimentaires, ont montré que des macrostructures présentes dans les enveloppes protectrices de nombreux organismes sont très résistants à la dégradation (bio)chimique (Tegelaar et al., 1989). Ces biomacromolécules ou géopolymères sont insolubles dans tous les solvants usuels (acides ou basiques) et sont non hydrolysables en laboratoire. Cette résistance aux processus bio-physico-chimiques accompagnant la sédimentation et la diagenèse permet à ces géopolymères de s'accumuler dans les sédiments. La première preuve directe de la conservation de biomacromolécules a été établie par comparaison des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de composés insolubles isolés à partir de microalgues et de sédiment sapropel récent du lac Mangrove, Bermudes (Hatcher et al., 1983). Au même moment, des macromolécules résistantes, appelées algaenan, constituant la paroi protectrice de microalgues *Botryococcus Braunii* et *Tetraedron minimum* ont été identifiées dans les roches mères de l'Ordovicien (Largeau et al. 1984, 1986) et de l'Eocène (Goth et al., 1988), respectivement.

Un certain nombre de macromolécules présentes dans les kérogènes s'avèrent être partie ou la totalité d'une structure protectrice de bioorganismes. On peut citer entre autres les biomacromolécules de cutane (polyester macromolécule présente dans la cuticule des plantes), suberane (macrostructure aliphatique des parois du périoderme de certaines plantes), sporopolenine (composé de la paroi protectrice des exines chez les végétaux inférieurs et des pollens chez les végétaux supérieurs) et lignine (composé de la paroi des vaisseaux ligneux chez les végétaux supérieurs).

Des processus physico-chimiques peuvent aussi entraîner la préservation de composés a priori solubles et biodégradables :

- *Encapsulation des protéines* : Habituellement les protéines sont des molécules qui sont rapidement biodégradées ou minéralisées au cours de la diagenèse. Néanmoins un mécanisme d'encapsulation dans des matrices organiques résistantes permet la préservation de ces structures fragiles dans les sédiments récents et anciens (Gracelette-Lepecq et al., 2000, Zang et al., 2000, Mongenot et al., 2001).

- *Protection par les minéraux argileux* : Des monocouches de composés labiles peuvent s'adsorber sur des argiles. De cette façon ces composés échappent aux mécanismes de dégradation diagénétique (Keil et al., 1994, Mayer, 1994).

## **I.1.2 Genèse des hydrocarbures**

### **a) Concepts de maturation de la matière organique**

Au cours de l'enfouissement des sédiments, la matière organique est transformée par craquage thermique. Plusieurs stades d'avancement de cette maturation thermique ont été définis (Tissot et Welte, 1978) et sont présentés dans cette section.

#### *◇ La diagenèse de la matière organique*

La diagenèse est la transformation de la matière organique détritique en kérogène, selon les processus décrits dans la section précédente. La diagenèse organique est caractérisée chimiquement par la disparition quasi-totale des acides fulviques et humiques (Tissot et Welte, 1984), et par l'élimination des groupements fonctionnels oxygénés et azotés (Huc, 1980). A cette étape de l'évolution sédimentaire, le kérogène est thermiquement immature. En effet cette matière complexe n'a pas encore subi de réaction de craquage aboutissant à la formation d'hydrocarbures liquides et gazeux.

#### *◇ La catagenèse du kérogène*

La catagenèse, ou "fenêtre à huile", fait suite à la diagenèse et débute lorsque le kérogène devient thermiquement instable. Durant cette phase de maturation thermique, 50 à 90 % de la masse du kérogène se transforme en bitume, eau, CO<sub>2</sub>, et hydrocarbures liquides et gazeux. Le kérogène résiduel se trouve modifié, il se densifie par appauvrissement en atomes d'hydrogène et s'enrichit en structures aromatiques (Sallé et Debyser, 1976, Pelet, 1980). Ces processus ont habituellement lieu à des profondeurs de 2 à 4 km et sous des températures de 60°C à 120°C (Hunt, 1996).

#### *◇ La métagenèse du kérogène*

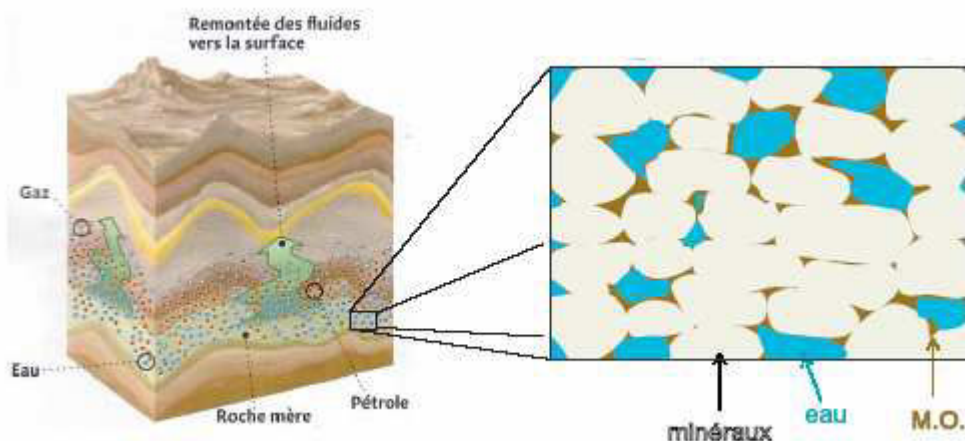
La métagenèse, ou "fenêtre à gaz", est une étape ultime de maturation thermique du kérogène. Lorsque la roche mère est soumise à des températures supérieures à 150 °C (i.e., au-delà de 4 km de profondeur), le kérogène, dont la structure est déjà très aromatique, peut de nouveau subir un craquage conduisant à la formation de méthane essentiellement (Lorant et Behar, 2002). L'aromaticité du kérogène est telle qu'elle tend vers une structure graphitique (Hunt, 1996).

### **a) Conditions de genèse des hydrocarbures dans la roche mère**

Dans la section précédente, on a décrit les principales étapes de dépôt et de maturation thermique de la matière organique fossile. Ces processus n'ont pas lieu en milieu inerte, mais au sein de la matrice minérale de roches sédimentaires gorgées d'eau (Figure I-2). Ainsi, en

plus des effets intrinsèques de la température et de la pression, on peut se poser la question de savoir si la présence d'eau et de minéraux a une influence sur la physico-chimie de la réaction de décomposition thermique du kérogène.

Figure I-2 : Représentation schématique d'une roche mère dans les bassins sédimentaires.



#### ◇ *Effets couplés du temps et de la température*

Le gradient géothermique dans les bassins sédimentaires, qui est en moyenne de 30°C/km (Sallé et Debyser, 1976), varie dans le temps et l'espace. Cette évolution de la température dans les sédiments avec la profondeur est à l'origine de l'évolution thermique du kérogène en hydrocarbures.

Dès les années 1920, l'effet conjugué de la température et du temps sur la genèse des hydrocarbures a été démontré dans les conditions de laboratoire (Maier et Zimmerly, 1924 et Trask, 1931). Plus tard, Pratt (1943) a mis en évidence une corrélation entre la composition des hydrocarbures et l'âge géologique des réservoirs. Il faut attendre les années 1960 pour que soient démontrés les effets du temps et de la température sur la vitesse globale de formation des hydrocarbures à l'échelle des bassins sédimentaires (Philippi, 1965 ; Louis et Tissot, 1967 ; Albrecht et Ourisson, 1969). L'observation des systèmes naturels a permis d'établir que la formation des hydrocarbures obéit aux lois de la cinétique chimique (Tissot, 1969; Connan, 1974; Tissot et al., 1975). Ces principes sont appliqués pour réaliser des expériences de pyrolyse de kérogène au laboratoire. Il est ainsi possible de simuler, pendant quelques heures à quelques mois et pour des températures de 200 à 600 °C, les processus de transformation du kérogène en hydrocarbures qui ont lieu dans les conditions naturelles à plus faible température et pendant plusieurs millions d'années. Ces expériences de maturation artificielle sont couramment utilisées pour caractériser les roches mères et les kérogènes, et permettent également de calibrer des modèles géochimiques utilisés en simulation des bassins sédimentaires (voir section suivante).

### ◇ *Effets de la pression*

L'influence de la pression sur la réaction de craquage primaire a fait l'œuvre de peu de travaux dans la littérature. En effet, la mise en œuvre d'expériences en laboratoire à pression variable contrôlée se révèle être un exercice très contraignant. Toutefois, quelques expériences de pyrolyse en milieu fermé sur différents types de kérogènes ont été publiées. Monthioux et al. (1986) n'ont observé aucun effet de la pression sur un kérogène de type III, en présence ou en absence d'eau. Par ailleurs les travaux portant sur les kérogènes de type I, II et II-S (Price et Wenger, 1992, Freund et al. 1993, Michels et al. 1994 et 1995) ont montré un effet inhibiteur de la pression sur la réaction de craquage. Michels et al. (1995) montrent que la pression hydrostatique a un plus grand effet inhibiteur que celui de la pression générée par les effluents. L'ensemble des auteurs s'accorde à dire que cet effet est modéré dans les conditions expérimentales (Freund et al., 1993, observe un retard de 10°C de la maturation). Dans les conditions géologiques, la pression est moins forte que dans les conditions expérimentales, il est donc supposé que l'effet de la pression est encore moins important. Il est généralement admis que la pression influence peu le milieu réactionnel en comparaison de la température. Son effet est variable et dépend à la fois du milieu réactionnel (par exemple en présence ou absence d'eau) et du type de réactions mises en jeu (réaction uni ou bi moléculaire, inter ou intra moléculaire).

Cependant, des travaux récents sur des pyrolyses aqueuses à pression et température contrôlées ont montré que la pression hydrostatique ralentit la décomposition thermique des kérogènes et des huiles (Hill et Lewan, 2007, Uguna et al. 2007, Snape et al., 2007 ; Wang et Du, 2007). Les expériences de décomposition thermique d'une roche mère immature de Uguna et al. (2007) présentent une réactivité différente sous pression de vapeur d'eau et sous pression d'eau à l'état liquide. En présence d'un volume inférieur à 10 ml de vapeur d'eau, la roche mère génère une quantité croissante de gaz et de bitume. Au-delà de ce volume de vapeur d'eau ou en présence d'eau à l'état liquide, la quantité de produits de décomposition décroît. Hill et Lewan (2007) considèrent que, au cours des expériences de pyrolyse réalisées à des températures inférieures à 330°C - 72h, leur échantillon de roche mère est essentiellement converti en bitume. Ils observent que la pression hydrostatique a un effet mineur sur cette réaction. Tandis que au cours de pyrolyse à plus forte température (330-356°C / 72 h), la transformation du bitume en huile devient le mécanisme prépondérant. Les auteurs montrent qu'à ces températures, l'augmentation de la pression hydrostatique entraîne une diminution de la genèse des hydrocarbures. Hill et Lewan (2007) suggèrent que (i) l'effet de la pression favorise les réactions de recombinaison (« cross-linking reactions ») dans le bitume défavorisant la genèse d'hydrocarbure et/ou que (ii) le volume disponible, réduit sous l'effet de la pression pourrait aller à l'encontre de la formation des hydrocarbures.

### ◇ *Effets de la matrice minérale*

De nombreuses études ont abordé le problème de l'influence des minéraux sur la décomposition thermique de la matière organique. Les premiers travaux ont porté sur l'interaction entre des minéraux et des acides gras (Jurg et Eisma, 1970; Shimoyama et Johns, 1972; Almon et Johns, 1977; Aizenshtat et al., 1984), puis en présence de précurseurs de matière organique sédimentaire tels que la paroi protectrice des algues *Botryococcus braunii* (Douglas et al. 1970). Par la suite des résultats d'expériences de pyrolyses de roches mères et de kérogènes extraits ont été comparés (Arnosti et Müller 1987, Espitalié et al. 1980, Hetényi 1983, Wilhelms et al. 1991, Jovančicević et al. 1992). D'autres travaux expérimentaux ont consisté à comparer les vitesses de craquage thermique de kérogènes purs par rapport à des mélanges kérogènes - matrices minérales (Horsfield et Douglas 1980, Espitalié et al. 1984, Evans et Felbeck 1983, Saxby et al. 1986, Tannenbaun et al. 1986, Huizinga et al. 1987, Dembicki 1992, Hetényi 1995). Il en ressort que, dans les conditions de laboratoire, c'est-à-dire à relativement haute température et sans eau, l'influence de la matrice minérale dépend à la fois du type de matière organique et de la nature des minéraux. Plus particulièrement, le fort pouvoir absorbant de la montmorillonite semble favoriser le craquage de la matière organique sous de fortes températures. Une réaction catalytique a été observée sur des expériences contenant des argiles et uniquement en absence d'eau. Une telle observation a du sens, puisqu'il est bien connu (par exemple dans le domaine du raffinage des pétroles) que les réactions de catalyse sont inhibées en présence d'eau. Or les roches mères contiennent toujours de l'eau (dans leur porosité). Il est donc peu probable qu'un processus catalytique à basse température se mette en place lors du craquage primaire dans les conditions géologiques.

Pour l'ensemble des travaux reportés dans ce manuscrit, nous avons donc considéré que les processus de décomposition thermique du kérogène ne sont pas significativement influencés par la présence de matrice minérale dans les roches sédimentaires. Cette hypothèse nous permet, tout en travaillant sur des composés organiques purs, d'extrapoler nos observations expérimentales aux conditions naturelles.

### ◇ *Effets de l'eau*

Dès les années 20, Fischer (1925) observe une augmentation de la production d'hydrocarbure lors de la maturation thermique d'un charbon en présence d'eau. Toutefois il faut attendre les travaux expérimentaux de Jurg et Eisma (1964) pour que soit suggéré pour la première fois un rôle de l'eau dans la formation du pétrole. Les auteurs observent qu'en présence ou en absence d'eau la composition des hydrocarbures de faible masse moléculaire varie au cours de la décomposition thermique de bentonite et d'acide behénique à des températures de 200 et 275°C. En présence d'eau une plus grande quantité d'alcane linéaires par rapport aux iso-alcane est générée alors qu'en absence d'eau cette dominance s'inverse. D'après Jurg et Eisma (1964), cette tendance pourrait s'expliquer par le mécanisme

réactionnel de formation des alcanes linéaires et ramifiés. En effet les alcanes linéaires se formeraient à partir de radicaux favorisés en présence d'eau tandis qu'en absence d'eau un mécanisme ionique serait favorisé, donnant lieu à la formation d'iso-alcanes.

Lewan (1979) a réalisé des pyrolyses en milieu aqueux sur des échantillons de roche mère pour reproduire la production et l'expulsion des huiles naturelles, à 330°C pendant 72h. Ses travaux ont souligné le fait que l'huile accumulée à la surface de l'eau (en large excès dans cas présent) présente la même composition que les huiles naturelles. Par la suite, Hoering (1984) a effectué une série d'expériences de pyrolyse en présence d'eau deutérée. Il en a déduit que des échanges hydrogène-deutérium s'opèrent sur les hydrocarbures formés par décomposition thermique du kérogène.

Tout comme la matrice minérale, le rôle de l'eau sur le processus de formation des hydrocarbures fait encore débat. Pour Lewan (1997) la réaction de maturation thermique est différente lorsqu'elle s'effectue en présence ou en absence d'eau. L'eau est une source importante d'hydrogène permettant une diminution des réactions radicalaires. Sans source d'hydrogène, les radicaux formés se condensent, la matière organique s'organise. Par l'intermédiaire d'expériences avec de l'eau deutérée, il propose que l'échange d'hydrogène de l'eau avec les hydrogènes des hydrocarbures formés ralentisse la maturation thermique. La compétitivité des réactions permet ainsi d'expliquer une partie des différences expérimentales des pyrolyses en milieu anhydres et aqueux. Il montre aussi que la réaction de craquage en présence d'eau favorise les mécanismes radicalaires au détriment des mécanismes ioniques. Il explique un certain nombre de réactions de dégradation thermique en présence d'eau telles que la formation de molécule de dihydrogène et de dioxyde de carbone.

En contrepartie, des bilans massiques complets – et non plus seulement sur les hydrocarbures flottant à la surface de l'eau dans le réacteur – effectués à la suite de pyrolyses anhydre et en milieu aqueux sur les mêmes échantillons montrent qu'au final, il n'existe pas de différence fondamentale entre les expériences de Lewan (1997), et celles par exemple menées à l'IFP dans des systèmes fermés anhydres (Behar et al., 1997). En fait, d'après des travaux récents publiés par Behar et al. (2003) sur un charbon immature, les principaux processus de transformation de la matière organique seraient les mêmes avec ou sans eau ajoutée : les écarts de composition des effluents de pyrolyse seraient en fait dus à une rétention favorisée des produits lourds dans le réseau du kérogène pendant les pyrolyses en milieu aqueux.

En conclusion, il apparaît donc que le craquage primaire dans la roche mère dépend essentiellement de la température et donc de l'histoire thermique du bassin. En effet :

- Les expériences sous pression contrôlée ont montré que la pression jouerait un rôle secondaire, encore mal défini, sur la réaction de maturation artificielle.

- Dans certaines conditions la matrice minérale pourrait influencer de façon physico chimique la genèse de pétrole. Toutefois cet effet est encore mal connu et semble négligeable



voire inhibé dans les conditions naturelles, du fait de la présence d'eau dans la porosité des roches mères.

- Des expériences de laboratoire ont suggéré que la présence d'eau influence la décomposition thermique des kérogènes. Cependant, cet effet est observé uniquement en présence d'une grande quantité d'eau dans le milieu réactionnel. Il semblerait néanmoins que les mécanismes "intrinsèques" de conversion de la matière organique ne soient pas significativement modifiés par interaction avec l'eau, mais que les écarts par rapport aux systèmes anhydres s'expliquent par une rétention favorisée dans les réacteurs remplis d'eau.

En parallèle à ces travaux, des modèles ont été proposés pour prédire la formation des hydrocarbures dans les conditions géologiques. Ces modèles ne prennent pas en compte les effets potentiels de la matrice minérale et de l'eau. Ils considèrent uniquement la conversion de la matière organique sédimentaire en hydrocarbures sous l'effet de la température.

C'est sous cette même hypothèse que nous avons envisagé le travail de thèse décrit dans ce manuscrit.

## **b) Modélisation du craquage primaire dans les roches mères.**

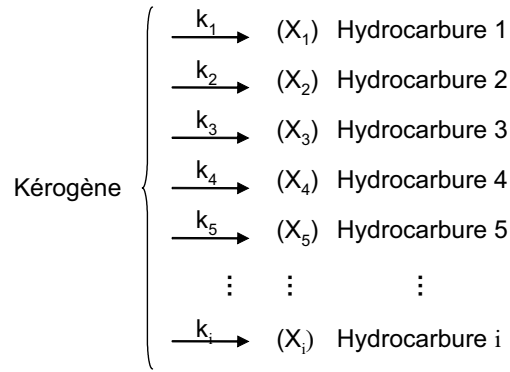
On a vu dans le paragraphe précédent que la transformation du kérogène en hydrocarbure peut être globalement représentée à partir d'un modèle de cinétique chimique. Partant de ce principe, principalement deux grands types de modèles ont été proposés pour décrire et prédire la formation du pétrole et du gaz dans les roches mères :

- Les modèles empiriques, s'appuient soit sur des expériences de pyrolyse, soit sur des données naturelles pour établir des équations stoechiométriques globales qui rendent compte des bilans massiques observés.

- Les modèles mécanistiques, s'appuient non plus sur des équations stoechiométriques, mais sur des réactions élémentaires (radicalaires) pour simuler la dégradation thermique de macromolécules complexes.

### **◇ Approche empirique**

Les modèles cinétiques empiriques de maturation thermique du kérogène supposent que l'évolution globale du potentiel pétrolier est un processus irréversible (Tissot 1969, Quigley et al. 1987, Sweeney et al. 1987, Burnham et Braun 1989 et 1990, Pepper et Corvi 1995, Pepper et Dodd 1995). Calibrés à partir, soit d'observations dans les systèmes pétroliers, soit d'expériences en laboratoire, ces modèles empiriques sont actuellement utilisés dans les simulateurs de bassin pour représenter le craquage thermique dans les roches mères. Dans ces modèles le craquage primaire est représenté par une série de réactions simultanées et indépendantes. Ce schéma réactionnel sert à décrire le transfert de masse entre le kérogène source et les hydrocarbures :



Avec :  $k_i$  = constante de vitesse de la  $i^{\text{ème}}$  réaction

$X_i$  = masse d'hydrocarbure maximale formée par la  $i^{\text{ème}}$  réaction

En règle générale on suppose que la vitesse de chaque réaction suit une loi d'ordre 1 (par rapport au kérogène), c'est-à-dire que la quantité (m) d'hydrocarbures formée au cours du temps s'exprime de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} m = \sum_{i=1}^N X_i c_i \\ \frac{dc_i}{dt} = k_i (1 - c_i) \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\frac{dc_i}{dt} = k_i (1 - c_i) \quad (2)$$

où  $c_i$  est le taux de conversion de la  $i^{\text{ème}}$  réaction.

Dans ce type d'approche, le potentiel pétrolier  $X_\infty$  se définit comme la somme des contributions des réactions de craquage, c'est-à-dire :

$$\sum_{i=1}^N X_i = X_\infty \quad (3)$$

Enfin, on suppose que les constantes de vitesse dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (4)$$

avec  $A_i$  = facteur pré-exponentiel et  $E_i$  = énergie d'activation pour la réaction  $i$ .

Les paramètres cinétiques ( $E_i$ ,  $A_i$ ) et stoechiométriques ( $X_i$ ) sont calibrés au cas par cas, car les roches mères ne génèrent pas les hydrocarbures à la même vitesse (Ungerer et Pelet, 1987). Pour cela, on réalise au laboratoire des expériences, de maturation artificielle,

dans des conditions thermiques contrôlées. Ces expériences sont effectuées sur des kérogènes ou des roches mères et peuvent être de natures différentes :

- Soit des pyrolyses en milieu fermé, anhydre ou en présence d'eau, sous atmosphère inerte, couplées à des analyses de caractérisation des gaz et des huiles formées (chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse, etc). Plusieurs expériences de pyrolyses en milieu fermé sont réalisées pour différents couples temps, température (Behar et al., 1989).

- Soit des pyrolyses en milieu ouvert sous balayage de gaz inerte couplé à un détecteur qui quantifie et caractérise les effluents au cours de la pyrolyse. La méthode la plus répandue permettant de caractériser la cinétique de formation des hydrocarbures à partir d'échantillons de roches mères est le Rock-Eval (voir fiche technique en annexe A1).

Par inversion numérique des données de laboratoire, il est possible de calculer les paramètres cinétiques et stoechiométriques. Ces paramètres obtenus à haute température (300-600°C) sur des temps courts (quelques minutes à quelques mois) sont ensuite supposés extrapolables pour des températures inférieures à celles des conditions expérimentales telles que celles imposées par les gradients géothermiques (Ungerer et Pelet, 1987).

#### ◇ *Approche mécanistique*

Parallèlement à l'approche empirique, certains auteurs, notamment Savage et Klein (1987), Solomon et al. (1988), Freund (1992), Payne et Ortoleva (2002), Freund et al. (2007), ont tenté de modéliser tout ou partie du processus de conversion de la matière organique fossile au moyen de mécanismes radicalaires complexes.

La mise en oeuvre de tels modèles nécessite, en premier lieu, de connaître avec assez de précision la structure chimique des kérogènes. Cette seule donnée d'entrée pose d'emblée des difficultés car le kérogène est un matériau chimique d'une grande complexité. Dans la plupart des cas (Solomon et al. 1988, Savage et Klein 1989, Freund, 1992, Payne et Ortoleva, 2002) les auteurs ont proposé des structures chimiques relativement simplifiées sans nécessairement chercher à ajuster leurs modèles moléculaires sur des données d'analyses précises (composition élémentaire, spectres RMN, spectres infrarouges, etc). La modélisation numérique de la structure chimique des kérogènes et des charbons a néanmoins fait l'objet de plusieurs travaux au cours des 3 dernières décennies. Savage et Klein (1989) utilisent la méthode de Monte-Carlo pour agencer un grand nombre d'unités moléculaires (appelé « units sheets »), afin de générer une macrostructure représentative des asphaltènes. L'approche mixte (déterministe et stochastique) développée par Faulon (1991, 1994) a permis de proposer les premiers modèles numériques en 3D de kérogènes et asphaltènes (e.g. Faulon et Hatcher, 1994; Kowlewski et al., 1996). Plus récemment, Kelemen et al. (2004) ont établi une méthodologie pour calibrer des modèles moléculaires de macrostructures complexes. Cette

dernière approche est une version améliorée de celle proposée par Savage et Klein (1989). Dans un premier temps des unités hydrocarbonées sont définies à partir des données d'analyse d'un échantillon. Puis une modélisation stochastique est utilisée pour agencer les différentes unités hydrocarbonées. Dans un second temps des fonctions chimiques sont distribuées dans le macro-squelette par l'intermédiaire de la modélisation stochastique. La distribution statistique des structures et des fonctions chimiques est contrainte par les propriétés structurales des échantillons. Une macrostructure représente une structure probable relativement réaliste de kérogène.

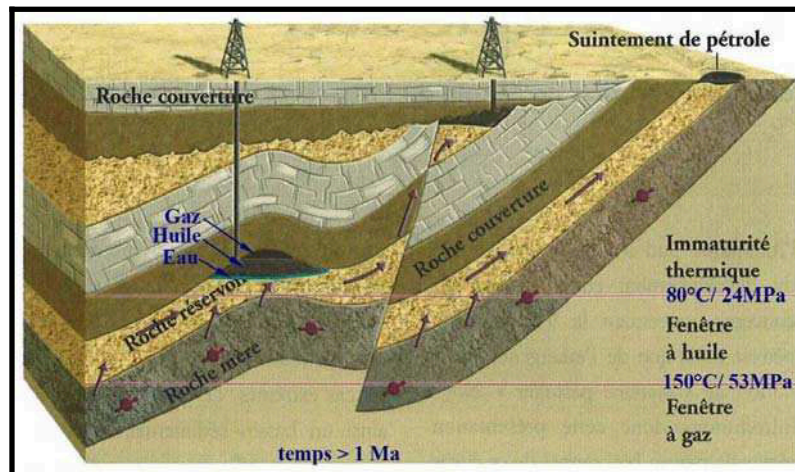
Une fois que la macromolécule de départ est supposée définie, des réactions élémentaires sont appliquées a priori (en fonction de la nature chimique des principaux groupements fonctionnels connus dans le kérogène) à l'assemblage moléculaire. Seuls des mécanismes radicalaires sont proposés. Les processus radicalaires incluent classiquement des réactions d'amorçage, de métathèse, de décomposition, d'addition, d'isomérisation, et de terminaison.

Le propre des approches mécanistiques est que pour simuler la transformation thermique de constituants organiques même chimiquement simples, des milliers de réactions doivent simultanément être mises en oeuvre. Par définition chaque réaction radicalaire possède des propriétés cinétiques propres, valables quel que soit le domaine de température. Par conséquent, outre qu'elle apporte une compréhension extrêmement fine des processus de craquage thermique de la matière organique, cette approche est par essence applicable à la fois aux conditions de laboratoire et aux conditions géologiques.

### **I.1.3 Expulsion et migration des hydrocarbures**

Outre le phénomène de transformation thermique de la matière organique dans les roches mères, la formation d'accumulations d'hydrocarbures dans la sub-surface dépend de leur devenir après leur expulsion de la roche mère. La Figure I-3 schématise cette évolution depuis la roche mère jusqu'à la surface des sédiments.

Figure I-3 : Schéma d'un système pétrolier (Huc 2003)



◇ *Expulsion des hydrocarbures de la roche mère : migration primaire*

Les hydrocarbures formés dans la roche mère sont progressivement expulsés vers les couches sédimentaires adjacentes : c'est ce qu'on appelle la migration primaire. La compréhension de ce processus est encore imparfaite. Plusieurs modèles théoriques et expérimentaux ont été proposés dans le but d'expliquer, au moins en partie, l'écart systématiquement constaté entre le potentiel pétrolier des roches mères et la qualité et la quantité des huiles en place dans les réservoirs. La principale hypothèse veut que les hydrocarbures qui ont une forte affinité avec le kérogène, seront retenus dans la roche mère tandis que les espèces chimiques possédant moins d'affinités avec le kérogène seront expulsées plus rapidement. La seconde difficulté est d'expliquer le mécanisme de déplacement des fluides pétroliers au sein de la roche mère, qui généralement correspond à des sédiments fins, argileux, de faible porosité et fortement perméables.

Les premiers modèles sont basés sur le principe de l'augmentation de la pression interne dans la roche mère. Cette surpression peut s'expliquer par une augmentation du volume des fluides plus rapide que leur vitesse de déplacement au sein de la roche mère (Ungerer et al. 1981, Rudkiewicz et Behar, 1994). D'autres travaux ont essayé d'étayer ce mécanisme en suggérant que l'extension volumique des fluides dans le milieu poreux est associée à la transformation du kérogène (solide) en hydrocarbures (liquides et gazeux) (Sandvick et Mercer, 1990, Lewan, 1992). L'augmentation de la pression interne est souvent couplée au phénomène de fracturation hydraulique de la roche mère. Les fractures sont une échappatoire efficace pour les fluides pétroliers.

Les propriétés de diffusion des polymères ont amené Staintforth et Reinders (1990) à proposer un modèle de rétention, expulsion des hydrocarbures de la roche mère. Ce modèle envisage le système sur 3 échelles (macroscopique, microscopique et moléculaire) et explique

le fractionnement des hydrocarbures par la diffusion dans la matrice mixte (organique et minérale).

Un peu dans le même esprit, d'autres modèles se basent sur les propriétés de solubilité des hydrocarbures dans la roche mère. Ritter (2003) propose un modèle de la rétention par le calcul de la solubilité (paramètre de Hildebrand et coefficient d'avalement volumique) des hydrocarbures dans le kérogène. Dans le cas particulier des roches mères peu productrices d'huile mais fortement productrices de gaz telles que les charbons, Leythaeuser et Poelchau (1991) envisagent la solubilité de l'huile dans le gaz.

L'expulsion des hydrocarbures de la roche mère est un sujet d'étude encore très discuté (Salmon et Lorant, 2004). Sa complexité en est accrue par le couplage entre les phénomènes de rétention et d'expulsion, la nature des hydrocarbures et la nature des matrices organiques et minérales.

#### ◇ *Migration des hydrocarbures vers le réservoir : migration secondaire*

Après l'expulsion de la roche mère, les hydrocarbures migrent vers une roche plus poreuse (roche réservoir ou roche magasin) telle que les grès ou les carbonates (Sallé et Debyser, 1976). Ce déplacement, appelé migration secondaire, s'effectue par nature verticalement (car les hydrocarbures sont moins denses que l'eau). Mais en fonction de l'hydrodynamisme du bassin, des variations de pression au sein des roches et de leurs propriétés (perméabilité, propension à la capillarité, etc), des déplacements latéraux, sur plusieurs dizaines de kilomètres, voire vers le bas par rapport à la roche mère, sont fréquemment constatés (Hunt, 1996). Si les hydrocarbures ne rencontrent pas de couches imperméables (roche couverture) ou de structures géologiques particulières (failles, discordances stratigraphiques, pièges diagénétiques) ils migrent jusqu'à la surface et sont exposés à l'évaporation et à la biodégradation.

Ce déplacement peut être plus ou moins long suivant: la nature chimique du pétrole, les caractéristiques physiques et lithologiques des drains et des réservoirs, l'histoire sédimentaire du bassin et les mouvements orogéniques (Sallé et Debyser, 1976). Les distances estimées entre la roche mère productrice et les réservoirs s'étendent de quelques kilomètres à plusieurs centaines de kilomètres (Selley, 1998).

## **I.2. Objectifs de la thèse**

### **I.2.1 Avantages et limites des modèles de craquage primaire**

Les modèles empiriques de craquage primaire des kérogènes se basent uniquement sur des données de laboratoires pour définir les paramètres cinétiques globaux inhérents à la maturation thermique d'une roche mère. Ensuite ces paramètres cinétiques sont appliqués tels quels dans les simulateurs de bassins pour prédire la vitesse et la charge en hydrocarbures dans les structures géologiques au cours du temps. Actuellement cette approche est la seule permettant de renseigner les modèles de bassins sur la quantité d'hydrocarbures générés. En effet, les expériences de maturation artificielle en laboratoire est un moyen pragmatique pour étudier la genèse des hydrocarbures quelle que soit la nature de la matière organique fossile (kérogène ou roche mère). De plus au minimum quelques heures suffisent, par exemple en utilisant la méthode Rock Eval, pour obtenir les données cinétiques. Toutefois cette démarche génère des incertitudes liées :

-aux méthodes expérimentales employées : des travaux (Dembricki 1992, Reynold et Burnham 1995, Behar et al. 1997, Inan et Schenk 2001) ont montré que les différences de conditions expérimentales des pyrolyses (milieu ouvert ou fermé, en présence ou absence d'eau ou de matrice minérale, ou suivant la granulométrie de l'échantillon) entraînent un décalage des paramètres cinétiques et donc une incertitude dans l'estimation de la fenêtre à huile. Des algorithmes ont même été proposés pour calculer l'incertitude sur la position de la fenêtre à huile en fonction de la variance des paramètres cinétiques (Nielsen et Dahl, 1991 ; Nielsen, 1992 ; Peters et al., 2006).

-aux approximations du modèle réactionnel utilisé dans les simulateurs. En effet un modèle cinétique trop complexe serait lourd à implémenter dans un simulateur de bassin et demanderait des temps de calcul très longs. Pour cette raison, Tissot (1969) et Ungerer et Pelet (1987) proposent un schéma cinétique de genèse des hydrocarbures « simple ». Toutefois, ce modèle initialement utilisé pour décrire la décomposition thermique des charbons, est toujours appliqué dans les modèles de bassins, et ne tient pas compte de la diversité chimique et morphologique des kérogènes.

-à l'extrapolation des paramètres cinétiques définis dans les conditions de laboratoire (soit des températures de 200 à 500°C et des temps de résidence de l'ordre de quelques heures à plusieurs mois), aux conditions naturelles des roches mères (soit des températures de 50 à 70°C et pour des temps de résidence de plusieurs millions d'années). Ceci suppose que la cinétique globale de la réaction de craquage n'évolue pas significativement en fonction de la température (ni de la pression). Or d'un point de vue théorique cette approximation n'est pas acceptable. Cependant à ce jour aucun autre moyen valable ne permet d'extrapoler les données de laboratoires aux conditions géologiques.

Les modèles mécanistiques, quant à eux, se servent de réactions élémentaires connues pour décrire la décomposition thermique d'une structure moléculaire finie. Pour chaque

réaction élémentaire les paramètres cinétiques sont définis et appliqués pour décrire la maturation thermique de charbon, kérogène ou asphaltènes dans les conditions de laboratoire ou géologiques (Solomon et al., 1988 ; Savage et Klein, 1989 ; Freund, 1992 ; Payne et Ortoleva, 2002 ; Freund et al. 2007). A partir d'un modèle structural, représentant la matière organique fossile complexe, et de ces réactions élémentaires, il est possible de définir un schéma réactionnel détaillé et cinétiquement contraint. Le modèle structural permet de contrôler les proportions relatives des différentes structures chimiques observées au sein des kérogènes. Ensuite le modèle cinétique permet de décrire l'enchaînement dans le temps et la vitesse de chaque réaction élémentaire. Suivant cette méthode une distribution probable des produits pétroliers au cours du temps est prédite. Freund (1992) défend l'idée que ces modèles simulent tout aussi bien que les modèles empiriques la formation des hydrocarbures. L'avantage de ces approches est que le modèle cinétique est applicable quelles que soient les conditions de la réaction (même les conditions géologiques) car les paramètres cinétiques sont des données intrinsèques et invariantes des réactions élémentaires. Toutefois, la mise en œuvre de telles modélisations demande un nombre important de données et est sujette à de fortes incertitudes :

- dans l'élaboration du modèle moléculaire de départ représentatif de la composition chimique des kérogènes. Le kérogène est un mélange hétérogène et complexe de structure chimique insoluble dans les solvants usuels. Il est donc difficile d'identifier à la fois la composition et la morphologie de ces structures. Payne et Ortoleva (2002) remarquent que l'utilisation d'un modèle moléculaire trop simplifié accroît l'incertitude sur la quantité d'hydrocarbures formés.

- dans l'élaboration d'un schéma réactionnel détaillé et cinétiquement contraint. Le nombre très élevé de réactions dans ces modèles est incompatible avec les simulateurs de bassin. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, un schéma réactionnel très développé demanderait un potentiel de calcul trop élevé. Or à ce jour une telle capacité technique, même si elle est disponible, n'est certainement pas souhaitable.

De plus, les mécanismes moléculaires proposés, bien que détaillés, s'appuient sur deux fortes approximations :

- Chaque réaction s'applique à un motif chimique particulier identifiable dans le modèle moléculaire initial et ne considère à aucun moment l'environnement chimique du motif.

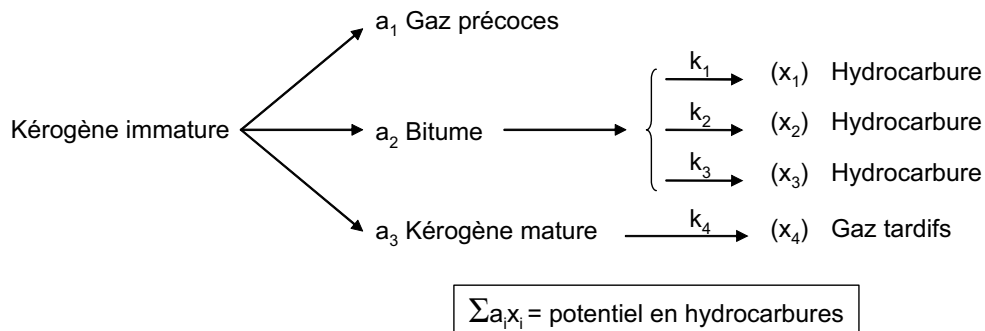
- le mécanisme moléculaire contient un nombre fini de réactions, préalablement définies par l'utilisateur. Pour un motif donné l'écriture d'un seul mécanisme primaire complet nécessite parfois des années d'études. Alors pour un motif structural complexe, il est pratiquement impossible d'identifier avec certitude toutes les réactions possibles. Cela signifie que dès le départ, ces modèles cinétiques sont limités en nombres de processus pris en compte, et par conséquent, ne sont pas forcément applicables avec beaucoup plus de certitudes que les modèles empiriques.



Finalement, dans tous les cas (approches empirique et mécanistique), les mécanismes de craquage mis en jeu au cours de la transformation du kérogène en hydrocarbures sont déduits des bilans stœchiométriques observés dans les conditions naturelles ou obtenus au laboratoire. Dans le cas des modèles empiriques, les paramètres cinétiques associés au schéma de craquage global sont calibrés en fonction de la nature de la matière organique fossile considérée. Dans le cas des modèles mécanistiques, les cinétiques des réactions élémentaires sont supposées connues (et donc paramétrées indépendamment de la nature du kérogène). Or quelle que soit l'approche utilisée il est raisonnable de supposer que le niveau d'imprécision des modèles est peut-être le même. On peut alors se poser les deux questions suivantes :

1 - Des études poussées sur la maturation thermique des kérogènes et des charbons concordent sur le fait que la décomposition thermique se déroule essentiellement en deux étapes successives (Tissot, 1969 ; Fritzerald et van Krevelen, 1959 ; Behar et al., 2008). Behar et al. (2008) ont récemment démontré que le processus de transformation des kérogènes peut se résumer par la succession suivante :

Figure I-4 : Schéma de décomposition thermique couplant des mécanismes séquentiels et successifs récemment proposé par Behar et al. (2008)



Ce schéma, issu d'observations et d'interprétations globales (empiriques), ne peut être justifié d'un point de vue théorique car les données expérimentales ne le permettent pas. Ainsi, considérant la physico-chimie propre aux kérogènes, peut-on démontrer si un tel mécanisme est correct, et à quels processus réactionnels il se rattache ?

2 - Existe-il un moyen théorique d'estimer les propriétés physico-chimiques de la réaction de décomposition dans les conditions naturelles à partir des données de laboratoire? En d'autres termes est-il possible par l'intermédiaire d'une étude mécanistique de valider le schéma de Behar et al. (2008), ou dans le cas contraire de déduire un nouveau schéma global de décomposition pouvant être utilisé à l'échelle géologique dans les simulateurs de bassin ?

Cette thèse a pour but de répondre à ces deux questions. Pour cela on propose d'utiliser une nouvelle approche théorique de modélisation moléculaire qui permet de définir la nature des réactions et leur succession au cours de la maturation du kérogène. Une étude mécanistique permettra de mettre en évidence l'importance relative des différents mécanismes

chimiques tels que la dépolymérisation et la défonctionnalisation. Une dernière question inhérente à la méthode proposée ici, est de savoir si cette approche est efficace pour décrire les processus de décomposition thermique dans les conditions de laboratoire, dans quelle mesure cette approche pourrait être utilisée pour contraindre l'extrapolation des paramètres cinétiques aux conditions géologique.

### **I.2.2 But de la thèse**

Les travaux réalisés au cours de la thèse ont eu deux objectifs.

Le premier est de mettre en oeuvre, pour la première fois, une nouvelle méthode de simulation moléculaire dynamique pour modéliser la décomposition thermique de la matière organique sédimentaire. Comme pour les modèles mécanistiques, cette approche nécessite comme point de départ une représentation "moléculaire" de la structure du kérogène. Néanmoins elle présente l'avantage de ne pas nécessiter l'écriture de centaines de réactions a priori : le schéma réactionnel n'est pas une donnée d'entrée, il devient un résultat de la simulation dynamique. Comme pour les schémas radicalaires, cette nouvelle technique est applicable dans tous les régimes thermiques. Cependant sa mise en oeuvre n'est pas aisée au premier abord et nécessite d'être validée. Une comparaison, entre des expériences de laboratoire et des simulations moléculaires de craquage de kérogènes, permettra de valider cette approche.

Le second objectif est, à partir des simulations moléculaires dynamiques réactives, d'étudier l'importance relative des processus de dépolymérisation et de défonctionnalisation au sein des matières organiques sédimentaires. Une réponse, même qualitative à cette question permettrait en effet de valider, ou au contraire de remettre en cause l'utilisation des modèles cinétiques empiriques actuellement utilisés en modélisation des bassins sédimentaires pour représenter la formation des hydrocarbures dans les roches mères.

La modélisation moléculaire dynamique réactive avec un champ de force réactif permet théoriquement de simuler non seulement les réactions de macromolécules complexes mais aussi de mélanges moléculaires organiques et/ou inorganiques. Cependant, dans le cadre de cette étude nous avons délibérément choisi de limiter les travaux à l'influence de la température sur des kérogènes, et de ne pas aborder en particulier le rôle de l'eau et des minéraux. Ce choix se justifie essentiellement par le fait que l'approche proposée nécessite d'être validée par comparaison à des données expérimentales (bilans massiques et moléculaires), et que l'ajout d'eau et de minéraux complexifie significativement les mesures et les interprétations expérimentales.

Les expériences permettant de contraindre les simulations, seront donc réalisées en milieu "idéal", exempt d'eau et de matrice minérale, à des températures croissantes mais à durée et pression constantes. Les kérogènes de départ sont choisis pour leur nature

essentiellement organique, leur caractère immature et leur structure aliphatique ou aromatique représentative des principaux faciès organiques dans les roches mères (lacustre, marin, terrestre). Leur structure moléculaire doit être bien contrainte afin de réduire le plus possible les incertitudes entre les résultats numériques et les mesures expérimentales.

### **I.2.3 Approche proposée dans la thèse**

A partir du champ de forces réactif ReaxFF, nous nous proposons de simuler la décomposition thermique de macromolécules représentatives des structures aliphatiques et aromatiques des kérogènes. Dans une première partie, les prérequis nécessaires à la modélisation dynamique sont présentés. Dans un second temps, la démarche suivie pour simuler la maturation des kérogènes est développée.

#### **a) Prérequis à la modélisation numérique**

##### *◇ Modèles moléculaires*

Le modèle moléculaire est la seule donnée d'entrée aux simulations dynamiques réactives. Il s'agit d'une représentation numérique, en 3 dimensions, de la structure supposée (ou avérée) du matériau que l'on veut étudier.

Dans le cadre de cette étude on aurait pu, comme par exemple l'ont fait récemment Kelemen et al. (2004) et Freund et al. (2007), élaborer des modèles structuraux pour des kérogènes issus d'échantillons de roches mères naturelles. L'avantage de cette approche est qu'elle nous aurait permis d'étudier les processus de craquage thermique dans un contexte moléculaire réaliste. Cependant, la nature chimique de la matière organique sédimentaire est telle qu'il est impossible d'assurer que le modèle moléculaire dérivé des analyses, aussi fines soient-elles, soit parfaitement représentatif de la complexité du kérogène.

Pour limiter toute ambiguïté sur la structure chimique initiale des matériaux étudiés, nous avons choisi d'étudier des bio/géopolymères naturels, apparentés à des kérogènes, dont la nature moléculaire est relativement simple (comparée à celle des kérogènes) et connue. On trouve en effet dans la littérature des modèles moléculaires assez précis de tels matériaux organiques. La caractérisation expérimentale permettra de confirmer et de valider les structures proposées et de les utiliser comme modèle de départ dans la modélisation moléculaire dynamique réactive.

### ◇ *Sélection des échantillons*

Dans cette logique, le polymère résistant de *Botryococcus braunii*, appelé algaenan, et le lignite du charbon Morwell, ont été choisis pour leurs structures moléculaires représentatives des structures aliphatiques (algaenan) et aromatiques (lignite) des kérogènes. Celles-ci reflètent bien l'ensemble des motifs moléculaires présents en proportions variables au sein des kérogènes. Ces bio/géopolymères, préservés sélectivement dans les roches mères, ont fait l'objet d'études aboutissant à une connaissance assez précise des macrostructures immatures et dans une moindre mesure de leur évolution thermique. En outre ces bio/géopolymères ne sont pas d'une trop grande complexité : ils présentent des structures très organisées, possèdent des motifs de répétition et sont de taille pas trop importante.

### ◇ *Données expérimentales : validation des simulations dynamiques réactives*

Pour valider les simulations dynamiques réactives, on a besoin de pouvoir comparer les résultats numériques à des données réelles caractérisant l'évolution thermique des échantillons sélectionnés.

Dans cette étude, compte tenu de la méthode de simulation utilisée (ReaxFF), seules des validations qualitatives portant sur la nature des principaux produits formés pendant le craquage des bio/géopolymères ont pu être envisagées. Pour faire ces comparaisons, nous avons choisi de réaliser un nombre limité d'expériences de pyrolyses des deux échantillons immatures au laboratoire, en milieu fermé isotherme, sous atmosphère inerte, pendant 9h et pour une pression constante de 10 MPa (100 bar). Pour chaque point de référence ainsi produit (5 températures différentes par échantillon), un bilan massique complet, couplé à une caractérisation de l'évolution structurale du bio/géopolymère au cours de sa maturation thermique a été réalisé.

#### **a) Mise en place de la modélisation numérique**

Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé le simulateur dynamique réactif couplé au champ de forces ReaxFF pour modéliser la réaction de craquage des bio/géopolymères. La première étape a consisté à développer une procédure de simulation sur des structures de petites tailles (<100 atomes). Les conditions de simulation ont été définies afin de ce rapprocher le plus possible des conditions du laboratoire tout en tenant compte des propriétés physico-chimiques des structures. Les mécanismes de décomposition thermique de chaque fonction et structure chimique de ces petits modèles ont été analysés. Une fois validée, cette procédure a été mise en oeuvre sur des systèmes moléculaires plus complexes (>1000 atomes) représentant la structure chimique des bio/géopolymères étudiés.

### **I.3. Techniques de modélisation**

#### **I.3.1 Modélisation dynamique**

La dynamique moléculaire est une simulation du mouvement des atomes et des molécules par calcul de leurs déplacements à l'aide de la mécanique classique newtonienne. Cette technique est largement utilisée pour simuler les propriétés des solides, des liquides et des gaz (coefficients de transport, réponses aux perturbations dépendantes du temps, propriétés rhéologiques, spectre vibrationnel, etc). Elle est également employée pour étudier les conformations des macromolécules et pour la compréhension des mécanismes réactionnels des protéines dans les structures biologiques. Ainsi contrairement à la mécanique quantique, la modélisation dynamique peut gérer des systèmes contenant un grand nombre d'atomes pour des temps de calcul acceptables.

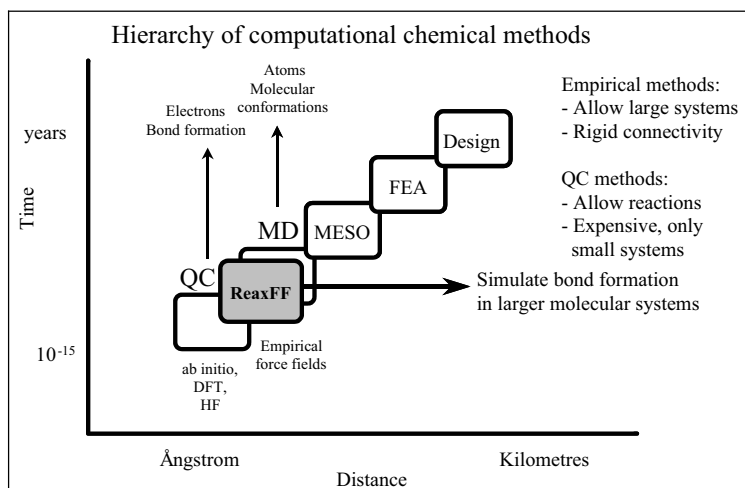
Les simulations dynamiques sont réalisées en association avec un champ de forces, c'est-à-dire un ensemble d'équations paramétrées qui décrivent les différentes contributions à l'énergie potentielle totale d'un système chimique (énergies de van der Waals, de Coulomb, de torsion, etc.). De nombreux champs de force existent, et sont utilisés en fonction de la nature chimique du système à modéliser. Ces fonctions représentent un bon compromis entre la durée de calcul et leur précision. Ils sont calibrés à la fois par des données expérimentales et des résultats de calculs de mécanique quantique menés sur de petites molécules. Les propriétés physiques décrites par ces champs de force, sont validées, si possible par l'expérience : données structurales obtenues par diffraction des rayons X et par résonance magnétique nucléaire, données dynamiques obtenues par spectroscopie etc. Dans l'ensemble les champs de forces sont calibrés pour représenter la matière à l'état énergétique minimal, c'est-à-dire que les calculs dynamiques ne simulent que des systèmes thermodynamiquement équilibrés. Parmi les champs de forces les plus utilisés, on peut citer : AMBER (Pearlman et al., 1995), CHARMM (Brooks et al., 1983), la famille des MM1 (Allinger et al., 1971), MM2 (Allinger et al. 1977 ; Burkert et al., 1982) et MM3 (Alliger et al., 1989,1990), chacun ayant leurs spécificités.

Cependant ces champs de forces ont des limitations. En effet ils ne permettent aucun changement électronique des structures. Depuis peu, des champs de forces comme le ReaxFF (van Duin et al. 2001), RMD (Stoliarov et al., 2004) et Crack (Yin et al., 2006) sont développés décrivant la formation ou la rupture de liaison mais seule le champ de force ReaxFF prend en compte l'évolution électronique de la structure étudiée. Pour notre étude, nous avons donc utilisé le champ de force ReaxFF.

### I.3.2 Modélisation dynamique couplée au champ de force réactif (ReaxFF)

Van Duin et al. (2001) ont créé un nouveau champ de force réactif appelé "Reaction Force Field" (ReaxFF). Ce champ de force constitue en quelque sorte une approche intermédiaire entre les modèles quantiques et les champs de force non réactifs (Figure I-5).

Figure I-5: Classification du ReaxFF parmi les modèles de chimie moléculaire



#### a) Particularités du champ de force réactif

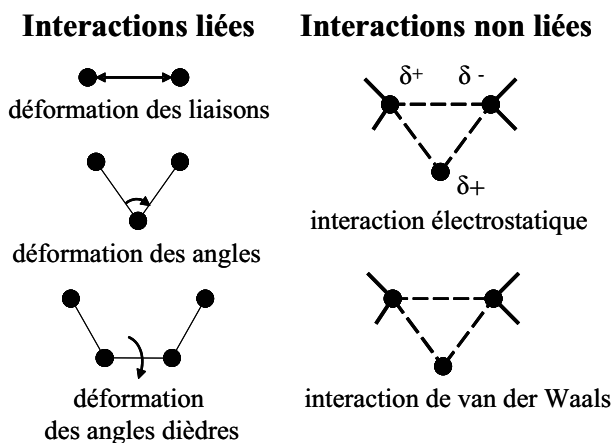
La simulation dynamique réactive sur champ de force est une modélisation moléculaire en trois dimensions qui permet de représenter une ou un ensemble de molécules dans un champ de force qui traduit l'état énergétique du milieu. Très rares sont les champs de forces permettant d'avoir accès à la réactivité thermique des (macro) molécules. Jusqu'ici, on en dénombre quatre, les potentiels BE-BO (Johnston et Parr, 1963), REBO (Brenner, 1990), VALBOND (Root et al., 1993) et RMD (Nyden et Noid, 1991). Toutefois les applications de ces derniers se limitent à quelques mécanismes chimiques simples. Récemment, un nouveau champ de forces "réactif" a été mis au point. Ce potentiel, appelé ReaxFF (van Duin et al., 2001), est basé sur le principe de Pauling reliant l'ordre des liaisons chimiques à leur longueur. Les fonctions énergétiques utilisées dans les champs de forces traditionnels ont été modifiées pour rendre compte (i) des modifications de conformation induites par la formation et la dissociation des liaisons, et (ii) des termes décrivant les énergies de liaison en fonction des ordres de liaison, considérant une correction pour les sur- et sous coordinations. Ainsi les simulations dynamiques avec le champ de force ReaxFF permettent de reproduire les mécanismes intra et intermoléculaires de réactions chimiques. Les principales caractéristiques du ReaxFF sont les suivantes :

- La distribution des charges sur les atomes dépend de leur environnement : dans le potentiel ReaxFF, les interactions de Coulomb entre deux atomes rendent compte de l'effet de

répulsion à courte distance et d'attraction à grande distance des atomes. De cette façon les interactions électrostatiques des atomes liés sont reproduites ce qui n'est pas le cas dans les autres champs de force. La charge de chaque atome varie en fonction de leur environnement chimique. Ces paramètres de charge sont optimisés pour reproduire les données des modèles quantiques. La distribution de charge d'un atome est transférable sur les autres atomes en réponse à l'environnement chimique local de ces derniers.

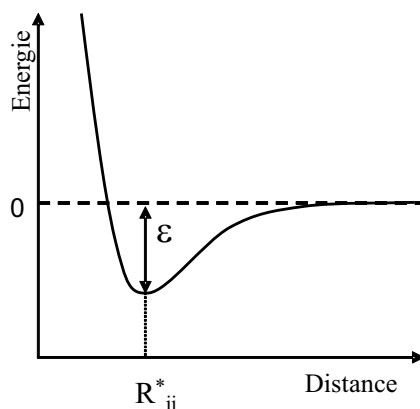
- Tous les termes de valences (des liaisons, des angles, et de torsions) dépendent de l'ordre des liaisons, permettant une évolution chimique progressive du système. Les ordres de liaisons sont essentiellement déterminés à partir des distances inter atomiques. Ceci permet au potentiel ReaxFF de définir et de gérer les changements de connectivités au cours des réactions.

Figure I-6 : Nature des contributions énergétiques à Eliées et Enon-liées



- Les interactions non liantes de van der Waals sont décrites par une fonction prenant en compte à la fois les répulsions à faible distance et les attractions à grandes distances. Ces interactions non liantes sont calculées pour chaque paire d'atomes, indépendamment de leur connectivité. Les effets d'attraction et répulsion excessives sont évités en introduisant un seuil dans le potentiel.

Figure I-7. Modèle des paramètres de van der Waals pour une molécule diatomique de type X-X. Énergie d'interaction en fonction de la distance interatomique.



Ces caractéristiques permettent au ReaxFF de rendre compte des propriétés suivantes :

- Continuité des paramètres énergétiques ou de forces : même pendant les réactions, le ReaxFF fournit une description continue de l'énergie et des forces, et ainsi permet des simulations dynamiques réactives convenables.

- Potentiel transférable : Un seul type d'atome est utilisé pour décrire les différents éléments. Ceci permet un transfert plus aisé du champ de forces vers un nouveau système et évite d'alourdir les calculs. Ceci est nécessaire pour que les réactions puissent être interchangeables.

- Pas de site actif prédéfini : puisque les liaisons chimiques et les réactions sont décrites sous la forme d'interactions (tout comme en mécanique quantique), l'utilisateur ne prédéfinit plus où et quand les réactions ont lieu. Ainsi le ReaxFF permet de simuler des systèmes réactifs non biaisés.

### a) Principes théoriques du potentiel ReaxFF

Le ReaxFF comprend pour l'étude des systèmes hydrocarbonés 93 paramètres, seuls les principaux paramètres sont présentés dans cette partie.

Le ReaxFF est un champ de force réactif basé sur une relation ordre de liaison/distance de liaison. Ce concept a été introduit par Tersoff (1988) et adapté pour la chimie des carbones par Brenner (1990). Le champ de force calcule l'ordre de liaison, à chaque itération de la modélisation dynamique. Une fonction énergétique assez complexe qui incorpore les contributions partielles d'énergies liantes et non liantes permet de décrire les différents types de liaisons ainsi que les ruptures et les formations de liaisons:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{coulomb}} \quad (5)$$



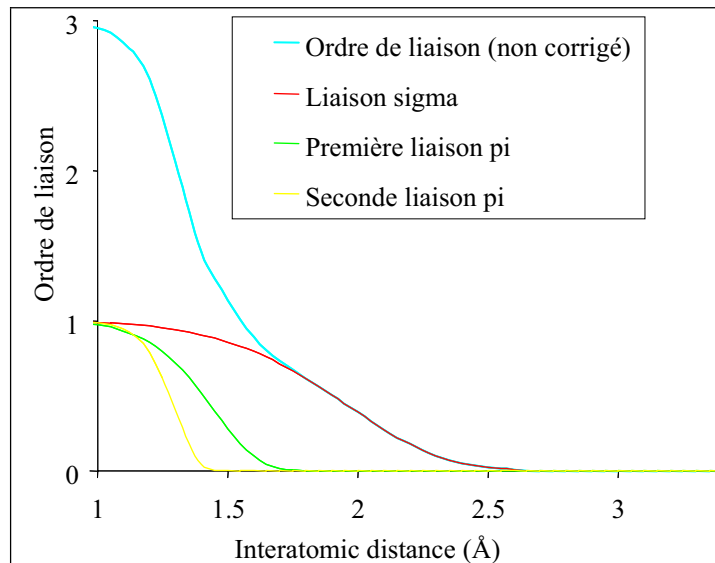
$E_{\text{bond}}$  et  $E_{\text{conj}}$  représentant l'énergie de liaison et l'énergie de conjugaison.  $E_{\text{over}}$ ,  $E_{\text{under}}$ , décrivant l'énergie de sur- et de sous coordination et  $E_{\text{pen}}$  est le terme de pénalité associé à  $E_{\text{over}}$ ,  $E_{\text{under}}$  dans le cas des allènes. Les termes de valence sont  $E_{\text{val}}$ , l'énergie de valence et  $E_{\text{tor}}$ , l'énergie de torsion.  $E_{\text{vdw}}$  est l'énergie de van der Waals, et  $E_{\text{coulomb}}$  est l'énergie de Coulomb.

A chaque terme énergétique correspond une fonction analytique paramétrée reliant l'énergie à l'ordre des liaisons impliquées. Par exemple, l'énergie de liaison entre deux atomes  $i$  et  $j$  s'écrit:

$$E_{\text{bond}} = -D_e \cdot \text{BO}_{ij} \cdot \exp\left(p_{\text{be},1} \left(1 - \text{BO}_{ij}^{p_{\text{be},1}}\right)\right) \quad (6)$$

où  $\text{BO}_{ij}$  est l'ordre de la liaison entre  $i$  et  $j$ ,  $D_e$  et  $p_{\text{be},1}$  sont des paramètres calibrés pour différents couples d'atomes. Suivant le principe de Pauling, l'ordre de liaison est lui-même une fonction de la distance relative des atomes. Dans le cas de systèmes pluri atomiques le calcul de  $\text{BO}_{ij}$  entre deux atomes tient compte de l'environnement atomique. Van Duin et al. (2001) ont développé un mécanisme de calcul liant les ordres de liaison aux positions relatives des atomes dans l'espace en tenant compte de l'ensemble de ces interactions. Un exemple de relation entre  $\text{BO}_{ij}$  et la distance inter atomique carbone - carbone est illustré dans la Figure I-8. Cette relation est gérée par trois fonctions exponentielles. La première exponentielle (correspondant aux liaisons sigma) est égale à 1 pour des distances inférieures ou égales à 1,5 Å puis décroît pour des distances supérieures et s'annule à environ 2,5 Å. La seconde exponentielle traite de la première liaison  $\pi$  : pour des distances inter atomiques inférieures à 1,2 Å, l'ordre de liaison est égal à 1, au-delà de 1,75 Å la fonction s'annule. La troisième exponentielle correspond à la seconde liaison  $\pi$  : lorsque l'ordre de liaison est de 1 la distance inter atomique est aussi de 1 puis sa valeur décroît jusqu'à devenir nulle à environ 1,4 Å.

Figure I-8: Relation entre l'ordre de liaison et la distance C-C.



Les paramètres associés aux différents termes énergétiques ont été calibrés par inversion numérique à la fois de données expérimentales (enthalpie de réactions généralement), et de données théoriques calculées par des méthodes quantiques.

Le moteur de la dynamique moléculaire reprend les principes de base de la simulation dynamique, dans lesquels le mouvement des atomes est décrit par la mécanique newtonienne dans l'espace à trois dimensions :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = - \frac{d\vec{E}}{dr_i(t)} \end{array} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{E} = f(BO_{ij}) = f'(r_1, \dots, r_n) \end{array} \right. \quad (8)$$

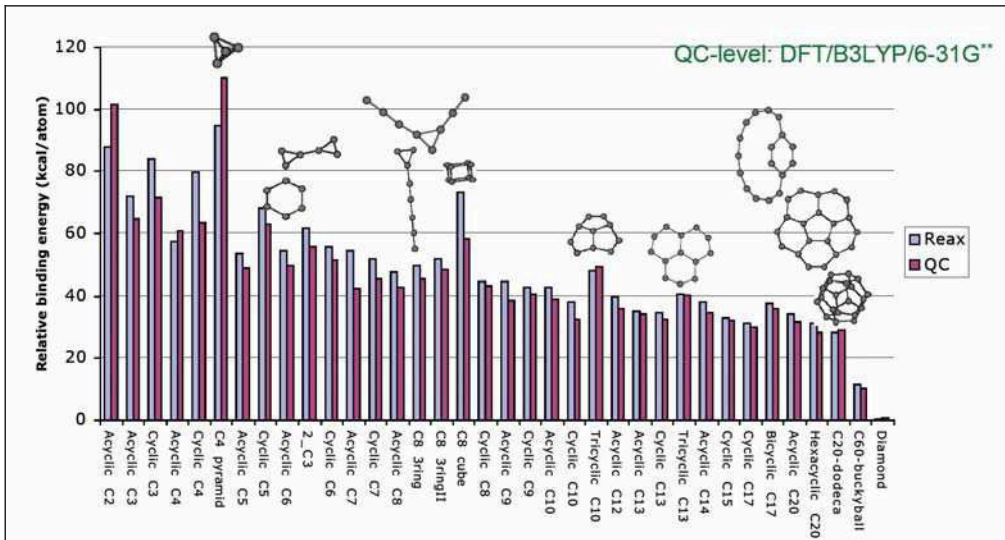
où E est l'énergie associée à la force  $F_i$  qui s'exerce sur l'atome i de masse  $m_i$  et de trajectoire  $r_i$ .

La température et la pression sont gérées par la méthode de Berendsen thermostat et barostat (Berendsen et al., 1984). Cette méthode est un algorithme qui permet des changements progressifs de pression ou température sans ajustement intermédiaire. Ce dernier consiste à modifier la vitesse des atomes afin de relaxer la température ou la pression cinétique instantanée vers la température ou la pression souhaitée. Ce couplage aperiodique ne conduit pas à des réponses oscillantes aux changements de température ou de pression. Son utilisation est idéale pour décrire un gradient de température, de pression ou de vitesse en ce sens qu'il maintient le gradient désiré et permet de générer des perturbations physiques au système étudié.

### **b) Domaines d'application du ReaxFF**

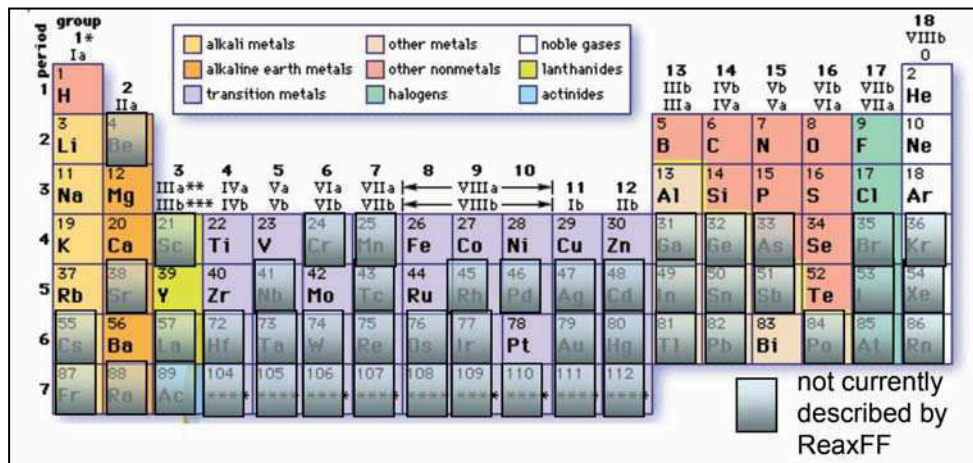
Les paramètres initiaux et la forme des fonctions ont été développés pour décrire la réactivité thermique des hydrocarbures et ont été testés avec succès à petite échelle (van Duin et al. 2001) sur des systèmes non conjugués, cycliques et non cycliques (norbonane, transdécane...), sur des systèmes conjugués (butadiène, naphthalène...), sur des radicaux (radical cyclopropyle, radical benzyle...) et des cristaux (graphite, diamant) (Figure I-9).

Figure I-9 : Energie de liaison relative de différents systèmes hydrocarbonés, estimée par la mécanique quantique et par modélisation dynamique sous le champs de force réactif ReaxFF



Au cours des 5 dernières années, le potentiel ReaxFF a été développé pour décrire le plus grand nombre d'éléments chimiques incluant des éléments métalliques et non métalliques (Figure I-10).

Figure I-10 : Eléments chimiques décrit en routine par le potentiel ReaxFF.



ReaxFF est également capable de reproduire des énergies de surface, de structure et des barrières d'énergie avec la précision des modèles quantiques sur des systèmes réactifs. De nombreuses études ont déjà utilisé ce champ de force pour étudier :

- o une large variété de composés tels que les hydrocarbures (van Duin et al., 2001), nitramines (Strachan et al., 2003), céramiques (van Duin et al., 2003), Si/SiO<sub>2</sub>, métaux et oxydes métalliques (Nielson et al. 2005), interactions métal/hydrocarbures (Zhang et al., 2004) et métal hybrides (Cheung, et al., 2005).

- Une grande variété de réactions telles que la décomposition thermique et la cinétique de composés détonant (Chenoweth et al. 2005, van Duin et al., 2005), d'hydrocarbures (van Duin et Damsté, 2003, Fusetti et Lorant, 2005 ; Leninger et al., 2007) ainsi que des réactions de catalyse homogène et hétérogène (Han et al., 2005 ; Goddard et al. 2006 a et b ; Lugwig et al., 2006).

Comparé aux méthodes semi empiriques, ou bien à celles faisant appel à la mécanique quantique, habituellement utilisées pour simuler la réactivité des systèmes hydrocarbonés, ReaxFF propose une vitesse d'exécution beaucoup plus importante, et surtout permet l'étude de la réactivité chimique de systèmes hydrocarbonés de plus de 1000 atomes. Ces études ont aussi démontré que le ReaxFF est capable de s'adapter à de nombreux systèmes chimiques hétérogènes et/ou complexes.

### **I.3.3 Simulation de la maturation thermique de la matière organique sédimentaire**

#### **a) Procédure de simulation**

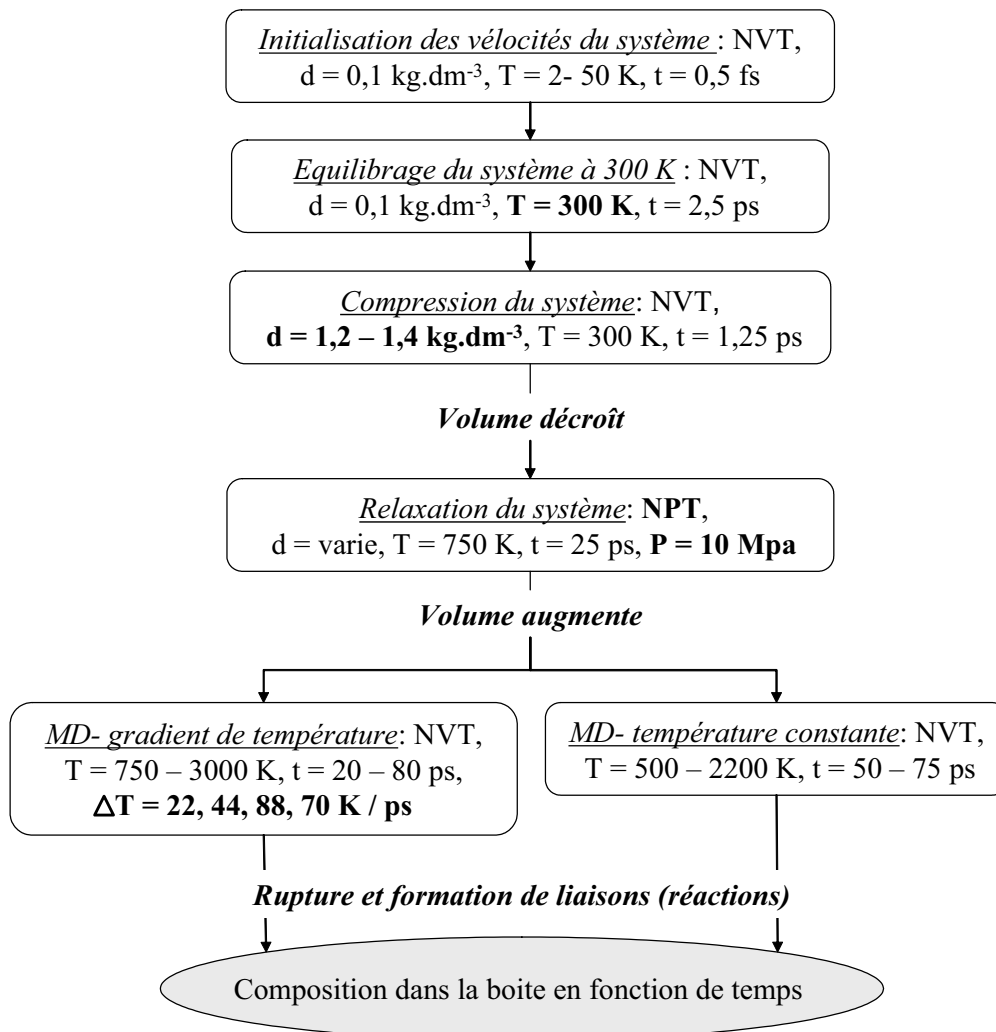
Les calculs de dynamique moléculaire se font sur des boîtes périodiques cubiques contenant les structures moléculaires avec au maximum 3000 atomes pour des calculs effectués avec un processeur intel xeon. Chaque système réactionnel peut contenir, au départ, une molécule ou un ensemble de molécules. Dans notre cas, une première série de simulations est effectuée sur des systèmes contenant environ 500 atomes représentant entre 5 et 24 fois une même molécule. Ces simulations permettent à la fois de mettre en place la procédure sur un système demandant des temps de calculs acceptables et de suivre les processus de décomposition d'une structure spécifique. La seconde série de simulations est effectuée sur une seule molécule pour des macromodèles contenant un peu moins de 3000 atomes. Ces simulations permettent de reproduire la complexité des structures des kérogènes et de suivre leurs évolutions au cours du stress thermique. Le système moléculaire initial est construit grâce à un logiciel de représentation moléculaire tridimensionnel, nous avons utilisé Cerius<sup>2</sup> (version 4.8.1, Accerlys software). Ces logiciels permettent de créer à partir d'une représentation graphique la structure moléculaire sous la forme de coordonnées spatiales (x, y, z). Afin de faciliter la répartition spatiale et d'éviter la superposition des atomes, le système est initialement construit dans un large volume de densité inférieure à 0,1 kg.dm<sup>-3</sup>.

Les simulations dynamiques sont paramétrées pour reproduire le plus fidèlement possible les conditions de pyrolyse en milieu confiné décrites dans la section suivante I-4.2. Cependant les concepts physiques utilisés en dynamique moléculaire et par les champs de forces nécessitent un pas de temps de calcul de l'ordre de 0.25 à 1 femtoseconde. Par exemple, un système contenant environ 500 atomes dans des conditions de densité moyenne ( $d \sim 1 \text{ kg.dm}^{-3}$ ) et pour une température de 2000 K demande 24 h de calcul sur un PC pour atteindre une durée de réaction de 50 ps. De même un système moléculaire plus important

d'environ 3000 atomes dans les mêmes conditions demandera 3 jours de calcul, toujours pour la simulation de 50 ps. En raison de ces limitations de temps de calcul, il ne nous sera pas possible de simuler la réactivité des systèmes moléculaires à des températures aussi basses que celle de nos expériences de maturation thermique. Il nous faudra donc trouver la température minimum de réactivité, dans cette échelle de temps, pour chaque système moléculaire.

Le protocole de simulation utilisé dans notre étude comporte plusieurs étapes ; la première consiste à amener le système moléculaire progressivement dans les conditions de température et pression voulues sans réaction, c'est-à-dire sans générer de rupture ou de formation de liaisons. Dans un premier temps, on réalise une simulation avec une rampe de température afin de trouver la température de démarrage de la réaction pour cette échelle de temps. Puis dans un second temps, la température des simulations est fixée à une valeur suffisante pour observer par simulation la réaction dans les conditions isothermes. Ce protocole est détaillé ci-dessous et présenté dans la Figure I-11.

Figure I-11 : Protocole de simulations



Le détail du protocole de simulation est le suivant : le système moléculaire (une ou plusieurs molécules en coordonnées  $x, y, z$ ) est placé dans une boîte cubique de grande dimension (typiquement 1000000 angström pour 3000 atomes). Les vitesses du système sont initialisées dans le champ de force à faible température, 2 K et 50 K. Puis il est équilibré en utilisant le thermostat de Berendsen (Berendsen et al., 1984), la température est augmentée à 300 K pendant 2,5 picosecondes. Le système est ensuite compressé afin d'atteindre une densité de  $d > 1 \text{ kg.dm}^{-3}$ , correspondant à la densité solide approximative de nos échantillons. Pour cela, les dimensions de la boîte sont réduites progressivement pendant 1,25 ps à 300 K. Ensuite sous pression contrôlée de 100 bar (soit 10 Mpa) et une température contrôlée de 750 K, une simulation dynamique (25 ps) est effectuée afin de relaxer l'énergie des molécules. Ceci entraîne une extension du volume, la densité devient alors inférieure à  $1 \text{ kg.dm}^{-3}$ .

Des simulations à température croissante sont ensuite effectuées entre 750 K et 3000 K pour des gradients de température de 88 K/ps, 70 K/ps, 44 K/ps et 22K/ps suivant le système étudié. Ces simulations permettent de déterminer la température nécessaire au démarrage de la décomposition thermique à échelle moléculaire. Des simulations à température constante sont alors effectuées pour suivre les processus de décomposition thermique.

### **a) Conditions de maturation thermique accessibles par Dynamique Moléculaire.**

Les simulations de dynamique moléculaire de maturation thermique peuvent être réalisées dans différentes conditions opératoires. La pression est prise en compte sans contraintes particulières et nos simulations sont réalisées à 100 bar comme pour les expériences. Par contre, il existe des contraintes fortes sur des temps de réaction accessibles qui sont limités (pour un temps raisonnable avec nos moyens de calcul) à des valeurs de l'ordre de 50 picosecondes en raison du pas de temps utilisé, alors que nos expériences de pyrolyse durent 9 h en raison de la faible réactivité obtenue à basse température (entre 473 et 573 K).

Cette contrainte de temps de réaction nous oblige donc à simuler le craquage des bio/géopolymères à haute température (1000 - 2000°K) pour observer une réaction. Bien sûr, la température accélère la réaction de décomposition thermique, mais elle introduit également certaines modifications dans la réaction globale, même si les processus élémentaires impliqués (mécanisme) sont les mêmes. L'importance relative de certains processus ou de certaines espèces est modifiée en raison des énergies d'activation différentes. Malgré cela, pour l'essentiel, on devrait conserver qualitativement la même chimie.

Dans ces conditions de forte température ( $> 1000 \text{ K}$ ) et moyenne pression (100 bar), on s'attend à observer les modifications suivantes de la réaction de maturation thermique expérimentale :

- La proportion de réaction indépendante augmente (réactions parallèles) c'est-à-dire que la longueur de chaîne des réactions diminue et favorise la formation de produits de terminaison.

- L'importance des radicaux prépondérants à basse température peut être modifiée.

- Les  $\beta$ -scissions C-H deviennent plus fréquentes par rapport aux ruptures de liaisons C-C, elles produisent des radicaux H qui conduisent à la formation de molécules H<sub>2</sub>.

- Les réactions d'addition sont défavorisées par rapport aux réactions de décompositions.

Malgré ces différences, on verra (section II.2 et III.2) que les simulations à haute température donnent des résultats intéressants et qualitativement compatibles avec nos résultats obtenus à basse température (473-573 K).

## **I.4. Techniques expérimentales**

On souhaite suivre l'évolution structurale des bio/géopolymères au cours d'un stress thermique. Pour cela, l'ensemble des réactifs et des produits de la réaction de craquage doivent être caractérisés et quantifiés de manière expérimentale. Ces données seront par la suite comparées aux résultats des simulations dynamiques réactives.

### **I.4.1 Préparation des bio/géopolymères**

Comme nous l'avons vu dans la section I.3.1, nous désirons contraindre au mieux la structure des échantillons de départ et nous limiter à l'étude de la décomposition de matière organique sans ajout d'eau ni de minéraux. Ainsi les échantillons de bio/géopolymères sont préparés en conséquence. Rappelons que nous avons retenu deux bio/géopolymères, l'algaenan et le charbon Morwell, sélectionnés pour leurs structures moléculaires représentatives des structures aliphatiques (algaenan) et aromatiques (charbon) des kérogènes.

#### **a) Algaenan de *Botryococcus braunii* race L**

L'algaenan a été isolé à partir de culture d'algue actuelle. La pureté de notre échantillon est vérifiée tout au long du protocole de purification. En collaboration avec le laboratoire de biologie et écologie des milieu continentaux (Bioemco, ENSCP), nous avons donc isolé l'algaenan race L à partir de la souche de *Botryococcus braunii* Kossu provenant du lac Kossu en Côte d'Ivoire. Les cultures sont tout d'abord lyophilisées, puis extraites successivement au chloroforme, chloroforme/méthanol, mises à reflux d'acide trifluoroacétique et saponifiées (Figure I-12). Pour 20 litres de culture, on obtient ainsi, 3 g d'algaenan. Ce biopolymère d'aspect brun caoutchouteux en forme de copeaux très fins (Figure I-13) est insoluble dans tout solvant organique.



Figure I-12: Méthode d'extraction des lipides de *Botryococcus Braunii* (Metzger et Largeau 2002).

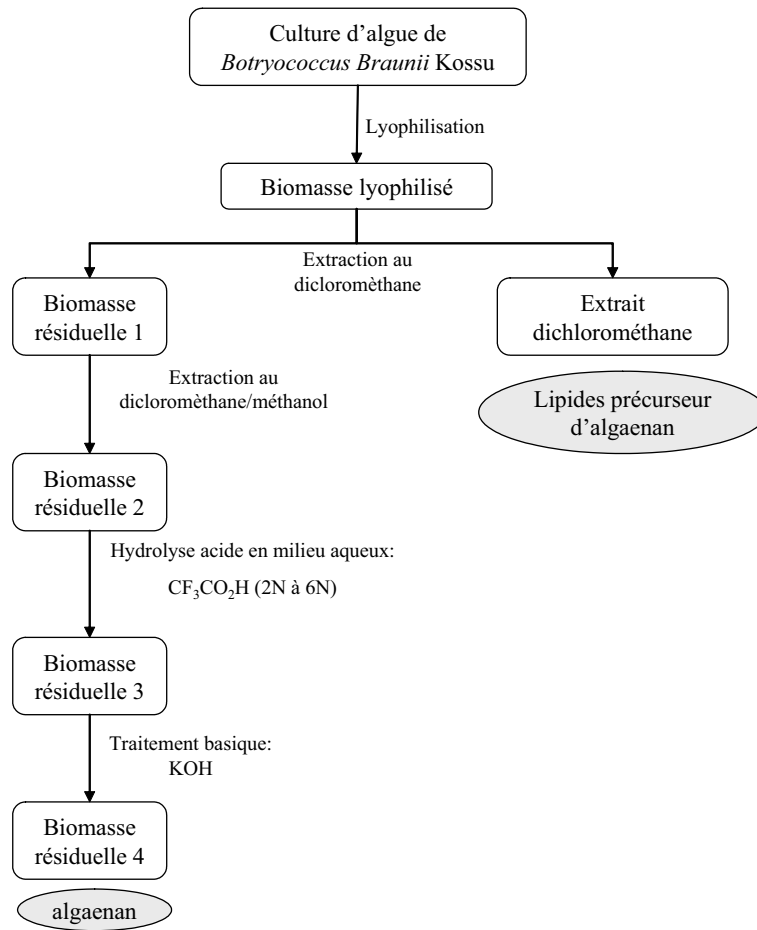


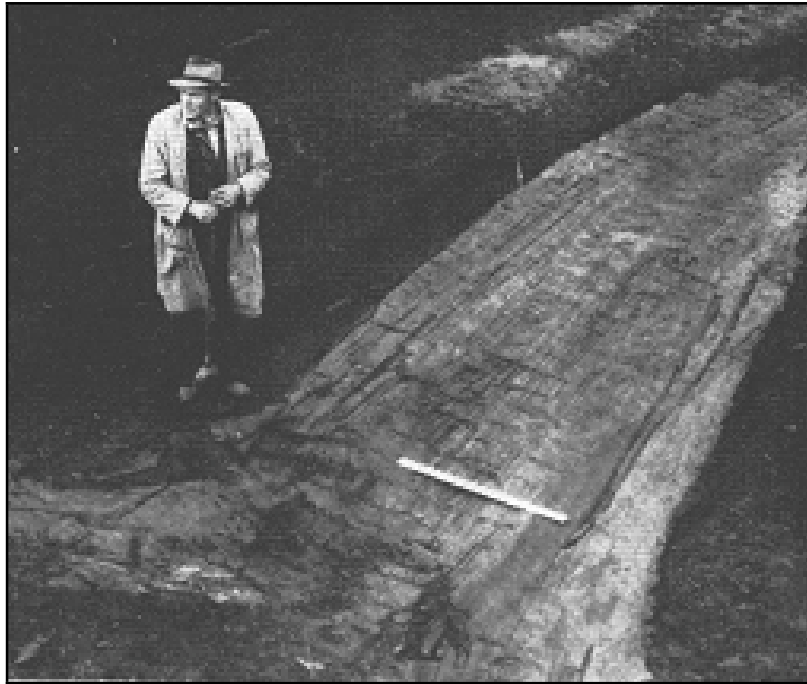
Figure I-13 : Echantillon d'algaenan isolé à partir de cultures d'algue de *Botryococcus braunii* Kossu.



### a) Lignite du charbon de la mine de Morwell (Australie)

Ce lignite a la particularité d'être composé uniquement de matière organique immature. En effet, à la fin du Tertiaire une grande quantité de végétaux supérieurs s'est accumulée permettant la conservation dans ces couches sédimentaires de nombreux troncs d'arbres (Figure I-14). Ainsi, ce gisement, peu remanié au cours des temps géologiques fournit aujourd'hui un réservoir important de « pure » matière organique. De ce fait, pour nos expériences de pyrolyse, l'échantillon de lignite est seulement broyé.

Figure I-14 : Tronc d'arbre "fossilisé", mine de Morwell (Australie)



#### I.4.2 Maturation artificielle du kérogène : Pyrolyse en milieu fermé

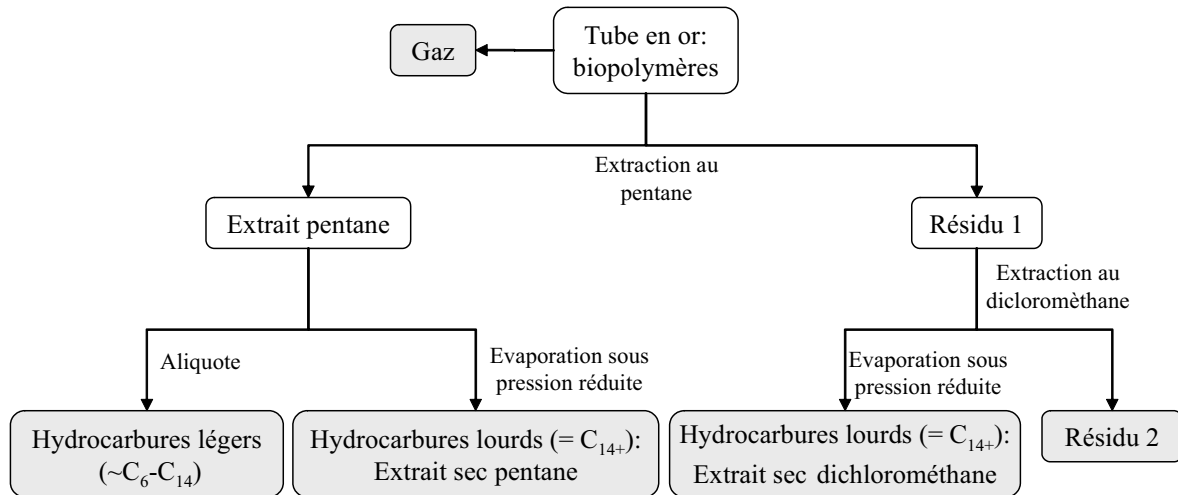
En laboratoire, la maturation thermique en système fermé de kérogène est effectuée dans des capsules en or, sous atmosphère inerte d'azote et sous une pression de 100 bars (soit 10MPa) appliquée à l'extérieur de la capsule. Afin d'obtenir des taux de conversion croissants et sachant que la maturation thermique de la matière organique est plus sensible aux variations de températures qu'aux variations de temps (Maier et Zimmerly, 1924 et Trask, 1931), les cinq expériences de pyrolyse de références sont effectuées à durée constante (9h) et pour des températures croissantes (200 à 300°C). Par la suite, toutes les structures formées au cours de chaque chauffe sont caractérisées par des moyens d'analyse adaptés à l'état gazeux, liquide ou solide.

L'analyse des produits de pyrolyse commence par la quantification et la caractérisation des hydrocarbures gazeux. Ils sont quantifiés à l'aide d'un volume calibré et d'une pompe Toepler (annexe A-1), puis récupérés dans une ampoule de verre pour être caractérisés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un catharomètre (GC-TCD, annexe A-1). La quantité de chaque espèce gazeuse peut alors être calculée grâce à l'association de ces données.

Des extractions successives au pentane puis au dichlorométhane permettent de séparer les hydrocarbures liquides du résidu solide (Figure I-15). Les hydrocarbures de faibles masses moléculaires ( $\sim C_6$  à  $C_{14}$ ) présents dans l'extrait pentane sont caractérisés par GC couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) (annexe A-1), tandis que les fractions lourdes ( $\geq C_{14+}$ ) de l'extrait pentane et de l'extrait dichlorométhane sont d'abord fractionnées en hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques et résines par chromatographie en phase liquide sous pression moyenne (MPLC, annexe A-1). Enfin, les fractions aliphatiques et aromatiques sont caractérisées par GC-FID.

Le résidu quant à lui est quantifié par pesée et caractérisé de la même façon que les bio/géopolymères initiaux: analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge et RMN (annexe A-1).

Figure I-15 : Méthode d'extraction des hydrocarbures formés par pyrolyse en milieu confiné.



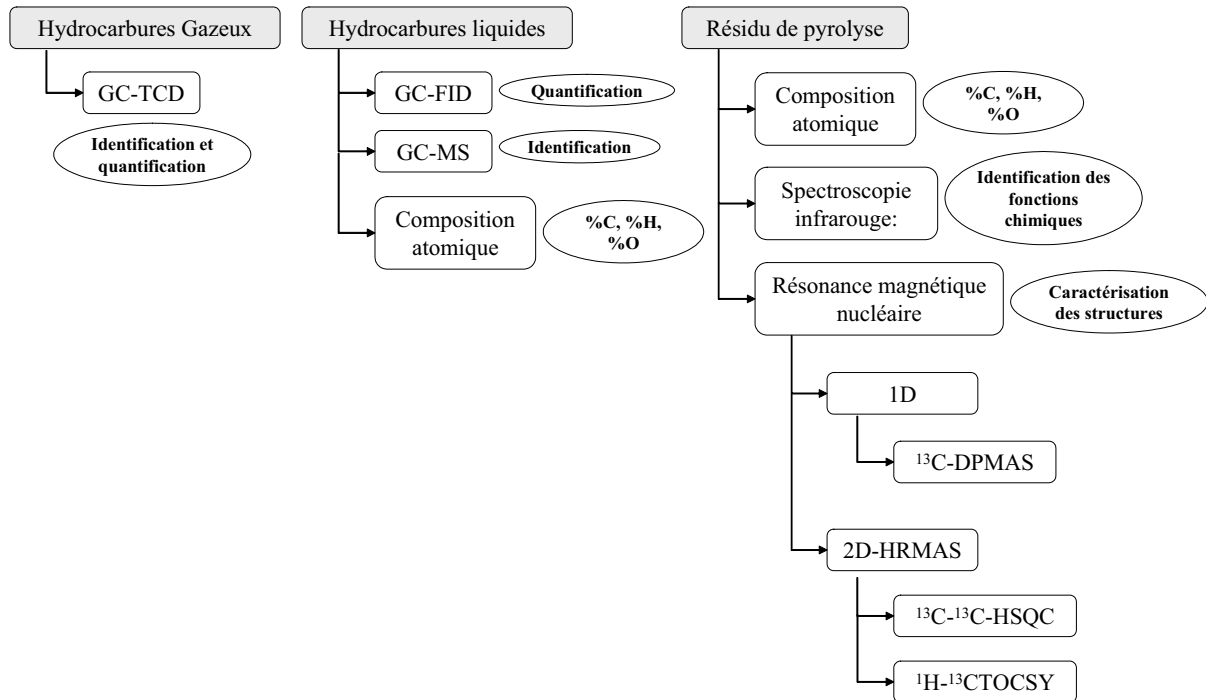
### I.4.3 Caractérisation des kérogènes immatures et des résidus de pyrolyse

La caractérisation structurale des échantillons de départ servira à déterminer précisément la structure moléculaire des réactifs. Lors des modélisations dynamiques réactives, ces structures moléculaires seront le point de départ de chaque simulation, seules les conditions de température, pression et temps seront modifiées.

Les produits sont définis par les techniques classiques de caractérisation moléculaire. Les techniques d'analyse varient suivant l'état physique (gazeux, liquide, solide) des produits (Figure I-16). Les gaz sont identifiés et quantifiés par GC-TCD, les huiles par analyse élémentaire (AE), GC-FID et/ou GC-MS. Les résidus solides plus complexes sont plus difficiles à définir. Ils subissent une étude complète au travers d'analyses directes telles que l'AE, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ . Les techniques de caractérisation indirecte du résidu sont aussi utilisées avec la pyrolyse en milieu ouvert couplée à l'analyse des effluents (analyse Rock-Eval, annexe A-1).

L'ensemble des données des bilans de masses et la caractérisation des kérogènes et des produits donne une vue globale de l'évolution de la maturation thermique des kérogènes.

Figure I-16 : Méthode de quantification et de caractérisation de chaque fraction d'hydrocarbures issus des pyrolyses



## Références bibliographiques

Aizenshtat, Z., Miloslavsky, L., Heller-Kallai, L., 1984. The effect of montmorillonite on the thermal decomposition of fatty acids under 'bulk flow' conditions. *Organic Geochemistry*, 7, 85-90.

Allinger, N.L., 1977. Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms. *Journal of American Chemical Society*, 99, 8127-8134.

Allinger, N.L., Li, F., Yan, L., 1990. Molecular Mechanics. The MM3 Force field for alkenes. *Journal of Computational Chemistry*, 11, 848-867.

Allinger, N.L., Tribble, M.T., Miller, M.A., Wertz, D.H., 1971. Conformational analysis. LXIX. Improved force field for the calculation of the structures and energies of hydrocarbons. *Journal of American Chemical Society*, 93, 1637-1648.

Allinger, N.L., Yuh, Y.H. and Lii, J-H. 1989. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbon. *Journal of American Chemical Society*, 111, 8551-8566.

Almon W. R. and Johns W. D. (1977) Petroleum forming reactions: the mechanism and rate of clay catalyzed fatty acid decarboxylation. In *Advances in Organic Geochemistry 1975* (Edited by Campos R. and Goni J.), pp. 157-171. ENADIMSA, Madrid.

Arnosti C. and Miüller P. J., 1987. Pyrolysis-GC characterization of whole rock and kerogen-concentrate samples of immature Jurassic source rocks from NW-Germany. *Organic Geochemistry*, 11, 505-512.

Behar F., Lewan M. D., Lorant F., Vandenbroucke M., 2003. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and non hydrous conditions. *Organic Geochemistry* 34, 575-600.

Behar, F., Leblond, C., Saint-Paul, C., 1989. Analyse quantitative des effluents de pyrolyse en milieu ouvert et fermé. *Oil and Gas Science and Technology* 44, 387-411.

Behar, F., Lorant, F., Lewan, M., 2008. Role of NSO compounds during primary cracking of a type II kerogen and a type III coal. *Organic Geochemistry* 39, 1-22.

Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang Y., Marquis, F., Espitalié J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems : determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry* 26, 321-339.

Berendsen, H.J.C., Postma, W.F., van Gunsteren, A., Dinola, A., Haak, J.R., 1984. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81, 3684 - 3690

Brenner, D.W., 1990. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, 42, 9458.

Brooks, B.R.; Bruccoleri, R.E.; Oloson, B.D.; States, D.J.; Swaminathan, S.; Karplus, M. J. *Comp. Chem.* 1983, 4, 187-217.

Burkert, U., Allinger, N.L., 1982. *Molecular Mechanics*, American Chemical Society: Washington, DC.

Burnham, A. K. and Braun, R. L., 1989. Development of detailed model of petroleum formation, destruction, and expulsion from lacustrine and marine source rocks. *Advances in Organic Geochemistry*, 16, 1-3, 27-39.

Burnham, A. K. and Braun, R. L., 1990. Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion. *Energy and Fuel*, 4, 132-146.

Chenoweth, K., Cheung, S., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., Kober, E.M., 2005. Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of American Chemical Society*, 127, 7192-7202.

Connan, J., 1974. Time-temperature relation in oil genesis. *AAPG Bulletin*, 58, 2516-2521.

Dembicki, H. Jr., 1992. The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 18, 531-539.

Douglas, A. G., Eglinton, G., Henderson, W., 1970. Thermal alteration of organic matter in sediments. *Advances in Organic Geochemistry 1966* (Edited by Hobson G. D. and Speers G. C.), 369-388. Pergamon Press, Oxford.

Durand, B., Monin, J.C., 1980. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In *Kerogen*, Ed Durand B, Technip, Paris, 113-142.

Espitalé, J., Madec, M., and Tissot B., 1980. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 64, 59-66.

Espitalé, J., Senga Makadi, K., and Trichet, J., 1984. Role of mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 6, 365-382.

Evans, R. J. and Felbeck, G. T. Jr, 1983. High temperature simulation of petroleum formation-II. Effect of inorganic sedimentary constituents of hydrocarbon formation. *Organic Geochemistry*, 4, 145-152.

Faulon, J.L., 1991. Prediction, elucidation et modélisation moléculaire: algorithmes et applications. PhD Thesis.

Faulon, J.L., Hatcher P.G., 1994. Is there any order in the structure of lignin?. *Energy & Fuels*, 8, 402-407.

Fischer, F. 1925. The conversion of coal into oil. Ensest Benn Ltd.

Fitzgerald, D., van Krevelen, D.W., 1959. Chemical structure and properties of coal: the kinetics of coal carbonization. *Fuel* 38, 17-37.

Freund, H., 1992. Application of detailed chemical kinetic model to kerogen maturation. *Energy and Fuels*, 6, 318-326.

Freund, H., Clouse, J.A., Otten, G.A., 1993. Effect of pressure on the kinetics of kerogen pyrolysis. *Energy and Fuels* 7, 1088-1094.

Freund, H., Walters, C.C., Kelemen, S.R., Siskin, M., Gorbaty, M.L., Curry, D.J., Bence, A.E., 2007. Predicting oil and gas compositional yields via chemical structure-chemical yield modelling (CS-CYM) : Part 1 – Concepts and implementation. *Organic Geochemistry*, 38, 288-305.

Fusetti, L., 2005. Master de chimie fondamentale et appliquée-Spécialité matériaux polymères: Etude de la décomposition thermique de polystyrène hydrocarbonés, par pyrolyse expérimentale et simulation moléculaire dynamique avec un champ de forces réactif (ReaxFF).

Goddard III, W.A., Merinov, B., van Duin, A.C.T., Jacob, T., Blanco, M., Molinero, V., Jang, S.S., Jang, Y.H., 2006 a. Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes. *Molecular Simulation* 32, 251-268.

Goddard III, W.A., van Duin, A.C.T., Chenoweth, K., Cheng, M-J., Pudar, S., Oxgaard, J., Merinov, B., Jang, Y. H., Persson, P., 2006 b. Development of the ReaxFF reactive force field

for mechanistic studies of catalytic selective oxidation processes on BiMoOx. *Topics in Catalysis*, 38, 93-103.

Goth, K., de Leeuw, J.W., Püttmann, W., Tegelaar, E.W., 1988. Origin of Messel Oil Shale kerogen. *Nature* 36, 759-761.

Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., 2000. Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments of the Danube Delta (northwestern Black Sea). *Organic Geochemistry* 31, 1663-1683.

Han, S. S., van Duin, A. C. T., Goddard III, W. A., Lee, H. M., 2005. Optimization and Application of Lithium Parameters for the Reactive Force Field, ReaxFF. *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 4575-4582.

Harvey, G.R., Boran, D.A., Chesal, L.A., Tokar, J.M., 1983. The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine chemistry* 12, 119-132.

Hatcher, P.G., Spiker, E.C., Szeverenyi, M., Maciel, G.E., 1983. Selective preservation and origin of petroleumforming aquatic kerogen. *Nature* 305, 498-501

Hetényi, M., 1983. Experimental evolution of oil shales and kerogen isolated from them. *Acta Miner. Petr. Szeged XXVI/1*, 73-85.

Hetényi, M., 1995. Simulated maturation of type I and III kerogens in the presence, and absence, of calcite and montmorillonite. *Organic Geochemistry*, 23,2,121-127.

Hill R., Lewan, M., 2007. Role of pressure on extent of petroleum generation. *International Meeting of Organic Geochemistry 2007*, Abstract O16, 33-34.

Hoering, T. C., 1984. Thermal reactions of kerogen with added water, heavy and pure organic substances. *Organic Geochemistry*, 5, 4, 267-278.

Horsfield, B. and Douglas, A. G., 1980. The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44, 1119-1131.

Huc, A.Y., 1980. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In *Kerogen*, Ed Durand B, Technip, Paris, 445-474.

Huc, A-Y., 2003. *Le pétrole de l'Atlantique sud*. *Pétrole et Techniques*. 446, 11pp.

Huizinga, B.J., Tannenbaum, E., and Kaplan, I. R., 1987. The role of minerals in the thermal alteration of organic matter III. Generation of bitumen in laboratory experiments. *Organic Geochemistry*, 11, 591-604.

Hunt, J.M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd Edition. Freeman, New York.

İnan, S. and Schenk, H. J., 2001. Evaluation of petroleum generation and expulsion from a source rock by open and restricted system pyrolysis experiments. Part I. extrapolation of experimentally-derived kinetic parameters to natural systems. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 213-228.

Johnston, H.S., Parr, C., 1963. Activation Energies from Bond Energies. I. Hydrogen Transfer Reactions. *Journal of American Chemical Society*, 85, 2544-2551.

Jovančević, B., Vitrorović, D., Šaban, M. and Wehner, H., 1992. Evaluation of effects of native minerals on the organic matter of Aleksinac oil shale based on the composition of free and bound bitumens. *Organic Geochemistry*, 18, 511-519.

Jurg J. W. and Eisma E., 1964. Petroleum hydrocarbons: Generation from fatty acids. *Science*, 144, 1451-1452.

- Jurg J.W. and Eisma E. (1970) The mechanism of the generation of petroleum hydrocarbons from a fatty acid. In *Advances in Organic Geochemistry*, 1966 (Edited by Hobson G. D. and Speers G. C.), pp. 367-368. Pergamon Press, Oxford.
- Keil, R.G., Tsamakis, E., Fuh, C.B., Giddings, J.C., Hedges, J.I., 1994. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 879-893.
- Kelemen, S.R., Freund, H., Siskin, M., Carry, D.J., Xiao, Y., Olmstead, W.N., Gorbaty, M.L., Bence, A.E., 2004. Chemical structural and composition yields model for predicting hydrocarbon thermolysis products. US Patent Publication No, 2004/0019437 ExxonMobil Upstream Research Co., Houston TX (assignee), 21claims, 10p.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Mankiewicz, P.J., 2006. Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation. *AAPG Bulletin*, 90, 387-403
- Kowalewski, I., Vandembroucke, M., Huc, A.Y., Taylor, M.J., Faulon, J.L., 1996. Preliminary results on molecular modelling of asphaltenes using structure elucidation programs in conjunction with molecular simulation programs. *Energy & Fuels* 10, 97-107.
- Largeau C., Casadevall E., Kadouri A., Metzger P., 1984. Formation of Botryococcus-derived kerogens; comparative study of immature torbanites and of the extant alga *Botryococcus braunii*. *Organic Geochemistry*, 6, 327-332.
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A., Sellier N., 1986. Pyrolysis of immature torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*; mechanism of formation and structure of torbanite. *Organic Geochemistry*, 10, 4-6, 1023-1032.
- Leininger, J-P., 2007. Stabilité thermique de composés hydroaromatiques et aromatiques des fluides pétroliers : Etude expérimentale, modélisation théorique et cinétique. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 253 p.
- Lewan, M. D., Winters J. C., and McDonald, J. H., 1979. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. *Science* 203, 897-899.
- Lewan, M. D., 1992. Primary oil migration and expulsion as determined by hydrous pyrolysis. *World Petroleum Congress* 13, 2, 215-223.
- Lewan, M. D., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 17, 3691-3723.
- Leythaeuser, D., Poelchau, H.S., 1991. Expulsion of petroleum from type-III kerogen source rocks in gaseous solution: modelling of solubility fractionation. In: W.A. England and A.J. Fleet, Editors, *Petroleum Migration*, Geological Society, London, pp. 33-46.
- Lorant F., Behar F., 2002. Late generation of methane from mature kerogens. *Energy Fuels*, 16, 2, 412-427.
- Ludwig, J., Vlachos, D. G., van Duin, A. C. T., Goddard III, W. A., 2006. Dynamics of the Dissociation of Hydrogen on Stepped Platinum Surfaces Using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of Physical Chemistry B.*, 110, 4274-4282.
- Maier C.G., Zimmerly S.R., 1924. The chemical dynamics of the transformation of the organic matter to bitumen in oil shale. *Bull. Univ. Utah*, 14, 7, 62-81.
- Maillard, L.C., 1912. Action des acides aminés sur les sucres; formation des mélanoïdines par voie méthodique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)* 154, 66-68.



- Maillard, L.C., 1916. Synthèse des matières humiques par action des acides aminés sur les sucres réducteurs. *Annales de Chimie*, 9ème série, tome V, 258 -317.
- Martin, J.P., Haider, K., 1971. Microbial activity in relation to soil humus formation. *Soil Science* 111, 54-63.
- Mayer, L.M., 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentration in soils and sediments. *Chemical Geology* 114, 347-363
- Metzger, P., Largeau, C., 2002. Natural Polyacetals. Biopolymers. Shuichi Matsumara (Editor), Alexander Steinbüchel (Editor), Wiley publishers. 9, 113-127
- Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., Torkelson, B.E., 1995. Influence of pressure and the presence of water on the evolution of the residual kerogen during confined, hydrous, and high-pressure hydrous pyrolysis of Woodford Shale. *Energy and fuels* 9, 204-215.
- Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., Torkelson, B.E., 1994. Effect of pressure on organic maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. *Energy and fuels* 8, 741-754.
- Mongenot, T., Riboulleau, A., Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Pouet, Y., Baudin, F., Largeau, C., 2001. Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O -rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil shales, Russia). *Organic Geochemistry* 32, 199-203.
- Monthieux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam Delta Coals. *Organic Geochemistry* 10, 299-311
- Nielsen, S.B., 1992. Uncertainties in kerogen kinetics parameters and consequences for hydrocarbon modelling. *Journal of Applied Geophysics*, 29, 69-70.
- Nielsen, S.B., and Dahl, B., 1991. Confidence limits on kinetic models of primary cracking and implications for the modelling of hydrocarbon generation. *Marine and Petroleum Geology*, 8, 483-492.
- Nielson, K.D., van Duin, A.C.T., Oxgaard, J., Deng, W.Q., Goddard III, W.A., 2005. Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 493-499.
- M.R. Nyden, M.R., Noid, D.W., 1991. Molecular Dynamics of Initial Events in the Thermal Degradation of Polymers. *Physical Chemistry*, 95, 940-945.
- Payne, D. F., Ortoleva, P. J., 2002. A model for lignin alteration—part I: a kinetic reaction-network model. *Organic Geochemistry*, 32, 9, 1073-1085.
- Pearlman, D.A., Cose, D.A., Caldwell, J.W., Ross, W.S., Cheatham, T.E., DeBolt, S., Ferguson, D., Seibel, G., Kollman, P.A., 1995. AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules. *Computer Physics Communications*, 91, 1-41.
- Pelet R., 1980. Evolution géochimique de la matière organique. In *Kerogen*, Ed Durand B., Technip, Paris, 475 – 499.
- Pepper, A. S., Corvi, P. J., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part III: Modelling and open system. *Marine and Petroleum Geology*, 12, 4, 417-452.
- Pepper, A. S., Dodd, T. A., 1995. Simple models of petroleum formation. Part II: oil to gas cracking. *Mar. Petrol. Geol.*, 12, 321-340.

- Price, L.C., Wenger L.M., 1992. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 19, 141-159.
- Quigley, T. M., Mackenzie, A. S. and Gray, J. R., 1987. Kinetic theory of petroleum generation. In: *Migration of hydrocarbons in sedimentary basins*, Edited by B. Doligez, Technip, Paris, 649-665.
- Reynolds, J.G., Burnham, A. K., 1995. Comparison of kinetic analysis of source rocks and kerogen concentrates. *Organic Geochemistry*, 23, 1, 11-19.
- Rhoads, D. H., Morse, J. W., 1971. Evolutionary and ecology signification of oxygene-deficient marine basins. *Lethaia* 4, 413-428.
- Ritter, U., 2003. Solubility of petroleum compounds in kerogen: implications for petroleum expulsion. *Organic Geochemistry* .34, 319-326.
- Root, D.M., Landis, C.R. and Cleveland, T., 1993. Valence Bond Concepts Applied to the Molecular Mechanics Description of Molecular Shapes. 1. Application to Nonhypervalent Molecules of the P-Block. *Journal of American Chemical Society*, 115, 4201-4209.
- Rudkiewicz, J. L., Behar, F., 1994. Influence of kerogene type and TOC content on multiphase primary migration. *Organic Geochemistry* .21, 2, 121-133
- Sallé, C., Debyser, J., 1976. Formation des gisements de pétrole, étude des phénomènes géologiques fondamentaux. Ed. Technip Paris.
- Salmon, E., Lorant, F., 2004. Rétenion et expulsion des hydrocarbures de la roche mère. rapport bibliographique, IFP, Rueil-malmaison, Avril 1st, 22pp.
- Sandvick, E. I. and Mercer, J. N., 1990. Primary migration by bulk hydrocarbon flow. *Organic Geochemistry*.16, 1-3, 83-89
- Savage, P.E., Klein, M.T., 1989. Asphaltene reaction pathways - V. Chemical and mathematical modeling. *Chemical Engineering Science* 44, 393-404.
- Saxby, J. D., Bennett, A. J. R., Corcoran, J. F., Lambert, D. E. and Riley, K. W., 1986. Petroleum generation: simulation over six years of hydrocarbon formation from torbanite and brown coal in a subsiding basin. *Organic Geochemistry*, 9, 69-81.
- Schnitzer, M., 1978. Humic substances: chemistry and reactions. In: Schnitzer, M., Khan, S.U. (Eds.), *Soil Organic Matter*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-64.
- Schnitzer, M., Barr, M., Hartenstein, M., 1984. Kinetics and characteristics of humic acids produced from simple phenols. *Soil Biology and Biochemistry* 16, 371-375.
- Selley, R.C., 1998. *Elements of petroleum geology*, second edition, Academic press, San Diego.
- Shimoyama, A., Johns, W. D., 1972. Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO<sub>3</sub>. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 36, 87-91.
- Snape, C.E., Meredith, W., Uguna, C., Carr, A.D., Scotchman, A.D., Davis, R.C., 2007. Retardation of oil cracking in high-pressure liquid water. *International Meeting of Organic Geochemistry 2007*, Abstract O17, 35-36.
- Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., Deshpande G.V., 1988. General model of coal devolatilization. *Energy and Fuels*, 2, 405-422.

- Stainforth, J. G., Reinders, J. E. A., 1990. Primary migration of hydrocarbons by diffusion through organic matter networks, and its effect on oil and gas generation. *Organic Geochemistry* . 16, 1-3, 61-74.
- Stevenson, F.J., Butler, J.H.A., 1969. Chemistry of humic acids and related pigments. In: Eglinton, G., Murphy, M.T.J., (Eds.), *Organic Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg & New York, pp. 534-557.
- Stoliarov, S. I., Lyon, R. E., Nyden, M. R., 2004. A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers. II. Polyisobutylene.
- Strachan, A., van Duin, A.C.T., Chakraborty, D., Dasgupta, S. and Goddard III, W.A., 2003. Shock Waves in High-Energy Materials: The Initial Chemical Events in Nitramine RDX. *Physical Revue Letter*, 91, 098301.
- Subbota, M.I., Khodzjukliev, J.A., Romanjuk, A.F., 1976. Classifications de la matière organique dispersée des roches sédimentaires. In: *Etude de la matière organique des sédiments récents et fossiles*. Ed. Nauka, Moscou.
- Sweeney, J. J., Burnham, A. K. and Braun, R. L., 1987. A model of hydrocarbon generation from type I kerogen: Application to Uinta basin, Utah. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, 71, 8, 967-985.
- Tannenbaum, E., Huizinga, B. J. and Kaplan, I. R., 1986. Role of minerals in thermal alteration of organic matter-II: A mineral balance. *Bull. AM. Assoc. Pet. Geol.*, 70, 1156-1165.
- Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3103-3106.
- Tersoff, 1988. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Journal of Physical Revue B*, 37, 6991.
- Tissot B.P., Welte D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrence*, 2nd edition, Springer Verlag, Berlin.
- Tissot, B., 1969. Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les bassins sédimentaires. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. *Oil & Gas Science and Technology*, 24, 470-501.
- Tissot, B., Espitalié, J., 1975. L'évolution de la matière organique des sédiments: application d'une simulation mathématique. *Oil and Gas Science and Technology* 24, 470-501.
- Trask P.D., 1931. Time versus temperature in petroleum generation. *AAPG Bulletin*, 15, 1, 83-84.
- Uguna, C., Meredith, W., Snape, C.E., Carr, A.D., Scotchman, I.C., Davis, R.C., 2007. High pressure liquid water pyrolysis of source rocks to investigate hydrocarbon generation in geological basins. *International Meeting of Organic Geochemistry 2007*, Abstract P143-TU, 369-370.
- Ungerer P., Pelet R., 1987. Extrapolation of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*, 327, 6117, 52-54.
- Ungerer, P., Behar, E., Discamps, D., 1981. Tentative calculation of the overall volume expansion of organic matter during hydrocarbon genesis from geochemistry data, implication for primary migration. *Advances in Organic Geochemistry 1981*.10, 129-135

- van Duin A.C.T, Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A. (2001) ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, 105, 9396-9409.
- van Duin A.C.T, Sinnighe Damsté, J.S., 2003. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. *Organic Geochemistry*, 34, 515-526.
- van Duin, A.C.T., Zeiri, Y., Dubnikova, F., Kosloff, R., and Goddard III, W.A., 2005. Atomistic-Scale Simulations of the Initial Chemical Events in the Thermal Initiation of Triacetone triperoxide. *Journal of American Chemical Society*, 127, 11053-11062.
- van Krevelen D.W., 1993. In: *Coal*, Elsevier Science Publishers B.V.
- Vandenbrouck et Largeau, 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*,
- Wang, C., Du, J., 2007. Experimental study on existence of hydrocarbon under high pressure and temperature in deep lithosphere. *International Meeting of Organic Geochemistry 2007*, Abstract P144-TU, 371.
- Wilhelms, A., Larter, S. R. and Leythaeuser, D., 1991. Influence of bitumen-2 on rock Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 17, 351-354.
- Yin, K., Xia, Q., Xu, J., Ye, Y., Chen, C., 2006. Development of an empirical force field CRACK for n-alkanes that allows for classical molecular dynamics simulations investigating the pyrolysis reactions. *Computers and Chemical Engineering*, 30, 1346-1353.
- Zang, X., Van Heemst, J.D.H., Dria, K.J., Hatcher, P.G., 2000. Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediments. *Organic Geochemistry* 31, 679-695
- Zhang, Q., Cagin, T., van Duin, A., Goddard III, W.A., Qi, Y., Hector, L.G., 2004. Adhesion and nonwetting-wetting transition in the Al/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface. *Physical Review B*, 69, 045423.



## **Chapitre II :**

**Etude du craquage primaire**

**d'un biopolymère aliphatique :**

**algaenan de *Botryococcus braunii* race L**

La paroi protectrice des colonies d'algue de *Botryococcus braunii* est formée d'un biopolymère aliphatique appelé algaenan. *Botryococcus braunii* est une algue procaryote planctonique qui vit en milieu lacustre et que l'on retrouve à l'heure actuelle sous toutes les latitudes excepté l'Antarctique. Elle a la particularité d'être constituée d'une proportion importante de lipides qu'elle stocke dans une paroi protectrice. Ces lipides sont à l'origine de la flottabilité de l'algue. Parmi ces lipides on retrouve des hydrocarbures excrétés par les cellules de chaque colonie. Au cours de la formation de sédiments, ces biopolymères sont préservés sélectivement au sein de roches mères telles que les Torbanites et les Coorongites.

Un protocole expérimental (Section I.4.1) permet d'extraire l'algaenan de culture d'algues. Une structure moléculaire de ce biopolymère est dérivée du modèle de son précurseur biosynthétique, l'aliphatique polyaldehyde tétraterpénoïde polyacétale (AFTP). Ce dernier, de formule brute  $C_{660}H_{1216}O_{18}$ , se compose d'une chaîne poly-insaturée de motif élémentaire à 31 carbones. Chaque motif est substitué d'une fonction aldéhyde ou d'une fonction acétale liée à un chaîne isoprénoïde à 40 carbones. Les propriétés physico-chimiques de l'AFTP et de l'algaenan sont très proches, leurs rapports atomiques H/C représentent 1,84 et 1,79, respectivement. Leurs spectres RMN  $^{13}C$  possèdent eux aussi de fortes similitudes notamment sur tout le squelette hydrocarboné. Quelques différences sont toutefois observées : (i) notre échantillon est plus oxygéné que le modèle d'AFTP disponible dans la littérature, (ii) leurs rapports atomiques O/C sont respectivement de 0,04 et 0,027. La fonction acétal n'est pas observée sur le spectre RMN de l'algaenan. A la place, une fonction ester apparaît à environ 160 ppm. Par intégration du spectre RMN de l'algaenan, la part d'atomes de carbone impliqués dans la chaîne latérale isoprénoïde (SC : side chain) par rapport à celle des atomes de carbone impliqués dans la chaîne principale (MC : main chain) a pu être estimée. Le rapport SC/MC ainsi obtenu est de 0,45 pour l'échantillon d'algaenan étudié ici. Ce rapport est moins important que celui déduit du modèle de l'AFTP, soit 0,76. Ceci montre que la proportion relative de chaîne isoprénoïde proposée dans le modèle de l'AFTP, de 7 motifs sur 10 motifs élémentaires, est supérieure à sa proportion dans l'algaenan. Finalement, dans le modèle de l'AFTP, les fonctions acétal sont remplacées par des fonctions ester : la proportion de motifs élémentaires portant une fonction aldéhyde ou ester a été ajustée jusqu'à rendre compte du rapport SC/MC observé sur l'algaenan. Le modèle d'algaenan qui en résulte contient 4 motifs substitués par une chaîne isoprénoïde et 5 motifs substitués par un aldéhyde. La formule brute du nouveau modèle devient  $C_{508}H_{926}O_{14}$ . Ce modèle est celui utilisé comme donnée d'entrée de la simulation numérique décrite dans la section II.2.

Le processus de décomposition thermique d'algaenan a été étudié à partir de 5 expériences de pyrolyses en milieu confiné (durée 9 h, P = 100 bar, 5 température de 200 à 300°C – cf. Section I.4.2). Pour chaque expérience, un bilan massique le plus précis possible a été établi sur l'ensemble des effluents, associé à une caractérisation des produits par diverses techniques de mesure (GC-MS, spectrométrie infrarouge, etc : Section I.4.3).

Un taux de conversion de 3 à 9% de l'échantillon initial a été obtenu au cours de ces expériences. Le dioxyde de carbone et la fraction hydrocarbure C<sub>14+</sub> sont les effluents les plus abondants en masse. A 300°C ces derniers sont générés à hauteur de 11,8 mg/g et 65,1 mg/g respectivement. Le monoxyde de carbone apparaît seulement à partir de 225°C pour atteindre un maximum (7,5 mg/g) à 300°C. Le méthane et les hydrocarbures légers sont produits en très faible quantité et sont détectés uniquement à 300°C. La composition atomique du résidu au cours du stress thermique présente une forte décroissance du rapport O/C concordant avec la formation de CO<sub>2</sub> et CO.

La fraction C<sub>14+</sub> a été séparée par MPLC (Annexe A-1e) en trois fractions de polarité croissante afin de faciliter la caractérisation des produits par GC-MS (Annexe A-1d). Les trois fractions contiennent des hydrocarbures à chaîne isoprénoïde soit linéaire, soit contenant un cycle aromatique. Cette analyse nous a permis de confirmer le processus de transformation de la chaîne isoprénoïde C<sub>40</sub> proposé par Behar et al. (1995). En effet, au sein de l'algaenan le stress thermique entraîne la rupture de la liaison C-O localisée entre la fonction ester et la chaîne latérale, libérant une chaîne isoprénoïde à 40 carbones. Cette chaîne peut subir deux types de transformation :

- soit elle se réarrange pour former des alkyle-benzènes en C<sub>40</sub> qui se décomposent en hydrocarbures de plus petites tailles C<sub>13</sub>-C<sub>25</sub>
- soit elle se décompose directement donnant des chaînes linéaires portant 13 à 25 carbones.

Cependant ces structures isoprénoïdes représentent seulement 6 à 10 % de la fraction C<sub>14+</sub> totale. Ainsi, le processus thermique de libération de la chaîne latérale génère seulement 0,2 à 0,6 % (en masse) des effluents de pyrolyse. A partir de cette quantification de la chaîne latérale, les quantités de fonctions esters et aldéhydes ont été évaluées. Environ 10% de fonctions esters sont libérés à la suite de la rupture de la chaîne latérale, 50% d'aldéhydes sont défonctionnalisés par pyrolyse à 300°C.

L'analyse détaillée des résidus commence par l'interprétation et la quantification des structures en RMN <sup>13</sup>C unidimensionnelle. Qualitativement, il y a peu d'écart significatif entre le spectre de l'échantillon initial et celui du résidu obtenu à 300 °C. Les différents types de carbones, ceux de la chaîne principale ou de la chaîne latérale, sont toujours présents. Le rapport des carbones oléfiniques sur les carbones aliphatiques est sensiblement le même, 0,2 à 0,15. Toutefois la quantité de fonctions ester par rapport aux fonctions aldehyde diminue légèrement de 1,4 à 1,1. Tandis que le rapport des carbones de la chaîne latérale sur ceux de la chaîne principale ne montre pas de changement significatif de 0,49 à 0,56 ± 0.06 compte tenu de l'erreur de mesure des aires des pics. Ceci montre une concentration dans la structure résiduelle des fonctions ester liées à la chaîne latérale isoprénoïde, probablement engendrée par une légère dépolymérisation de la chaîne principale. En spectroscopie infra-rouge, un mode de vibration supplémentaire apparaît au cours de la maturation thermique. Dans la structure initiale de l'algaenan la majorité des doubles liaisons est en conformation *cis*. Sous



l'effet du stress thermique des doubles liaisons en conformation *trans* se mettent en place. La RMN HRMAS,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  et  $^1\text{H}$ , nous a permis d'étudier plus en détails ces changements de conformations. Les déplacements chimiques des carbones oléfiniques en position *cis* ou *trans* sont identiques. Nous avons donc analysé les déplacements chimiques des carbones allyliques dans la zone des carbones aliphatiques. Le spectre HSQC d'algaenan montre un signal plus intense pour les carbones en conformation *cis* qu'en conformation *trans*. Dans le résidu à 300 °C, la quantité de conformations *cis* diminue, tandis que la conformation *trans* devient aussi importante que la conformation *cis*. De plus, des doubles liaisons terminales, portant ou non une fonction aldehyde sont identifiées dans la structure résiduelle confirmant l'hypothèse de la dépolymérisation de la chaîne principale.

Dans le but de reproduire numériquement la décomposition thermique de l'algaenan telle qu'elle a pu être observée au cours de nos expériences au laboratoire, des simulations moléculaires dynamiques couplées à un champ de force réactif, ReaxFF ont été effectuées. Dans un premier temps, la procédure de simulation a été mise au point et testée sur des systèmes moléculaires d'environ 500 atomes. Ces systèmes de faible masse moléculaire demandent moins de ressources de calcul et permet d'ajuster plus aisément le protocole de simulation. Ces systèmes moléculaires simplifiés ont été définis de telle sorte qu'ils correspondent à des structures et des fonctions spécifiques du macro modèle d'algaenan. Ceci permet de définir une procédure de simulation adaptée à la nature chimique du biopolymère étudié.

La première structure étudiée est un modèle contenant une fonction aldéhyde en 53 atomes. Elle se compose d'une chaîne aliphatique insaturée et d'une fonction aldehyde. La seconde structure est un modèle d'ester (97 atomes). Elle contient elle aussi une chaîne aliphatique insaturée substituée par une fonction ester, elle-même liée à une chaîne isoprénolide. Chaque modèle structural construit à l'aide du logiciel Cerius<sup>2</sup> (version 4.8.1, Accelrys software) puis dupliqué respectivement 10 et 5 fois dans une boîte périodique de large volume, de telle sorte que chaque boîte périodique initiale ait une densité inférieure à 0,1 kg.dm<sup>3</sup> et contienne environ 500 atomes. Ensuite le volume de chaque boîte a été ajusté pour obtenir une densité de 1,2 kg.dm<sup>3</sup>, puis finalement relaxé en laissant l'agitation moléculaire du système atteindre une densité d'environ 0,7 kg.dm<sup>3</sup>.

La dynamique moléculaire ainsi que les champs de force peuvent être utilisés uniquement sur des pas de temps de l'ordre de la femtoseconde. Ainsi pour des temps de calcul convenables nous avons observé la maturation thermique de nos structures moléculaires sur des simulations de 50 picosecondes. Sur cette échelle de temps et pour des températures similaires aux expériences soit 473 à 573 K, nos systèmes hydrocarbonés ne sont pas réactifs. Ainsi, des simulations à température croissante ont été effectuées sur les systèmes chimiques "relaxés", dans le but d'estimer la température à partir de laquelle une décomposition thermique peut être observée à l'échelle moléculaire. Pour des rampes de température de 88 K/ps, 44 K/ps et 22 K/ps entre 300 K à 2500 K, la décomposition des

modèles structuraux s'amorce entre 1700 K et 2500 K. Ainsi il est possible de simuler la décomposition thermique des systèmes moléculaires pour des températures constantes à 2000, 2100 et 2200 K pendant environ 50 ps. Dans de telles conditions de simulation, la reproductibilité des résultats numériques a été testée à partir de cinq boîtes périodiques de volume et de pression identiques, mais de répartitions moléculaires initiales différentes. On observe que ces simulations ne sont pas quantitativement reproductibles. Cependant la réactivité des cinq systèmes reste inchangée, une analyse qualitative est donc réalisable.

La réactivité au cours du stress thermique de ces simulations à températures constante a ensuite été analysée. On observe que la consommation des modèles esters est très rapide par rapport à celle des modèles aldéhydes. En effet, un seul type de réaction d'initiation est à l'origine de la décomposition les modèles d'esters permettant cette rapide consommation des réactifs. Cette réaction consiste à séparer la fonction ester de la chaîne  $C_{15}H_{29}$  isoprenoïde. Puis simultanément, la chaîne aliphatique insaturée est dépolymérisée par  $\beta$ -scission et le radical carboxyle est défonctionnalisé pour former du  $CO_2$ . Quelques réactions de recombinaison entre des composés en  $C_{18}$  et en  $C_6$  sont à l'origine des structures de plus forte masse moléculaire contenant 24 atomes de carbones. Le modèle aldehyde est uniquement dépolymérisé par  $\beta$ -scissions successives. La fonction aldehyde n'est dans aucun cas défonctionnalisée.

Une procédure de simulation similaire a été appliquée pour étudier la décomposition thermique du macro modèle. Dans ce cas, la boîte périodique ne contient qu'une seule "molécule" d'algaenan. Des simulations à température croissante ont été réalisées entre 300 K et 2500 K à une vitesse de chauffe de 70 K/ps. Ainsi, la décomposition du macro modèle est initialisée à environ 1400 K. Par la suite, la réaction est simulée à température constante entre 1500 K et 2000 K. Comme pour le modèle ester, la première réaction observée est la libération de la chaîne latérale isoprénoïde en  $C_{40}H_{79}$ . Aux plus fortes températures cette chaîne isoprénoïde est dégradée en hydrocarbure de  $C_6$  à  $C_{25}$ . La formation de  $CO_2$ , commence seulement à partir de 1900 K dans les conditions du gradient thermique. Cette formation tardive s'explique par le fait que le dioxyde de carbone provient de la décarboxylation des fonctions ester au préalable dépolymérisées de leur chaîne isoprénoïde. On observe aussi une forte dépendance de la formation d'éthylène à la température. En effet, seules quelques molécules d'éthylène sont générées au cours des simulations à 1800 et 1900 K, tandis qu'à 2000 K, l'éthylène est formé en grande quantité.

L'ensemble des résultats expérimentaux et numériques obtenus sur l'algaenan, ainsi qu'une comparaison entre les données observées et simulées sont présentés dans les sections suivantes II.1 et II.2 sous la forme d'articles publiés dans la revue 'Organic Geochemistry' sous les références :

Elodie Salmon, Françoise Behar, François Lorant, Patrick G. Hatcher, Pierre Metzger, Paul-Marie Marquaire. Thermal decomposition process in algaenan of *Botryococcus braunii* race L. Part 1: experimental data and structural evolution. *Organic Geochemistry*, *in press*.

Elodie Salmon, Adri C. T. van Duin, François Lorant, Paul-Marie Marquaire, William A. Goddard III. Thermal decomposition process in algaenan of *Botryococcus braunii* race L. Part 2: Molecular dynamics simulations coupling to the reactive force field, ReaxFF. *Organic Geochemistry*, *in press*.

## II.1. Etude expérimentale du craquage primaire d'algaenan de *Botryococcus braunii* race L

Kerogen, the insoluble fraction of sedimentary organic matter (OM), is a complex and heterogeneous mixture of organic macromolecules, the structure of which is transformed as a function of pressure and temperature over geological time (maturation). In sedimentary basins, this organic material undergoes thermal transformation at temperatures between 80 °C and 200 °C and pressures ranging from 20 to 100 MPa (or 200 to 1000 bar; Tissot and Welte, 1984). Despite the extreme complexity of the physiochemical mechanisms involved in kerogen thermal transformation, the process globally follows the principles of chemical kinetics. The conjugated effects of time and temperature on the rate of kerogen transformation and the ensuing formation of hydrocarbons were demonstrated many years ago by numerous investigators. The pioneering studies of Maier and Zimmerly (1924) and Trask (1931) were the first to experimentally show that higher temperature leads to a greater formation of petroleum from kerogen. These preliminary studies also revealed that a first order relationship exists between the amount of hydrocarbons formed and their bulk rate of generation.

Later, during the years 1960–1970, various observations made on source rock extracts validated the principle that kerogen obeys chemical kinetics over the geological timescale. The very first empirical models of kerogen thermal cracking were developed in the 1960s (see Tissot, 1969, 1973). In these kinetic models, the petroleum potential of a source rock was described by means of a set of parallel and independent first order reactions, whose rate constants were given by the Arrhenius law. Each reaction was thus characterized by an activation energy, a supposedly known pre-exponential coefficient (in fact, the same coefficient for all reactions) and a stoichiometric coefficient (i.e. fraction of the petroleum potential). Though very straightforward, such empirical rate equations are now broadly used in basin simulators to describe the transformation of sedimentary OM into hydrocarbons. For this purpose, kinetic parameters are calibrated for each different source rock by means of specific pyrolysis experiments performed at high temperature (300–700 °C). Empirical models are then extrapolated to geothermal gradients occurring in sedimentary basins, assuming that high temperature cracking and short term laboratory kinetics simulate low temperature, long term processes in natural source rocks (Ungerer and Pelet, 1987).

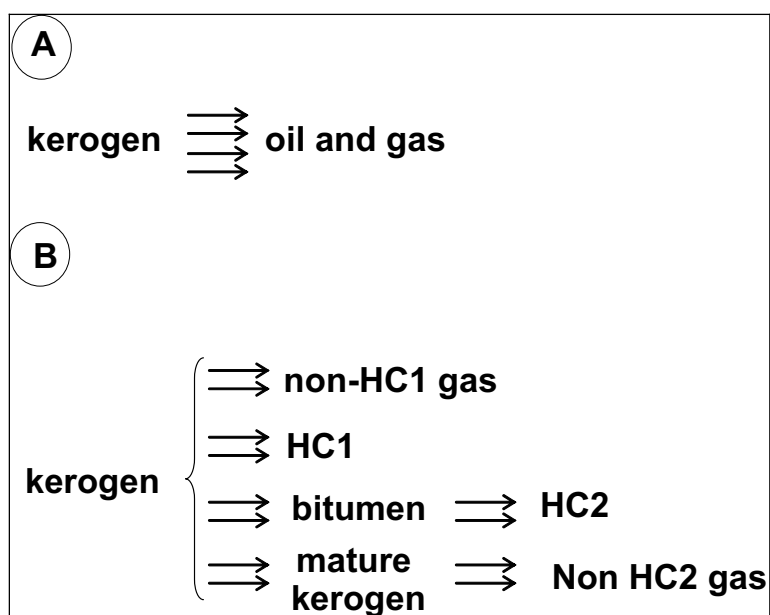
This assumption has at least one significant limitation, i.e. that laboratory simulations conducted at elevated temperatures to accelerate rates of reactions adequately represent long term processes. Experimental simulations of primary cracking can be conducted under various conditions: in open systems (e.g. Rock-Eval technique; Espitalié et al., 1977), in dry, closed system reactors [gold tubes; micro scale sealed vessel (MSSV) pyrolysis; e.g. Al Darouich et al., 2006; Horsfield et al., 1989), or in closed system reactors with addition of water (hydrous pyrolysis; Lewan, 1994). Unfortunately, these different pyrolysis techniques do not always yield the same analytical simulations. For instance, Monthieux et al. (1986) compared open (Rock-Eval) and closed (MSSV, gold tubes) systems for a series of coals, using various types

of measurements to characterize the level of thermal maturation (i.e. atomic analysis, optical microscopy, carbon isotopes, infrared spectrometry, hydrogen index, biomarkers). This work showed that natural coalification is better reproduced by high pressure, closed system pyrolysis techniques, eventually with addition of water. Experiments performed at lower pressure in quartz tubes (MSSV-like techniques) and open system pyrolysis deviate more often from natural maturation trends (Reynolds and Burnham, 1995; Behar et al., 1997; Inan and Schenk, 2001). Behar et al. (2003) confirmed some of these conclusions in a similar study performed on an immature coal. Lewan and Ruble (2002) also reported discrepancies in bulk petroleum formation rates between hydrous pyrolysis and Rock-Eval experiments, as did Lorant et al. (2005) on a series of Type I and II source rocks from the Brazilian Atlantic margin. It is clear from these studies that open-system kinetics are slower than bulk closed system kinetics for the bulk generation of hydrocarbons. Differences in NSO (polar compounds) yields from kerogens between open and closed systems were also described by Behar et al. (1997), and Koopmans et al. (1998) pointed out inconsistencies in the biomarker content of oils artificially generated in hydrous and anhydrous closed systems. More recently, Behar et al. (2008) suggested that the difference between open and closed systems for kerogen pyrolysis is probably not completely a result of fundamental differences in cracking mechanisms, but mostly results from the secondary cracking of NSO compounds in the open system. Indeed, this work showed that kerogen is not converted to hydrocarbons directly, but is first converted mostly to thermally labile NSO compounds and early gas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ). The NSO compounds are so unstable under the pyrolytic conditions that they are almost immediately converted to hydrocarbons. Consequently, Behar et al. (2008) proposed a new approach to primary cracking, where the petroleum potential of kerogen is mostly attributable to the NSO compounds rather than the kerogen directly. In contrast to the classical primary cracking approach (i.e. parallel independent reactions as explained above; Figure II-1A), the conversion of kerogen to hydrocarbons is described by consecutive reaction steps with labile NSO compounds as intermediate reactants (Figure II-1B). With this kinetic scheme, the authors could explain both experimental observations in open and closed systems, including compositional mass balances and hydrocarbon generation rates.

Previously, this kinetic model was proposed by Fitzgerald and van Krevelen (1959) for the gasification of coal. Tissot and Espitalié (1975) also suggested that hydrocarbons are generated from secondary cracking of NSOs and not directly from kerogen. From a more theoretical point of view, this type of kinetic model, where reactivity occurs through successive steps, suggests that the early transformation of kerogen to NSO compounds corresponds to a depolymerization process. At the same time, defunctionalisation of labile chemical portions of kerogen (carboxylic functional groups, for instance) is also likely to occur, explaining the very early formation of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  observed experimentally (Fitzgerald and van Krevelen, 1959; Behar et al. 2008; Lorant et al., 2008). Hence, compared to the classical parallel reactivity approach, where petroleum formation implicitly results from kerogen defunctionalisation only, the model of Behar et al. (2008) involves a more complex

chemistry where the primary gas and the petroleum potential would be controlled by a balance between defunctionalisation and depolymerization reactions within kerogen.

Figure II-1: Primary cracking concepts. (A) Classical defunctionalisation approach (parallel, independent reactions). (B) Model of Behar et al. (2008) involving defunctionalisation and depolymerization.



The work reported in this paper is part of a study that seeks to theoretically validate the point of view proposed by Behar et al. (2008). Consequently, as a first step we developed, (i) structural models of kerogens, based on molecular modelling techniques coupled with advanced experimental structural measurements, and (ii) a description of thermal decomposition reactions for these models using experimental analysis and identification of compounds released during closed system pyrolysis. In a second step, to be reported elsewhere, the reactivity constructed from these structural models will be described by a new reactive molecular dynamics technique.

This paper addresses the structural study of aliphatic kerogen materials and the construction of the corresponding molecular models. We conducted experiments on an algaenan isolated from *Botryococcus braunii*, race L., considered to be a precursor for some ancient kerogens (Berthéas et al., 1999). We describe the thermal decomposition, at low conversion of the sample, in which we deduced the initial chemical reactions for conversion. A molecular structure for this algaenan, with a highly aliphatic nature, based on some spectroscopic data and an off line pyrolysis experiment was proposed by Berthéas et al. (1999).

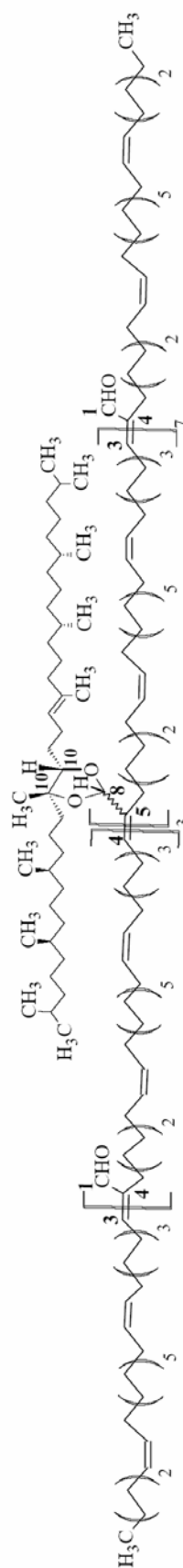
In an attempt to refine existing chemical structural models for the starting materials and the transformation products formed from closed system pyrolysis, we employed modern 1D and 2D NMR methods. Based on both literature models and these analyses, updated chemical structures are proposed. Then, closed pyrolysis experiments are performed but with closed mass balances for carbon and other elements maintained. Thermal decomposition products, both liquid extracts and solid residues, were subjected to the following techniques: elemental analysis (EA), gas chromatography (GC) using flame ionization detection (FID), GC with thermal conductivity detection (TCD), FTIR spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  NMR. Finally, quantifying pyrolysis products and using the initial structural model as a starting template, the initial reactions relating to thermal decomposition are described and employed to computationally transform the initial structural models.

### II.1.1. Sample: algaenan of *B. braunii* race L

Algaenan is an aliphatic biogeopolymer in the outer wall of the colonial alga *B. braunii* race L (Derenne et al. 1989) and can be selectively preserved in kerogens such as those from the Pliocene Pula torbanite and from Quaternary sediments (e.g., Derenne et al., 1994, 1997; Adam et al., 2006; Zhang et al., 2007). Its chemical structure was determined directly from samples isolated from extant algae on the basis of spectroscopic and pyrolytic comparisons with its biosynthetic precursor, an aliphatic polyaldehyde tetraterpenoid polyacetal (AFTP), a member of a new class of biopolymers (Berthéas et al., 1999; Metzger and Largeau, 2002; Metzger et al., 2007). Moreover, Berthéas and co-workers (1999) demonstrated that the algaenan of race L derives from the hydrolysis of a highly reticulated and insoluble form of AFTP. Consequently, data from both algaenan (this work) and AFTP can be compared.

Structural analyses using liquid NMR and IR spectroscopy were used to constrain the chemical model of AFTP proposed by Berthéas et al. (1999). Quantitative proportions and elemental compositions of the different entities constituting the overall carbon skeleton were determined from specific chemical degradation reactions used to break down the AFTP chemical molecule. From this experimental work, Berthéas et al. (1999) determined a molecular structure (Figure II-2). This model has molecular formula of  $\text{C}_{660}\text{H}_{1216}\text{O}_{18}$ , corresponding to a molecular weight of 9424. It is composed of a main polyunsaturated chain with a repetitive pattern of 32 carbons comprising an aldehyde function. This aliphatic polyaldehyde moiety likely derives from the condensation-polymerization of a n-C32 diunsaturated  $\alpha,\omega$ -dialdehyde, involving an aldolization-dehydration mechanism (Metzger et al., 1993; Berthéas et al., 1999). Seven out of ten aldehyde functions of the polyaldehyde chain are acetalated with an acyclic tetraterpene diol derived from lycopadiene, a hydrocarbon synthesized by *B. braunii* race L (Metzger and Casadevall, 1987; Metzger et al., 1990; Berthéas et al., 1999). The succession of the aldehyde and acetal units is regular but not alternative. So, the overall structure comprises seven identical  $\text{C}_{40}\text{H}_{78}$  isoprenoid chains

Figure II-2. APTP model, precursor molecule for algaenan,  $C_{660}H_{1216}O_{18}$  (Berthéas et al., 1999).





corresponding to ca. 42 % of the total mass. From this chemical model, both global and structural data can be directly calculated. The atomic H/C and O/C ratios in the structure are respectively 1.842 and 0.027. The different chemical bonds that occur are listed in Table II-1.

Table II-1. Structural composition of APTP model (after Berthéas et al., 1999).

chemical type	carbon distribution atomic C (%)
-C=C-	11.06
-C=*C-CHO	1.66
-CH	6.36
-CH <sub>2</sub>	66.22
-CH <sub>3</sub>	10.91
-CHO	0.61
acetal: C(OR)(OR')	3.18
Total	100.00
formula	C <sub>660</sub> H <sub>1216</sub> O <sub>18</sub>
MW	9448
H/C at. ratio	1.84
O/C at. ratio	0.03

The chemical structure is dominated by > 95% C of aliphatic carbons, among which the olefinic carbons account for 12-13% C. The proportion of carbon atoms in methyl groups of the isoprenoid chains is around 10% C, whereas the oxygenated functional group content does not exceed 4 to 5% C.

## II.1.2. Experimental

### a) Preparation of initial biogeopolymers

The strain of *B. braunii* race L, formerly isolated from a water sample collected from the freshwater Lake Kossou, Ivory Coast was grown over 30 d in a synthetic medium under air lift conditions as described by Metzger et al. (1990). The lyophilized biomass (20 g) was extracted with 600 ml CHCl<sub>3</sub> (30 min) and then with 700 ml CHCl<sub>3</sub>/MeOH (2:1 v/v; 24 h) to remove APTP and the lipids. The isolation of the algaenan was performed according to the methodology of Allard et al. (1998). Successive acid hydrolysis with aq. CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (2N, 2 x 3 h; 4 N, 18 h; 6 N, 2 x 18 h) was performed to remove polysaccharides and proteins. At the end of each hydrolysis, the reaction mixture was filtered on a nylon cloth (10 µm) and the residue washed with distilled water. The residue was subjected to base treatment with 2-methoxyethanol (146 ml)/H<sub>2</sub>O (20 ml)/KOH (4 g) at 110 °C for 1 h. The algaenan recovered by filtration was washed with water until neutral and refluxed successively in water, MeOH and CHCl<sub>3</sub>. It was dried for several days at room temperature.

## **b) Geochemical characterization of initial biogeopolymer and recovered residues**

As described in detail below, the initial samples and recovered residues were subjected to elemental analysis for quantifying the atomic proportions of C, H and O, IR spectroscopy using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR–FTIR) to evaluate the functional group compositions, and a series of 2 D NMR spectroscopy experiments, such as direct polarization with magic angle spinning (DPMAS),  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  heteronuclear single quantum coherence (HSQC) and total correlation spectroscopy (TOCSY) for accurate molecular level characterization.

### *◇ Elemental analysis (EA) and infrared spectroscopy (IR)*

Initial samples and recovered residues were submitted to EA for quantifying the atomic proportions of C, H and O. IR spectroscopy was performed using ATR–FTIR with a Bruker Tenser 27 spectrometer.

### *◇ Solid state $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy*

Solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained using the basic ramp cross polarization pulse program with two pulse phase modulated (TPPM) decoupling using a 400 MHz Bruker AVANCE II with  $^1\text{H}$  resonating at 400 MHz and  $^{13}\text{C}$  at 100 MHz. The sample (ca. 80 mg) was placed in a 4 mm NMR rotor and sealed with a Kel-F cap. Samples were spun at the magic angle ( $54.7^\circ$ ) with a frequency of 15 kHz and contact time of 2.0–4.0 ms with a 1.5 s recycle delay after signal optimization. All solid state spectra were externally calibrated to the glycine standard (176.03 ppm). DPMAS spectra were obtained using conditions described by Dria et al. (2002).

The spectra were integrated by dropping vertical lines to the baseline between chemical shift regions characteristic of the various types of functional groups.

### *◇ 2D-HRMAS NMR, HSQC $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ and TOCSY $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$*

The sample (ca. 20 mg) was swelled in DMSO- $d_6$  (Aldrich, 99.9 atom% D) as it was packed into a 4 mm diameter zirconia MAS rotor with a Kel-F cap. A Kel-F insert was used, allowing a 50  $\mu\text{L}$  volume for the sample. High resolution (HR) spectra were obtained using a Bruker 400 MHz spectrometer equipped with a dual channel ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), 4 mm HRMAS probe with a single axis gradient, orientated along the magic angle. The rotor was spun at the magic angle at 9 kHz. A relaxation delay of 1 s was used. A  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HSQC spectrum was acquired using echo-antiecho gradient selection as well as sensitivity enhancement. In the  $^1\text{H}$  dimension (F2), 256 scans were acquired, each with 1024 data points for a spectral width of 4006 Hz (10.01 ppm). In the  $^{13}\text{C}$  dimension (F1), 256 data points were collected for a

spectral width of 24,149 Hz (239.99 ppm). Line broadening was used in both dimensions, 1 Hz in the F1 and 0.3 Hz in the F2 dimension. The FIDs (free-induction decay) were processed in both dimensions using a squared sine multiplication (QSINE) window function.

A TOCSY spectrum was acquired with a phase sensitive pulse programme that used States-TPPI and the MLEV-17 multiple pulse spin lock sequence. A mixing time of 60 ms was used. A spectral width of 6000 Hz (15 ppm) was obtained in both dimensions. In the F2 dimension, 64 scans were acquired, each with 2048 data points. In the F1 dimension, 256 data points were collected and zero-filled to 1024. The FIDs were processed in the F2 dimensions using a 0.5 Hz Gaussian line broadening and in the F1 dimension using a line broadening of 0.3 and a QSINE window function. All the HRMAS spectra obtained with the 400 MHz spectrometer were calibrated using the DMSO peak, referenced to tetramethylsilane (TMS) at 0 ppm.

### **c) Preparative pyrolysis**

The preparative pyrolysis device is a cylindrical mini-furnace coated with gold (Behar et al., 1989). About 20–30 mg of material loaded on a gold rod were introduced into the pyrolysis chamber under an Ar flow. After preliminary heating at 200 °C for 3 min, the temperature was raised to ca. 650 °C at a constant rate of 15 °C/min. The effluent was swept away and condensed along with the carrier gas in a trap cooled with liquid N<sub>2</sub>. After pyrolysis Ar was slowly eliminated. Then, the C<sub>6</sub>+ pyrolysate was recovered with n-pentane and fractionated using micro-column chromatography, as described by Behar et al. (1989), into two fractions eluted with n-pentane and n-pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (65/35 v/v). An internal standard (C<sub>25</sub> n-alkane) was added to each fraction, allowing a semi-quantitative evaluation of the concentration of the different compounds. The two fractions were analyzed using GC-FID. A Varian 3800 chromatograph was used, equipped with a HP5 phenyl/methyl polysiloxane column (60 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness). The programmable temperature vaporizing (PVT) injector was programmed from 20 to 320 °C with a heating rate of 200 °C/min. The oven, initially at 20 °C, was heated to 320 °C (hold 30 min) at 3 °C/min. The temperature of the flame ionization detector was 320 °C.

### **d) Artificial maturation in closed pyrolysis system**

Artificial maturation of the algaenan was performed with gold tube reactors according to methods described by Al Darouich et al. (2006). Two tubes were used for each temperature/time condition, one for gaseous product analysis and the other for liquid product analysis. For gas analysis, gold tubes were pierced in a vacuum line equipped with a Toepler pump (Behar et al., 1989). Condensable gases were trapped in a cold trap filled with liquid N<sub>2</sub>, while permanent gases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and C<sub>1</sub>) remained volatilized in the line. The permanent gases were transferred to a glass vial for subsequent molecular analysis. Thereafter, the cold trap was heated to -90 °C, allowing condensable gases (H<sub>2</sub>S and C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons) to

volatilize and be stored together with the permanent gases. The molecular characterization and quantification of all the individual gases generated was performed using GC-TCD.

For characterization of the liquid fraction, two successive extractions were done on the pyrolysis products: the first was an n-pentane extraction for recovery of the hydrocarbons and the lightest NSO compounds and the second a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extraction for recovery of the heavy hydrocarbons and NSOs. Extraction was performed by stirring under reflux (1 h). An aliquot of the filtered extract was used for quantification of the C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub> compounds. This aliquot was fractionated into saturates and aromatics and quantified using GC-FID after adding an internal standard (C<sub>25</sub> n-alkane). As the n-C<sub>5</sub> compounds eluted with the solvent, they were not quantified. A second aliquot was evaporated, quantified and fractionated into three fractions using medium pressure liquid chromatography (MPLC). Fractions 1 and 2 were eluted with hexane and fraction 3 with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (50/50 v/v). Each fraction was dried and weighed. The C<sub>14+</sub> fractions were analyzed using mass spectrometry for molecular characterization.

A second extraction was performed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> by stirring under reflux (1 h). The filtrate (Millipore Teflon filters, 50 µm) was collected in a flask, dried and quantified by weight (fraction 4). The insoluble residue was dried and weighed. Mass and atomic balances were done in order to check the recovery yield of all the pyrolysis products.

### II.1.3. Results and discussion

#### a) Initial structure of algaenan of *B. braunii* race L

The elemental composition for the algaenan is given in Table II-2 along with the APTP precursors and other elemental data presented previously (Berthéas et al., 1999; Behar et al., 1995).

Table II-2. Atomic composition of the algaenan and its APTP precursor.

sample	Literature	C	H	O	H/C	O/C
	data	wt%	wt%	wt%	atomic ratio	
algaenan	initial sample (Berthéas et al., 1999)	79.30	12.10	6.80	1.83	0.06
algaenan	initial sample (Behar et al., 1995)				1.83	0.17
algaenan	initial sample (this study)	82.86	12.37	4.71	1.79	0.04
APTP	initial sample (Berthéas et al., 1999)	82.90	13.00	4.10	1.88	0.04
APTP	chemical model (Berthéas et al., 1999)	84.00	12.90	3.10	1.84	0.03

All studies show H/C atomic ratio values that are very similar, ranging from 1.8 to 1.9. This high H content confirms a common feature: algaenan has a very aliphatic carbon skeleton. The major deviation among the various samples and the model is the oxygen content. The two algaenan samples studied previously show large differences in amount of oxygen, which is reflected in O/C atomic ratio that varies between 0.06 and 0.17. As expected, the algaenan sample studied by Berthéas et al. (1999) has a much closer atomic

composition to that of the APTP model than that from other studies. It is worth noting that the isolation procedure for algaenan biopolymers has evolved with time. In Behar et al. (1995) the sample isolation was done following the methodology developed by Berkaloff (1983), comprising a prolonged reaction time with concentrated  $H_3PO_3$ . In contrast, the sample of Berthéas et al. (1999) was prepared according to a new method that includes hydrolysis in aqueous  $CF_3CO_2H$  which prevents the formation of artefacts such as melanoidin-like polymers enriched in oxygenated groups (Allard et al., 1998). The H/C and O/C ratios of the algaenan prepared for this study are 1.79 and 0.04, respectively. The O content is much more similar to that obtained by Berthéas et al. (1999) than that obtained by Behar et al. (1995). Thus, comparison of our algaenan sample with that of Berthéas et al. (1999) is justified and our sample is expected to be free of preparation artefacts encountered in other studies.

Figure II-3 shows the DPMAS  $^{13}C$  NMR spectrum of algaenan. The sharpness of the peaks allows assignment of most signals (Table II-3) via comparison with previous solution  $^{13}C$  NMR data for a soluble extract of the same algaenan (Berthéas et al., 1999).

Figure II-3. DPMAS  $^{13}C$  NMR spectrum of initial algaenan L. Inset lists 18 structural moieties whose carbon chemical shifts (\*) are indicated (SC, isoprenoid side chain; MC, unsaturated main chain).

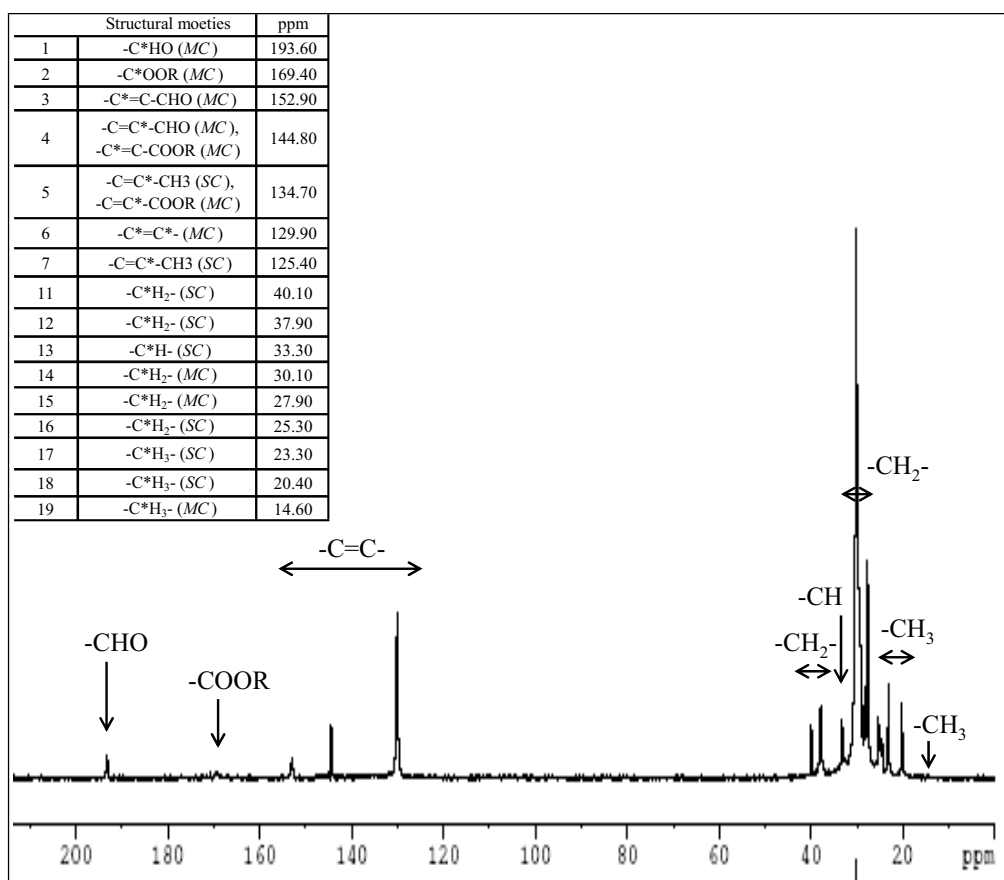


Table II-3. Comparison of chemical composition (carbon numbers as in Figure II-2) of algaenan sample (NMR data) and APTP model (Berthéas et al., 1999).

Carbon number	Chemical type	Algaenan Sample (NMR data) %C	APTP model (Berthéas et al. 1999) %C
1	-C*HO (MC)	1.23	0.61
2	ester: -C*OOC- (MC)	1.28	-
3	-C*=C-CHO (MC)	1.63	0.61
4	-C=C*-CHO (MC), -C*=C-CO- (MC)	2.31	1.67
5	-C=C*.CH <sub>3</sub> (SC), -C=C*-CO- (MC)	0.99	2.12
6	-C*=C*- (MC)	9.99	7.27
7	-C=C*.CH <sub>3</sub> (SC)	0.58	1.06
8	acetal: -C*(OC)(OC*) (MC)	-	1.06
9	ester: -COOC*- (SC)	0.65	-
10	acetal: -C(OC*)(OC*) (SC)	-	1.06
11-12-16	-C*H <sub>2</sub> - (SC)	15.97	22.27
13	-C*H- (SC)	4.62	6.36
14-15	-C*H <sub>2</sub> - (MC)	50.54	45.00
17-18	-C*H <sub>3</sub> - (SC)	5.54	10.61
19	-C*H <sub>3</sub> - (MC)	0.31	0.30
	total	100.00	100.00
	SC/MC ratio	0.45	0.76
	formula		C <sub>660</sub> H <sub>1216</sub> O <sub>18</sub>
	H/C at. ratio	1.79	1.84
	O/C at. ratio	0.04	0.03

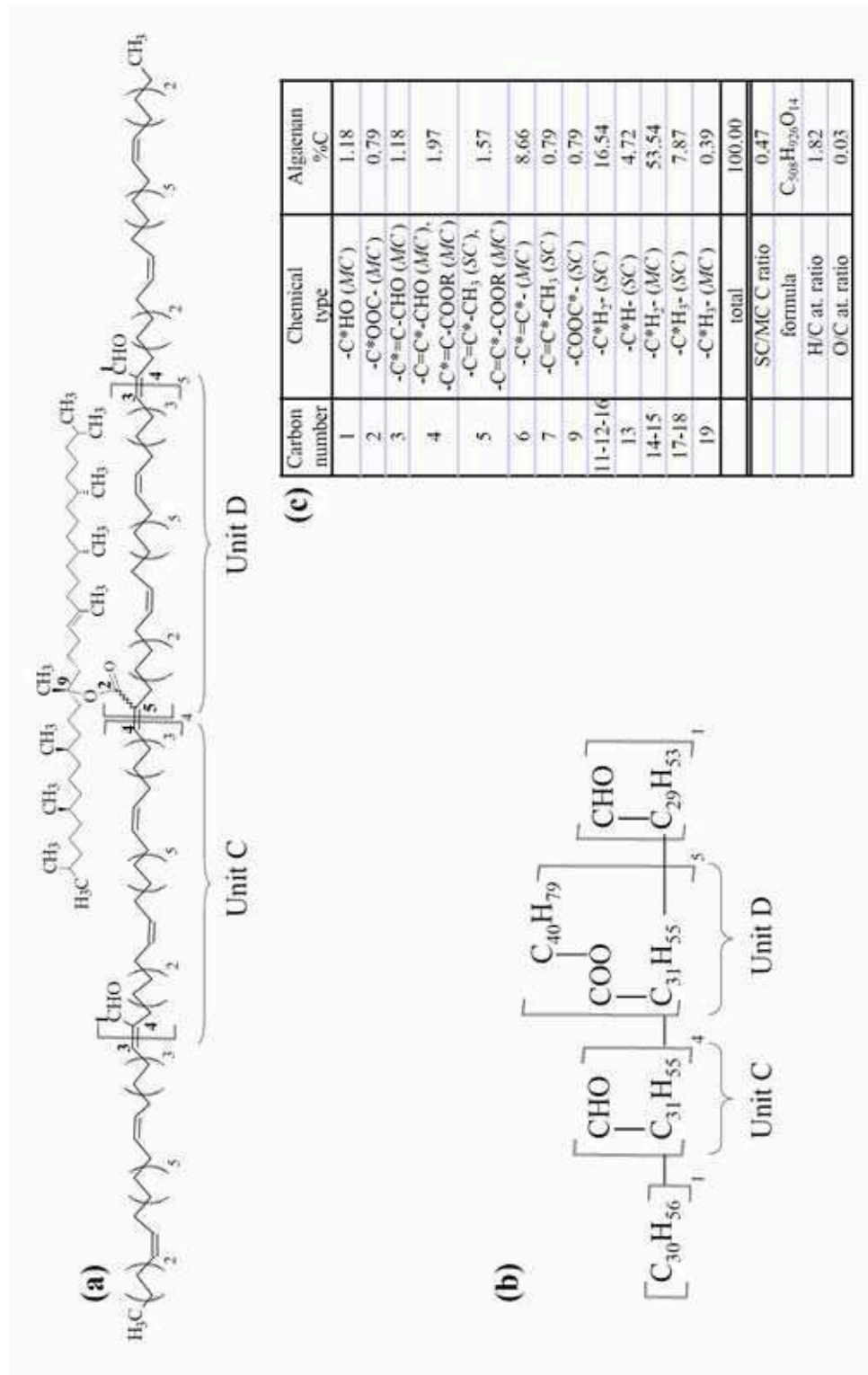
a \* indicates carbon for which relative peak area measured.

b Calculated as sum of areas for SC (side chain)-type carbons divided by sum of areas for main chain (MC)-type carbons.

Quantification of the main types of carbons was performed by integration of the peaks and normalization to total spectral area. Results are presented in Table 4 and compared to those directly calculated from the APTP model, which was based on the solution NMR studies of the soluble algaenan precursor. Very similar values are obtained for the aliphatics in terms of CH and CH<sub>2</sub> carbons, with 71.1% and 73.6% for the algaenan sample and the APTP model, respectively. The same is true for the total olefinic carbons with 15.5% and 12.7%, respectively.

Slight differences between the APTP model and the algaenan sample are observed for the aliphatic carbons (C-11 to C-19, Table II-3) and carbons of the double bonds conjugated to the aldehyde function (C-3 and C-4, Table II-3). The aliphatic carbons in the isoprenoid side chain (side chain [SC], C-5, C-7, C-9, C-11, C-12, C-13, C-16, C-17, C-18) and the main aliphatic chain (main chain [MC], C-3, C-4, C-5, C-6, C-14, C-15) are assigned on the basis of specific chemical shifts (Table 3). By calculating a ratio of SC to MC, we can evaluate whether the APTP model accurately reflects or not the proportion of structural entities. The SC/MC ratio in the algaenan sample, 0.45, is lower than that calculated using the APTP model, 0.76 (Table II-3). In the APTP model shown in Figure II-2, SC and MC carbons are contained within two basic structural elements called A and B. Structural element A corresponds to a structure that contains three units of MC, each containing an aldehyde function, while structural unit B is composed of seven MC units each linked to an SC. In order to attain the measured SC/MC ratio of 0.45 for the algaenan sample in this investigation the proportion of the two structural units in the algaenan model needs to be adjusted to the following: four units of MC, each linked to the isoprenoid side chain (formerly A but now called unit C), to five units of MC bearing an aldehyde function (formerly unit B but now unit D). Finally, the acetal function described in the APTP model of Berthéas et al. (1999), predicted to show a carbon chemical shift at 80 ppm, was not detected in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the algaenan sample (Figure II-3, Table II-3). In contrast, an ester group was observed and quantified ( $\delta$  around 160 ppm). Thus, based on the above revelations, we propose that the algaenan sample could have a structure somewhat similar to that of the APTP, except that (i) the functional group linking the isoprenoid side chain to the rest of the molecule is an ester group rather than the acetal group, and (ii) a decrease in the SC/MC value suggests that the relative proportions of aldehyde-bearing MC units and isoprenoid side chain-bearing SC units are different (Figure II-4).

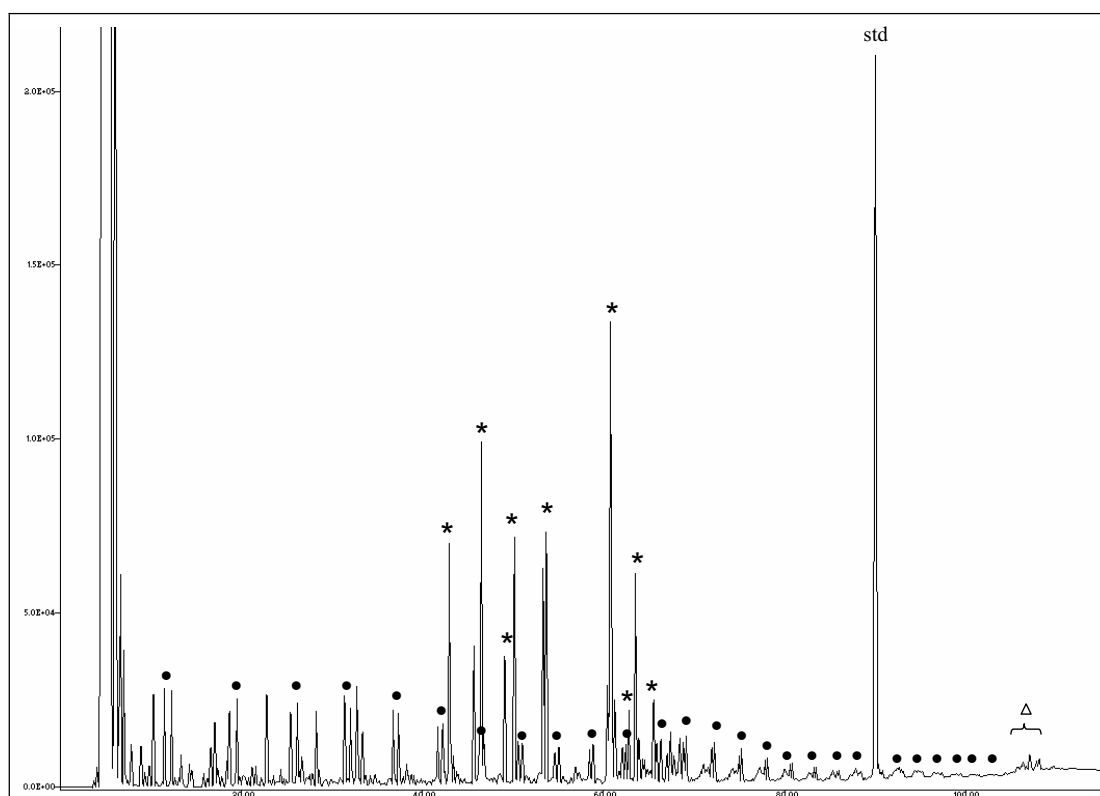
Figure II-4. Structural model of a revised APTP algaenan structure showing (a) the detailed structure and (b) a simplified structure. The inset (c) shows the contribution (%) of total carbon assignable to the indicated (\*) carbon in the model structure.





The above discussion assumes that the isoprenoid side chain is a component of the algaenan. Two lines of evidence can be provided for this. First, the chemical shifts for methyl and methine groups in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (Figure II-3) match exactly those observed by Berthéas et al. (1999) for a soluble precursor in which the  $\text{C}_{40}$  isoprenoid was isolated and identified. Second, open system pyrolysis performed on the algaenan clearly shows the dominance of isoprenoid pyrolysis products. Figure II-5 shows the GC trace of the  $\text{C}_{6+}$  hydrocarbons recovered during open system pyrolysis. While peaks due to n-alkanes and n-alkenes are clearly present, they are not as dominant as those assigned to isoprenoids. These results are very similar to those obtained by Derenne et al. (1994), in which isoprenoid chains with 40 carbons and fewer were clearly identified for the same algaenan as that studied here.

Figure II-5. Evidence of isoprenoid structures from GC trace of  $\text{C}_{6+}$  saturated and unsaturated compounds recovered from open pyrolysis of algaenan sample between 200 and 650 °C (● n-alkanes and alkenes, \*  $\text{C}_{6-14}$  isoprenoid hydrocarbons,  $\Delta$   $\text{C}_{40}$  isoprenoid hydrocarbons).



To summarize, the structural model representing the chemical structure of the algaenan race L biopolymer, to this point in our study, is constructed using the structural motif suggested by Berthéas et al. (1999) with some adjustments based on NMR and EA (Figure II-4). The first adjustment is replacement of the acetal functional group with an ester group. Second, the relative proportion of main structural units A and B was adjusted and renamed C and D, based on quantitative solid state  $^{13}\text{C}$  NMR data which gave quantitative ratios of methyl groups. Accordingly, the molecular weight changes from 9424 for the APTP

model to 7246 for the algaenan model. The chemical composition of this model is detailed in Figure II-4c.

### b) Thermal decomposition of algaenan of *B. braunii* race L

Closed system pyrolysis is primarily employed to simulate natural maturation and the analysis of gaseous, liquid and solid products reflects changes in the chemical structure of the algaenan along the maturation process. Accordingly, it is important to maintain records of product yields such that accurate C, H and O balances can be measured, because maturation evolves as a function of both time and temperature of heating. The state of evolution in this study is determined by increasing the temperature as time is held constant at 9 h. Closed system pyrolysis mass balances for the algaenan sample are listed in Table II-4. As explained in Section II-1-2, yields of recovered residues are measured directly. However, we recognize that this measurement is the least precise of all the measurements due to the fact that the residue can become attached to the insides of the gold tube and is not recovered easily. Thus the yield of residue in this study is estimated by difference.

Table II-4. Mass and atomic balances for thermal decomposition of algaenan L. (NSOs1, soluble extract in acetone from pentane extract; NSOs2, soluble extract in acetone from DCM extract).

T	t	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	C <sub>14+</sub>				Total	weight loss	Residue yield	conv.	H/C	O/C	
						1	2	3	4							
°C	h	mg/g		mg/g								mg/g	mg/g	wt%	atomic ratio	
initial															1.79	0.043
200	9	3.8	<0.1	<0.1	<0.1	3.7	1.4	15.8	4.4	25.30	29.1	970.9	2.9	1.77	0.040	
225	9	4.7	0.4	<0.1	<0.1	5.6	2.5	20.7	5.0	33.80	39.0	961.0	3.9	1.74	0.036	
250	9	5.7	1.1	<0.1	<0.1	9.2	3.3	23.2	5.5	41.20	48.1	951.9	4.8	1.76	0.030	
275	9	10.3	3.8	<0.1	<0.1	14.2	4.6	25.7	6.1	50.60	64.7	935.3	6.5	1.76	0.024	
300	9	11.8	7.5	0.2	0.4	17.9	7.2	31.8	8.2	65.10	85.0	915.1	8.5	1.75	0.022	

#### ◇ Overall yield

Examination of product yields in Table II-4 reveals that maturation progresses steadily with increasing temperature as gaseous and liquid product yields increase along this evolutionary path. The conversion of algaenan can directly be determined from the total mass of pyrolysis effluents, as reported in Table II-4. Behar et al. (1995) observed that in closed system pyrolysis at 350 °C for 24 h (denoted as 350 °C/24 h) the algaenan sample under investigation at the time was totally decomposed. In contrast, algaenan conversion in our experiments ranged between 3% and 9%, very low compared to previous results published by Behar et al. (1995) under similar pyrolysis conditions. For example, at 300 °C/9 h, these authors found a conversion of 58%, whereas only a 9% conversion is observed in the present study. We attribute these differences to the different methodologies used for isolating the algaenan biopolymer. The presence of melanoidin-like compounds in algaenan preparations

of Behar et al. (1995) could be responsible for the change in the overall thermal conversion upon pyrolysis.

The recovered residue, over the course of increasing thermal evolution, shows only a slight decrease in H/C value, whereas the O/C value is halved. This indicates that the initial transformation of the algaenan consists of a loss of oxygenated functional groups, manifested mostly as CO<sub>2</sub>, CO and oxygenated compounds in the C<sub>14+</sub> extracts. Maximum yield of each of these main products is 11.8, 7.5 and 65.1 mg/g. Appreciable yields of CO<sub>2</sub> and C<sub>14+</sub> are generated at the lowest temperature of 200 °C. Methane and light hydrocarbons are detected only at 300 °C.

#### ◇ C<sub>14+</sub> fraction

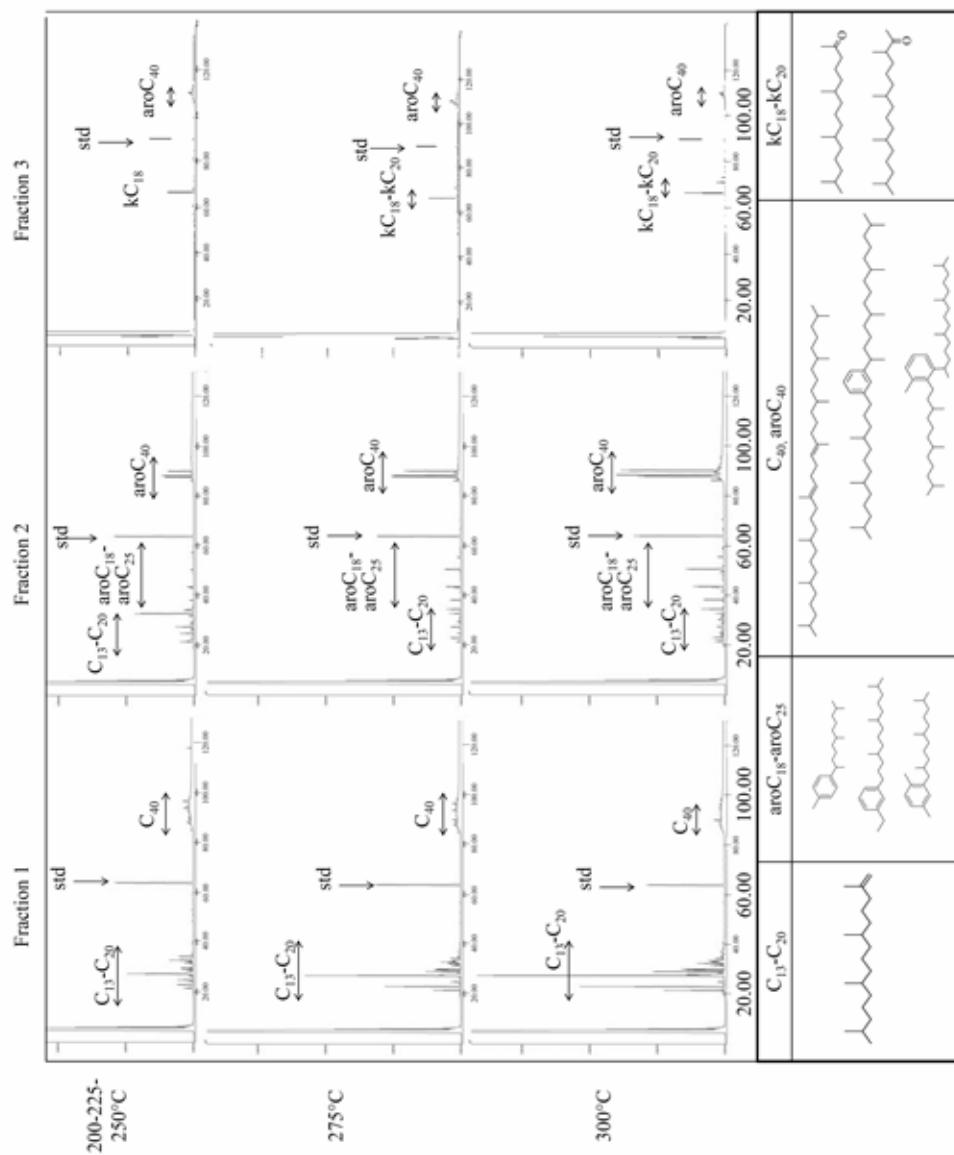
The C<sub>14+</sub> fraction was subdivided (MPLC) into three fractions of increasing molecular weight and analyzed using GC and GC-MS (see Experimental). Because the recovered amounts of individual fractions were below detection with GC-MS 200, 225 and 250 °C experiments, fractions 1, 2 and 3 from each of the these three temperature steps were combined. The GC traces corresponding to the combined fractions, as well as the individual fractions from other experiments, are shown in Figure II-6. In the three fractions only isoprenoid hydrocarbons can be identified, comprising a pure isoprenoidal structure with or without a single aromatic ring (Figure II-6).

An unresolved hump corresponding to isoprenoid compounds with forty carbons and retention time >80 min appears in all the GC traces. Similar compounds were also observed by Behar et al. (1995), but they found additional structures not observed in the present study, probably due to the fact that melanoidin-like compounds were included in their algaenan. In the present study, most C<sub>40</sub> compounds recovered in fraction 1 correspond to isoprenoid alkanes, with minor amounts of alkyl benzenes. Fraction 2 comprises only alkylated isoprenoidal monoaromatic structures. Furthermore, C<sub>18</sub> to C<sub>25</sub> alkyl benzenes appear at temperatures >250 °C. In fraction 3, only C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub> isoprenoid ketones and some C<sub>40</sub> alkyl benzenes are observed; no C<sub>40</sub> ketone was detected. Yields of isoprenoid hydrocarbons and alkyl benzenes are reported in Table II-5.

Table II-5. GC quantification GC of C<sub>14+</sub> fraction recovered after thermal treatment of algaenan L. below and above 275 °C.

T	t	Fraction 1		Fraction 2		Fraction 3		Total	Total
		C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>40</sub>	C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>40</sub>	C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>40</sub>	GC	C <sub>14+</sub>
°C	h	mg/g						mg/g	
200-225-250	9	0.32	0.48	0.40	0.35	0.12	0.29	1.95	33.43
275	9	1.25	1.08	0.61	1.35	0.09	0.16	4.54	50.60
300	9	2.00	0.99	1.06	2.02	0.11	0.16	6.32	65.10

Figure II-6. GC traces of C<sub>14+</sub> fraction recovered after thermal treatment of algaenan L below and above 275 °C (STD, internal standard; aro, aromatic alkyl benzenes; k, isoprenoid ketones).



Behar et al. (1995) showed that above 260 °C the C<sub>40</sub> hydrocarbons are cracked. For example, the aromatic C<sub>40</sub> hydrocarbons are decomposed into C<sub>15</sub> isoprenoid hydrocarbons and C<sub>25</sub> alkyl benzenes. Hence in fraction 1, the cracking of the C<sub>40</sub> hydrocarbons explains both the fast production of isoprenoid hydrocarbons (C<sub>13</sub>–C<sub>20</sub>, from 0.3 to 2 mg/g) and a low generation of C<sub>40</sub> hydrocarbons (from 0.5 to 1 mg/g). The C<sub>40</sub> aromatic hydrocarbons are mainly in fraction 2, with yields of 2 mg/g at 300 °C from primary cracking. Ca. 1 mg/g of C<sub>13</sub> to C<sub>25</sub> hydrocarbons are also recovered at the highest level of maturation. The fact that the production of C<sub>40</sub> hydrocarbons is observed at an earlier temperature than the production of C<sub>13</sub>–C<sub>25</sub> hydrocarbons, suggests that cracking of the algaenan to produce aromatic C<sub>40</sub> hydrocarbons is the initial process that controls the production of smaller hydrocarbons. At lower temperature (200–250 °C) the production of C<sub>40</sub> hydrocarbons is approximately the same in fractions 1 and 2, with respective yields of 0.48 and 0.35 mg/g. With increasing maturation, aromatic C<sub>40</sub> hydrocarbons achieve a concentration of 2 mg/g, and are twice as abundant as the saturated C<sub>40</sub> hydrocarbons. In fraction 3, the existence of C<sub>18</sub> and C<sub>20</sub> ketones does not vary with increasing temperature and the aromatic C<sub>40</sub> hydrocarbons are also present, ranging from 0.29 to 0.16 mg/g at 300 °C.

The total amount of isoprenoid hydrocarbons observed in the GC traces represents only 6–10% (depending on temperature) of the total C<sub>14+</sub> fraction (Table II-5), representing 0.2–0.6 wt% of the total mass balance. This implies that at 300 °C, 0.6 wt% of pyrolysis effluent originates from the release of the isoprenoid side chains from algaenan. At this high temperature, 65.1 mg/g of C<sub>14+</sub> hydrocarbons (6.5% of total weight) are produced while only 10% of these are observed with GC. This means that 90% are not observed, probably existing as high molecular weight species or polar compounds not amenable to GC.

#### ◇ *Oxygenated gases*

Based on the structural model proposed (Figure II-4c), the potential for CO<sub>2</sub> and CO should reach 2% C, assuming all oxygenated structures within the algaenan give rise to these gases during maturation. At 300 °C/9 h, the combined yield of CO<sub>2</sub> and CO is 19.3 mg/g on a weight basis, but this represents 0.64% of the total carbon or only one third of the potential functional groups in the structure (mainly ester and aldehyde groups). More specifically, we can predict that the oxygenated functional group in the model most likely to be converted into CO<sub>2</sub> is the ester group. Likewise, CO is most likely derived from the aldehyde functional group. If we calculate the proportion of these two functional groups in our model that needs to be transformed to their measured respective gaseous products, we estimate that 27% of the aldehyde groups are transformed to CO and 40% of the ester groups are transformed to CO<sub>2</sub>. These findings can be verified from the NMR data (see below).

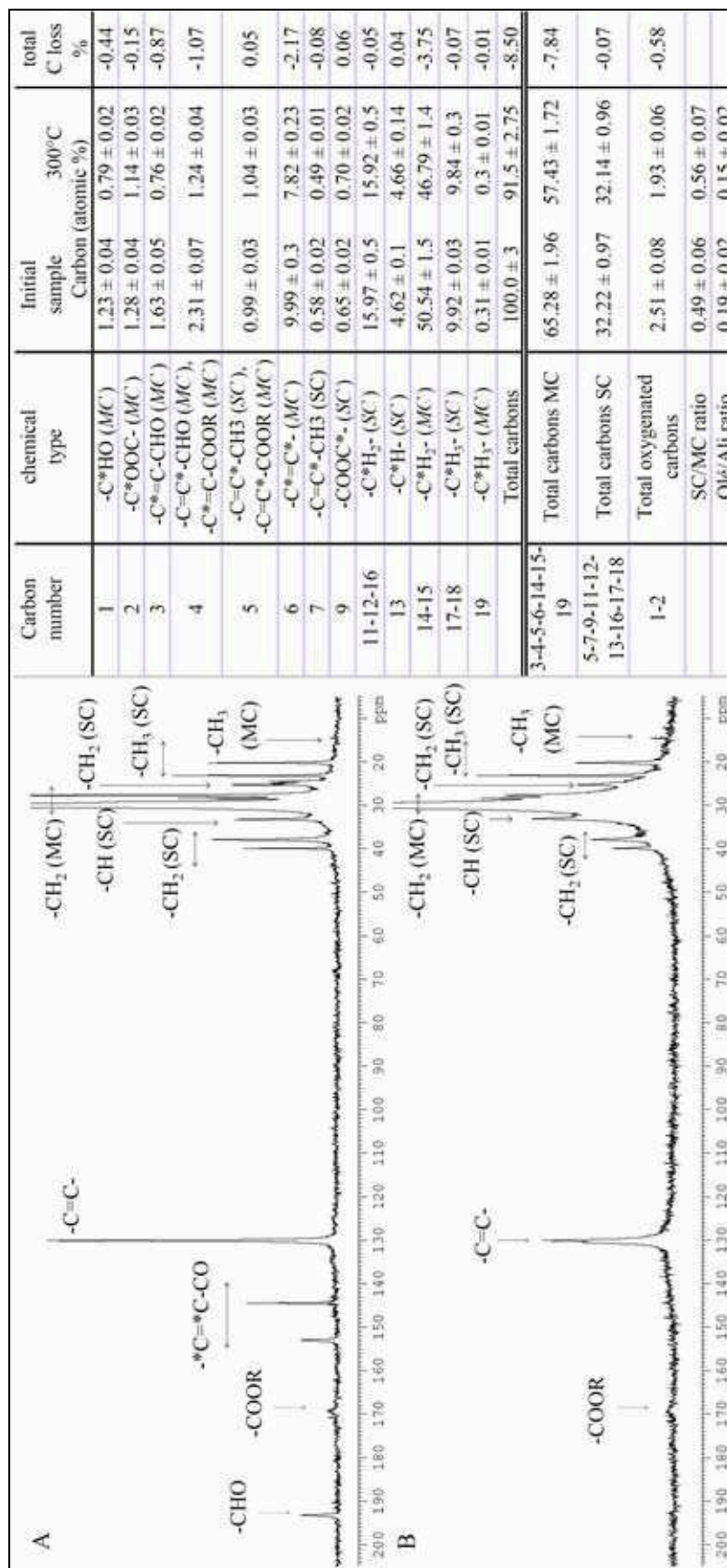
It is important to point out that converting 40% of the esters to CO<sub>2</sub> necessitate cleavage of bonds in the structure that are associated with the isoprenoid side chain. This should release significant amounts of isoprenoids (13% of the total C) and these would be extracted and analyzed as the C<sub>14+</sub> fraction. GC analysis indicates that only 0.63% of the total C is associated with isoprenoids. Even if we assume that the entire extract was isoprenoids (6.5% of the C), we still cannot reconcile this with the expected yield based on our premise above that esters are primarily responsible for CO<sub>2</sub> evolution. Obviously, we have overestimated the amounts of esters producing CO<sub>2</sub>. Thus, some of the CO<sub>2</sub> must derive from other functional groups, namely the aldehydes. This must involve oxidation of the aldehyde followed by decarboxylation. There are sufficient amounts of aldehyde functional groups in the structure to account for a significant amount of both the CO and CO<sub>2</sub>.

#### ◇ *Solid state NMR spectroscopy*

Upon heating the algaenan to 300 °C for 9 h, major changes are observed in the 1D DPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra (Figure II-7B), compared with the unheated algaenan (Figure II-7A). These include (i) an increase in the line width of all peaks and (ii) a diminution in signal intensity for carbons associated with the aldehyde groups (194 ppm). A ratio of ester (169 ppm) to aldehyde functions decreases from 1.4 to 1.1 during artificial maturation. This trend is consistent with that expected on the basis of the discussion above where we surmised that CO and CO<sub>2</sub> must be derived from loss of both aldehyde and ester functional groups. Also consistent is the belief that the conjugated aldehyde function appears to be more thermally labile than the ester function because it may be responsible for generation of both CO and CO<sub>2</sub>.

The data in Figure II-7 show the area contributions for the various peaks and ratios of summed peak areas. In particular, we are attempting to evaluate structural changes associated with the heating to 300 °C. The SC/MC ratio, which assesses changes in side chain carbons relative to main chain carbons, is essentially invariant upon maturation (from 0.49 to 0.56, which is not a significant change). The Ole/Al<sub>i</sub> ratio (olefinic carbons C-3 to -7/aliphatic carbons C-11 to -19) is also virtually unchanged (0.19–0.15). These observations show that the main structural motif for algaenan, other than the aldehyde loss, is preserved with increasing thermal stress in the experiments. The broadening of the peaks is most likely related to an increase in molecular weight of the residue, probably brought about by cross linking reactions. The increased molecular weight will change the molecular mobility of the structure, decreasing the spin–spin relaxation time (T<sub>2</sub>) in NMR spectroscopy and leading to broader spectral lines. The number of cross links needed to bring about a major increase in molecular weight is probably too small in number to be detected as changes in chemical shifts of various peaks. We could possibly explain the increased cross links as resulting from loss of the aldehyde functional group which could create a radical species capable of cross linking with other structural entities in the algaenan.

Figure II-7. DPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR data of initial algaenan L (A) and residue (B) recovered after artificial maturation (300 °C/9 h). The inset provides quantitative measurements of relative contributions from various indicated (\*) carbons on structural units listed (SC, isoprenoid side chain; MC, unsaturated main chain). Also given is % loss of carbon during artificial maturation. Errors ( $\pm$ ) given for each calculated value represent a relative error of 3% for peak area measurements.



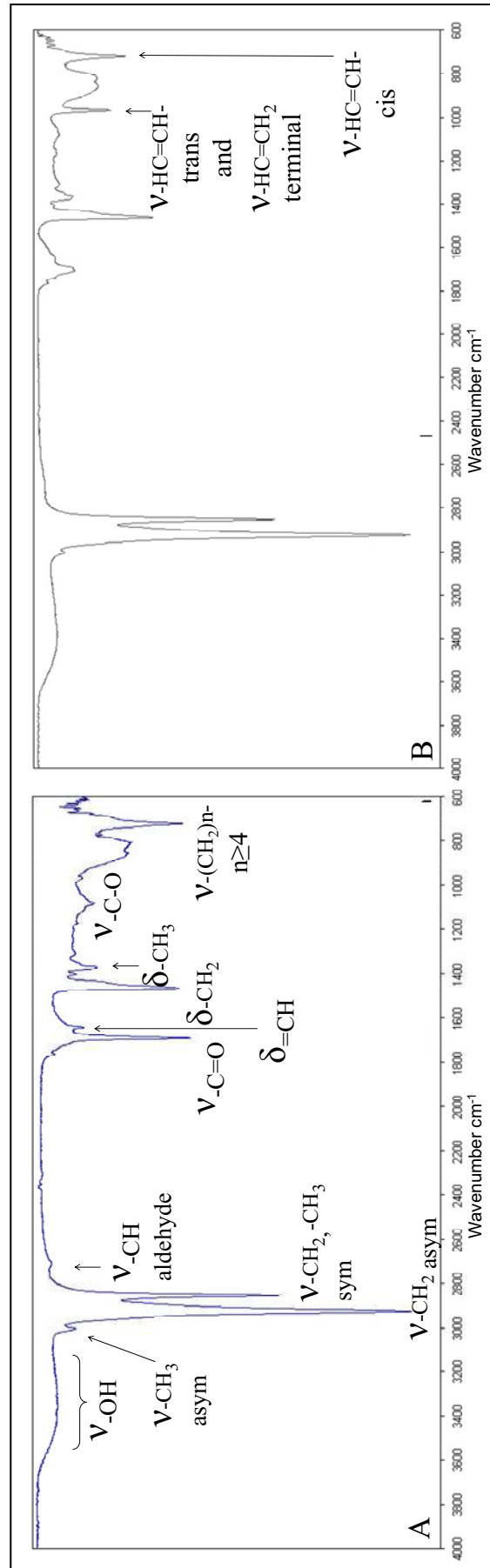
The total amount of carbon associated with the isoprenoid chain (determined by integration of the 1D spectrum and shown as total SC in Figure II-7) is almost unchanged. This is consistent with the GC data for the recovered C<sub>14+</sub> fraction, which indicates that only 0.6% of the total C was released as isoprenoid hydrocarbons at 300 °C. This confirms that the thermal decomposition of the isoprenoid chain is minor at this temperature. The total C loss associated with the main chain (MC) is estimated at 7.8% C, which is very similar to the amount of carbon (6% of total C) in the C<sub>14+</sub> fraction (composed of high molecular weight compounds), which was not well resolved by GC. Hence, it appears that the main chain is more reactive than the isoprenoid chain during artificial maturation of the algaenan.

#### ◇ FTIR

All pyrolysis residues were also analyzed using infrared spectroscopy. Figure II-8 shows the evolution of the spectra with increasing temperature. The sharp decrease in signals associated with C=O bonds (1689 and 1074 cm<sup>-1</sup>) confirms the rapid loss of both ester and aldehyde functions. Furthermore, various configurations of the C=C bonds are observed. In the untreated algaenan, *cis*- or terminal configurations are dominant, whereas, in the residue from artificial maturation at 300 °C/9 h, *cis*, terminal and *trans* configurations are observed. The loss of oxygenated functions (aldehyde and ester) conjugated to C=C double bonds may involve *cis/trans* isomerization of these double bonds. The aliphatic portions of the structure seem to be unchanged upon thermal conversion, consistent with the NMR data.



Figure II-8. FTIR spectra of initial algaenan L (A) and residue (B) recovered after thermal stress (300 °C/9 h), with assignments for stretching ( $\nu$ ) and deformation ( $\delta$ ) frequencies.



### ◇ *Multidimensional NMR spectroscopy*

The 2D HSQC and TOCSY NMR experiments (Figure II-9) were performed to explore the change in double bond configuration observed in the FTIR spectra, and also to structurally define changes involved with thermal decomposition. Both techniques are semi-quantitative and based on direct one bond coupling of  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , in the case of HSQC, and multiple bond couplings of  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , in the case of TOCSY. In Figure II-9, we depict the HSQC spectra of both the untreated algaenan and that heated to 300 °C for 9 h, with the DPMAS spectrum projected on the y axis to use as a reference for the carbon structural unit. Because HSQC does not access  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  coupling, quaternary carbons like ester carbons are not detected. Of particular emphasis are three regions in the NMR spectra that provide the requisite information to allow evaluation of structural changes: the aldehyde region (8.5–10 ppm on the  $^1\text{H}$  axis and 180–200 ppm on the  $^{13}\text{C}$  axis), the olefinic region (4.5–8.5 ppm on the  $^1\text{H}$  axis and 110–145 ppm on the  $^{13}\text{C}$  axis) and the aliphatic region (0–3 ppm on the  $^1\text{H}$  axis and 10–50 ppm on the  $^{13}\text{C}$  axis). The annotations used on the 2D spectra represent the assignments for the carbons identified in the 1D spectrum, but to simplify the referral to specific structural entities we present in the insets and tables, associated with each set of spectra, the exact structural assignments for all cross peaks.

Cross peaks for carbon of aldehydes are represented by the peaks at 193 ppm on the  $^{13}\text{C}$  axis. Three peaks are observed in the spectrum for untreated algaenan; however, this is an artefact of spectral phasing in this case, and only 1 peak should be present. For the heated algaenan, the aldehyde peak is close to the noise in the spectrum, indicating that aldehyde carbons are essentially lost during artificial maturation.

The most obvious peaks in both spectra are from olefinic carbons. In the unaltered algaenan, only two olefin peaks are observed; however, the DPMAS spectrum indicates that there are three types of olefins. The most intense cross peak corresponds to mid-chain olefins, consistent with the structural models for this algaenan (Berthéas et al., 1999). The peak at 143 ppm in the carbon DPMAS spectrum, assigned to a carbon a to an aldehyde group or b to an ester group, does not show an HSQC signal, indicating that it is non-protonated, in part because it is associated with an olefin bearing the aldehyde that is not protonated (see unit C structure in the model in Figure II-4). Moreover, we do not observe a TOCSY cross peak (see discussion below) for this olefin. The olefinic carbon b to the ester group of unit D should be protonated and should show cross peaks in TOCSY and HSQC spectra. This observation is important because it means that the olefin anchoring unit D of the structural model, that bearing the ester functional group, is non-protonated and cannot be that described as unit B in the APTP model by Berthéas et al. (1999). Below (Figure II-13), we present a revised structural motif for the algaenan, one that contains the APTP units but linked in a different manner than described by Berthéas et al. (1999). This conclusion underscores the importance of obtaining both 1D and 2D spectra together to resolve specific assignments.

Figure II-9. HSQC spectra of initial algaenan L and residue recovered at 300 °C/9 h. Structural assignments for some cross peaks are listed. Boxed out regions are discussed in the text. Solvent peak is from DMSO. The left ordinate projection is the respective DPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum.

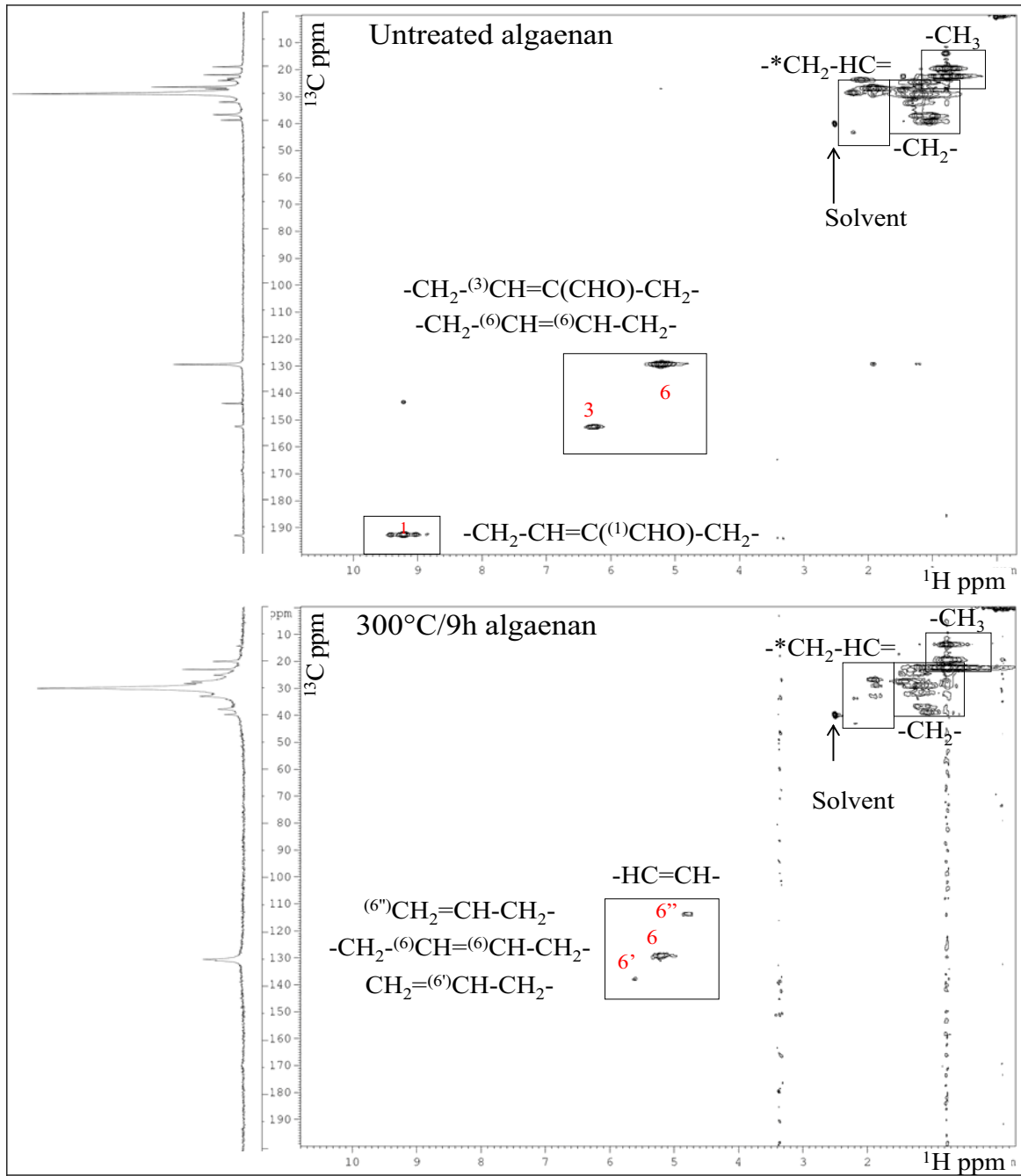
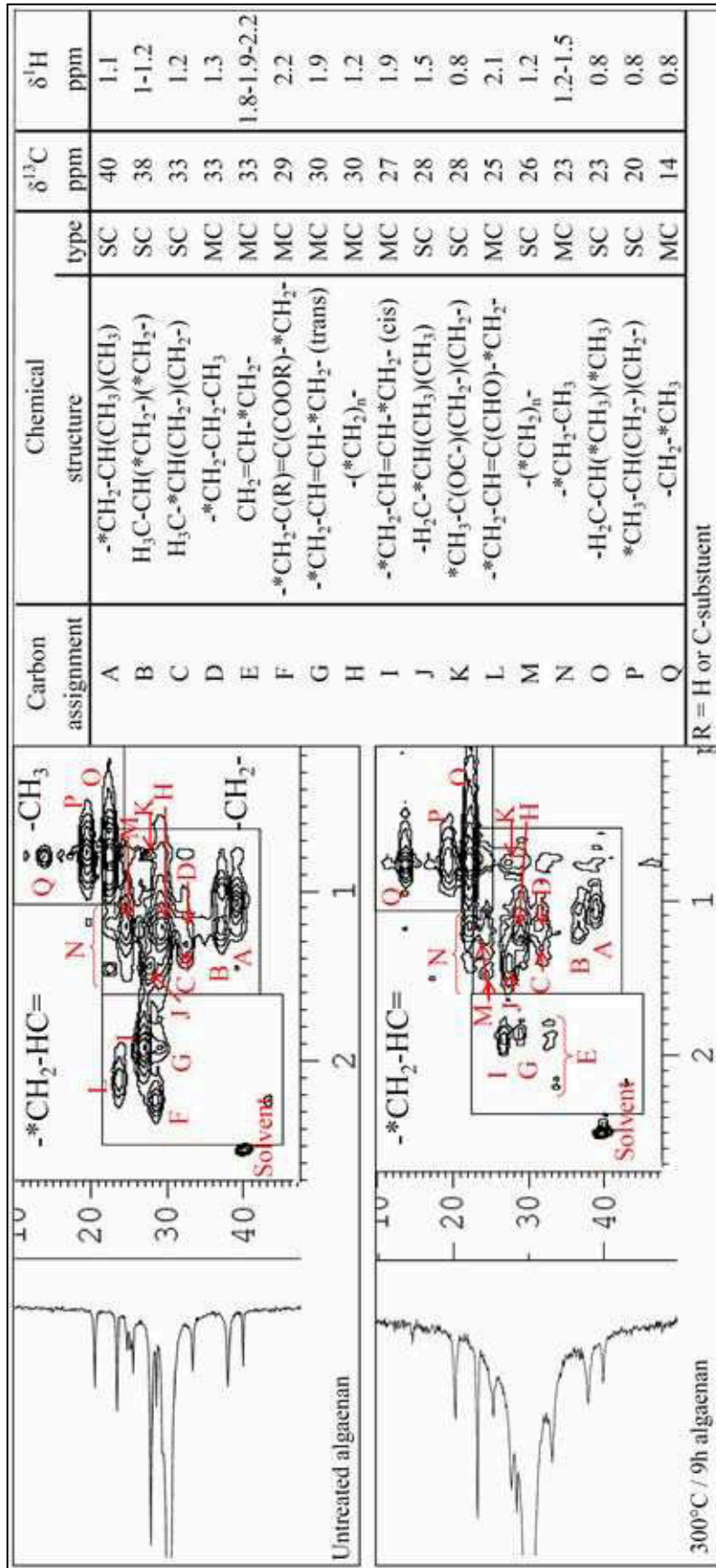


Figure II-10. Expanded view of HSQC spectrum in Figure II-9. Structural assignments for the indicated (\*) carbons are presented in a table to the right of the data with chemical shifts indicated.

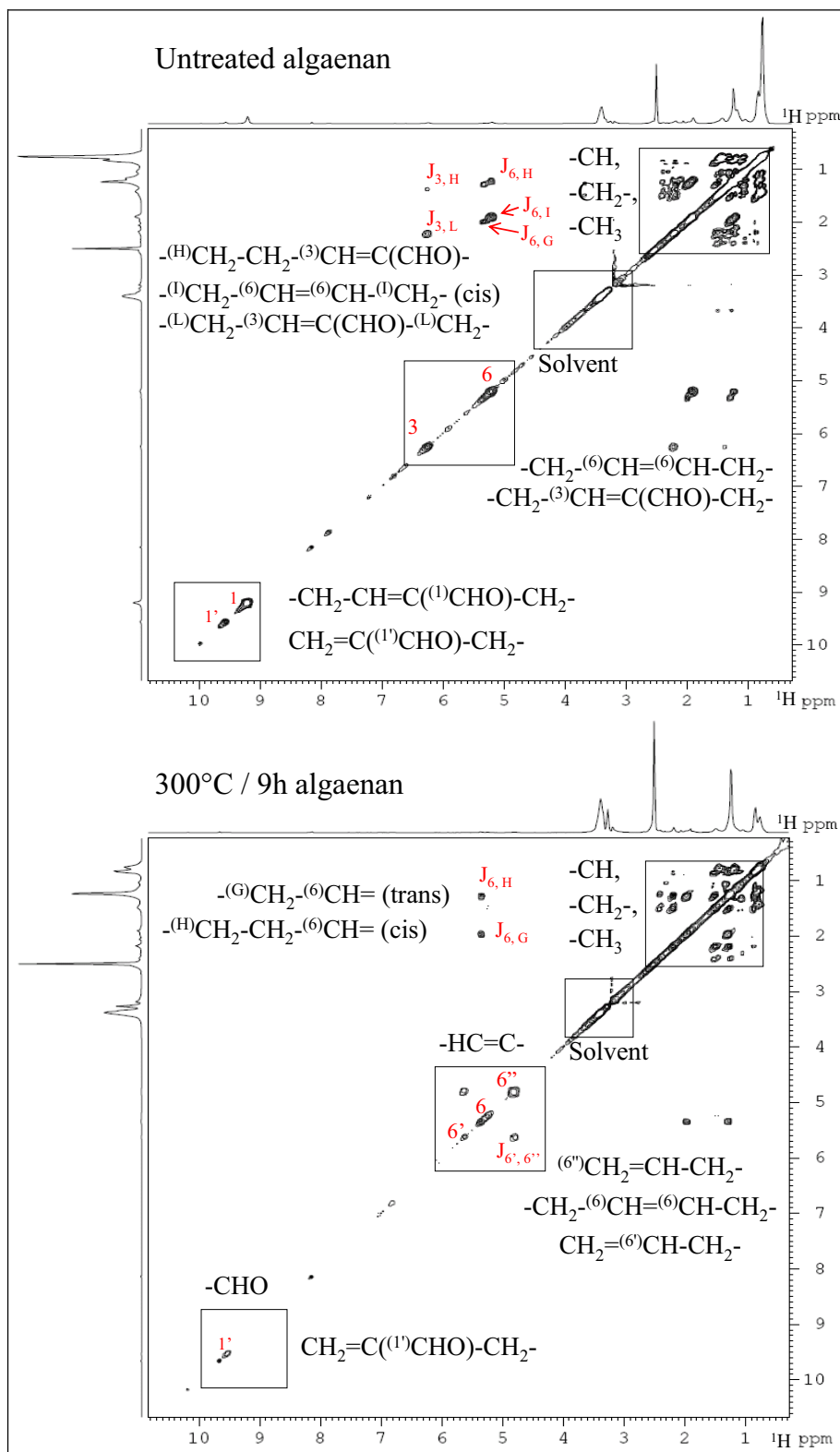


Artificial maturation of the algaenan induces some significant rearrangements centered around the olefinic carbons. Three cross peaks are observed, the most intense being at 129 ppm in the carbon channel and 5.1 ppm on the  $^1\text{H}$  axis. This peak is clearly that of an isolated olefin in a long chain hydrocarbon structure. Obviously, heating does not impact on these mid-chain olefins, consistent with the carbon balances that are based on the DPMAS spectra. The other two signals in this region are associated with terminal olefins. These are most likely created by cracking of the polymer during heating, probably the same process that leads to the production of short chain hydrocarbon gases and liquid hydrocarbons in the  $\text{C}_{14+}$  fraction. It seems apparent that heating also alters, and leads to the disappearance of, peaks for the olefins bearing aldehyde and ester groups, consistent with the loss of these oxygenated functional groups observed with the FTIR and DPMAS spectra.

An expanded view of the aliphatic region is shown in Figure II-10; this region reflects changes to the main structural backbone of algaenan during heating and also to the functional groups. Numerous cross peaks observed in the region are several bonds removed from the ester and aldehyde functional groups but are clearly resolved from the cross peaks of side chain and main chain units. By comparing both the HSQC and DPMAS spectra of heated and unheated algaenan, depicted as a projection on to the ordinate (Figure II-10), it is quite obvious that the cross peaks assigned to the side chain and main chain structures do not change, other than experiencing some T2 broadening and isomerisation. The main changes relate to the disappearance of cross peaks assigned to structural units near aldehydes and esters (peaks F and L). Isomerisation of the mid-chain olefins is detected by a relative change in the cross peak intensities for peaks I and G, both of which exist in untreated algaenan however peak I, the peak for *cis* isomers, is much larger than peak G (*trans*). In the heated algaenan, both peaks are present in equal proportions. This change is consistent with what was observed in the FTIR spectra discussed above. It is interesting to note that this *cis/trans* isomerisation is not detected by cross peaks in the olefinic region of the HSQC spectrum because isomerisation does not incur a measurable chemical shift change for olefins. Another change observed in the spectra of Figure II-10 is the emergence of cross peaks for structural units adjacent to terminal olefins (E), not present in untreated algaenan and consistent with the observed emergence of cross peaks for terminal olefinic carbons discussed above.

The TOCSY spectra for algaenan and heated algaenan are shown in Figures II-11 and II-12; the latter also shows assignments for protons in the aliphatic region, a complicated region of cross peaks. The information from these spectra is entirely consistent with that observed in the HSQC spectra, except that a peak is observed for aldehyde protons (10) in the heated algaenan (Figure II-11). The existence of this peak only in the TOCSY spectrum and not in its HSQC counterpart is simply a matter of detection sensitivity, TOCSY being much more sensitive than HSQC. Thus, some aldehyde groups do exist in the heated algaenan, but they are present in very low abundance.

Figure II-11. TOCSY NMR spectra of initial algaenan L and residue recovered at 300 °C/9 h. Structural assignments for some cross peaks are listed. Boxed out regions are discussed in the text. Solvent peak is from DMSO.





In fact, trace amounts of aldehyde carbons are observed in the DPMAS spectrum of the heated algaenan (Figure II-7). The benefit of TOCSY spectroscopy is that one can observe the connectivity of structural units that exists when these units have protons within the same spin system (connected to each other by protonated carbons). The assignments in Figure II-12 for the aliphatic region are all consistent with structural entities in the algaenan shown in Figure II-4. The main changes in this region during artificial maturation are the loss of cross peaks JM and J<sub>P</sub>, while cross peaks J<sub>K</sub> and J<sub>N</sub> are very much reduced in intensity. All these changes relate to the isoprenoid side chain. We are uncertain whether they represent major modification to the side chain or not because all other side chain structures (J<sub>J</sub>, J<sub>L</sub>, J<sub>O</sub>, and J<sub>Q</sub>, which represent major cross peaks) do not seem to be affected by the heating event.

### c) Discussion of results

Chemical properties of the algaenan sample were similar to the APTP model proposed by Berthéas et al. (1999), but some important differences were observed, that have a significant implication for explaining the products produced during artificial maturation. Figure II-13 depicts a revised model for the algaenan from *B. braunii*, race L that incorporates the structural motif of the APTP model. Both structures comprise, as repetitive patterns, an unsaturated C<sub>32</sub> main chain substituted by oxygenated functional groups and bearing a C<sub>40</sub> tetraterpenoid side chain. The oxygenated functional groups identified and quantified from NMR include an equal proportion of aldehyde and ester groups. The relative proportions of C<sub>32</sub> main chains and C<sub>40</sub> tetraterpenoid chains, also measured using NMR, indicate that there are four C<sub>32</sub> main chains substituted by an aldehyde (unit E) and five main chains substituted by a C<sub>40</sub> tetraterpenoid side chain (unit F). Unlike the APTP model, ester groups serve as the linking unit for the C<sub>40</sub> tetraterpenoid side chain in unit F. Also, the olefin linking the main chain of unit E with unit F is non-protonated, suggesting that it serves as a cross link point. Thus, the revised polymer structure in Figure II-13 shows two of the revised APTP motifs linked in this manner.

Thermal decomposition of the algaenan biopolymer at low conversion (300 °C/9 h) induces minor changes, but these have important implications for the formation of soluble and gaseous products, as well as for the structure of the residual biopolymer. The overall carbon balance and thermal decomposition processes are summarized in Figure II-14. At 300 °C/9 h, 6.7% of the algaenan carbon is converted to gaseous and liquid products. Of this, 0.78% can be attributed to defunctionalisation (loss of CO and CO<sub>2</sub>) and 5.92% to cracking of hydrocarbon structures, producing methane and C<sub>14+</sub>. The CO<sub>2</sub> and CO must come mostly from the aldehydes, because if they both derived from ester groups the process would release an unrealistic amount of side chain carbon that would be 40 times the carbon from the CO<sub>2</sub>, or 15.6% of gaseous and liquid products. During artificial maturation, the amount of recovered and measured isoprenoid hydrocarbons or of unknown high molecular weight substances



**Figure II-13.** Revised structural model for algaenan from *Botryococcus braunii*, race L.

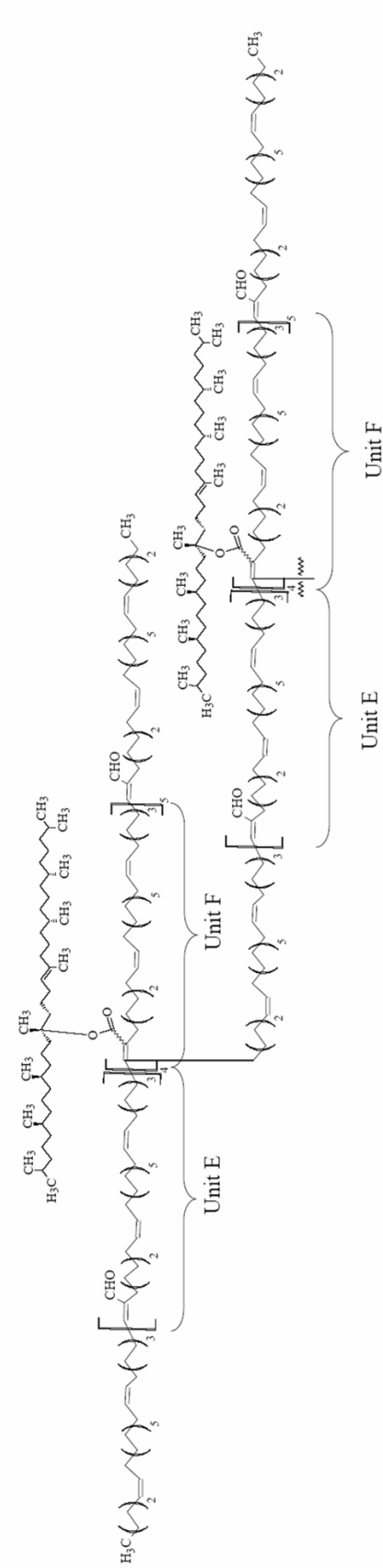
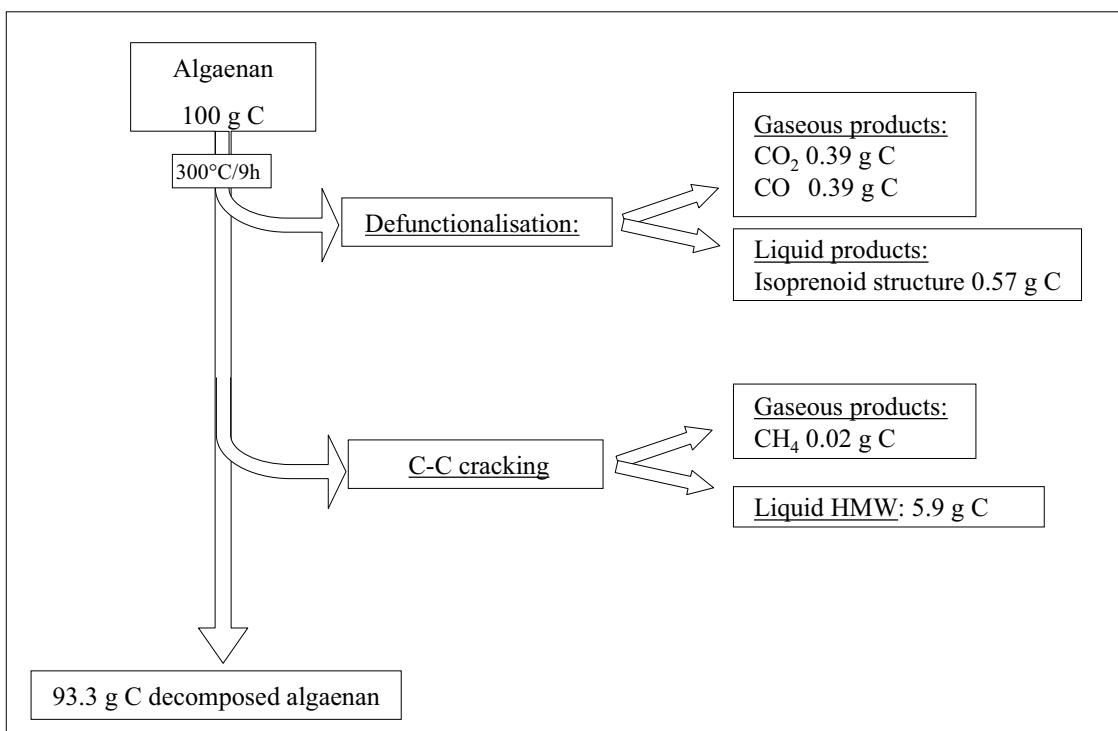


Figure II-14. Carbon mass balance for artificial maturation of algaenan.



(assumed to be mostly isoprenoïdal) in the  $C_{14+}$  extract is not sufficient; only 6.47% of the total carbon is associated with the  $C_{14+}$  extract. If all liquid products produced are derived from defunctionalisation of ester groups, then we can calculate that only 0.16% of the carbon would be  $CO_2$ . Obviously, more  $CO_2$  is formed and it is likely that this  $CO_2$  derives from aldehydes.

Another gaseous product is a small amount of methane, but this is probably not associated with defunctionalisation. Rather, cracking processes are mainly responsible. The evolution of terminal olefins in the algaenan residue is a strong indicator of cracking. If this occurs at the terminus of the isoprenoid side chain or the main chain, methane would be generated. Cracking at mid-chain sites could also produce methane. The low methane yield and lack of significant change in the overall structure suggest that this is a minor process.

The liquid products derive from both defunctionalisation and cracking reactions. Only a small portion (0.04% of the carbon) was characterized using GC-MS. The major products that could be detected were terpenoid, monoaromatic and short chain hydrocarbons. Because of their isoprenoid nature, they derive mainly from the side chain, so defunctionalisation appears to be the more significant process, or is perhaps the first step in hydrocarbon generation at low conversion. Cracking reactions could be responsible for the short chain hydrocarbons, consistent with the presence of terminal olefins in the residue, observed from HSQC NMR. It is this process that most likely generates part of the high molecular weight  $C_{14+}$  products that could not be examined using GC-MS.

The most significant changes during artificial maturation are associated with the structural reorganization of the algaenan residue. While the basic building blocks, the main chain and side chain, are preserved, it is apparent that the cross-link density and structural units involved in these cross links are significantly altered. The increase in cross-link density is clearly shown by way of broadening of the NMR signals in the DPMAS spectra. This could have been verified using techniques described by Larsen and Li (1997) if a larger sample had been obtained. The NMR data clearly show that the original algaenan is altered by defunctionalisation, losing aldehyde and ester functional groups. Moreover, cracking reactions generate terminal olefins even though the main chain olefins appear to dominate in the structural residue. We propose that this cracking, especially at cross link points in the algaenan, generates small amounts of gaseous and liquid hydrocarbons, but that the main products are extractable algaenan oligomers which manifest themselves as high molecular weight compounds in the C<sub>14+</sub> extract. The discovery, using HSQC and TOCSY NMR, of non-protonated olefins associated with the carbon b to the ester functional group provides a convenient site for cracking and release of large oligomeric units. It is important, in this context, to mention that the APTP structure published by Berthéas et al. (1999) was not an appropriate starting model.

#### II.1.4. Conclusion

The purpose of this study was to obtain experimental evidence for early cracking reactions of algaenan, an important component of kerogen, in the subsurface. For that purpose, the first step was to generate from the experimental data a precise molecular model (Figure II-13) of algaenan race L biopolymer considered as an analogue for some lacustrine kerogens, and secondly to determine its structural evolution, as well as detailed mechanisms associated with the main decomposition pathways upon thermal maturation. The results support the concept, presented in the work of Behar et al. (2008) and reported in Figure II-1, that maturation at early stages involves mainly reorganization of the kerogen, and production of high molecular weight products (bitumen) and low amounts of gaseous products, mainly oxygenated gases such as CO and CO<sub>2</sub>. Only small amounts of identifiable hydrocarbons are produced. Unfortunately, detailed characterization of the high molecular weight products was not possible, because insufficient amounts were obtained for NMR studies. Future work will involve the production of sufficient amounts for NMR characterization. In a related study (Salmon et al., *in press a*), the primary cracking reactions are described from a theoretical point of view, using molecular dynamics simulations and bond stabilities. The experimental transformations of algaenan heated to 300 °C for 9 h are compared with the molecular dynamics simulations.

## II.2. Simulations numériques du craquage primaire de l'algaenan de *Botryococcus braunii* race L

It is now widely agreed that the combined effects of temperature and time on fossil organic matter initiate the processes that generate oil and gas in the subsurface, and that this thermal process can be described in terms of kinetic concepts. Understanding these chemical processes is necessary for properly modeling and predicting hydrocarbon generation in basin simulators. Our goal is to obtain a fundamental physico-chemical description of organic matter decomposition to provide a basis for estimating the quantity and quality of hydrocarbon formation in source rocks. The relevant rates and mechanisms are difficult to determine experimentally because the pyrolytic reactions that take place at low temperature over very large periods are not necessarily replicated in the laboratory.

Initially, kinetic models were used in experiments to estimate hydrocarbon potential (e.g. Huck and Karweil, 1955; Karweil, 1955; Lopatin, 1971; Vassoevitch et al., 1969; Waples, 1981). Later, Tissot (1969, 1973) proposed a computational mathematical model using physico-chemical concepts to predict petroleum generation for petroleum exploration.

In the 1980s, new geochemical models were developed with the intent to quantify not only petroleum potential but also to estimate oil and gas quality. Solomon et al. (1988) proposed a mechanistic model to determine generation of oil, gas, char, and tar fractions from coals. This model was based on a structural model of kerogen constrained by experimental analysis. In this model, the thermal decomposition is controlled by radical reactions kinetically derived from thermal decomposition of model compounds. Savage and Klein (1989) used a similar approach to describe the maturation of asphaltene. Their initial structural model of asphaltene was defined by stochastic methods. These studies demonstrated that this mechanistic approach provides both an estimate of oil and gas generation and a description of the residual structure of the kerogen in geological or laboratory context. However, the complex and heterogeneous structure of the kerogen cannot be represented by such model compound structures. Payne and Ortoleva (2002) demonstrated that the diversity of representative structures of kerogen is more important than the size of the initial structural model.

More recently, Kelemen and co-workers (Kelemen et al., 2004; Freund et al., 2007) used a stochastic computational method to manage the chemical properties of the kerogen and defined a two dimensional complex macro-model. Kinetically constrained radical reactions were employed to reproduce the thermal decomposition of the type II kerogen structure. This approach proposed that both kinetic properties and the structural model are derived partially or entirely from a set of elemental reactions initially defined by experimental and geological observations. Thus, production of hydrocarbons is obtained by a stochastic distribution of the radical reactions for a given thermal history, while constrained by the physico-chemical properties of the structural model.

Recent decades have seen increasing use of theory to elucidate mechanisms and rates of chemical processes. Reliable theory requires very large scale quantum mechanics (QM) on systems far too small ( $\sim 100$  atoms) to accurately represent the transformations of sedimentary organic matter, which might require 1000s to millions of atoms. A recent breakthrough in the methods for predicting reaction mechanisms and rates from first principles (the ReaxFF reactive force field) allows reacting systems to be described with accuracy close to QM, but with the computational costs reduced many orders of magnitude. With the development of the ReaxFF reactive force field by van Duin et al. (2001), it is now practical to consider MD simulations as an alternative technique for describing the stability and geometry of small and medium size hydrocarbon systems ( $C_{1000}$  to  $C_{1,000,000}$ ) for modest period of time (100 ns), coupling MD with chemical reactions. ReaxFF MD allows accurate simulations of chemical reactions for size and timescales sufficient to describe reactivity and identify reaction pathways of complex chemical systems (e.g. van Duin and Damsté, 2003; Strachan et al., 2003; Chenoweth et al., 2005, 2008; van Duin et al., 2005; Chen et al., 2005; Han et al., 2005; Buehler et al., 2006; Goddard et al., 2006a, b; Ludwig et al., 2006) and to define kinetic parameters (Chenoweth et al., 2005; Leininger et al., 2007, 2008).

Here we apply ReaxFF MD to provide a detailed analysis of simulation results that allows us to derive the key mechanistic steps responsible for the reactivity trends, providing the basis for a bulk kinetic model useful for basin modeling. This computational approach allows thermal cracking of organic matter to be studied without any assumption on the nature of reaction mechanisms. All that is needed is a structural model representative of the kerogen to perform the simulations. In this study, we selected a well defined end member biopolymer, algaenan, to represent the kerogen structure. Based on both experimental analysis of samples and a model from the literature, an atomistic model for this biopolymer was defined in Salmon et al. (*in press b*). We now use this model in ReaxFF simulations of thermal decomposition of algaenan race L material.

In a first series of simulations, we used a number of representative moieties (50 to 100 atoms) of the algaenan macro-model to set up the computational procedure and study the thermal decomposition process of specific algaenan substructures. Specific substructures (aliphatic and isoprenoic chain) and chemical functions (esters and aldehydes) were isolated from the algaenan macro-model and ReaxFF MD simulations were performed on those models for a range of volume and temperature conditions, providing details of the thermal decomposition process for each specific structure.

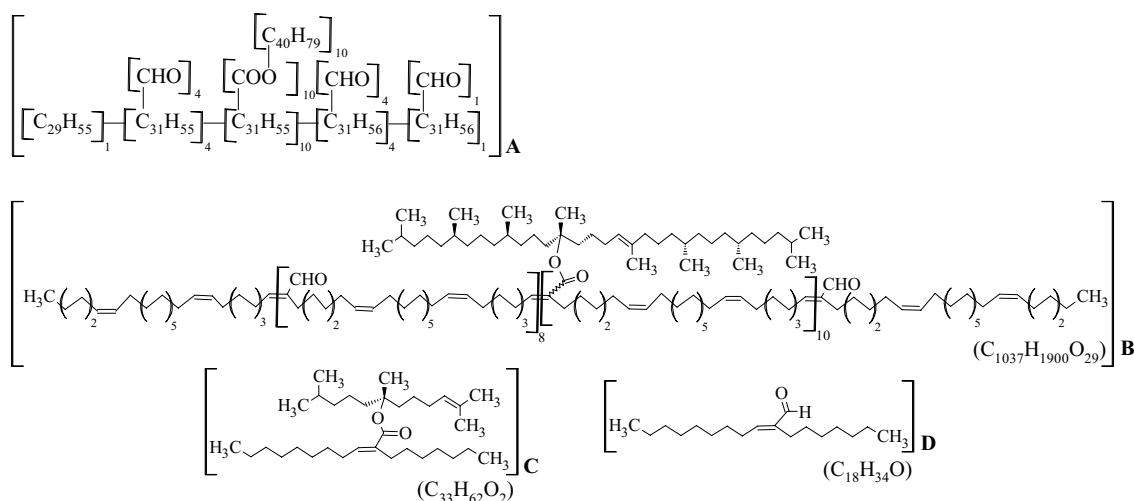
Thereafter, we describe how ReaxFF MD simulations are performed on a macro-model containing all the functionality of the algaenan polymer. Detailed reaction pathways of the decomposition of the functional model are used to describe the decomposition of the macro-model. These simulation results are then validated by comparison with theoretical thermal decomposition profiles and with experimental pyrolysis results obtained on algaenan race L sample (Salmon et al., *in press b*).

## II.2.1. Methods

### a) Selection of molecular models for algaenan

The algaenan race L, which is representative of aliphatic fossil organic matter, was selected for the present study. In a previous paper (Salmon et al., *in press b*), we proposed three dimensional molecular models of the initial algaenan samples. These structures were derived from models found in the literature (Berthéas et al., 1999) and constrained by experimental characterization (elemental analysis, IR spectra,  $^{13}\text{C}$  NMR). The macro-model of algaenan, composed of 2966 atoms, is a linear extension of the structural model proposed by Salmon et al. (*in press b*). The biopolymer contains eight  $\text{C}_{31}$  aliphatic chains substituted by an aldehyde group and ten  $\text{C}_{31}$  aliphatic chains substituted by an ester functional group and a  $\text{C}_{40}$  isoprenoid chain (Figure II-15). This macro-model was built using Cerius2 (version 4.8.1, Accelrys software) and minimized with UFF\_VALBOND 1.1 (a combination of the original VALBOND method described by Root et al. (1993) augmented with non-orthogonal strength functions taken from Root (1997) and the Universal Force Field of Rappé et al. (1992)). Functional models composed of 50 to 100 atoms were selected to represent specific chemical groups of the algaenan macro-model (Figure II-15). The first one, composed of 97 atoms ( $\text{C}_{33}\text{H}_{62}\text{O}_2$ ), contains an ester functional group linked to both a  $\text{C}_{17}$  unsaturated aliphatic chain and a  $\text{C}_{15}$  isoterpenoid chain (Figure II-15C; we will refer to this as the ester model). The second one, composed of 53 atoms, represents a mono-unsaturated aliphatic chain conjugated to an aldehyde group ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}$ , Figure II-15D, we will refer to this as the aldehyde model).

Figure II-15. (A) Simplified representation of the aldehyde and ester groups in the algaenan macro-structural. (B–D) Full atomistic representation of the algaenan macro-model (B) and the ester (C) and aldehyde (D) functional models.



### **b) The ReaxFF reactive force field.**

The ReaxFF (van Duin et al., 2001) reactive force field is a first principles force field whose parameters are derived solely from a large database of quantum mechanical (QM) calculations on a large number of organic reactions, including both ground states and transition states. ReaxFF is many orders of magnitude simpler and cheaper than QM which has allowed practical molecular dynamics (MD) simulations on the decomposition, reactions, and oxidations of systems with 100,000-1,000,000 atoms over a range of temperatures, pressures, and compositions. The equations of motion in ReaxFF are derived from a Hamiltonian in which the potential energy is partitioned into contributions from valence, electrostatic, and van der Waals interaction, as with ordinary FF, but we allow the bond orders and charges to change as the geometric structure evolves from reactants to intermediates to productions. The bond order/bond distance relationship allows smooth transition from non-bonded to bonded systems (Tersoff, 1988; Brenner, 1990). At every iteration of the MD, the bond orders and charges are updated. All valence interactions (including angle bending, torsion, and inversion) depend on bond order, so that their energy contributions disappear upon bond dissociation. The electrostatic (Coulombic) interactions between atoms are properly shielded to remain finite for short distances. These charge transfer effects are described using the EEM method (Mortier et al., 1998) of describing the dependence of charge on geometry (similar to but simpler than the Charge Equilibration (QEq) method (Rappé and Goddard, 1990). This study uses the H/C/O ReaxFF parameters as reported recently by Chenoweth et al. (2008).

### **c) Simulation procedure**

The simulations on the ester and aldehyde models described in section II.2.1a were managed according to the following scheme (see Figure II-16):

(1). To initiate the simulations we build a periodic cubic box containing either 5 copies of the ester or 10 copies of the aldehyde model at a low density ( $<0.1 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Each box contains around 500 atoms (Table II-6).

(2). Subsequently, a low temperature (2 K) molecular dynamics was performed on this initial low density configuration. Thereafter, the system was equilibrated at a fixed volume using the Berendsen thermostat (Berendsen, 1987) to maintain the temperature at 300 K. Such simulations are denoted as NVT-MD. These NVT simulations were initially carried out for 2.5 picoseconds. This system was then compressed to the experimental solid density at room temperature of  $d= 1.2 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$  by means of re-scaling the cell parameters during a 1.25 ps, MD simulation at  $T=300 \text{ K}$ . Thereafter the system was equilibrated at a pressure of 1 bar and a temperature of 750 K. Here, the volume was allowed to change in such a way that the pressure was maintained at 1 atm using the Berendsen barostat. Such MD simulations to maintain a specified pressure and temperature (but fixed numbers of atoms) are denoted as

NPT-MD. These NPT simulations were carried for 25 ps during which time the system expands to about  $0.7 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Figure II-16. Simulation procedure used to define physico-chemical properties and observed thermal decomposition of the structural models. MM, molecular model; MD, molecular dynamics; NVT, simulation with fixed number of atoms, volume and temperature; NPT, simulation with fixed number of atoms, pressure and temperature.

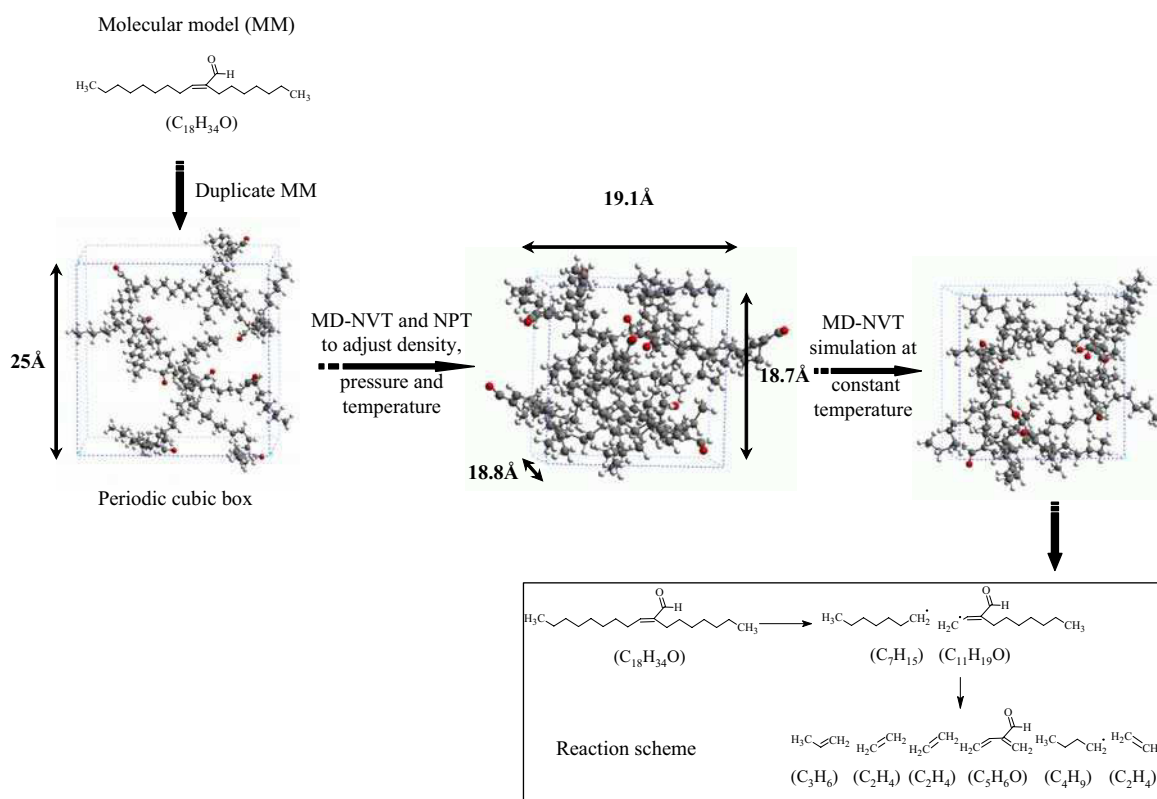


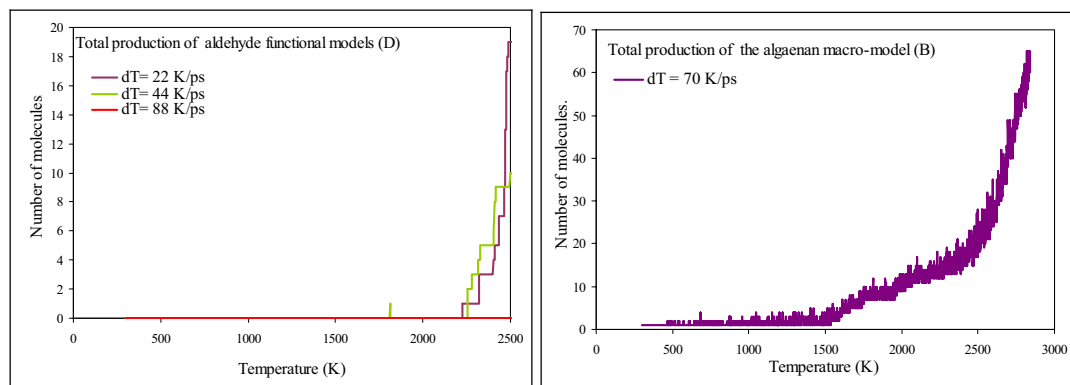
Table II-6. Simulation conditions for the constant temperature NVT-MD simulations obtained at the end of the simulation procedure (Figure II-16).

Models		Initial models		Density $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$	Volume $\text{Å}^3$
		nr of atoms per model	nr of models per simulation		
Macro-model	B Algaenan	2966	1	0.57	43026
Functional models	C Ester	97	5	0.69	5890
	D Aldehyde	53	10	0.66	6732

(3). Thereafter, heat up simulations were performed for the functional model from 300 K to 2500 K at rates of 88, 44 and 22 K/ps (Figure II-17) to determine the onset temperature of thermal decomposition at the picosecond time scale of our simulations.



Figure II-17. Total molecular fragment production for the aldehyde functional model (on the left) and the algaenan macro-model (on the right) as observed during simulations using heat up rates of 22, 44, and 88 K/ps (aldehyde) and 70 K/ps (algaenan).



The thermal decomposition of functional models began between 1700 and 2500 K and the macro-model at around 1500 K. To determine the kinetics of the thermal decomposition reactions, we performed constant temperature molecular dynamics simulations for both functional models for 50 ps at  $T=2000$ , 2100, and 2200 K.

The time scale of the simulation, (50 ps), is much shorter than that of the experiments (9 h; Salmon et al., *in press b*). Thus, in the simulations we increase the temperature from the 473 to 573 K range used in experiments to 2000-2200 K to allow chemical reactions to be observed on the computational time scale. This difference in time and temperature scales between simulation and experiment may certainly affect product distributions, but we expect to find qualitative agreement in the initial decomposition processes. It might be possible to reduce the temperature-gap between simulation and experiment by using improved transition state sampling (e.g. Chopra et al., 2008) or by using external forces to drive the reactions and measure transition state energies; however such methods should be carefully formulated to avoid systematic bias.

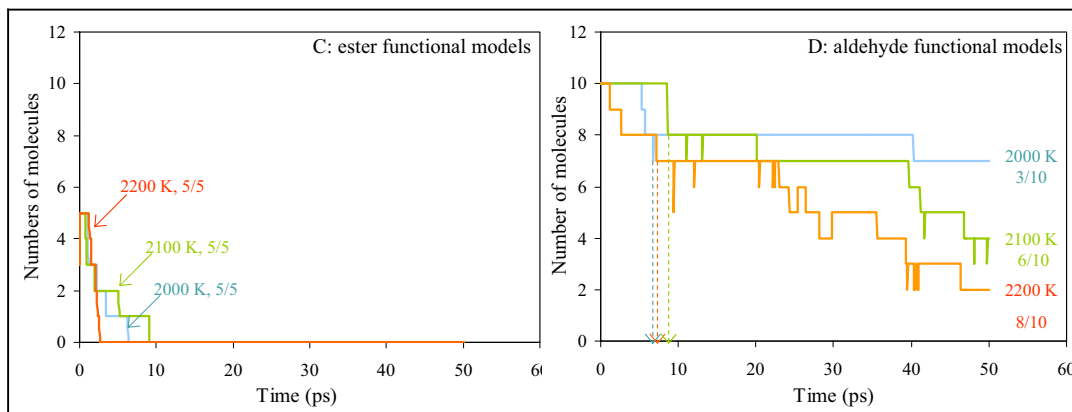
For the macro-model, we employed a similar strategy (build at low density, compress to experimental density, and heat up to find initiation temperature). The heat up simulation was performed from 300 K to 2800 K at a rate of 70 K/ps (Figure II-17). Thereafter, NVT-MD was carried for 40 ps at  $T=1500$ , 1600, 1700, 1800, 1900 and 2000 K.

## II.2.2. Results:

### a) Thermal decomposition of ester- and aldehyde functional models of algaenan

Figure II-18 shows the thermal decomposition of the ester and aldehyde functional models. We observe that the ester models are rapidly degraded in less than 10 ps at all temperatures. The aldehyde model is more resistant and takes 50 ps at 2200 K to degrade fully. Structural analysis of the simulated thermal degradation shows that the decomposition of the ester model starts by the release of the  $C_{15}H_{29}$  side chain, followed by  $\beta$ -scission reactions resulting in the depolymerization of the aliphatic chains. At the same time, defunctionalization of the ester radical results in the generation of  $CO_2$ , as displayed in Figure II-19C.

Figure II-18. Thermal decomposition yield for the ester (C) and aldehyde (D) functional models.



We observe that the thermal decomposition of the aldehyde functional model does not generate carbon monoxide. Only depolymerization of the aliphatic chain is obtained by successive  $\beta$ -scission reactions (Figure II-19D). In both models, unsaturated species are generated mainly by  $\beta$ -scission reactions; the high temperature simulations also show a few dehydrogenation events.

Figure II-19. An illustration of the main reactions of decomposition provide by the NVT-MD simulation of the ester functional models (B) and of the aldehyde functional models (C)

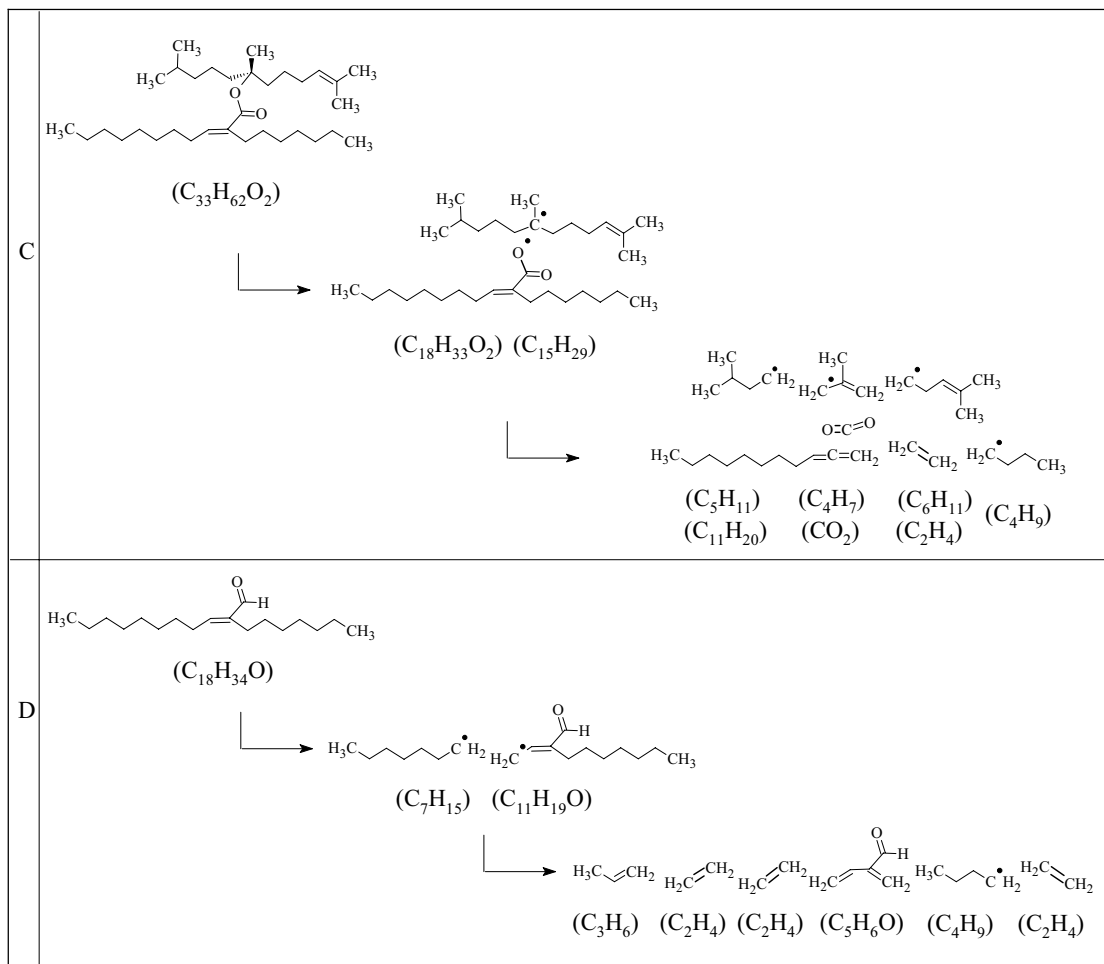


Table II-7 shows the final chemical composition of the simulations for both models. We observe that with increasing temperature more lightweight ( $< C_6$ ) products are generated. At  $T=2000$  K and  $2100$  K recombination reactions between  $C_{18}$  and  $C_6$  alkyl products generate longer alkyl chain containing 24 carbons. Apart from carbon dioxide, we also obtain minor amounts of  $H_2O$  and  $H_2$  by  $\beta$ -scission and metathesis reactions.

Table II-7. Chemical composition observed after 50 ps of NVT-MD simulation at 2000, 2100, and 2200 K for the ester and the aldehyde functional models.

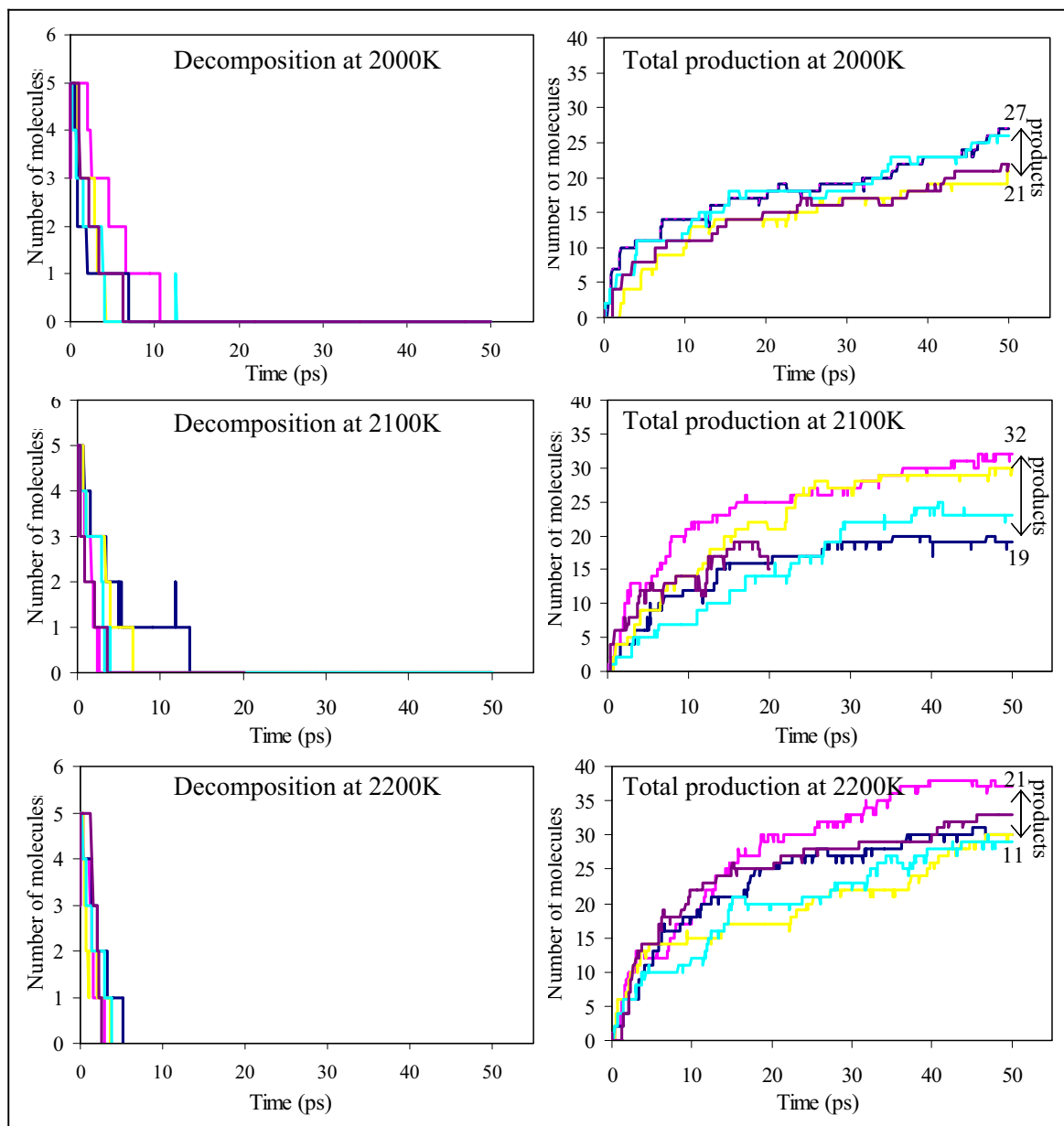
		Ester functional model (C) 5 x C <sub>33</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub>			Aldehyde functional model (D). 10 x C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O		
		2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps
C <sub>6-</sub> hydrocarbons	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>		C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>		6 C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	4 C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O
	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub>	2 C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub>		C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O	2 C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O
	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>		C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> O	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O
	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	2 C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>		3 C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> O
	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2 C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O
	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub>		2 C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>			C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O
	2 C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>			C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>			C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>						
	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub>						
C <sub>6-</sub> hydrocarbons	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>			C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		
				C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	3 C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O
	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>			C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>			C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	
		C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>		C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	
		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	3 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
				C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>			
CH <sub>3</sub>					CH <sub>3</sub>	2 CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>4</sub>		CH <sub>4</sub>			CH <sub>4</sub>	
Others	2 CO <sub>2</sub>	2 CO <sub>2</sub>	4 CO <sub>2</sub>				
	H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O				
			2 H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	

## b) Reproducibility of functional model results

The molecular dynamics scheme employed here is based on deterministic Newtonian motion enabling us to describe the femtosecond dynamics of a molecular scale system. Consequently, the final results obtained at the end of a given simulation time depend only on the initial pressure, temperature and initial atom positions and velocities. Since we are sampling rare, reactive events, multiple simulations, starting from equivalent initial configurations, are required to check the statistical reliability of the simulation results. For each functional model, as defined in Figure II-15, we constructed periodic boxes containing 5 to 10 duplicates, depending on the model size (Table II-6).

To test the reproducibility of the results described in the previous section, we repeated the functional model simulations with five independent start configurations. Figure II-20 displays the reproducibility results for the decomposition and total production of the ester functional model for five initial configurations at three temperatures ( T=2000, 2100, and 2200 K). We observed a slight variation of the decomposition. Total decomposition of the five functional models occurred after 4 to 11 ps, 3 to 14 ps, and 3 to 6 ps of simulation at 2000, 2100, and 2200 K, respectively.

Figure II-20. On the left: decomposition and total production obtained by NVT-MD simulations at 2000, 2100, and 2200 K, of five independent configurations of the ester functional models. On the right: Global composition obtained after 50 ps of simulated thermal decomposition for five independent initial configurations.



The total production has a higher variation than the decomposition, after 50 ps, 21 to 27 molecules, 19 to 32 molecules, and 11 to 21 molecules were generated at  $T=2000$ , 2100 and 2200 K, respectively. Analysis of the chemical composition during the simulations allows us to identify the reproducibility of the reactions mechanism. Table II-8 reports the maximum and minimum occurrence of each molecule as observed during the five independent simulations at  $T=2000$ , 2100, and 2200 K after 14 ps and 50 ps. The chemical composition observed after 14 ps of decomposition shows only primary reaction products, while the composition after 50 ps is dominated by secondary reactions.

Table II-8. Minimum and maximum occurrence (min-max) of initial compounds and decomposition products observed at 2000, 2100, and 2200 K by thermal decomposition of five independent initial configurations of the ester functional model. Chemical compositions are listed after 14 and 50 ps of NVT-MD simulations; key compounds are depicted in bold.

Ester functional models (C). 5 x C <sub>33</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub>					
2000K/14ps	2100K/14ps	2200K/14ps	2000 K / 50 ps	2100 K / 50 ps	2200 K / 50 ps
(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	(0-2) C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
<b>(3-5) C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>(2-5) C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub></b>	(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub>
(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O	(0-1) C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	<b>(1-2) C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub></b>	(0-2) C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O
(0-1) C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O	(0-1) C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub>	(0-2) C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
(0-1) C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	(0-1) C <sub>17</sub> H <sub>33</sub>	(0-1) C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O	(0-2) C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O
(0-1) C <sub>17</sub> H <sub>33</sub>	<b>(1-2) C<sub>15</sub>H<sub>29</sub></b>	(0-1) C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	(0-1) C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>17</sub> H <sub>33</sub>
<b>(1-3) C<sub>15</sub>H<sub>29</sub></b>	(0-1) C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	(0-1) C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	(0-1) C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>
(0-1) C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	(0-1) C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	(0-1) C <sub>17</sub> H <sub>33</sub>	(0-1) C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	(0-1) C <sub>14</sub> H <sub>27</sub>
(0-2) C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	(0-2) C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	(0-2) C <sub>15</sub> H <sub>29</sub>	(0-1) C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	(0-1) C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>
(0-1) C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	(0-1) C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	(0-2) C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	(0-2) C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	(0-3) C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	(0-1) C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>
(0-1) C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	(0-3) C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	(0-1) C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	<b>1 C<sub>17</sub>H<sub>33</sub></b>	(0-1) C <sub>11</sub> H <sub>19</sub>	(0-1) C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>
(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	<b>(1-2) C<sub>11</sub>H<sub>20</sub></b>	(0-1) C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	(0-1) C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	(0-2) C <sub>11</sub> H <sub>21</sub>
(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	(0-2) C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	(0-2) C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	(0-1) C <sub>15</sub> H <sub>25</sub>	(0-3) C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	<b>(2-4) C<sub>11</sub>H<sub>20</sub></b>
(0-2) C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>9</sub> H <sub>17</sub>	(0-1) C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	<b>(1-2) C<sub>11</sub>H<sub>20</sub></b>	<b>(1-4) C<sub>9</sub>H<sub>18</sub></b>	(0-1) C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	(0-1) C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	(0-3) C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	(0-1) C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	(0-1) C <sub>9</sub> H <sub>17</sub>	(0-1) C <sub>10</sub> H <sub>19</sub>
(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(0-1) C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	(0-1) C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	<b>(1-3) C<sub>10</sub>H<sub>18</sub></b>	(0-1) C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	(0-2) C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>
(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	(0-2) C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	(0-2) C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	(0-1) C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	(0-2) C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>
(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(0-2) C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	(0-1) C <sub>9</sub> H <sub>17</sub>	(0-1) C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	(0-4) C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(0-3) C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	(0-1) C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
(0-2) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	(0-3) C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	(0-1) C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>
(0-1) CO <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	(0-1) C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
(0-1) CO	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	(0-1) C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	(0-2) C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
	(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	(0-2) C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
	(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
	(0-4) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(0-1) C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
	(0-1) CH <sub>4</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	(0-2) C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	(0-2) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
	(0-2) CO <sub>2</sub>	(0-2) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(0-2) C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
	(0-1) H <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
		(0-1) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(0-2) C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(0-2) C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>
		(0-3) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<b>1 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	(0-1) C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>
		(0-1) CH <sub>3</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(0-2) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(0-2) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
		<b>(1-3) CO<sub>2</sub></b>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
		(0-3) H <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	(0-1) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
			(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	<b>(3-8) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	(0-1) C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
			(0-2) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(0-1) CH <sub>4</sub>	(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
			(0-2) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(0-1) CH <sub>3</sub>	(0-4) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
			(0-1) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(0-4) CO <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
			<b>(2-5) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	(0-1) H <sub>2</sub>	(0-1) C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
			(0-2) CH <sub>3</sub>		(0-1) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
			<b>(2-4) CO<sub>2</sub></b>		<b>(5-12) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>
			(0-1) CO		(0-1) C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
			(0-6) H <sub>2</sub>		(0-1) CH <sub>4</sub> O
					(0-1) CH <sub>2</sub> O
					(0-1) CH <sub>4</sub>
					(0-4) CH <sub>3</sub>
					<b>(3-5) CO<sub>2</sub></b>
					(0-1) H <sub>2</sub> O
					(0-2) H <sub>2</sub>

As an example of this, at 2000 K/14 ps and 2100 K/14 ps, the ester functional model  $C_{33}H_{62}O_2$  was merely decomposed to  $C_{18}H_{33}O_2$  and  $C_{15}H_{29}$ . At higher temperature 2200 K/14 ps more rapid secondary reactions occur, producing  $C_{11}H_{20}$  and  $CO_2$ . After 50 ps at all temperatures, the primary reaction products  $C_{18}H_{33}O_2$  and  $C_{15}H_{29}$  are transformed into molecules of smaller sizes. Main molecules produced were  $C_{17}H_{33}$ ,  $C_{11}H_{20}$ ,  $C_{10}H_{18}$ ,  $C_9H_{18}$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_2H_4$ , and  $CO_2$ . To summarize, while we observe a significant spread in the decomposition time and production rate during the five independent simulations, the chemical mechanisms are well reproduced. Furthermore, while there is no statistically clear relationship observed between decomposition/production rate and temperature, we do observe a clear and reproducible impact of the temperature on the nature of the chemical events. Due to the rarity of the chemical events, more independent (or larger) simulations are required to fully sample these rare events and consequently quantify reaction rates.

### c) Thermal decomposition of the macro-model of algaenan

A heat up simulation of the algaenan race L macro-model was performed to obtain an overview of the decomposition process. Figure II-21 shows the time evolution of the products obtained from the thermal decomposition of the biopolymer. Using a heating rate of 70 K/ps, we find that degradation of the macro-structure initiates at about 1400 K. As in the functional model simulations, the side chain ( $C_{40}H_{79}$ ) is first released as a result of the thermal stress. Thereafter, carbon dioxide and ethene appear at around 1900-2000 K and 2300 K, respectively. To analyze the details of the decomposition process, a series of 6 NVT-MD simulations were performed for 40 ps for temperatures of 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, and 2000 K. A pressure evolution of the system has been performed for the simulation at 2000 K. The pressure, initially at 0.21 Gpa (+/- 0.04), increases to reach 0.31 GPa (+/- 0.05) at the end (  $t=37$  ps) of the simulation.

Figure II-21. Molecular fragments as a function of temperature for the algaenan macro-model at a heat up rate of 70 K/ps.

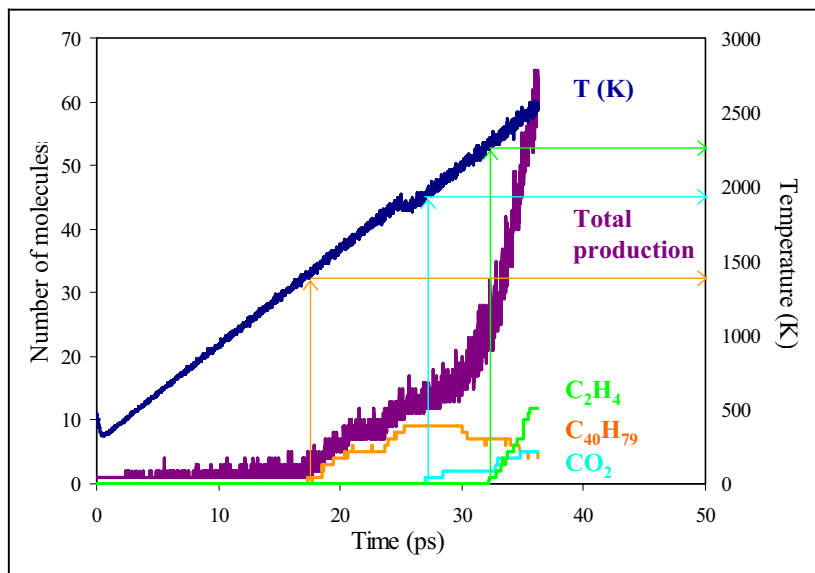
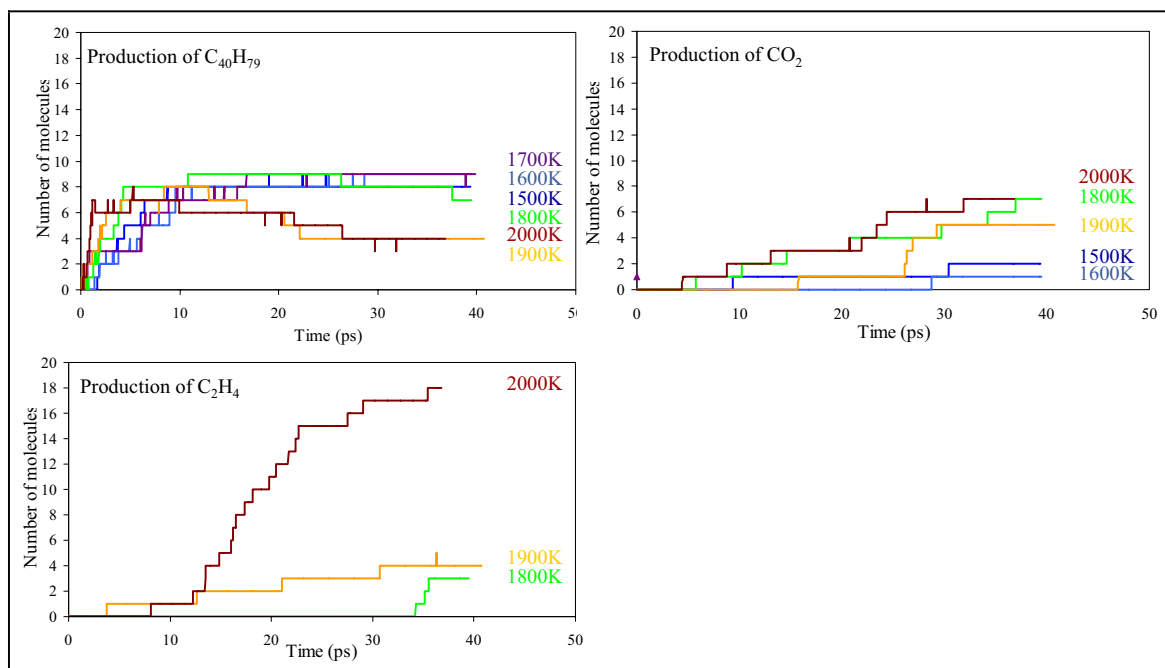


Figure II-22 shows a detailed analysis of the production of the side chain ( $C_{40}H_{79}$ ), carbon dioxide and ethene. We observe that initiation reactions generate up to nine  $C_{40}H_{79}$  radicals; secondary reactions degrade these radicals at longer times and higher temperatures. During the NVT-MD simulation at 1500 K, only one carbon dioxide is generated. Increasing thermal stress causes  $CO_2$  to appear earlier and to become more frequent; at  $T = 2000$  K production began at 4 ps and a total of seven  $CO_2$  molecules were generated at  $t = 32$  ps. We observe the strongest temperature dependence in the ethene production. At  $T = 1800$  K and  $T = 1900$  K, respectively, three and four ethene molecules are produced, but at  $T = 2000$  K, a sharp increase of ethene production is noted, resulting in the formation of 18 ethene molecules generated during the 40 ps of simulation. Analyses of trajectory provided by the simulations show that carbon dioxide originated from the cleavage of the ester function after the release of the  $C_{40}$  side chain (Figure II-23).



Figure II-22. Generation profile for C<sub>40</sub>H<sub>79</sub>, CO<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> observed at T = 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, and 2000 K for the macro-model of algaenan.



Four  $\beta$ -scission reactions, as depicted in Figure II-24, are at the origin of the decomposition of the C<sub>40</sub> radical. A complete list of the products observed in those simulations is provided in Table II-9. Isoprenoid moieties, noted by a star, are dominant in the C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> compounds. Ethene and carbon dioxide are the main products in the low molecular weight fraction.

Figure II-23. Initial steps in the thermal decomposition of the algaenan macro-model as observed during the constant temperature NVT-MD simulations.

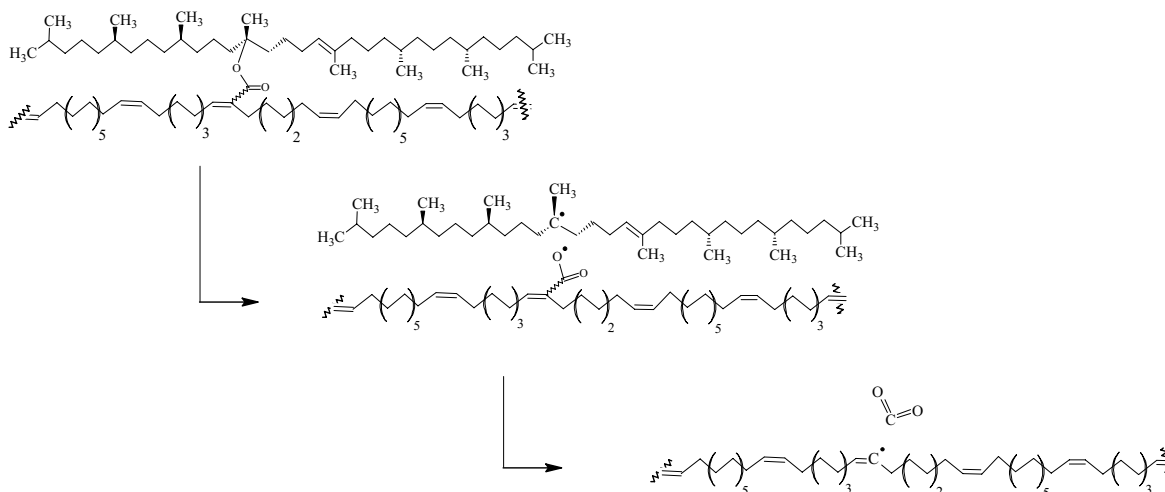


Figure II-24.  $\beta$ -scission reactions of the isoprenoid side chain ( $C_{40}H_{79}$ ) observed in the constant temperature simulations between 1500 K and 2000 K of the algaenan macro-model.

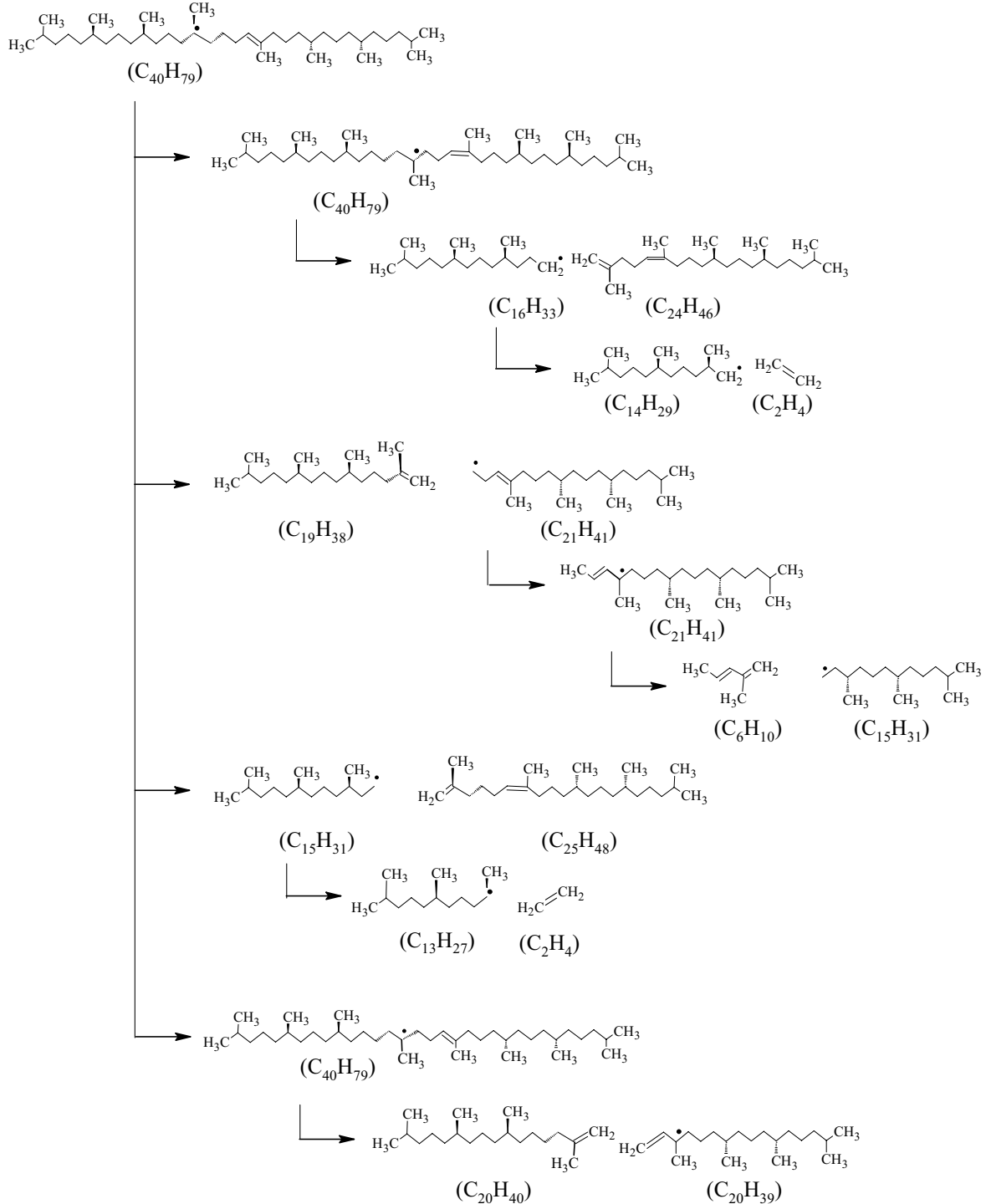


Table II-9. Chemical composition observed after 37 ps of NVT-MD simulation at T = 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, and 2000 K of the algaenan macro-models.

Algaenan macromodel (B)						
C <sub>1037</sub> H <sub>1900</sub> O <sub>29</sub>						
	1500K/37ps	1600K/37ps	1700K/37ps	1800K/37ps	1900K/37ps	2000K/37ps
C <sub>40+</sub> hydrocarbons	1 C <sub>526</sub> H <sub>933</sub> O <sub>19</sub>	1 C <sub>487</sub> H <sub>854</sub> O <sub>21</sub>	1 C <sub>488</sub> H <sub>854</sub> O <sub>23</sub>	1 C <sub>160</sub> H <sub>282</sub> O <sub>4</sub>	1 C <sub>169</sub> H <sub>296</sub> O <sub>6</sub>	1 C <sub>132</sub> H <sub>229</sub> O <sub>4</sub>
	1 C <sub>189</sub> H <sub>335</sub> O <sub>6</sub>	1 C <sub>189</sub> H <sub>335</sub> O <sub>6</sub>	1 C <sub>189</sub> H <sub>335</sub> O <sub>6</sub>	1 C <sub>125</sub> H <sub>216</sub> O <sub>6</sub>	1 C <sub>155</sub> H <sub>274</sub> O <sub>4</sub>	1 C <sub>90</sub> H <sub>157</sub> O <sub>2</sub>
				1 C <sub>96</sub> H <sub>168</sub> O <sub>3</sub>	1 C <sub>107</sub> H <sub>191</sub> O <sub>4</sub>	1 C <sub>64</sub> H <sub>112</sub> O <sub>2</sub>
				1 C <sub>82</sub> H <sub>145</sub> O <sub>3</sub>	2 C <sub>63</sub> H <sub>110</sub> O <sub>2</sub>	1 C <sub>59</sub> H <sub>102</sub> O <sub>2</sub>
				1 C <sub>55</sub> H <sub>98</sub>		1 C <sub>58</sub> H <sub>107</sub> O <sub>2</sub>
				1 C <sub>42</sub> H <sub>75</sub> O		1 C <sub>57</sub> H <sub>102</sub> O
C <sub>14</sub> -C <sub>40</sub> hydrocarbons	8 C <sub>40</sub> H <sub>79</sub> *	9 C <sub>40</sub> H <sub>79</sub> *	9 C <sub>40</sub> H <sub>79</sub> *	8 C <sub>40</sub> H <sub>79</sub> *	4 C <sub>40</sub> H <sub>79</sub> *	4 C <sub>40</sub> H <sub>79</sub> *
					1 C <sub>33</sub> H <sub>59</sub> O	1 C <sub>33</sub> H <sub>59</sub> O
				1 C <sub>31</sub> H <sub>55</sub>	1 C <sub>31</sub> H <sub>55</sub>	
				1 C <sub>28</sub> H <sub>53</sub>	1 C <sub>29</sub> H <sub>51</sub>	1 C <sub>28</sub> H <sub>53</sub>
				1 C <sub>27</sub> H <sub>47</sub>		1 C <sub>27</sub> H <sub>47</sub>
					3 C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> *	3 C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> *
					1 C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> *	1 C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> *
				1 C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> *	1 C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> *	1 C <sub>22</sub> H <sub>40</sub>
				1 C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> *	1 C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> *	1 C <sub>20</sub> H <sub>39</sub>
				1 C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> *	1 C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	1 C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> *
C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> hydrocarbons					1 C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> *	1 C <sub>18</sub> H <sub>32</sub>
					1 C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	1 C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> *
					2 C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> *	1 C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> *
C <sub>6</sub> compounds						1 C <sub>13</sub> H <sub>21</sub>
						3 C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> *
						1 C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>
						1 C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> *
						1 C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O
						1 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
						1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
				3 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
	2 CO <sub>2</sub>	1 CO <sub>2</sub>		6 CO <sub>2</sub>	5 CO <sub>2</sub>	7 CO <sub>2</sub>

\* denoted isoprenoid structures.

### II.2.3. Discussion and conclusion

The ReaxFF MD simulations provide detailed reaction schemes for the thermal decomposition of both specific functional models and for a macro-structure of algaenan race L. In both the functional models and the macro-model, we observe that thermal decomposition of the algaenan structure initiates with the release of the isoprenoid side chain. Thereafter, the ester function cleaves to produce substantial amounts of carbon dioxide. At higher temperature we observe the generation of ethene as a result of successive  $\beta$ -cleavage reactions. In order to compare this reaction pathway with experimental observations, Table II-10 reports time and temperature conditions for which main products are generated during heat up simulations, NVT-MD and experiments (Behar et al., 1995; Salmon et al., *in press b*).

Table II-10 Time and temperature conditions for the formations of the main products originated from the decomposition of algaenan race L as obtained from the simulations and from experiment.

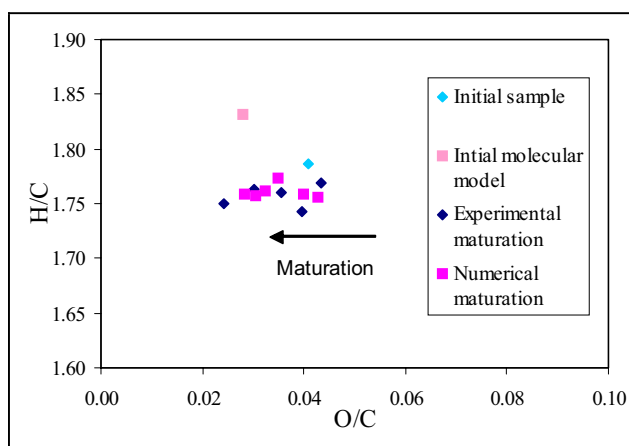
Chemical compounds	Numerical observations		Experimental observations	
	T K	t ps	T K	t h
C <sub>40</sub> H <sub>79</sub>	>1400	17	<473	9
CO <sub>2</sub>	>1950	27	<473	9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	>2340	32	>573	9
CH <sub>4</sub>	--	--	>523	9

Despite the substantial difference between the numerical and experimental conditions, the order of generating the molecular species is the same. As a first approximation, we equate,

- the C<sub>40+</sub> compounds observed in the simulations to the experimental residue,
- the C<sub>14</sub>-C<sub>40</sub> compounds from the simulations to the experimental C<sub>14+</sub> fraction,
- the C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> compounds from the simulations to the experimental C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> fraction and
- the C<sub>6</sub>- compounds from the simulation to the experimental gas fraction.

The main products observed at the end of the macro-model simulations are isoprenoid structures, carbon dioxide and at high temperature ethene. This is in excellent qualitative agreement with the experimental results. Based on atomic ratios H/C and O/C, we compare chemical properties of the experimental residue with the C<sub>40+</sub> compounds in the simulations. Figure II-25 displays the evolution of the atomic ratios with thermal stress, showing strong similarity between simulation and experiment. In both cases, the oxygen content of the initial structures is lower than that of the first residues. This agrees with the release of C<sub>40</sub>H<sub>79</sub> isoprenoid side chains observed experimentally. Thus, a large amount of carbon and hydrogen is released while the oxygen content remains unchanged. Thereafter, the oxygen content decreases due to the formation of CO<sub>2</sub> from carboxyl groups.

Figure II-25. Influence of thermal stress on the atomic composition as observed in experimental pyrolysis residue and in the C<sub>40+</sub> hydrocarbons fraction during the NVT-MD simulations.



The large gap between the initial molecular model and the numerical C<sub>40+</sub> compounds is due to the high temperature used for MD simulations, increasing the kinetics of the chemical process.

To conclude, MD modeling using the reactive force field ReaxFF successfully describes the initial chemical processes of thermal decomposition of the algaenan race L like aliphatic fossil organic matter. This study also shows that MD simulations performed on small structural functional models may be used to confirm chemical mechanisms of thermal decomposition. Finally, ReaxFF MD molecular modeling proves useful to infer and/or confirm the mechanisms underlying the chemical process of thermal decomposition. Thus, ReaxFF MD should be useful to understand the structural organization of the kerogen by retro-validation of the chemical processes.

### II.3. Synthèse du chapitre II:

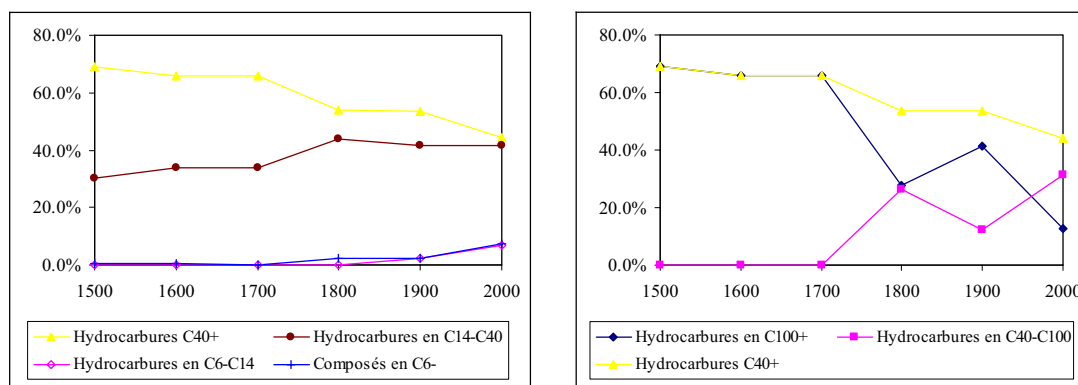
La décomposition thermique de l'algaenan a été étudiée en couplant deux approches :

- Une première approche, expérimentale, se basant sur des bilans massiques et atomiques de pyrolyse, associés à une caractérisation fine des réactifs et des produits.
- Une seconde approche, numérique, utilisant la modélisation moléculaire dynamique couplée au champ de force réactif ReaxFF, permettant d'observer les réactions élémentaires de décomposition de la structure moléculaire de l'algaenan.

La majorité des processus de décomposition décrits par les expériences a été reproduite par les simulations numériques. Ces processus sont les suivants:

- La chaîne principale poly-insaturée est dépolymérisée en fragments de masse moléculaire élevée, supérieure à 40 atomes de carbone. La pyrolyse de l'algaenan à 300°C génère 8,5% massique d'effluents liquides et gazeux dont 6,5% massique de composés en C<sub>14+</sub>. Or, seulement 9% de la fraction C<sub>14+</sub> a été analysable par chromatographie en phase gazeuse. La fraction identifiée se compose d'hydrocarbures isoprénoïdes de C<sub>13</sub> à C<sub>40</sub>, ce qui laisse penser que les 91% restants de la fraction contiennent des composés de masse moléculaire plus importante. L'analyse de la composition finale des simulations entre 1500 et 2000 K après 37 ps montre que la fraction majoritaire est celles des hydrocarbures en C<sub>40+</sub> (Figure II-17, graphique de gauche). A plus faible température cette fraction est composée uniquement d'hydrocarbures en C<sub>100+</sub> puis au-delà de 1700 K, les composés en C<sub>40</sub>-C<sub>100</sub> apparaissent (Figure II-26, graphique de droite). Ceci confirme que les structures de forte masse moléculaire sont dégradées par  $\beta$ -scission, en structures plus petites tout en conservant une masse moléculaire importante.

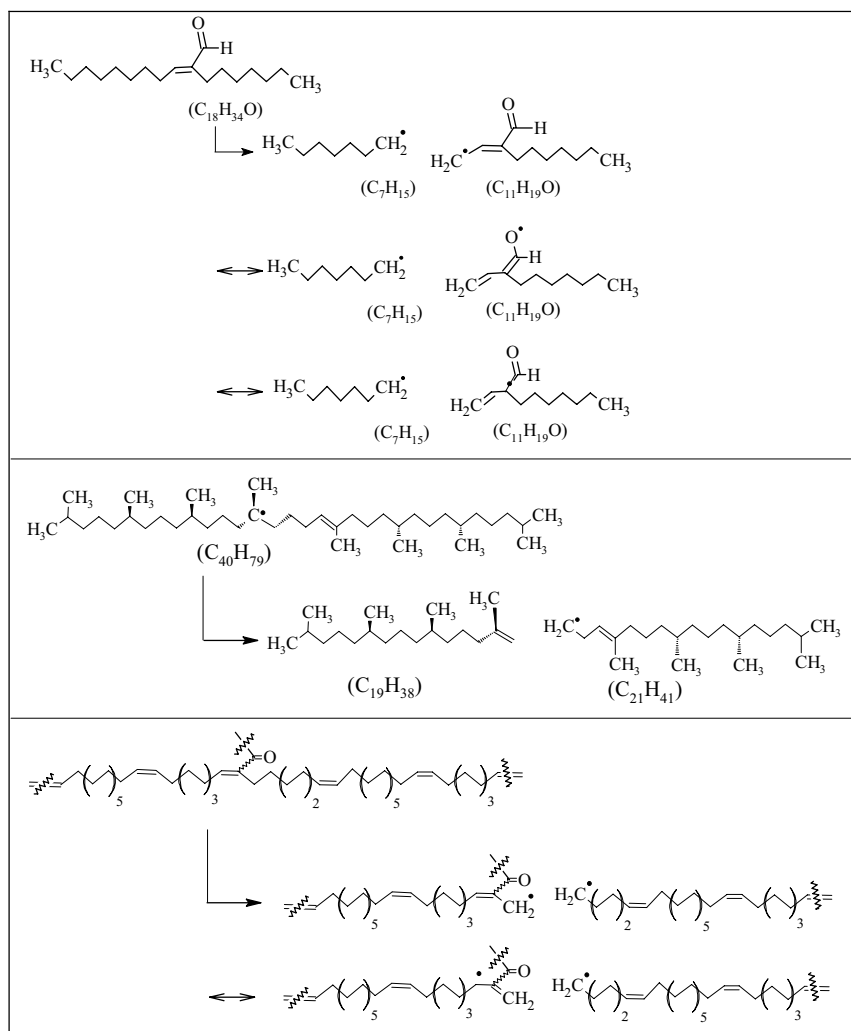
Figure II-26 : Proportion relative des produits de décomposition d'algaenan entre 1500 K et 2000 K au bout de 37 ps.



- Cette dépolymérisation est à l'origine de la formation de doubles liaisons terminales. Ces doubles liaisons sont observées sur les spectres de RMN 2D des résidus de pyrolyses. Les simulations numériques montrent que ces doubles liaisons sont issues de la rupture des

liaisons allyliques sur la chaîne poly-insaturée. Des doubles liaisons terminales sont aussi observées sur des fragments issus de la décomposition de la chaîne isoprénoïde en C<sub>40</sub> (Figure II-27).

Figure II-27 : Exemple de dépolymérisation de chaînes aliphatiques générant des doubles liaisons terminales.



- La défonctionnalisation des fonctions ester est à l'origine de la formation des hydrocarbures isoprénoïdes en C<sub>40</sub> et de la libération de dioxyde de carbone. Après 9h de pyrolyse à 300°C d'algaenan, 12 mg/g de CO<sub>2</sub> et 3 mg/g de composés isoprénoïdes en C<sub>40</sub> sont identifiés et mesurés. Ces produits de décomposition se forment au cours de toutes les expériences de pyrolyse. Les simulations dynamiques ont montré que cette défonctionnalisation est la première étape de décomposition du macro modèle de l'algaenan (Figure II-23). Dans un premier temps la chaîne latérale est libérée formant un radical carboxyle sur la chaîne principale. Puis, dans un second temps ce radical est décarboxylé sous forme de dioxyde de carbone.

- Par spectroscopie infra rouge, il apparaît au cours du stress thermique une augmentation des doubles liaisons en conformation *trans* en sus des conformations *cis*. La

spectroscopie IR ne nous permet pas de savoir si ces doubles liaisons *trans* sont issues de l'isomérisation de doubles liaisons *cis*, ou si ce sont de nouvelles liaisons doubles formées. Dans la macro structure d'algaenan, toutes les doubles liaisons de la chaîne principale sont en conformation *cis*. Or les structures des produits de décomposition présentent à la fois de doubles liaisons en conformation *cis* et *trans*.

- Les processus de craquage secondaire sont aussi observés. Behar et al. (1995) ont suggéré que la chaîne latérale en C<sub>40</sub> se décompose secondairement au cours de la maturation. Au cours de nos expériences nous avons observé des hydrocarbures isoprénoïdes en C<sub>13</sub>-C<sub>25</sub> pouvant provenir de la décomposition de la chaîne latérale. Grâce aux simulations numériques ce processus a pu être reproduit (Figure II-24). Le mécanisme déterminé par les simulations dynamiques confirme que la décomposition des chaînes en C<sub>40</sub> aboutit à la formation de chaînes plus courtes en C<sub>13</sub>-C<sub>25</sub>

Seuls trois processus n'ont pas été observés à la fois expérimentalement et numériquement :

- Du monoxyde de carbone est généré au cours de pyrolyse en milieu confiné. Ce monoxyde de carbone peut être formé soit directement à partir de la défonctionnalisation des aldéhydes soit par dégradation des fonctions esters par rupture de la liaison ester C-O ou de la liaison C-C permettant ensuite la libération de C=O. Or, les simulations numériques de la décomposition des modèles structuraux et du macro modèle d'algaenan ne montrent pas de formation de monoxyde de carbone. De plus, aucune des fonctions aldéhydes n'est défonctionnalisée. Ainsi, les conditions de nos simulations ne seraient pas favorables à la formation de monoxyde de carbone principalement, en raison des temps de réaction très courts.

- Des alkyl-aromatiques en C<sub>18</sub>-C<sub>40</sub> sont identifiés parmi les produits de pyrolyse. Behar et al. (1995) ont proposé que ces composés se forment par cyclisation de la chaîne tétraterpénoïde en C<sub>40</sub>. Or parmi les produits de dégradation du macro modèle d'algaenan obtenus par simulation dynamique, une seule structure en C<sub>40</sub> est cyclisée. Cependant cette cyclisation aboutit à la formation d'un cycle aliphatique à cinq carbones (Figure II-28), et non pas d'un cycle aromatique comme dans les expériences de pyrolyse. Néanmoins, le radical obtenu par rupture de la liaison ester conduit à une chaîne isoprénoïde avec le radical en position 6 par rapport à la double liaison ce qui peut conduire, par addition intramoléculaire, à des cycles aliphatiques à 5 (Figure II-28) ou 6 carbones (selon l'atome de carbone de la double liaison). Ensuite, une β-scission C-C libère un méthyle ou une partie de la chaîne et rend le cycle insaturé qui peut alors par β-scissions successives conduire à un noyau aromatique (Figure II-29).



Figure II-28 : Structure alkyl cyclique formée à 1900 K par simulation dynamique d'algaenan.

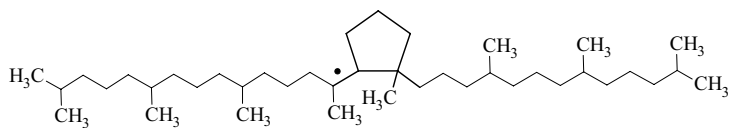
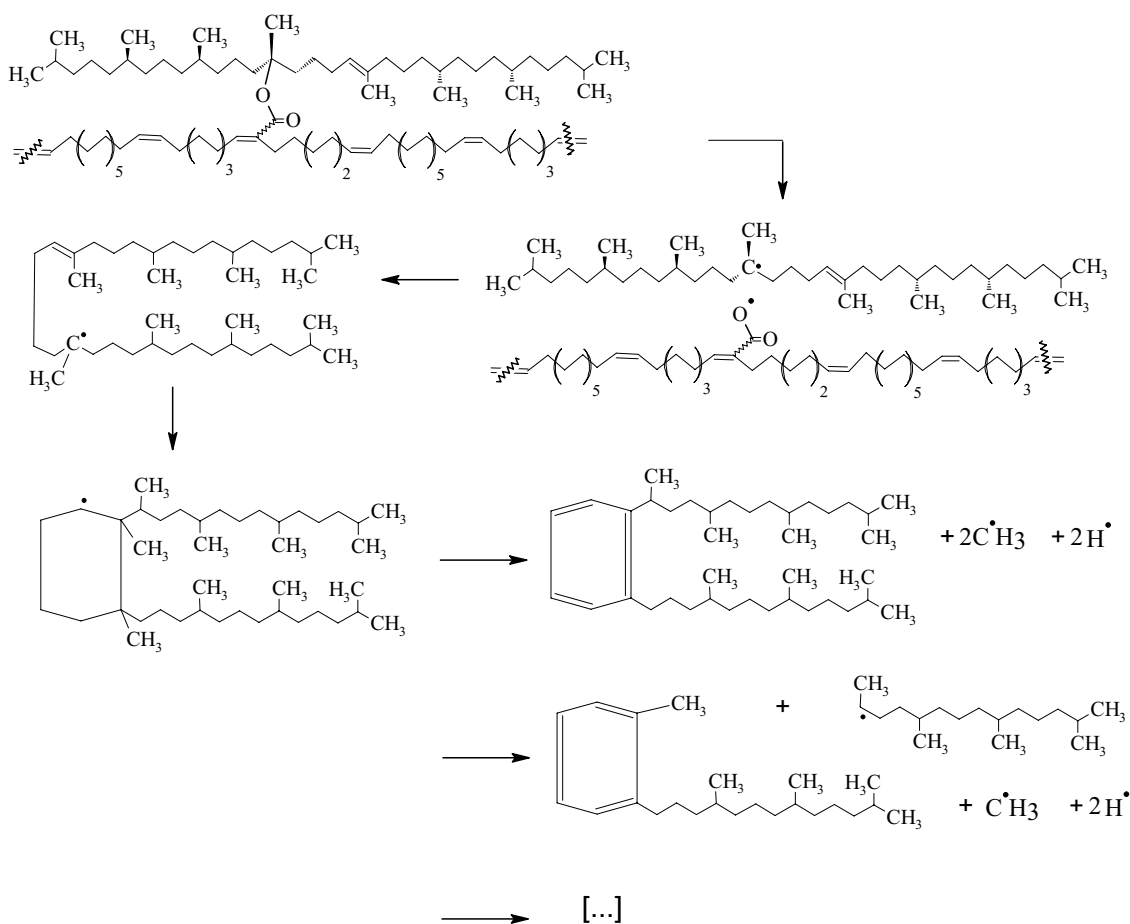
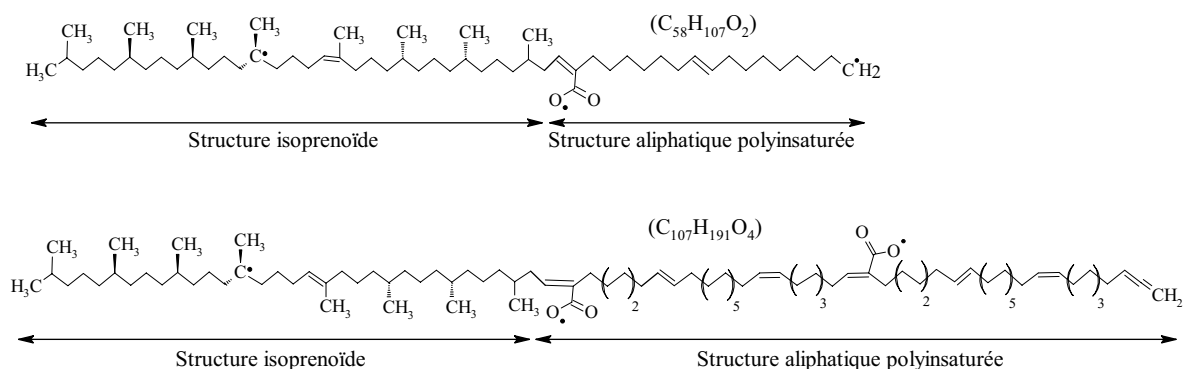


Figure II-29 : Voie potentielle de formation des alkyl-aromatiques à partir de la chaîne isoprénoïde en C<sub>40</sub>.



- Quelques réactions de recombinaison des chaînes polyinsaturées et isoprénoïdes sont observées au cours des simulations numériques à 1900 K et 2000 K (Figure II-30). La forte température des simulations favorise la recombinaison des radicaux issus des deux catégories de chaînes. A basse température, des produits semblables peuvent être formés par addition d'un radical sur une double liaison. Dans les produits de pyrolyse de tels composés ne sont pas identifiés. En effet, ces produits sont de forte masse moléculaire ce qui rend difficile leur identification. Il se pourrait que de telles structures soient présentes dans la partie non caractérisable par GC de la fraction C<sub>14+</sub>.

Figure II-30 : Exemple de chaîne aliphatique polyinsaturée et de chaîne isoprénoïde recombinaées formées au cours des simulations NVT à 1900 et 2000 K



Pour conclure, les simulations dynamiques couplées au champ de force réactif ReaxFF ont permis de reproduire la réaction de décomposition thermique observée en pyrolyse en milieu confiné. Ces simulations reproduisent fidèlement les réactions de décomposition primaire et d'isomérisation des structures. Les réactions secondaires de décomposition sont elles aussi fidèlement reproduites. Toutefois quelques réactions secondaires ne se déroulent pas au cours des simulations numériques. Ces mécanismes de réarrangement sont plus longs à se mettre en place et nécessitent des conditions de température plus douces que celles appliquées dans nos simulations (et donc des durées de réaction beaucoup plus élevées).

Finalement la décomposition thermique de l'algaenan commence par la défonctionnalisation des esters libérant des composés isoprénoïdes en  $C_{40}$  et du dioxyde de carbone. En même temps la chaîne principale se dépolymérise en fragments de forte masse moléculaire ( $\geq C_{40}$ ). Ainsi cette dépolymérisation est gérée par des mécanismes de rupture de liaison indépendants les uns des autres tout comme les réactions de défonctionnalisation. Toutefois, à plus forte température ( $> 300$  °C/9 h dans les conditions expérimentales et  $> 1700$  K/40 ps dans les conditions de simulation numérique), un mécanisme de dépolymérisation entraînant des ruptures de liaison successives se met en place, générant rapidement de l'éthylène.

## Références bibliographiques

- Adam, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., 2006. C<sub>40</sub> monoaromatic lycopane derivatives as indicators of the contribution of the alga *Botryococcus braunii* race L to the organic matter of Messel oil shale (Eocene, Germany). *Organic Geochemistry* 37, 584–596.
- Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., 2006. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – experimental study and compositional modeling of molecular classes. *Organic Geochemistry* 37, 1130–1154.
- Allard, B., Templier, J., Largeau, C., 1998. An improved method for the isolation of artefact-free algaenans from microalgae. *Organic Geochemistry* 28, 543–548.
- Behar, F., Derenne, S., Largeau, C., 1995. Closed pyrolyses of the isoprenoid algaenan of *Botryococcus braunii*, L race: Geochemical implications for derived kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2983-2997.
- Behar, F., Leblond, C., Saint-Paul, C., 1989. Analyse quantitative des effluents de pyrolyse en milieu ouvert et fermé. *Oil and Gas Science and Technology* 44, 387–411.
- Behar, F., Lewan, M.D., Lorant, F., Vandenbroucke, M., 2003. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and non hydrous conditions. *Organic Geochemistry* 34, 575–600.
- Behar, F., Lorant, F., Lewan, M., 2008. Role of NSO compounds during primary cracking of a type II kerogen and a type III coal. *Organic Geochemistry* 39, 1–22.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalié, J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry* 26, 321–339.
- Berendsen, H.J.C., Postma, W.F., van Gunsteren, A., Dinola, A., Haak, J.R., 1984. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* 81, 3684-3690.
- Berkaloff, C., 1983. The resistant polymer of the walls of the hydrocarbon-rich alga *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 22, 389–397.
- Berthéas, O., Metzger, P., Largeau, C., 1999. A high molecular weight complex lipid, aliphatic polyaldehyde tetraterpenediol polyacetal from *Botryococcus braunii* (L race). *Phytochemistry* 50, 85-96.
- Brenner, D.W., 1990. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapour deposition of diamond films. *Physical Review B* 42, 9458-9471.
- Buehler, M.J., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., 2006. Multiparadigm modeling of dynamical crack propagation in silicon using a reactive force field. *Physical Review Letters* 96, 095505.
- Chen, N., Lusk, M.T., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., 2005. Mechanical properties of connected carbon nanorings via molecular dynamics simulation. *Physical Review B* 72, 085416.
- Chenoweth, K., Cheung, S., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., Kober, E.M., 2005. Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of American Chemical Society* 127, 7192-7202.
- Chenoweth, K., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., 2008. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations on hydrocarbon combustion. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 1040-1053.

- Chopra M., Malshe R., Reddy A.S. and de Pablo J.J., 2008. Improved transition path sampling methods for simulation of rare events, *Journal of Chemical Physics* 128(14), 144104.
- Derenne, S., Largeau, C., Behar, F., 1994. Low polarity pyrolysis products of Permian to recent *Botryococcus*-rich sediments: first evidence for the contribution of an isoprenoid algaenan to kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3703–3711.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., 1989. Occurrence of a resistant biopolymer in the L race of *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 28, 1137–1142.
- Derenne, S., Largeau, C., Hetényi, M., Brukner-Wein, A., Connan, J., Lugardon, B., 1997. Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type shale: implicated *Botryococcus* race strains and formation pathways. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1879–1889.
- Dria, K. J.; Sachleben, J. R.; Hatcher, P. G., 2002: Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance of humic acids at high magnetic field strengths. *Journal of Environmental Quality*. 31, 393-401.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mère, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 32, 23–42.
- Fitzgerald, D., Van Krevelen, D.W., 1959. Chemical structure and properties of coal. XXI – The kinetics of coal carbonization. *Fuel* 38, 17–37.
- Freund, H., Walters, C.C., Kelemen, S.R., Siskin, M., Gorbaty, M.L., Curry, D.J., Bence, A.E., 2007. Predicting oil and gas compositional yields via chemical structure-chemical yield modelling (CS-CYM): Part 1 – Concepts and implementation. *Organic Geochemistry* 38, 288-305.
- Goddard III, W.A., Merinov, B., van Duin, A.C.T., Jacob, T., Blanco, M., Molinero, V., Jang, S.S., Jang, Y.H., 2006a. Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes. *Molecular Simulation* 32, 251-268.
- Goddard III, W.A., van Duin, A.C.T., Chenoweth, K., Cheng, M-J., Pudar, S., Oxgaard, J., Merinov, B., Jang, Y.H., Persson, P., 2006b. Development of the ReaxFF reactive force field for mechanistic studies of catalytic selective oxidation processes on BiMoOx. *Topics in Catalysis* 38, 93-103.
- Han, S.S., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., Lee, H.M., 2005. Optimization and application of lithium parameters for the reactive force field, ReaxFF. *Journal of Physical Chemistry A* 109, 4575-4582.
- Horsfield, B., Disko, U., Leistner, F., 1989. The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential application. *Geologische Rundschau* 78, 361–374.
- Huck, G., Karweil, J., 1955. Physikalische Probleme der Inkohlung. *Brennstoff-Chemie* 36, 1-11.
- Inan, S., Schenk, H.J., 2001. Evaluation of petroleum generation and expulsion from a source rock by open and restricted system pyrolysis experiments. Part I. Extrapolation of experimentally-derived kinetic parameters to natural systems. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59, 213–228.
- Karweil, J., 1955. Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der physikalischen Chemie *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 107, 132-139.

- Kelemen, S.R., Freund, H., Siskin, M., Carry, D.J., Xiao, Y., Olmstead, W.N., Gorbaty, M.L., Bence, A.E., 2004. Chemical structural and composition yields model for predicting hydrocarbon thermolysis products. US Patent Publication No, 2004/0019437 ExxonMobil Upstream Research Co., Houston TX (assignee), 21claims, 10p.
- Koopmans, M.P., Carson, F.C., Sinninghe Damsté, J.S., Lewan, M.D., 1998. Biomarker generation from Type II-S kerogens in claystone and limestone during hydrous and anhydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* 29, 1395–1402.
- Larsen, J.W., Shang Li, S., 1997. An initial comparison of the interactions of Type I and III kerogens with organic liquids. *Organic Geochemistry*, 26, 305-309.
- Leininger, J-P., 2007. Stabilité thermique de composés hydroaromatiques et aromatiques des fluides pétroliers : Etude expérimentale, modélisation théorique et cinétique. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 253 p.
- Leininger, J-P., Minot, C., Lorant, F., 2008. Two theoretical simulations of hydrocarbons thermal cracking: Reactive force field and density functional calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 852, 62-70.
- Lewan, M.D., 1994. Laboratory simulation of petroleum formation: hydrous pyrolysis. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry*. Plenum Publishing Corporation, New-York, pp. 419–440.
- Lewan, M.D., Ruble, T.E., 2002. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and non-isothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry* 33, 1457–1475.
- Lopatin, N.V., 1971. Temperature and Geological Time as Factors of Carbonification. *Akademiya Nauk SSSR Izvestiya, Seriya Geologicheskaya*, 3, 95-106.
- Lorant, F., Behar, F., Penteadó, H., Freitas, L.C., 2005. Open versus closed-system pyrolysis kinetics for primary cracking in source rocks. IV Latin–American Workshop on Organic Geochemistry: Basin Modeling. Buenos Aires, Argentina, 16–19 October 2005.
- Lorant, F., Largeau, C., Behar, F., De Cannière, P., 2008. Improved kinetic modeling of the early generation of CO<sub>2</sub> from the Boom Clay kerogen. Implications for simulation of CO<sub>2</sub> production upon disposal of high activity nuclear waste. *Organic Geochemistry*, 39, 1294-1301.
- Ludwig, J., Vlachos, D.G., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., 2006. Dynamics of the dissociation of hydrogen on stepped platinum surfaces using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 4274-4282.
- Maier, C.G., Zimmerly, S.R., 1924. The chemical dynamics of the transformation of the organic matter to bitumen in oil shale. *Bulletin of the University of Utah* 14, 62–81.
- Metzger, P., Allard, B., Casadevall, E., Berkaloff, C., Couté, A., 1990. Structure and chemistry of a new chemical race of *Botryococcus braunii* (Chlorophyceae) that produces lycopadiene, a tetraterpenoid hydrocarbon. *Journal of Phycology* 26, 258–266.
- Metzger, P., Casadevall, E., 1987. Lycopadiene, a tetraterpenoid hydrocarbon from new strains of the green alga *Botryococcus braunii*. *Tetrahedron Letters* 28, 3931–3934.
- Metzger, P., Largeau, C., 2002. Natural polyacetals. In: Steinbüchel, A. (Ed.), *Biopolymers*, vol. 9. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 113–127.
- Metzger, P., Pouet, Y., Bischoff, R., Casadevall, E., 1993. An aliphatic polyaldehyde from *Botryococcus braunii* (A race). *Phytochemistry* 32, 875–883.

- Metzger, P., Rager, M.N., Largeau, C., 2007. Polyacetals based on polymethylsqualene diols, precursors of algaenan in *Botryococcus braunii* race B. *Organic Geochemistry* 38, 566–581.
- Monthieux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam Delta Coals. *Organic Geochemistry* 10, 299–311.
- Mortier, W.J., Ghosh, S.K., Shankar, S.J., 1986. Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules *Journal of American Chemical Society* 108, 4315.
- Payne, D.F., Ortoleva, P.J., 2002. A model for lignin alteration—part I: a kinetic reaction-network model. *Organic Geochemistry* 32(9), 1073-1085.
- Rappé, A. K. and Goddard III, W. A., 1991. Charge Equilibration for Molecular-Dynamics Simulations. *Journal Physical Chemistry* 95, 3358-3363.
- Rappé, A.K., Casewit, C.J., Colwell, K.S., Goddard III, W.A., Skid, W.M., 1992. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of American Chemical Society* 114, 10024-10039.
- Reynolds, J.G., Burnham, A.K., 1995. Comparison of kinetic analysis of source rocks and kerogen concentrates. *Organic Geochemistry* 23 (1), 11–19.
- Root, D.M., Landis, C.R., Cleveland, T., 1993. Valence bond concepts applied to the molecular mechanics description of molecular shapes. 1. Application to nonhypervalent molecules of the p-block. *Journal of American Chemical Society* 115, 4201-4209.
- Root, M.D., 1997. Valence bond principles applied to the molecular mechanics description of molecular shapes. Thesis (PhD). The University of Wisconsin - Madison, Source DAI-B 57/12, p. 7525, Jun 1997, 178 pages.
- Salmon, E., Behar, F., Lorant, F., Hatcher, P.G., Metzger, P., Marquaire, P.-M. Thermal decomposition process in algaenan of *Botryococcus braunii* race L. Part 1: Experimental data and structural evolution. *Organic Geochemistry in press b*.
- Salmon, E., van Duin, A.C.T., Lorant, F., Marquaire, P.-M., Goddard, III, W.A. Thermal decomposition process in algaenan of *Botryococcus braunii* race L. Part 2: Molecular dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field. *Organic Geochemistry, in press a*.
- Savage, P.E., Klein, M.T., 1989. Asphaltene reaction pathways - V. Chemical and mathematical modeling. *Chemical Engineering Science* 44 393-404.
- Solomon, P.R., Hamblen, D.G., Carangelo, R.M., Serio, M.A., Deshpande, G.V., 1988. General model of coal devolatilization. *Energy & Fuels* 2, 405-422.
- Strachan, A., van Duin, A.C.T., Chakraborty, D., Dasgupta, S., Goddard III, W.A., 2003. Shock waves in high-energy materials: The initial chemical events in nitramine RDX. *Physical Review Letters* 91, 098301.
- Tersoff, 1988. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Journal of Physical Review B* 37, 6991.
- Tissot, B., 1969. Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les bassins sédimentaires. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. *Oil et Gas Science and Technology*, 24, 470-501.
- Tissot, B., 1973. Vers l'évaluation quantitative du pétrole formé dans les bassins sédimentaires. *Revue Association Français Technologie Pétrole* 222, 27-31.

- Tissot, B., Espitalié, J., 1975. L'évolution de la matière organique des sédiments: application d'une simulation mathématique. *Oil and Gas Science and Technology* 24, 470–501.
- Trask, P.D., 1931. Time versus temperature in petroleum generation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 15, 83–84.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, second ed. Springer-Verlag, Berlin.
- Ungerer, P., Pelet, R., 1987. Extrapolation of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature* 327, 52–54.
- van Duin A.C.T, Dasgupta S., Lorant, F., Goddard III, W.A., 2001, ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A* 105, 9396-9409.
- van Duin A.C.T, Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. *Organic Geochemistry* 34, 515-526.
- van Duin, A.C.T., Zeiri, Y., Dubnikova, F., Kosloff, R., Goddard III, W.A., 2005. Atomistic-scale simulations of the initial chemical events in the thermal initiation of triacetone triperoxide. *Journal of American Chemical Society* 127, 11053-11062.
- Vassoevich, N.B., Korchagina, Yu, I., Lopatin, N.V., Chernyshev, V.V., 1969. Principal phase of oil formation. *Moskow Univ. Vestnik* 6, 3-6 (in Russian), English Translation, *International Geology Review*, 12, 1276-1296.
- Waples, D.W., 1980. Time and temperature in petroleum formation/application of Lopatin's method to petroleum exploration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 64, 916-926.
- Zhang, Z., Metzger, P., Sachs, J.P., 2007. Biomarker evidence for the co-occurrence of three races (A, B and L) of *Botryococcus braunii* in El Junco Lake, Galápagos. *Organic Geochemistry* 38, 1459–1478.





## **Chapitre III**

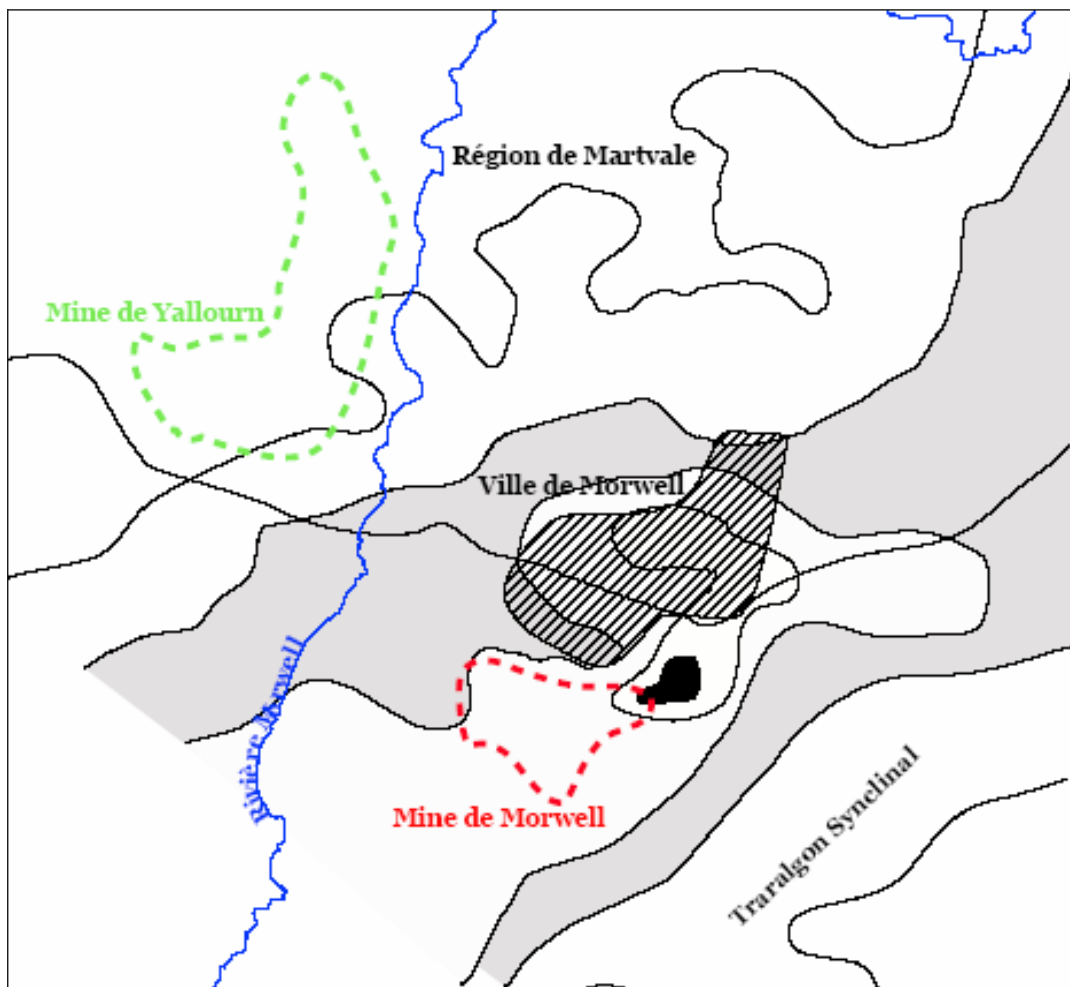
**Etude du craquage primaire**

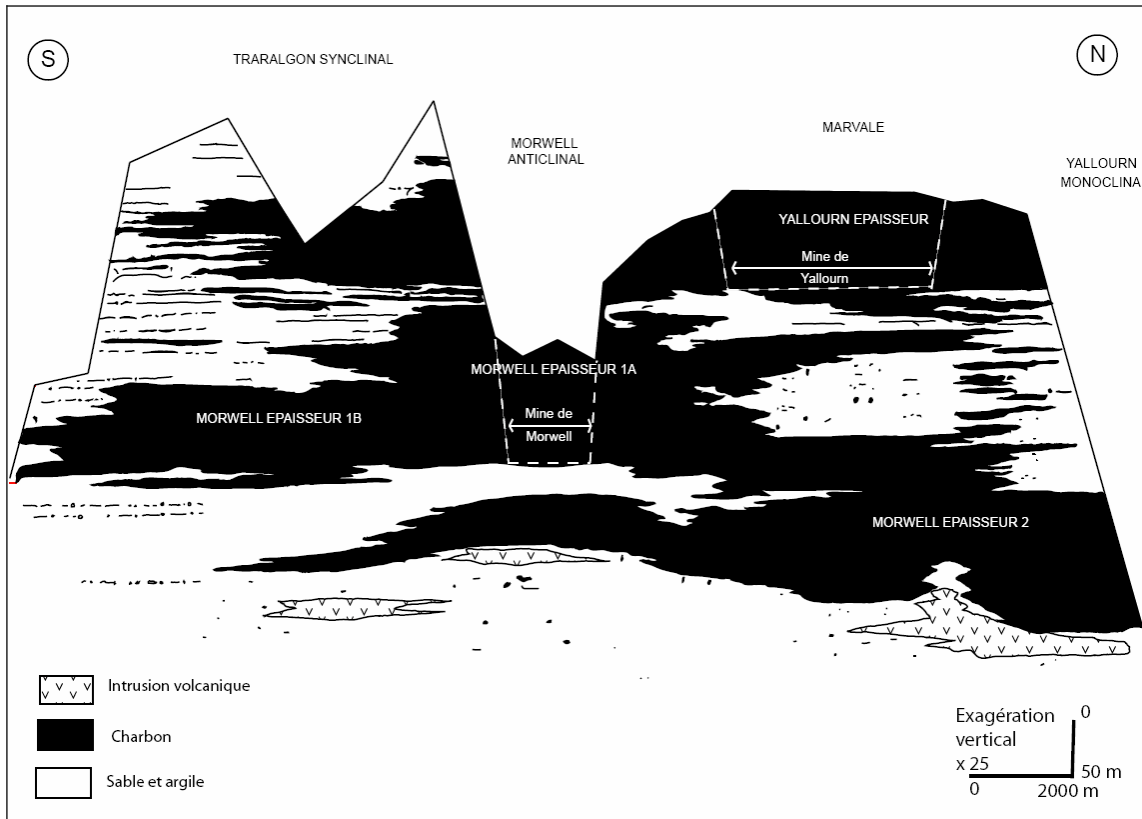
**d'un géopolymère aromatique :**

**lignite de Morwell**

Le charbon Morwell est un dépôt datant du Pliocène, situé entre le synclinal de Traralgon et la vallée de Latrobe, état de Victoria en Australie (Figure III-1). Ce dépôt est constitué de 3 épaisseurs d'âges différents appelées Morwell 1A, 1B et 2 et d'une épaisseur plus récente exploitée sur le site de Yallourn (Holdgate 1985). Notre échantillon a été collecté en 1985 dans la mine de Morwell Open Cut et conservé sous atmosphère déshydratée afin d'éviter toute oxydation (Behar et Hatcher, 1995). Cette mine se compose des couches sédimentaires de Morwell 1A et 1B, d'environ 600 km<sup>2</sup> chacune et d'épaisseur maximum de 80 m.

Figure III-1 : Situation géographique des mines de Morwell Open Cut et de Yallourn Open Cut. La figure du bas est une coupe Nord Sud de la région (Holdgate 1985).





Hatcher (1989) propose des modèles de charbon à des stades de faible maturité thermique : stade de lignite A et B et de charbon sub-bitumineux. Ces structures sont déduites du modèle de lignine gymnosperme d'Alder (1977) et de donnée RMN  $^{13}\text{C}$ , d'échantillon de bois actuel et de charbon à différents stades de diagenétique (Bates et Hatcher, 1989). De fortes similitudes de composition atomique et structurale sont observées entre la structure du lignite de Morwell et le modèle structural de lignite B proposé par Hatcher (1989). Cependant ce modèle basé sur une structure de type gymnosperme, ne contient pas d'unité syringyle. Afin de représenter toutes les structures présentes dans le lignite de Morwell en autres les unités de syringyles, il semble plus rigoureux de suivre la méthode de Hatcher (1989) et de construire un modèle de lignite de Morwell (modèle B) à partir du modèle de lignine de Nimz (1974). Ce modèle défini à partir d'un échantillon de bois de hêtre (angiosperme) actuel est plus complexe que le modèle de lignine gymnosperme de Alder (1977). Les transformations du modèle de lignine en modèle de lignite sont détaillées dans le papier présenté dans la section III-1. Les réactions de tourbification et de charbonification précoces décrites dans la littérature sont utilisées pour modifier le modèle de Nimz (1974). Au sein du squelette hydrocarboné, les cycles oxygénés à 5 carbones sont transformés en chaîne alkyle linéaire, de même une grande quantité de fonctions, éther et hydroxyle est transformée. La proportion de chaque fonction chimique est ajustée afin qu'elle corresponde à celle mesurée par RMN DPMAS sur l'échantillon de Morwell. Les groupements hydroxylés sont soit hydratés en acide carboxylique soit déshydroxylés. Un grand nombre de methoxy sont transformés en hydroxyle aryle. Finalement la proportion de carbones aryles aromatiques est affinée par déshydroxylation.

La maturation artificielle du lignite de Morwell est effectuée en milieu confiné suivant la même méthode que celle utilisée pour l'algaenan. A partir de cinq expériences de pyrolyse de référence, un bilan atomique et massique des effluents est établi. Ces expériences se déroulent à 200, 225, 250, 275 et 300°C. L'évolution structurale des résidus de pyrolyse est analysée : la composition atomique et les propriétés en spectroscopie infra-rouge et en résonance magnétique nucléaire sont mesurées. Le rendement maximum obtenu à 300°C est de 17% massique dont 13% massique correspondant à la seule production de CO<sub>2</sub>. Les 4% massique de production restante sont constitués de méthane, butane et d'hydrocarbures à plus de 14 atomes de carbones. Les rapports atomiques H/C et O/C, du résidu décroît rapidement jusqu'à atteindre 0,69 et 0,22 respectivement à 300°C. L'analyse par RMN DPMAS permet de quantifier une défonctionnalisation de 17% de carbonyle et 44% de carboxyle. Cette défonctionnalisation est à l'origine la genèse de CO<sub>2</sub>. Le résidu est aussi fortement déshydroxylé, jusqu'à 8.5% de carbone à 300°C. 25% d'hydroxyle aryle et 80% d'alkyl hydroxyle sont transformés au cours de la maturation. L'origine du méthane est moins évidente. En effet la diminution des methoxy dans le résidu à 300°C est trop importante par rapport à la genèse de méthane. Ainsi il est plus probable que le méthane soit généré à partir de la décomposition des chaînes aliphatiques latérale ou du craquage secondaire du butane ou d'hydrocarbures de fortes masses moléculaires. D'autre part, la proportion de structure aromatique reste sensiblement la même dans la structure de départ et dans le kérogène mature. La spectroscopie infrarouge confirme la forte décroissance de fonction carbonyle et carboxyle dans le résidu. Les autres vibrations de valences correspondent aux unités aromatiques du squelette hydrocarboné. Peu de variations sont observées, toutefois des vibrations asymétriques sont remplacées par des vibrations symétriques. Cette transformation peut s'expliquer dans un premier temps, par la conversion des unités guaiacyl et syringyl en unités de p-hydroxyphenol. Le spectre RMN HSQC du résidu de pyrolyse obtenu à 300°C présente une forte diminution de carbone protoné au sein les unités aromatiques. Ceci traduit l'augmentation des carbones quaternaire dans la structure, non détectés en RMN bidimensionnelle. De la même façon les fonctions cétones et carboxyles portés par des carbones quaternaires ne peuvent être directement observées par RMN HSQC. Le signal correspondant aux fonctions hydroxyle disparaît sur le spectre du résidu de pyrolyse à 300°C. La défonctionnalisation de la chaîne latérale est indirectement observée par la présence plus important de -CH<sub>3</sub>. Les fonctions methoxy sont elles aussi fortement défonctionnalisés au cours de la décomposition thermique de la structure. Dans la région des aliphatiques, l'augmentation de carbones -CH- indique que la structure du résidu obtenu à 300°C est plus condensée que celle du lignite de départ. De même, la position des cycles aliphatiques à 7 carbones se symétrise dans la structure notamment par augmentation de nombre de substituant sur le cycle ce qui contribue à la condensation de la structure. Ceci est en accord avec l'augmentation de carbones quaternaires.

Par la suite des simulations dynamiques réactives couplées au champ de forces réactif ReaxFF sont utilisées afin d'affiner la description des processus précoces de décomposition

thermique de l'échantillon de charbon. Les premières simulations ont été effectuées sur des systèmes moléculaires de moins de 500 atomes afin de pouvoir paramétrer plus aisément le protocole de simulation. Des structures typiques du macromodèle du charbon de Morwell défini dans la section III-2, ont été utilisées. Cinq modèles contenant entre 24 et 33 atomes ont ainsi été étudiés. Ils se composent d'un cycle aromatique mono- ou bi-hydroxylé, de fonctions oxygénés telles que des fonctions carboxyle, carbonyle, méthoxy, et d'une chaîne aliphatique contenant entre 1 et 6 carbones et pouvant être hydroxylée. Chaque modèle est construit dans une boîte périodique tridimensionnelle puis dupliqué entre 15 et 24 fois afin de constituer un système d'environ 500 atomes. Au début de chaque simulation (une simulation par composé modèle), le système moléculaire est placé dans une boîte périodique de faible densité, inférieure à 0,1 kg/dm<sup>3</sup>. Puis le volume de la boîte est réduit pour obtenir une densité de 1,4 kg/dm<sup>3</sup>. Le volume de la boîte est ensuite relaxé sous l'effet de l'agitation moléculaire et dans des conditions de pression contrôlées de 1 bar. La densité finale de chaque système atteint alors des valeurs de l'ordre de 0,8 kg/dm<sup>3</sup>.

Dans les conditions de simulation numérique, l'échelle de temps utilisé est de l'ordre de 50 picosecondes alors que dans les conditions de laboratoires chaque expérience de pyrolyse a une durée 9 h. A cause de cette différence d'échelle, on s'attend à ce que la réactivité thermique dans les conditions de simulations dynamiques commence à des températures plus élevées que celles des expériences. Ainsi des simulations sous gradient de température sont effectuées afin de définir la température à partir de laquelle la réactivité de chaque système étudié devient significative. Des gradients de température de 88, 44 et 22 K/ps sont utilisés pour simuler la maturation thermique entre 300 et 2500 K des modèles fonctionnels. On observe que pour l'ensemble des modèles la décomposition thermique des structures commence entre 1700 et 2500 K. Les processus de décomposition des modèles fonctionnels sont donc étudiés au cours de simulations dynamiques à 2000, 2100 et 2200 K pendant 50 ps.

Une fois le protocole de simulation dynamique établi, des tests de reproductibilité ont été effectués. Pour chaque système moléculaire, cinq boîtes périodiques de volume et de pression identiques, mais de répartitions moléculaires initiales différentes ont été construites et simulées. Les résultats des simulations montrent que quantitativement la réactivité varie significativement d'une conformation à l'autre. Cependant la nature des réactions reste la même, assurant une représentativité qualitative des résultats des simulations aux différentes températures.

Ensuite, la même procédure est utilisée pour étudier la maturation thermique de macromodèles représentatifs de la structure du charbon de Morwell. Ces simulations sont effectuées sur deux macromodèles correspondant à des structures de charbon au stade de lignite B. La principale différence entre ces deux macromodèles réside dans leur origine botanique. Le macromodèle A, a une structure de bois « fossile » angiosperme et le macromodèle B, a une structure de bois « fossile » de gymnosperme. Cette différence se

traduit au niveau structural par la présence d'unités aromatiques syringyle (trihydroxylé) dans le bois angiosperme. Ainsi pour chaque macromodèle, une boîte périodique est construite contenant une seule molécule constituée d'environ 3000 atomes. Les conditions de densité et de pression sont définies de la même façon que pour les modèles fonctionnels. La densité finale du système est de 0,68 et 0,83 kg.dm<sup>3</sup>, respectivement pour le macromodèle A et B. Ensuite des simulations sous un gradient de température de 60 K/ps permettent à la fois de définir la température à partir de laquelle la décomposition de chaque modèle devient significative, et d'identifier les principaux processus de craquage thermique du système. Les processus les plus précoces sont observés plus en détail à partir de simulations à 500, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 K pendant 79 ps, pour le macromodèle A et à 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 K pendant 50 ps, pour le macromodèle B.

Les processus de décomposition observés au cours des simulations avec les deux macromodèles sont ensuite comparés, afin d'estimer l'impact des différences structurales entre ces deux modèles sur leurs taux de maturation thermique. Dans un second temps les résultats des simulations sont comparés aux observations expérimentales afin de valider le protocole de simulation.

La section III-1, présentée sous la forme d'articles, développe les résultats expérimentaux de la décomposition thermique du charbon de la mine Morwell. La section III-2 montre les résultats de simulations dynamiques obtenues sur deux modèles moléculaires du charbon Morwell. Les sections III-1 et III-2 ont été soumises dans la revue 'Organic Geochemistry' sous les références :

Elodie Salmon, Françoise Behar, François Lorant, Patrick G. Hatcher, Paul-Marie Marquaire. Early maturation processes in coal. Part 1: Pyrolysis mass balance and structural evolution of coalified wood from the Morwell Brown Coal seam. *Organic Geochemistry*, *in press*.

Elodie Salmon, Adri C. T. van Duin, François Lorant, Paul-Marie Marquaire, William A. Goddard III. Early maturation processes in coal. Part 2: Reactive dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field on Morwell Brown Coal structures. *Organic Geochemistry*, *submitted manuscript*. (Annexe 6)

### **III.1. Etude expérimentale du craquage primaire du lignite de la mine de Morwell.**

Thermal stress in the Earth's subsurface is one of the most important forces driving hydrocarbon generation from kerogen in shales and coal (Philippi, 1965; Louis and Tissot, 1967; Albrecht and Ourisson, 1969). For terrestrial material that typically forms coal, the main hydrocarbon is methane gas. However, in some cases, coal is considered to be a source of paraffinic-rich hydrocarbons of higher molecular weight higher than CH<sub>4</sub> or volatile hydrocarbon gases (Mukhopadhyay et al., 1991; Fowler et al., 1991, Nelson et al., 1998). Of particular interest in the current study is the origin of CH<sub>4</sub> and other gaseous hydrocarbons, especially from precursor structures like lignin. Previous studies have shown that lignin is an important precursor of coal (Hatcher, 1989) and that CH<sub>4</sub> is generated in abundance as the main hydrocarbon from such a structural component of wood during maturation (Behar and Hatcher, 1995). Moreover, here are many kerogens partly sourced from terrestrially-derived OM which contains lignin as its main constituent. Knowing the hydrocarbon-generating potential and mechanism from the lignin-type components of such kerogens is of paramount interest in assessing the relative importance of terrestrial OM in the overall hydrocarbon potential of these kerogens (Behar and Hatcher, 1995).

The work here is part of a study that aims at establishing, from a theoretical point of view, the primary cracking mechanism for insoluble sedimentary OM derived exclusively from lignin. It addresses a structural study of specific insoluble sedimentary OM materials and the construction of corresponding molecular models. We also describe the thermal decomposition, at low conversion, of a sample for which we deduce the initial chemical reactions for conversion. For this purpose, a lignitic wood from the Morwell coal (Victorian brown coal, Australia) was selected as precursor material, in the knowledge that it has already undergone some maturation to achieve the rank of lignite (Hatcher, 1988). This woody sample has been shown from flash pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry to contain mainly lignin-derived structures (Behar and Hatcher, 1995). In a previous study, the structural composition and a proposed structural model for gymnosperm wood was presented (Hatcher, 1989). However, a model for angiosperm lignite has yet to be proposed.

Our approach is to first compare our chemical analysis with chemical models proposed in the literature for similar samples. Based on both literature models and our own analysis, updated chemical structures are proposed for a material derived from angiosperm wood. Closed pyrolysis of the wood in gold tubes followed by detailed quantitative analysis of the products, including the matured lignite residue, allows for mass balances of products and determination of the overall transformation processes during simulated maturation. Thermal decomposition products are identified using numerous techniques such as elemental analysis, gas chromatography (GC) with flame ionization detection (FID) or thermal conductivity detection (TCD), FTIR spectroscopy, and solid and liquid state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

### III.1.1. Sample

The Morwell lignite was collected from the Morwell Open Cut, Latrobe Valley, Victoria, Australia and is composed essentially of angiosperm wood transformed to the rank of lignite B (Hatcher, 1988; Behar and Hatcher, 1995). It is part of an entire fossil tree buried at the peat stage in the Early Miocene and coalified within the deposit. During early diagenesis, biodegradation and mild chemical processes led to the decomposition of the cellulose and the hemi-cellulose and transformed the lignin structure to lignite (Spackman and Barghoorn, 1966; Philp et al., 1982; Stout et al., 1988; Hatcher et al., 1989, Hatcher and Clifford, 1997). The sample was freeze-dried and ground to a fine powder with a mortar and pestle and stored under N<sub>2</sub>. The sample is ideal for this study because it is naturally organic rich, no chemical treatment is needed to extract the OM and it is thermally immature.

### III.1.2. Experimental

The experimental procedures have been described in detail by Salmon et al. (*in press a*). In the previous work, similar experiments were performed on an aliphatic biopolymer, algaenan from *Botryococcus braunii* race L. The structural evolution of the Morwell lignite was performed by characterizing the initial sample and the recovered residues from simulated maturation at various temperatures and times. Elemental analysis (combustion/pyrolysis in a Carlo-Erba system) is used to quantify the proportions of C, H and O. Chemical functional groups are measured using attenuated total reflectance FTIR (ATR – FTIR) spectroscopy with a Bruker Tensor 27 spectrometer.

Detailed structural characterization is obtained using direct polarisation and magic angle spinning (DPMAS) <sup>13</sup>C NMR and high resolution magic angle spinning (HRMAS) NMR techniques with a Bruker AVANCE II Ultra Shield TM 400 MHz spectrometer. Solid state <sup>13</sup>C NMR spectra were obtained using the basic direct polarization pulse program described previously (Dria et al., 2002). Ca. 80 mg of sample was inserted into an NMR rotor and spun at the magic angle (54.7°) with a frequency of 15 kHz. A 45 degree pulse angle and a 10 s recycle time were used for each of 10,000 accumulations. Exactly 1024 data points were collected on the free induction decay and an exponential line broadening of 100 Hz was applied prior to Fourier transformation. The spectra were integrated by dropping vertical lines to the baseline between chemical shift regions characteristic of the various types of functional groups.

HRMAS spectroscopy was performed with the same NMR spectrometer described above using a CHN z-axis gradient HRMAS probe. Ca. 20 mg of sample was swelled in DMSO-d<sub>6</sub> (Aldrich, 99.9 atom % D) as it was packed into a 4 mm diam. zirconia MAS rotor spun at the magic angle at 9 kHz. A relaxation delay of 1 s was used for each experiment. A <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C heteronuclear single quantum coherence (HSQC) spectrum was acquired using echo-



antiecho gradient selection. In the  $^1\text{H}$  dimension (F2), 344 scans were acquired, each collected with 1024 data points for a spectral width of 4,006 Hz (10.01 ppm). In the  $^{13}\text{C}$  dimension (F1), 128 data points were collected for a spectral width of 166 ppm. Line broadening was used in both dimensions, 1 Hz in the F1 and 0.3 Hz in the F2 dimension. The FIDs were processed in both dimensions using a squared sine multiplication (QSINE) window function.

A total correlation spectroscopy (TOCSY) spectrum was acquired with a phase sensitive pulse program that used States-TPPI and the MLEV-17 multiple pulse spin lock sequence. A mixing time of 60 ms was used. A spectral width of 6000 Hz (15 ppm) was obtained in both dimensions. In the F2 dimension, 128 scans were acquired, with 2048 data points. In the F1 dimension, 256 data points were collected and zero-filled to 512. The FIDs were processed in the F2 dimensions using a -3 Hz Gaussian line broadening and in the F1 dimension using a line broadening of 1.0 and a QSINE window function. All the HRMAS spectra obtained using the 400 MHz spectrometer were calibrated with the DMSO peak, referenced to tetramethylsilane (TMS) at 0 ppm.

Artificial maturation was performed in gold tube reactors according to methods described by Al Darouich et al. (2006). Constant temperature confined pyrolysis was performed at 200, 225, 250, 275 and 300°C for 9h. Two tubes were used for each temperature/time condition, one for gaseous product analysis and the other for liquid product analysis. Gas analysis was performed for one gold tube pierced in a vacuum line equipped with a Toepler pump (Behar et al., 1989). GC with TCD was used to characterise and quantify the individual gases generated. Two liquid fractions were extracted: the first comprised the hydrocarbons and lightest NSO compounds from pentane extraction; for the second  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extraction was used to recover most of the heavy hydrocarbons and heteroatom-containing components. Extraction was performed in each case by stirring under reflux for 1 h. An initial aliquot of the pentane extract was used for quantification of the  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$  compounds. It was fractionated into saturated and aromatic compounds using a silica gel micro column. An internal standard ( $\text{C}_{25}$  n-alkane) was added for the quantification using GC-FID. The  $\text{C}_5$  compounds were not quantified because pentane was used as solvent. The second aliquot was evaporated and quantified. The DCM extract was evaporated and quantified by weighing. The insoluble residue from this extraction was dried and weighed. Mass and atomic balances were done in order to check the recovery yield of all the pyrolysis products.

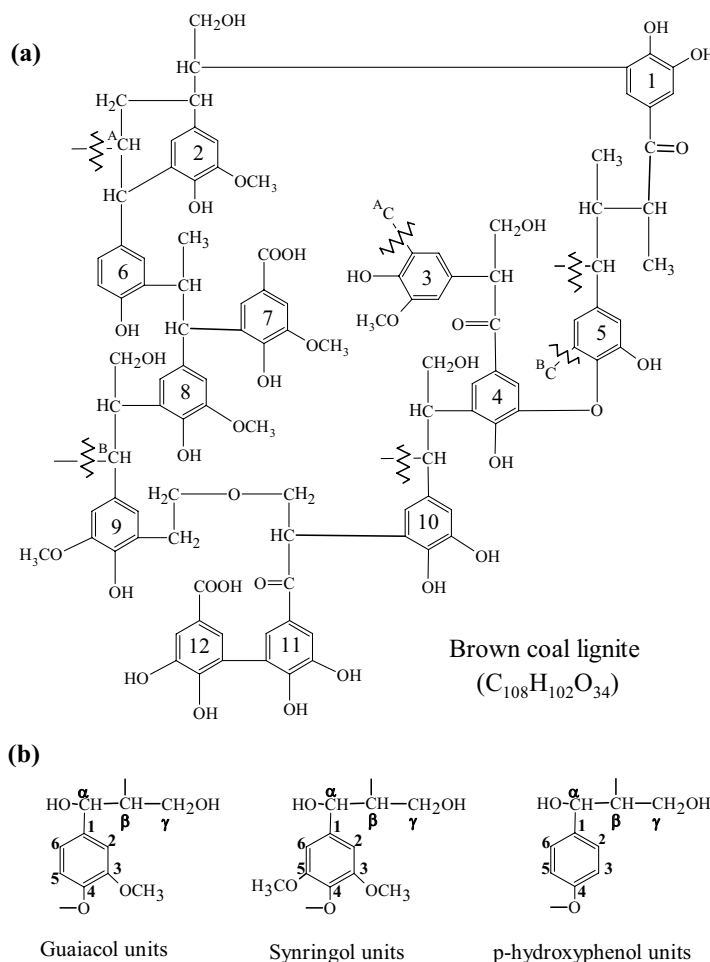
### **III.1.3. Results and discussion**

#### **a) Initial structure**

To our knowledge, no molecular model of the Morwell lignite has been proposed. However a molecular model (Figure III-2) of an Australian brown coal (lignite B) from the Yallourn Open Cut (near the Morwell Open Cut, Holgate, 1985) was proposed by Hatcher

(1989) from the experimental data of Bates and Hatcher (1989) and using as a structural motif the lignin model of fresh gymnosperm wood proposed by Alder (1977). This Alder model was transformed by applying experimental observations of peatification and early coalification reactions (Hatcher and Clifford, 1997).

Figure III-2. (a) Brown coal molecular model from Hatcher (1990). (b) Typical units in lignin: numbering convention.



We compared the atomic and structural compositions of this gymnosperm coal model with experimental data (elemental and solid state  $^{13}C$  NMR) obtained for the Morwell lignite (Behar and Hatcher, 1995) summarized in Table III-1. Results show that, except for the amount of carboxylic groups, the distribution of oxygenated functional groups in the Morwell lignite is very similar to that of the gymnosperm coal model. The major difference is the relative proportion of aliphatic and aromatic carbons. The Morwell lignite is enriched in aliphatic carbon. It is, however, an angiosperm wood as determined from the flash pyrolysis data shown by Behar and Hatcher (1995). In fact, angiosperm wood contains syringyl based units not found in gymnosperm wood (Philp et al., 1982). Therefore, use of the gymnosperm coal model of Hatcher (1989) is inappropriate for describing the structural nature of the Morwell lignite sample. Hence, we develop a new structural model for Morwell lignite that

uses the same approach used by Hatcher (1989) but is derived from the angiosperm lignin structural motif of Nimz (1974) and is constrained by the new experimental data obtained in the current study (elemental analysis, FTIR and NMR) along with reactions that have been proposed in previous studies (e.g. demethylation, removal of oxygen functional groups from side chains, and aryl ether cleavage; see Hatcher and Clifford, 1997).

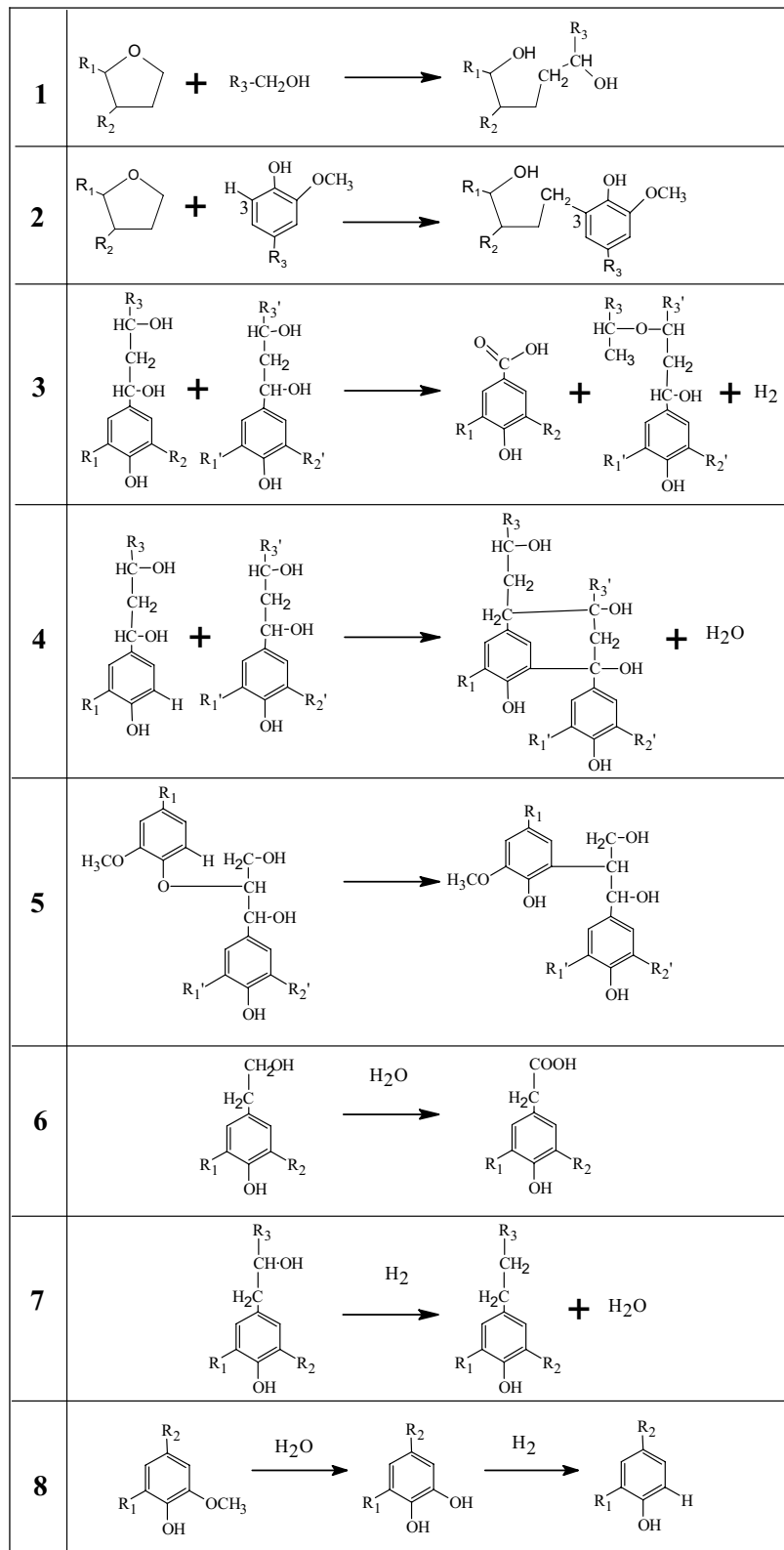
Table III-1. Comparison of structural composition of Morwell sample (Behar and Hatcher 1995) with that of brown coal model of Hatcher (1989).

chemical type	Morwell Sample (Behar et al. 1995)	Brown coal Model (Hatcher 1990)
	atomic C (%)	
C=O	2.90	2.78
COOH	4.00	1.85
C <sub>aro</sub> -OR <sub>1</sub>	22.80	21.30
C <sub>aro</sub> -	39.50	45.37
O-CH <sub>3</sub>	3.10	4.63
C-O-R <sub>2</sub>	4.00	5.56
-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>	23.10	18.52
total	99.40	100.01
<i>f<sub>a</sub></i>	62.30	66.67
formula	-	C <sub>108</sub> H <sub>102</sub> O <sub>34</sub>
H/C	0.89	0.94
O/C	0.33	0.31

*f<sub>a</sub>*: aromaticity, R<sub>1</sub> : H or -CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>: H, -C-

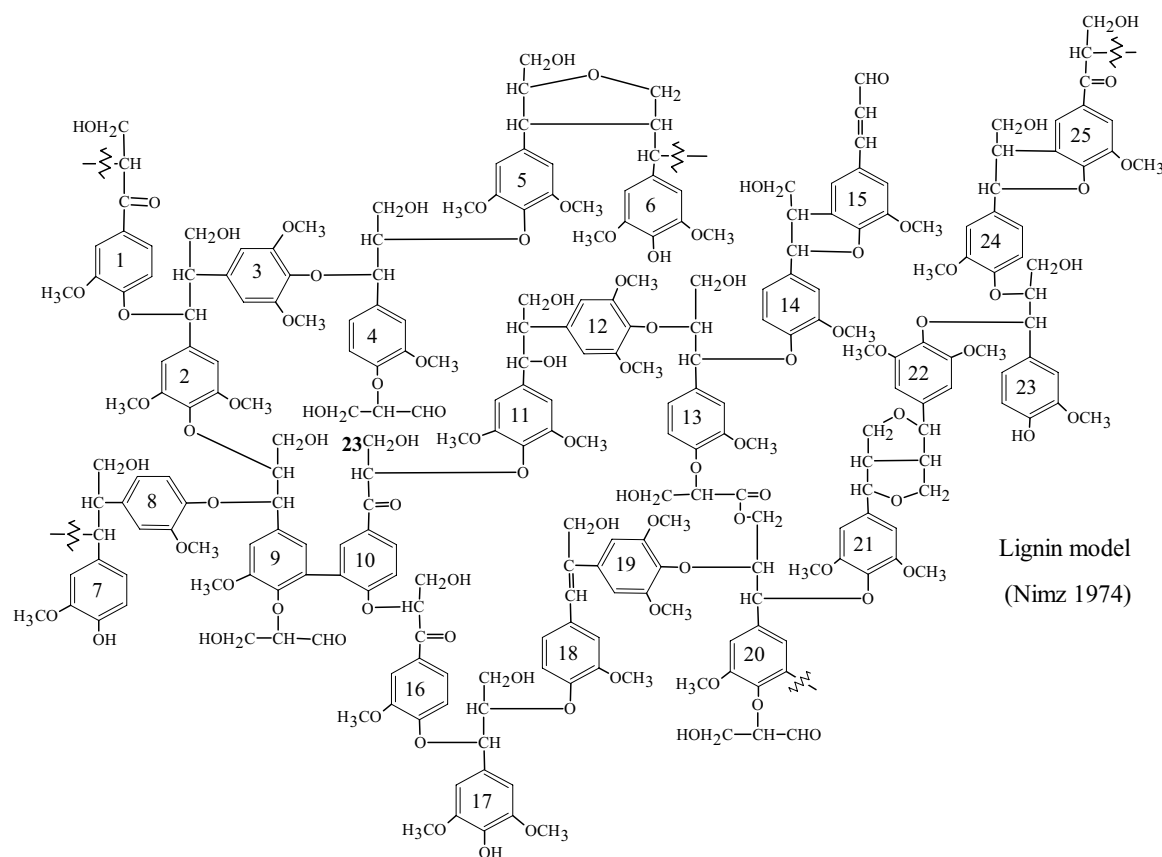
Reactions of peatification and early coalification have been determined from observations of structural compositions of fresh wood samples and lignitic samples (Stout et al., 1988, Hatcher et al., 1989a and b, Hatcher, 1989, Behar and Hatcher, 1995, McKinney and Hatcher, 1996). Figure III-3 summarizes reactions we feel are important in transforming the carbon skeleton of the Nimz lignin model.

Figure III-3. Early diagenesis reactions selected to transform the lignin structure to mature rank of lignite. (Hatcher, 1989; Hatcher and Clifford, 1997; Payne and Ortoleva, 2002).



In order to constrain reaction sites, distances between the reactant functional groups are computed from the coordinates of the individual atoms modeled in 3 D space as described below. Reactions are assumed to occur if the distances are below a distance of three single C-C bonds. Hence the lignin model shown in Figure III-4 is constructed to represent the likely structure of the Morwell lignite built around the Nimz motif. We use Cerius2 (version 4.8.1, Accelrys software) and minimize our structure with the UFF\_VALBOND 1.1 force field (a combination of the original VALBOND method described by Root et al., 1993, augmented with non-orthogonal strength functions taken from Root, 1997 and the Universal Force Field of Rappé et al., 1992) to produce atomic coordinates.

Figure III-4. Beech lignin model from Nimz (1974)



With the reactions shown in Figure III-3, the carbon skeleton of the Nimz model is rearranged, furan-like structures are removed and the proportion of side chain hydroxyl/ether groups decreases significantly. Then, the proportions of each functional group are readjusted in the structure to match with quantitative NMR data (Table III-2) and better represent the structure of coalified angiosperm wood that is equivalent in rank to the Morwell lignite. Thus, eleven hydroxyl functions are oxidized to carboxyl groups (reaction 6) and two are reduced to yield unsubstituted aliphatic carbons (reaction 7). Twenty methoxy functions are demethylated to yield hydroxyl aryl functions (reaction 8). Dehydroxylation of two hydroxyl aryl groups (reaction 9) allows for adjustment of the proportions of aryl-O groups. The structural model thus obtained for the Morwell coal is displayed in Figure III-5. This model

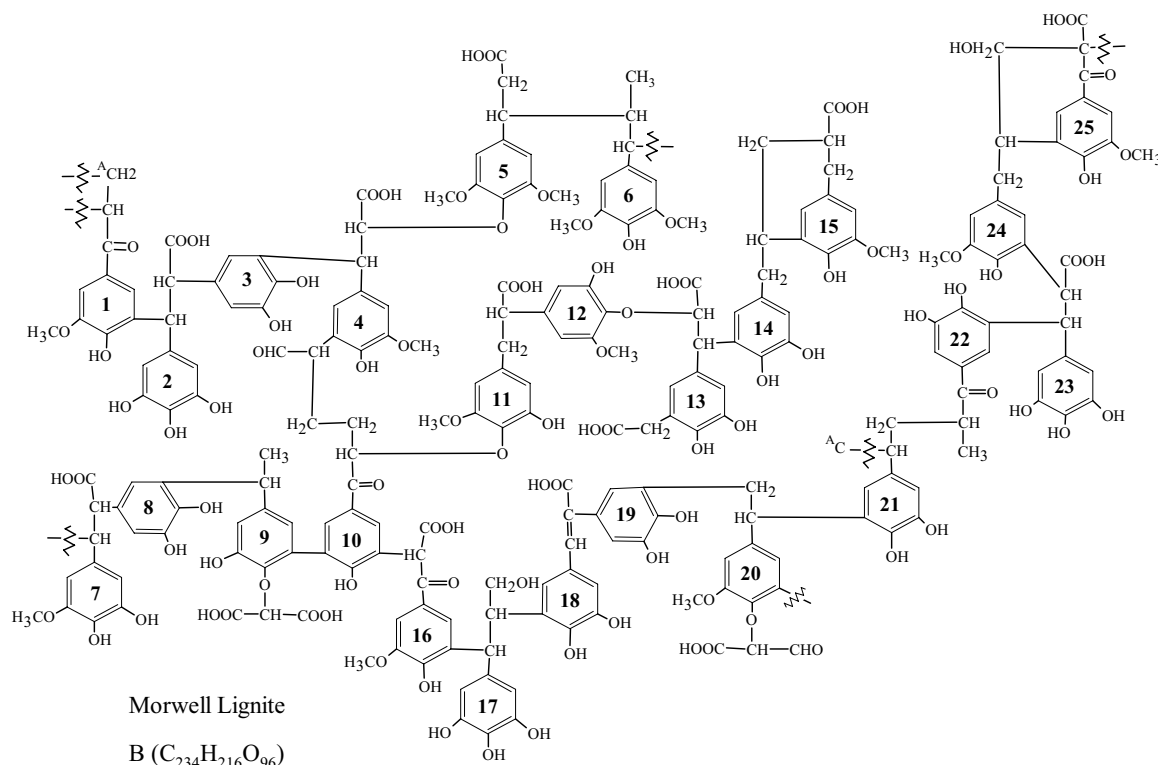
serves as the basis for further reactions deduced from the artificial maturation in sealed gold tubes. We modify the model in accord with the chemical analysis of the residue and the liquid and gaseous products.

Table III-2. Structural composition of fresh lignin model (Nimz, 1974) and of model and sample of Morwell coalified wood.

chemical structure	Lignin Model	Morwell Model	Morwell Sample
	% C	% C	% C
-C=O	3.1	3.0	3.5
-COOH	0.4	6.4	6.6
-Caro-OR <sub>1</sub>	22.8	24.4	25.8
=Caro-	35.1	39.7	39.1
-C-O-R <sub>2</sub>	18.9	3.0	2.1
-O-CH <sub>3</sub>	13.1	6.0	6.1
-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>	6.6	17.5	16.9
total	100.0	100.0	100.0
<i>fa</i>	57.9	64.1	64.9
Formula	C <sub>259</sub> H <sub>306</sub> O <sub>93</sub>	C <sub>234</sub> H <sub>216</sub> O <sub>96</sub>	
H/C	1.18	0.92	0.94
O/C	0.359	0.410	0.390

*fa*: aromaticity, R<sub>1</sub> : H or -CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>: H, -C-

Figure III-5. Structural model of the Morwell sample at coal rank of lignite.



## b) Chemical changes during thermal decomposition of Morwell lignite.

As mass balances show (Table III-3), the total mass loss from the Morwell coal was 16.64% exposed at 300 °C for 9 h. The elemental composition changes significantly, as demonstrated by the atomic composition of the recovered lignite, which exhibits a precipitous decrease in both H/C and O/C ratios, with values down to 0.69 and 0.22, respectively. Concurrently, CO<sub>2</sub> is generated at temperatures as low as 200 °C, reaching a maximum of 12.99 wt% at the most severe conditions and representing 3.6% of the carbon balance. This value is similar to the combined carbon loss from the carboxyl (2.9%) and carbonyl (0.6%) functions as estimated from NMR (Figure III-6).

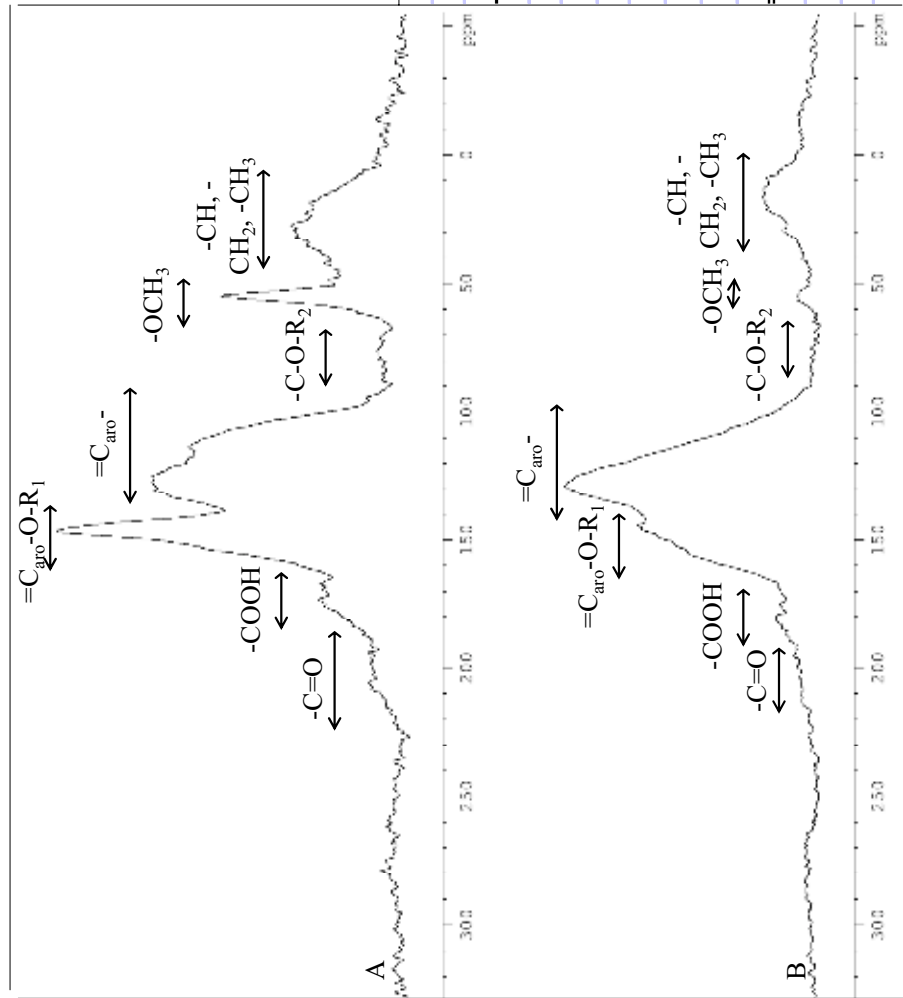
Table III-3. Mass and atomic balances for experimental thermal decomposition of Morwell coal.

T	t	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>7-C<sub>14</sub></sub>	C <sub>14+</sub>		Total	Residue		
						n-C <sub>5</sub>	DCM		yield	H/C	O/C
°C	h	mg/g							mg/g	atomic ratio	
initial										0.94	0.39
200	9	45.8	<0.1	2.5	<0.1	1.3	2.6	52.2	947.8	0.88	0.34
225	9	66.5	<0.1	4.6	<0.1	1.4	4.0	76.5	923.5	0.86	0.31
250	9	93.2	0.1	5.5	<0.1	1.4	6.5	106.7	893.3	0.80	0.29
275	9	105.7	0.4	8.7	<0.1	1.4	6.2	122.4	877.6	0.73	0.26
300	9	129.9	1.1	26.5	<0.1	1.7	7.2	166.4	833.6	0.69	0.22

### ◇ *Structural evolution observed with DPMAS NMR.*

We calculate the carbon loss from NMR spectra in Figure III-6 by multiplying area percentages for the various integration regions by the total residual carbon from the carbon mass balance based on a starting carbon content of 100 mg. Hence, in the structure, 17% of the carbonyl functions and 44% of the carboxylic groups are decomposed at 300 °C/9 h. The loss of methoxy groups (seen clearly in the NMR spectra in Figure III-6) accounts for loss of 5.3% of carbons, but only 0.11 wt% of methane was recovered in gaseous pyrolysis products at 300 °C. This lack of correspondence between loss of methoxy groups and methane generation suggests that almost all methoxy species lost are not converted to methane gas. There are multiple possibilities for the formation of end products; one is that the methyl radical formed reacts with other components in the solid residue, with liquid or volatile products, or with OH radical or water to form methanol, which is difficult to measure from GC/MS and is not included in the mass balance. Considering the uncertainty with which we understand the redistribution of the methyl group, we cannot specifically account for its fate at the moment, but we can suggest that methane is not the only end product.

Figure III-6. DPMAS <sup>13</sup>C NMR data of initial sample of Morwell lignite (A) and residue (B) recovered after thermal stress (300 °C/9h). The inset table provides quantitative measurements of relative contributions of the various carbons. The % loss of carbon during artificial maturation is also indicated. The errors (±) are given for each calculated value and represent a relative error of 3% for peak area measurements.



chemical type	Initial sample Carbon (atomic %)	300°C 9h Carbon (atomic %)	total C loss %
-C=O	3.5 ± 0.1	2.9 ± 0.1	-0.6
-COOH	6.6 ± 0.2	3.7 ± 0.1	-2.9
=Caro-O-R <sub>1</sub>	25.8 ± 0.8	19.2 ± 0.6	-6.5
=Caro-	39.1 ± 1.2	47.7 ± 1.4	8.6
-C-O-R <sub>2</sub>	2.1 ± 0.06	0.4 ± 0.01	-1.7
-O-CH <sub>3</sub>	6.1 ± 0.2	0.8 ± 0.02	-5.3
-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>	16.9 ± 0.5	8.7 ± 0.3	-8.2
total	100.0	83.4	-16.6
<i>fa</i>	64.9 ± 2	66.9 ± 2	2.1
%(=Caro-O-R <sub>1</sub> )	39.8%	28.8%	-11.0%
%(=Caro-)	60.2%	71.2%	11.0%
ali/aro	0.26	0.13	



We cannot exclude the fact that part or the entire yield of the methane originates from pyrolytic degradation of aliphatic carbons. Butane, produced in higher yield than methane, is also likely to originate from pyrolytic degradation of aliphatic carbons in coal. In fact, we calculate that a combined 2.76 wt% of methane and butane are produced, with no contribution from other volatile hydrocarbon gases. The NMR data show that 8.22% of aliphatic carbons (CH, CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> not including O-substituted aliphatic groups) are lost from the structure of the coal heated to 300 °C, more than enough to account for the volatile hydrocarbons produced, including methane, if one assumes that aliphatic side chains are the source of these volatile species.

If we include O-substituted aliphatic groups and carboxyl/carbonyl species in our carbon balance, there is a substantial loss of lignin side chain carbons, considering that the initial sample contained 29% C of total carbons associated with such side chains and the residue contains only 16%. Thus, the carbon skeleton released half of its aliphatic side chains via defunctionalisation and/or depolymerisation and/or pyrolytic degradation.

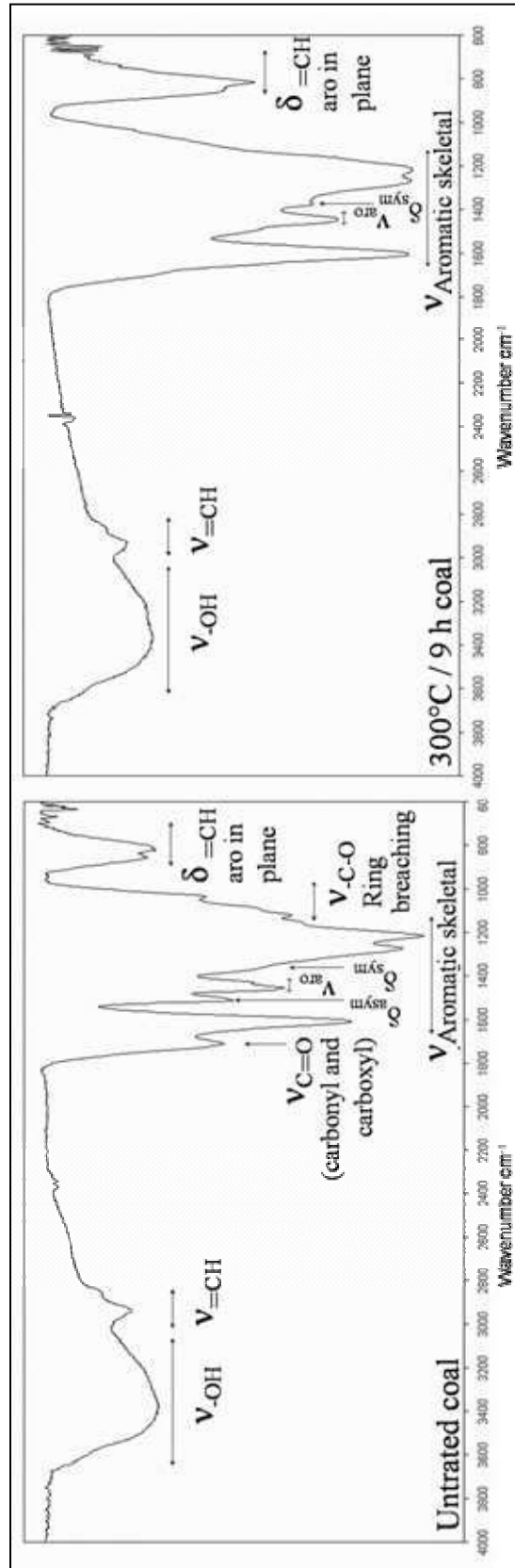
Interestingly, the total amount of aromatic carbons ( $f_a = \text{aroC} + \text{aryl-O carbons}$ ) increased by 2% (from 64.9% to 66.9% of the carbon). The uncertainty in the peak area in solid state NMR is estimated at 3%, corresponding to a range of uncertainty for the total aromatic carbon of more or less 2%. This suggests that no significant amount of aromatic units is released from the initial structure upon thermal stress. Behar and Hatcher (1995) show that C<sub>6+</sub> pyrolyzate extracted from the residue obtained between 200 and 300°C, is essentially composed of aromatic structures (benzene, phenol, catechol, guaiacol, syringol and naphthalene were identified). Thus, if such structures are formed, they should be recovered in the C<sub>6+</sub> pyrolyzate. In fact, we measure during the experiment at 300°C for 9h, as little as 0.90wt % of C<sub>6+</sub> pyrolyzate. Using the atomic composition of the extracts (pentane and DCM C<sub>14+</sub> extract), we can estimate that 0.69% of aromatic carbons are lost, which is not significant compared to the uncertainty in the area measurements of 2%. This confirms that the amount of aromatic carbon in the residue recovered at 300°C is similar to the amount in the initial sample. However, the NMR spectra in Figure III-6 show significant changes to the aromatic region. The aryl-O disappears during artificial maturation and the amount that disappears (6.5% of the total carbon) is not exactly equivalent to the amount of aromatic carbon that appears (8.6%), suggesting that aryl-O carbons are transformed to aromatic carbons not bearing O and that additional aliphatic carbons are converted to aromatic carbons. The proportion of aryl-O functions initially represents 39.8% of total aromatic carbons ( $f_a$ ) and decrease to 28.8% in the recovered residue at 300 °C. Hence, we calculate that 6.55% of carbons correspond to 25% of the aryl functions that are converted into aromatic carbons by losing an oxygen substituent. Two processes may explain the conversion of the aryl-O carbons to aromatic carbons; Behar and Hatcher (1995) demonstrated that two dihydroxyl rings linked by an ether group are decomposed to one dihydroxyl units and one monohydroxyl units; another process is that the aryl functions lose a hydroxyl group as in reaction 9.

Considering that the total loss of aryl function decomposition is via deshydroxylation of aryl-OH functions, forming water, and that loss of hydroxyl groups in the lignin side chain generated water, the maximum amount of carbon involved in dehydration of the mature sample is estimated as 8.2% C (6.5 % of aryl-O carbons + 1.7% of alkoxy carbons) during artificial maturation.

◇ *Structural evolution from FTIR spectroscopy*

In agreement with the solid state NMR results, the infrared spectra Fig. 6 show a sharp decrease in the C=O and C-O bands relative to the defunctionalisation of the side chain. Only vibration bands from aromatic skeletons and OH are observed in the spectra at 300 °C. Because of conversion of aryl-O carbons to aromatic carbon, noticed from quantitative NMR, bi- (guaiacol units) and trihydroxyl (syringol) rings are converted in bi- (guaiacol) and monohydroxyl (p-hydroxyphenol) rings, as suggested for instance by Hatcher et al. (1989b). Asymmetric deformation bands at  $1470\text{ cm}^{-1}$  from the aromatic skeleton are replaced by symmetric deformation bands at  $1370\text{ cm}^{-1}$ . This change is in agreement with the conversion of the syringyl and guaiacyl asymmetric units to symmetric units of p-hydroxyphenol.

Figure III-7. FTIR spectra of initial sample of Morwell lignite (A) and residue (B) recovered after thermal stress (300 °C/9 h). Various assignments for stretching ( $\nu$ ) and deformation ( $\delta$ ) frequencies are given.



### ◇ *Structural evolution from HRMAS NMR*

The HRMAS data shown in Figure III-8 and III-9 for both the unreacted Morwell coal and the residue at 300 °C/9h provide additional clues as to the specific transformations that occur during artificial maturation, except for the aromatic region. In the aromatic region of the HSQC spectra (Figure III-8 and III-9) the cross peaks for both the untreated and matured samples are dispersed over a wide chemical shift range and it is almost impossible to assign any one cross peak to a specific structure. It is apparent that the number of cross peaks diminishes with increasing maturation, which may be due to the fact that aromatic rings are becoming deprotonated as the result of the heating. Once deprotonated, the cross peaks for aromatic carbons disappear. In the DPMAS spectra, depicted as a projection on the ordinate, the amount of aromatic carbon protonated represents a small amount of the total area ascribed to aromatic carbons. It is important to underline that these small amounts do not represent the precise amount of aromatic carbons protonated but the minimum of the protonated carbons detected using HSQC NMR.

In HRMAS spectra, quaternary carbons, such as ketone and carboxyl carbons, are not detected, so only the aldehyde, hydroxyl and methoxy oxygenated functional groups are observed (Figure III-8). Aldehyde functional groups, identified as 1, are observed in both TOCSY spectra (Figure III-10) of the untreated sample and the mature sample, which shows that aldehydes persist upon thermal decomposition at 300 °C. However these aldehydes are not present in large amounts, because no signal is detected in the region of the carbonyl groups in the HSQC spectra despite the fact that around 3% are quantified using solid state NMR in the initial coal and the residue recovered at 300 °C. This suggests that the carbonyl groups are mainly ketones which do not show signals in HSQC or TOCSY spectra.

In standard lignin structural units, the hydroxyl functions may be substituted in the  $\alpha$ ,  $\beta$  or  $\gamma$  positions of the aliphatic side chain (see Figure III-2b). However, in the initial structure only hydroxyl functions in the  $\gamma$  position are observed (cross peak 5 in Figures III-8 and III-9). We cannot exclude the fact that  $\alpha$  and  $\beta$  hydroxyl functions fall below the detection threshold. In fact, 0.4% of hydroxyl functions are quantified in the DPMAS spectrum of the recovered residue whereas in the 2D spectra (HSQC and TOCSY) no signal is observed for these structures. As observed for the quantitative NMR spectrum, the intensity of methoxy functional groups assigned to signal 6 is significantly decreased compared to the original sample.

Aliphatic carbons (Figure III-9) are assigned to regions 7, 8, 9 corresponding to  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$  and  $-\text{CH}_3$ . In region 7, additional signals (7B, 7C) appear in the residue recovered at 300°C and signal 7A, ascribed to  $-\text{CH}-$  in benzylic positions, is detected in both the initial sample and the heated residue. The increase in aliphatic  $-\text{CH}-$  groups in the heated residue is probably associated with increased cross linking of the aliphatic side chains.

Figure III-8. HSQC spectra of initial sample of Morwell lignite and residue recovered after thermal stress (300 °C/9 h). Boxed out regions are discussed in the text. The solvent peak is for DMSO. The left ordinate projection is respective DPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum.

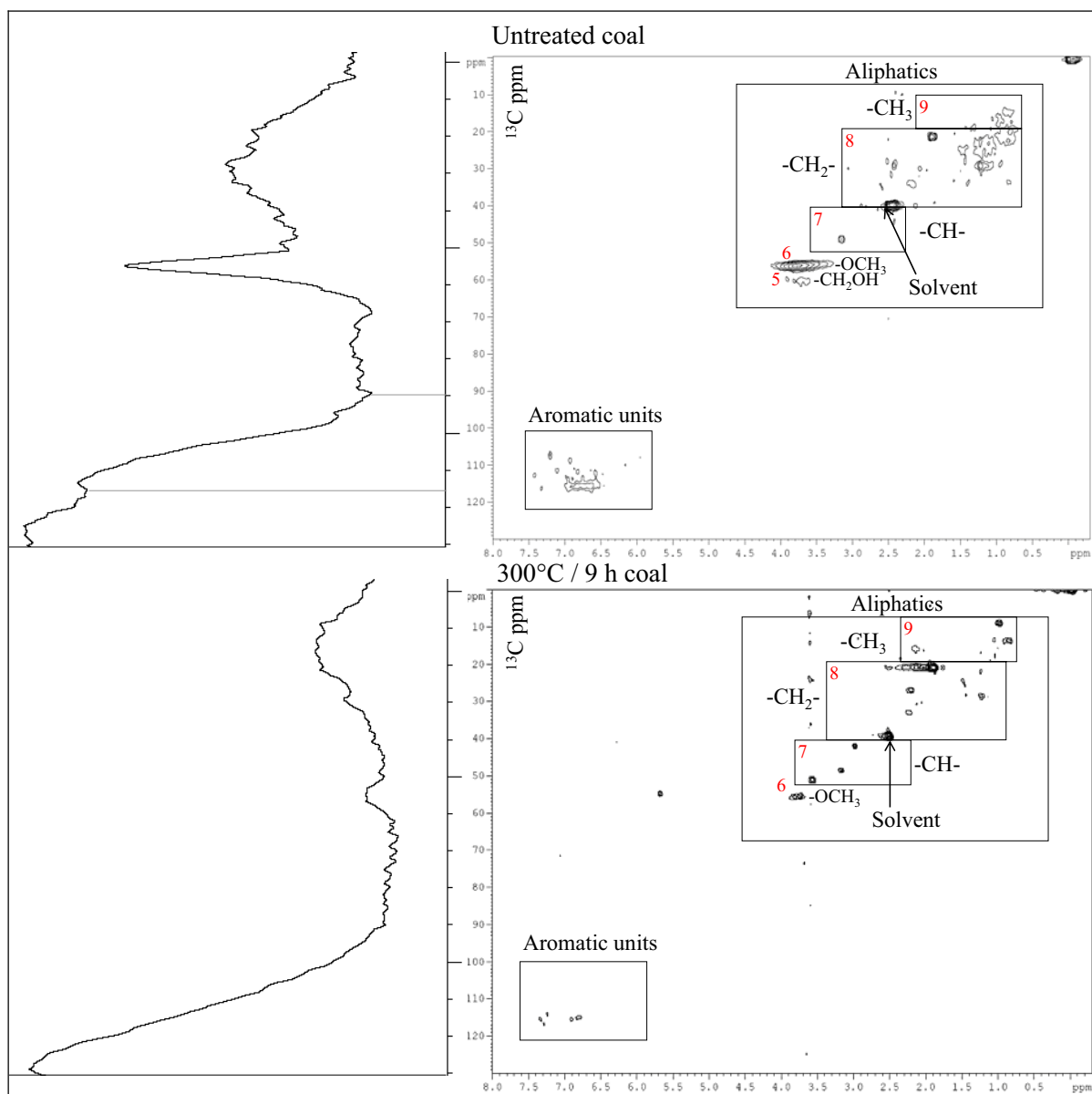
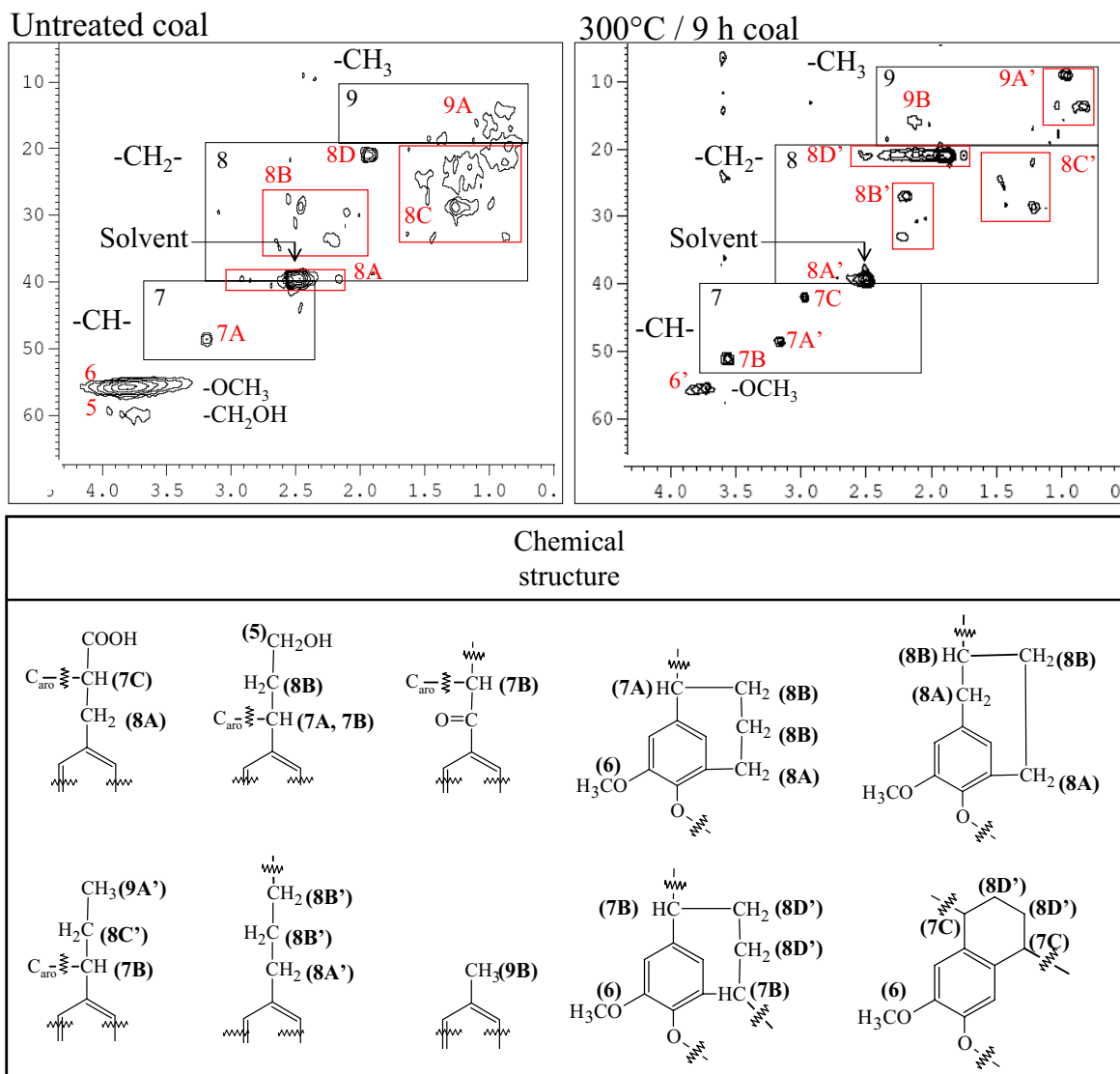


Figure III-9. Extended aliphatic region of HSQC NMR spectra in Figure III-8 for initial Morwell lignite and residue recovered after 300°C/9 h. Structural assignments for indicated carbons are presented in a table below the spectra.



In region 8 of the unheated sample, cross peaks are dispersed and of low intensity, whereas in the mature sample, they are well defined, more intense and less abundant. This is consistent with a process involving defunctionalisation of the aliphatic side chains, a process described previously for the early coalification process (Hatcher and Clifford, 1997; Solomon et al., 1988). In the unheated sample containing mainly lignin structural units, aliphatic carbons (-CH-, -CH<sub>2</sub>- and -CH<sub>3</sub>) are typically adjacent to carbons substituted with carboxyl, carbonyl and hydroxyl groups. This can explain why their chemical shifts are broadly dispersed in the spectrum. Upon thermal stress, oxygenated functional groups are released, leading to an increasing signal strength for aliphatic carbons and to more uniform structural characteristics which translate to fewer peaks. Similarly, the TOCSY spectrum (Figures III-10 and III-11) of the unheated sample contains more dispersed aliphatic cross peaks than the heated sample, confirming that aliphatic carbons are less diverse in structural makeup following artificial maturation. Cross peak 8A is assigned to benzylic CH<sub>2</sub> on the aliphatic side chains and carbons 8B and 8C are attributed to CH<sub>2</sub> groups β or γ to the aromatic carbons. The <sup>1</sup>H chemical shifts of peaks in region 8B are more downfield than the <sup>1</sup>H chemical shifts of peaks 8C suggesting that 8B structures are more proximal to aromatic rings or to oxygenated functions than are 8C structures. Increased heating leads to a shift in peaks of region 8B to lower <sup>1</sup>H chemical shift values. Defunctionalisation of the side chain is probably responsible for this change. The transformation of structures associated with 8D (unheated sample) to 8D' (heated sample) is attributed to a rearrangement of the side chain carbons to form a 7-member alicyclic structure as shown in Figure III-9, structure V. The broadening of cross peak 8D' is consistent with the presence of the naphthenic structures linked to aromatic rings as shown in Figure III-9, structures IX and X. The aromatic naphthenes are also consistent with the evolution of bands in the infrared spectrum of the heated sample (see discussion above). An increased abundance of methyl groups (region 9) is observed in the spectra of the residue recovered at 300 °C. Signals associated with box 9A' correspond to methyl groups in terminal positions on the propyl or ethyl side chains. Peaks in box 9B are assigned to methyl groups in benzylic positions, an indication that part of the original aliphatic lignin side chains has been cleaved.

The TOCSY spectra are shown in Figures III-10 and III-11 and a table of spectral assignments is also given in Figure III-11 for protons in the aliphatic region. The information obtained from these spectra is entirely consistent with what is observed in the HSQC spectra, except that a peak is observed for aldehyde protons (1') in the heated coal (Figure III-10). This is due to the higher sensitivity of the TOCSY than the HSQC method. In the aromatic region (Figure III-10), <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H couplings decrease because the amount of protonated aromatic carbons decreases (see discussion of HSQC NMR data above). In the aliphatic region (Figure III-11), only CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> couplings are detected in both spectra. The absence of peaks J<sub>B</sub> and J<sub>D</sub> from the spectrum of the initial sample shows that the amount of coupling through two and three bonds is very low.

Figure III-10. TOCSY spectra of initial Morwell lignite and residue recovered after 300°C/9 h. Structural assignments for some cross peaks are listed in Figure III-9. Boxed out regions are discussed in the text. The solvent peak is for DMSO.

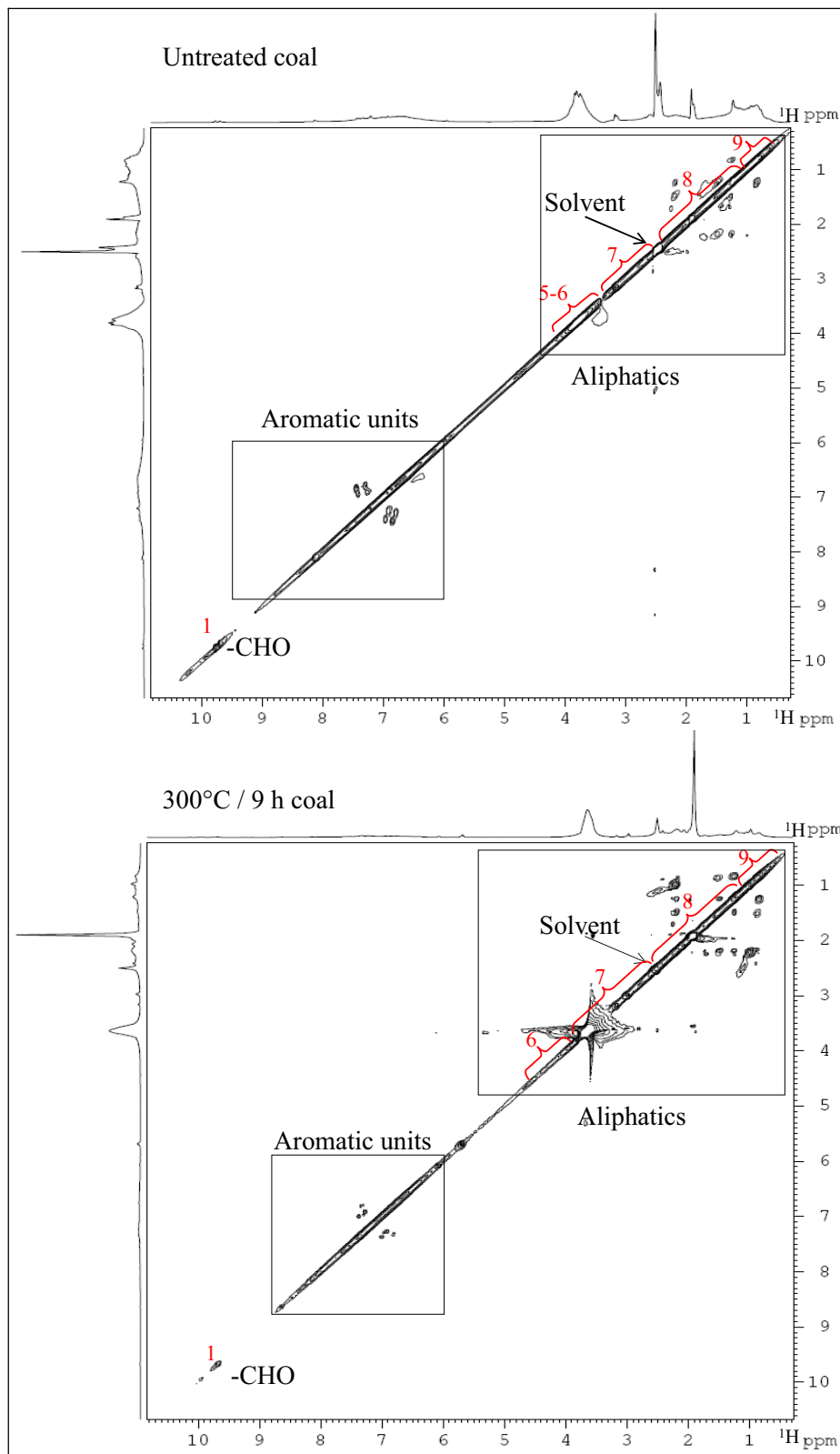
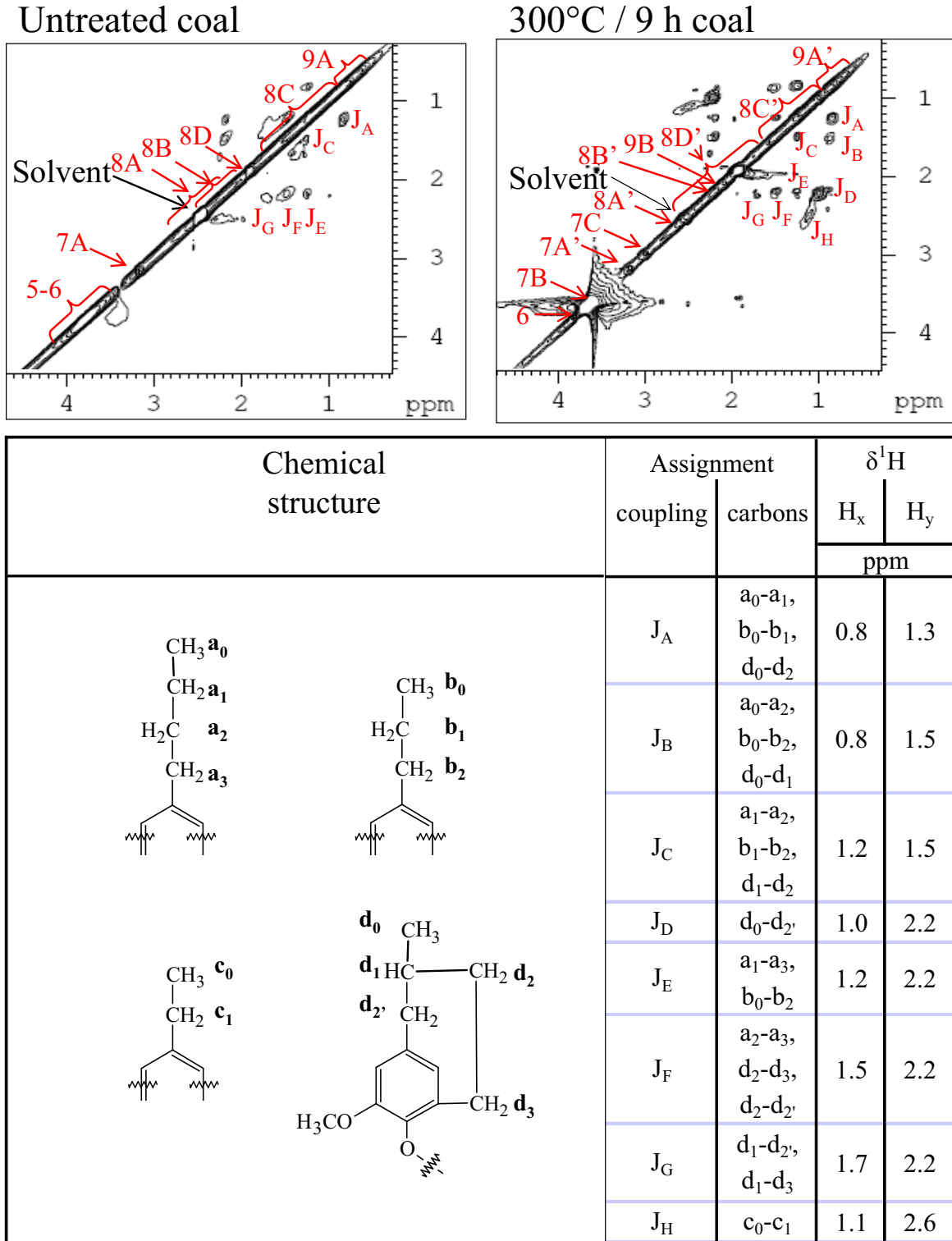




Figure III-11: Expanded view of TOCSY spectrum in Figure III-10  
Structural assignments for the  $^1\text{H}$ s are presented in a table below the data, with chemical shifts indicated for each coupled system.

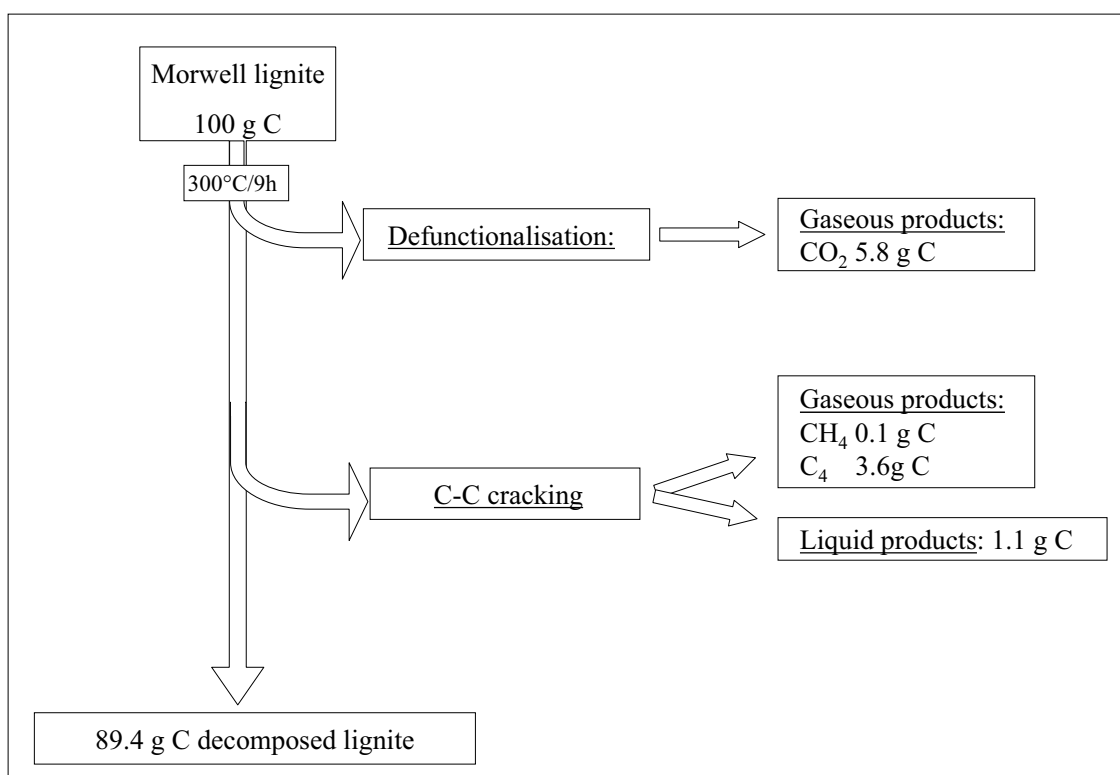


This confirms that the CH, CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups are widely dispersed in the structure and that carbons substituted with oxygenated functional groups disrupt long range connectivity within a single spin system. The cross peak J<sub>H</sub>, appearing only in the thermally stressed sample, is assigned to ethyl side chains on aromatic rings, which is in agreement with the DPMAS NMR data showing that pyrolytic degradation of the aliphatic side chains occurs during thermal stress.

### III.1.4. Overall processes of maturation

The changes in molecular composition are globally quantified from elemental analysis and solid state NMR, providing constraints for the chemical transformation of the lignin model to the rank of lignite. In addition to gaseous and liquids products derived from artificial maturation, structural evolution of the coalified wood model is described. The carbon balance and thermal decomposition processes are summarized in Figure III-12.

Figure III-12. Carbon mass balance of the Morwell lignite sample during 300°C/9h closed pyrolysis.



Pyrolysis experiments, performed at 300°C over a period of 9h, convert 10.6% of the Morwell coal carbon to gaseous and liquid products. Early transformations involve mainly the rearrangement of the coal, and generation of gaseous products as described by Solomon et al. (1988), as well as Behar and Hatcher (1995). First, a large amount of CO<sub>2</sub> is generated; then, gaseous hydrocarbons are produced in lower amounts. As much CO<sub>2</sub> (5.8% of carbon) is

released by defunctionalisation and is generated as gaseous and liquid hydrocarbons (4.8% in total as methane, butane and C<sub>14+</sub> liquid hydrocarbons). NMR data confirm that CO<sub>2</sub> is formed via defunctionalisation of carboxyl and carbonyl functional groups. The methane generated is insufficient to be associated with the loss of methoxy groups in NMR spectra (5.3% of carbons). At low maturation levels, methyl radicals, presumably derived from removal of methoxy groups, may be involved in multiple reaction pathways, forming various pyrolytic products as well as solid, liquid or gaseous hydrocarbons. Alternatively, methoxy groups may form methanol or formaldehyde, both of which could not be measured directly. Methane and butane could derive from reactions of methyl radicals but they also could evolve from pyrolytic degradation of the aliphatic side chains in lignin. This process could involve defunctionalisation of the side chain followed by pyrolysis.

Thermal evolution of the insoluble portion of the coal leads to an increase in cross linking and to the presence of symmetric aromatic structures. This process is in complete agreement with the cross linking processes at low temperature proposed by Solomon et al. (1990) who suggested that, at low temperature and prior to tar evolution, cross linking of the kerogen is correlated to CO<sub>2</sub> loss, water and light hydrocarbons generation. We determined from quantitative NMR that half of the side chains disappeared via formation of gaseous products (CO<sub>2</sub>, methane and butane).

Behar and Hatcher (1995) have shown that the liquid C<sub>14+</sub> fraction contains aromatic structural units. However, these are minor as our carbon balance indicates that they represent only 1.1% of the carbon. This suggests that aromatic rings in the residue are not significantly lost. Characterization from HRMAS NMR of the mature sample shows that linkages between the aromatic rings and the aliphatic side chains increase but do not enhance the aromaticity of the structure. Oxygenated and protonated carbons on the aromatic rings are converted to carbon-carbon linkages and the proportion of CH increases in the side chains. The proportion of naphthenic rings seems to increase upon maturation, perhaps because of the alteration of the linear side chains.

### III.1.5. Conclusions

This paper is part of a study that seeks to define the relative importance of defunctionalisation and cracking processes during early thermal decomposition of fossil OM from numerous sources. Understanding and quantifying these processes is paramount to developing improved kinetic models that are used to evaluate the extent of petroleum generation in sedimentary basins. The paper examines the early reactions for the thermal evolution of a Type III kerogen using as a starting point the chemistry of a sample derived from coalified wood collected from the Gippsland Formation, Morwell open cut mine (Victoria, Australia). The experimental data obtained from artificial maturation in a closed-system reactor will be used for comparison with results of a joint study that proposes use of a

new technique for determining maturation changes, i.e. that of molecular dynamics simulations with a reactive force field. The structural model for the Morwell coal proposed in this paper (Figure III-5) is the only input data for the molecular dynamics simulations. For this reason, the lignin model of Nimz, (1974) is selected to represent the angiosperm origin of the Morwell sample.

All the structural changes mentioned lead to a rearrangement of the coal that can be described through a molecular model that is the subject of a future study, where we expect to reproduce using molecular dynamic simulations the chemical processes observed experimentally in the current paper in order to validate the simulation procedure and to confirm, from a theoretical point of view, reaction processes proposed here and in the literature. In a sense, positive results from the dynamic simulations would also validate the structural model for the Morwell coal.

## **III.2. Simulations numériques du craquage primaire du lignite de la mine de Morwell**

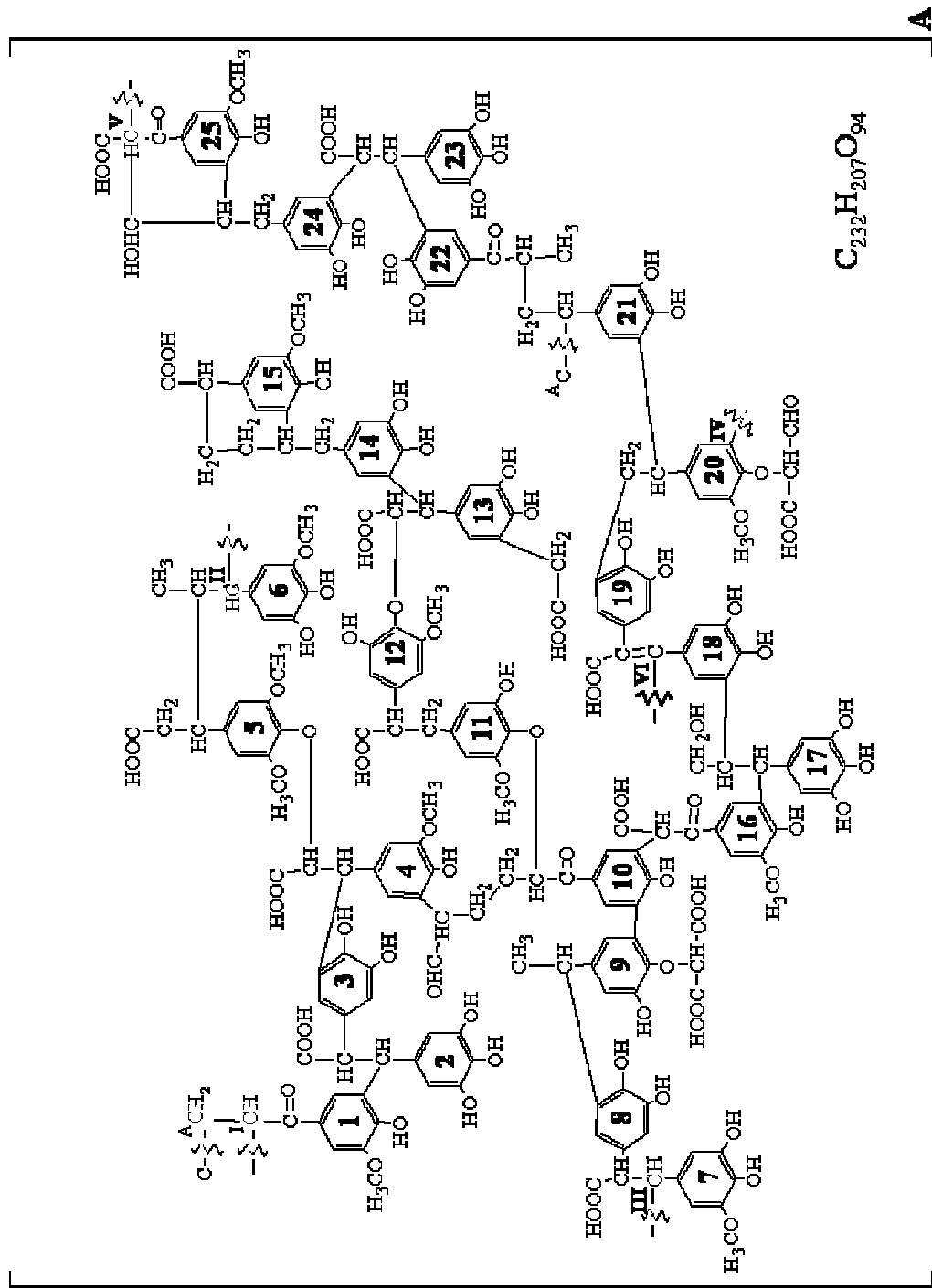
Des simulations dynamiques couplées au champ de forces réactif ReaxFF (van Duin et al. 2001) sont utilisées pour reproduire à l'échelle moléculaire la décomposition thermique du charbon de Morwell. A partir d'un agencement moléculaire en 3D, l'énergie du système est calculée sur l'ensemble de la structure dont le nombre d'atomes reste constant. Dès lors, la stabilité de la structure évolue, les énergies de liaison varient permettant des ruptures et des formations de liaison au sein du système. Ainsi ces simulations vont nous permettre d'observer les premières étapes de décomposition moléculaire du modèle du charbon de Morwell défini dans la section précédente. Dans un premier temps, la procédure de simulation est mise en place sur des systèmes moléculaires contenant moins de 500 atomes. Ces systèmes sont représentatifs des unités structurales du charbon étudié et nous permettent de tester la procédure de simulation sur un système possédant des propriétés physico-chimiques équivalentes au modèle étudié. Dans un second temps la procédure mise en place est utilisée pour simuler la décomposition thermique du modèle de charbon. Les résultats de ces simulations seront validés par comparaison qualitative avec les résultats expérimentaux de la section III-1.

### **III.2.1. Procédure de simulation numérique**

#### **a) Sélection des modèles moléculaires initiaux**

Le charbon de Morwell riche en structures aromatiques est constitué essentiellement de molécules de lignines altérées au stade de lignite et est thermiquement immature. Un modèle moléculaire de cet échantillon a été proposé dans la section précédente. La structure de notre échantillon a été caractérisée expérimentalement (analyse élémentaire, spectroscopie infra-rouge, résonance magnétique nucléaire  $^{13}\text{C}$  en phase solide). Le modèle proposé (Figure III-13) a été construit par transformation d'un modèle de lignine angiosperme issu de la littérature (Nimz, 1974).

Figure III-13. Modèle structural de lignite de Morwell construit à partir de la structure de lignine de bois de hêtre de Nimz (1974) par Salmon et al. (2009b).



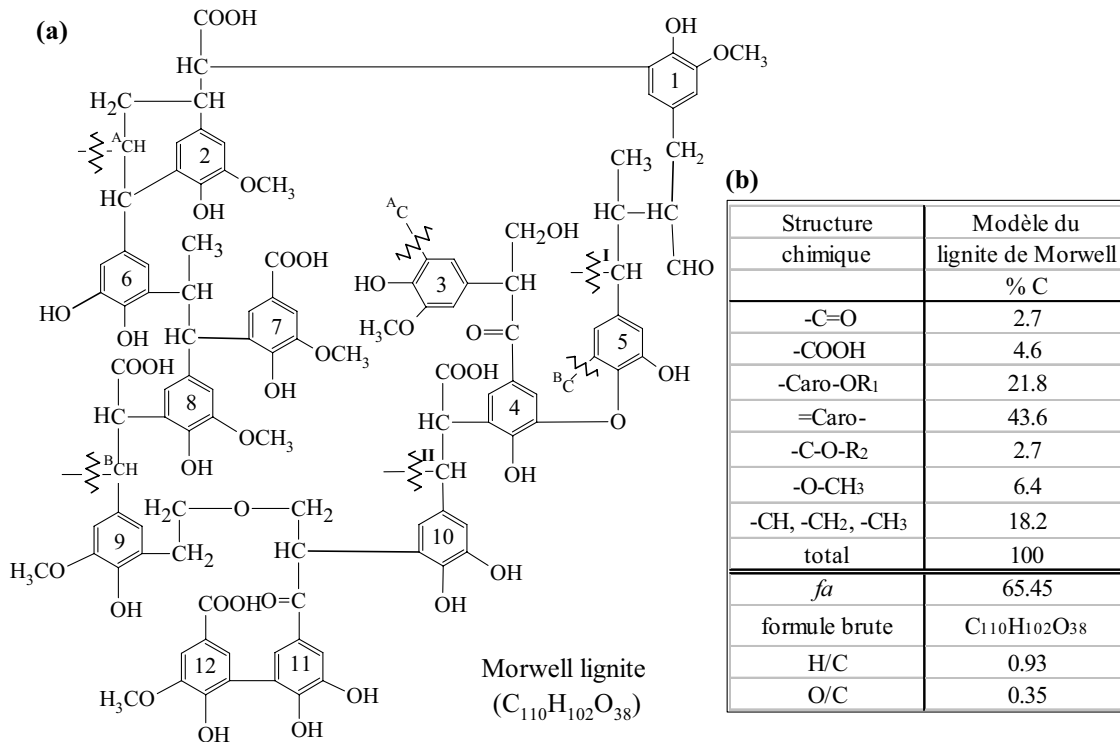
Précédemment (introduction du chapitre III et section III-1), nous avons considéré que le modèle de lignite B de Hatcher (1989) est moins représentatif des structures angiospermes de notre échantillon que le modèle de lignine de Nimz (1974). Cependant, les modèles de Hatcher (1989) et de Salmon et al. (*in press b*) sont tous deux représentatifs de charbons au stade de lignite B et sont dérivées d'échantillons provenant de la même région. La structure du modèle de Hatcher (1989) est contrainte à partir des propriétés d'un échantillon de charbon de la mine de Yallourn voisine de la mine de Morwell (Holgate, 1985 ; Figure III-1). La principale différence entre ces deux modèles est leur origine botanique, le modèle de Hatcher (1989 a) est gymnosperme tandis que le modèle de Salmon et al. (*in press b*) est angiosperme. Ainsi, ces deux modèles peuvent être utilisés pour décrire les processus de décomposition thermique des charbons au stade de lignite. Les simulations sur ces deux modèles nous permettrons aussi de définir si la différence structurale entre ces deux modèles engendre des processus de maturation thermique significativement différents.

Afin de diminuer l'écart structural entre les deux modèles, la composition atomique et structurale du charbon Morwell a été comparée aux données calculées à partir de ce modèle (Tableau III-4). Ensuite la proportion des fonctions chimiques du modèle de Hatcher (1989) a été ajustée jusqu'à obtenir une composition chimique et atomique du modèle gymnosperme proche de celle du charbon Morwell. Des groupement fonctionnels ont été incorporés au modèle de lignite B : deux fonctions phénol ont été remplacées par un methoxy et trois alcools ont été remplacés par un acide carboxylique. Une fonction cétone a été remplacée par une fonction aldéhyde car un signal attribué aux fonctions aldéhydes est détecté par RMN TOCSY. La structure ainsi obtenue est représentée dans la Figure III-15. Il est important de souligner qu'aucune unité syringyl ne peut être introduite dans cette structure. Ceci est dû à l'origine gymnosperme du modèle.

Tableau III-4 Composition chimique de l'échantillon de lignite de la mine de Morwell (données RMN) et du modèle de lignite B de Hatcher (1989, *fa*: aromaticité).

Structure chimique	Echantillon de charbon Morwell (Salmon et al. 2009b)	Modèle de lignite (Hatcher 1989)
	% C	% C
-C=O	3.5	2.8
-COOH	6.6	1.9
-Caro-OR <sub>1</sub>	25.8	21.3
=Caro-	39.1	45.4
-C-O-R <sub>2</sub>	2.1	5.6
-O-CH <sub>3</sub>	6.1	4.6
-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>	16.9	18.5
total	100.0	100.0
<i>fa</i>	64.9	66.7
formule brute		C <sub>108</sub> H <sub>102</sub> O <sub>34</sub>
H/C	0.94	0.94
O/C	0.39	0.31

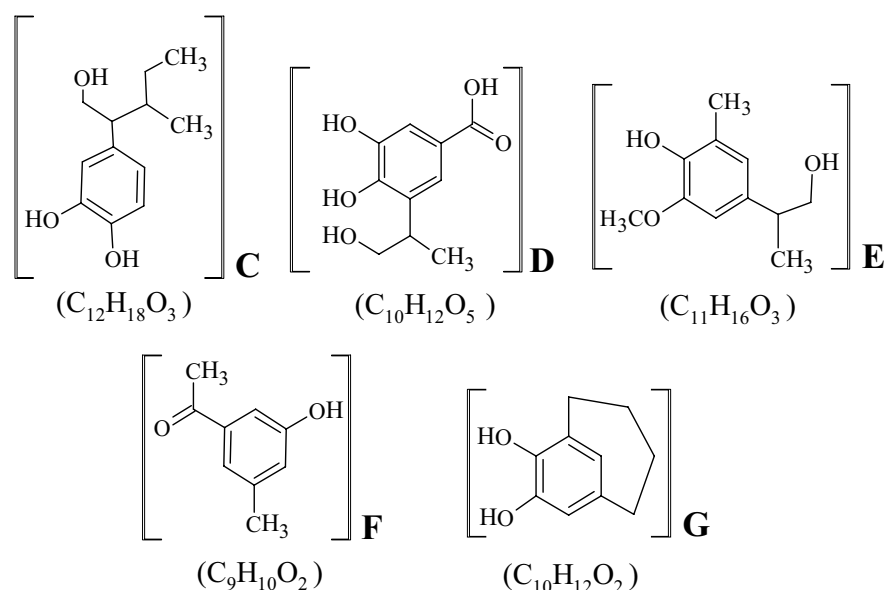
Figure III- 14: (a) Modèle structural et (b) composition chimique du lignite de Morwell obtenue par modifications du modèle de Hatcher (1989).





Dans le but de mettre en place la procédure de simulation, nous avons dans un premier temps utilisé des modèles structuraux appelé « modèles fonctionnels » dans notre étude et contenant 24 à 33 atomes. Ces modèles (Figure III-15) représentent différentes unités aromatiques présentes dans les macromodèles de lignite (Figure III-13, III-14). Ces unités aromatiques sont p-hydroxylées, substituées par des fonctions méthoxy et par une chaîne aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> elle-même substituée par des fonctions oxygénées (carboxyle, carbonyle et hydroxyle).

Figure III-15: Unités aromatiques représentatives des structures fonctionnelles des unités composant les lignites. C : hydroxyle, D : acide, E : méthoxy, F : cétone et G : cycle aliphatique.



## b) Mise en place de la modélisation dynamique réactive couple au champ de force réactif ReaxFF

### ◇ Procédure de simulation

Une procédure de simulation (Figure III-16) similaire à celle mise en oeuvre pour l'algaenan, a été utilisée pour étudier la décomposition thermique des modèles de lignite (section I.3.3 et II-2). Comme pour l'algaenan, les simulations sont paramétrées pour reproduire le plus fidèlement possible les conditions de pyrolyse en milieu confiné utilisées dans la section III-1.

Les calculs de dynamique moléculaire se font sur des boîtes périodiques cubiques contenant les structures moléculaires présentées ci-dessus. Chaque système initial contient un seul type de molécule (modèles fonctionnels ou macromodèles), la densité de la boîte est alors

inférieure à  $0,1 \text{ kg.dm}^{-3}$ . Dans le cas des simulations sur les modèles fonctionnels, chaque molécule est dupliquée afin d'obtenir un système contenant environ 500 atomes (Tableau III-5).

Figure III-16 : Procédure de simulations

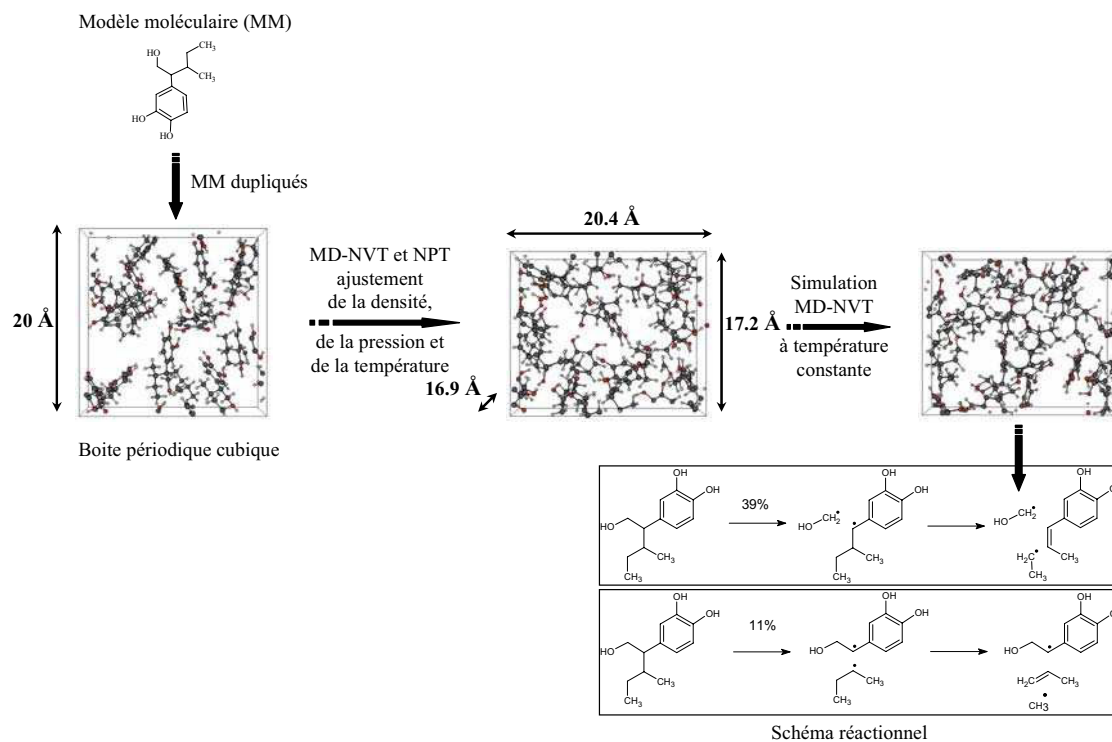
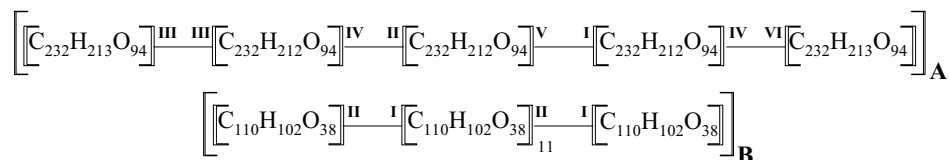


Tableau III-5. Paramètres des simulations MD-NVT, des deux macromodèles de lignite et des modèles fonctionnels.

Modèles		Structure initiale		volumes Å <sup>3</sup>	pression Mpa	densité initiale kg.dm <sup>3</sup>	densité finale kg.dm <sup>3</sup>
		nb d'atomes par modèle	nb de modèles par simulation				
Macromodèle	A Lignite	2692	1	55360	10	1.43	0.68
	B Lignite	2796	1	45258	10	1.43	0.83
Modèles fonctionnels	C Hydroxyle	33	15	6550	10	1.43	0.80
	D Acide	27	18	9009	10	1.43	0.70
	E Métoxy	30	17	7037	10	1.43	0.79
	F Cétone	21	24	6985	10	1.43	0.86
	G Cycle aliphatique	24	21	7159	10	1.43	0.80

En revanche, dans le cas de macromodèle, un seul géopolymère est construit dans la boîte initiale. Chaque macromodèle est polymérisé, suivant l'enchaînement présenté dans la Figure III-17 qui constitue des systèmes d'environ 2700-2800 atomes.

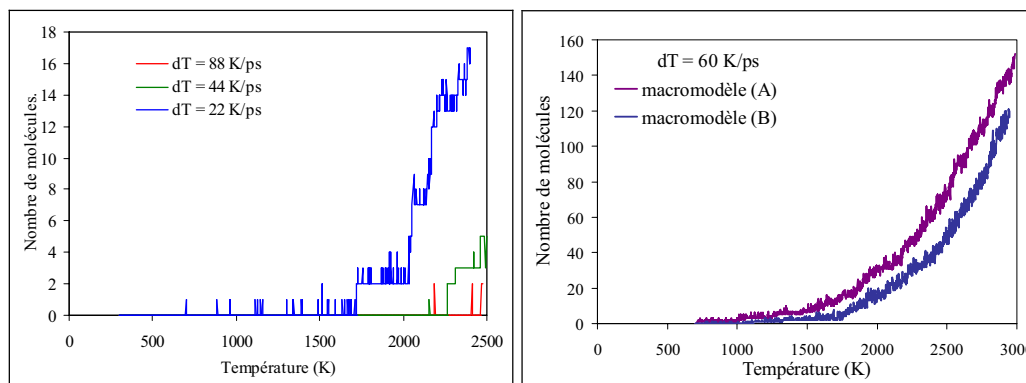
Figure III-17: Enchaînement des macromodèles A et B de lignite de Morwell permettant de constituer des géopolymères d'environ 2700-2800 atomes. Les chiffres romains correspondent aux carbones situés aux extrémités des macromodèles A et B présentés dans les Figures III-13 et III-14.



La mise en œuvre des simulations dynamiques nécessite plusieurs étapes, schématisées dans la Figure III-16. Ces étapes, déjà décrites dans la section I.3.3 sont les suivantes : Dans un premier temps, des simulations dynamiques dans l'ensemble canonique NVT (nombre d'atomes, volume et température contrôlé) et à faible température, 2 K et 50 K servent à initialiser les vitesses des modèles fonctionnels et des macromodèles. Dans un second temps, le système est équilibré à 300 K par simulation dynamique NVT pendant 2,5 picosecondes. Le thermostat de Berendsen (Berendsen et al., 1984) est alors utilisé pour stabiliser la température (détail voir section I.3.2.b). Le système est ensuite compressé afin d'atteindre une densité de  $d = 1.4 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , correspondant à la densité solide expérimentale d'un échantillon de charbon de Morwell. Pour cela, les dimensions de la boîte sont réduites progressivement pendant 1,25 ps à 300 K. Ensuite sous pression contrôlée de 100 bar (soit 10 MPa) et une température contrôlée de 750 K, une simulation dynamique (25 ps) est effectuée afin de relaxer l'énergie des molécules. Ceci entraîne une extension du volume, la densité devient alors pour les modèles fonctionnels d'environ  $0,8 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$  et pour les macromodèles d'environ  $0,7 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Tableau III-5).

Des simulations à température croissante sont ensuite effectuées entre 300 et 2500 K. Pour les modèles fonctionnels, des gradients de température de 88, 44 et 22K/ps sont appliqués. Pour les macromodèles un seul gradient de 60 K/ps est utilisé (Figure III-18). Ces simulations permettent de déterminer la température à partir de laquelle le système étudié devient réactif.

**Figure III-18.** Détermination de température d'initiation utilisant NVT-MD et vitesse de chauffage de 22, 44 et 88 K/ps



Les résultats des simulations soumis à un gradient de température montre que la réactivité thermique devient significative entre 1700 et 2500 K pour les modèles fonctionnels et à environ 1000 - 1100 K pour les macromodèles. Cependant les simulations à température constante sont numériquement préférables pour suivre les processus de décomposition thermique afin de stabiliser le système pendant les simulations. Pour chaque modèles fonctionnels les simulations durent 50 ps pour des température de 2000, 2100 et 2200 K tandis que pour les macromodèles, les simulations sont effectués à des température de 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 K pendant 30 à 80 ps.

L'échelle de temps des simulations (de l'ordre de 50 picosecondes) est bien inférieure à celle utilisé au cours des expériences (9h de pyrolyse). Pour cette raison dans les simulations, la température doit être augmentée de 473 à 573 K dans les expériences, alors que pour les simulations, des températures de 1000 à 2000 K, sont nécessaires pour permettre d'observer des réactions chimiques à l'échelle moléculaire. Dans ces conditions de haute température on s'attend à modifier l'importance relative de certains processus ou de certaines espèces, en raison des énergies d'activation différentes. Malgré cela, pour l'essentiel, on devrait conserver qualitativement la même chimie (détails section I.3.3.b).

#### ◇ *Repétabilité de la réactivité*

Etant données la faible quantité d'atomes considérée dans les simulations avec les modèles fonctionnels, il est nécessaire de vérifier la reproductibilité statistique des réactions. Pour chaque modèles fonctionnels, une boîte périodique est construite contenant entre 15 et 24 modèles suivant la taille des modèles (Tableau III-5). Cinq différentes conformations spatiales sont considérées comme système de départ pour chaque modèle fonctionnel. Ceci permet d'évaluer la reproductibilité des événements chimiques observés. La Figure III-19 présente les résultats obtenues lors de la décomposition du modèle fonctionnel hydroxyle aux températures 2000 K, 2100 K et 2200 K. La même tendance de décomposition et de genèse des produits est observée à 2000 K et 2100 K. Entre 0 à 4 et 0 à 7 modèles initiaux sont

dégradés formant respectivement entre 0 et 10, et 0 et 11 molécules. A 2200 K, la décomposition est nettement plus importante. La décomposition de 5 et 10 modèles hydroxyles génèrent entre 11 et 21 molécules. Ceci indique qu'autant de réactions d'initiation que de réactions secondaires se sont produites générant une quantité importante de produits de décomposition. Le Tableau inclu dans la Figure III-19 liste les produits de décomposition obtenus au bout de 50 ps à 2000, 2100 et 2200 K. Pour les trois températures, des produits similaires sont formés. On observe à 2000 et 2100 K la formation de quelques produits issus de la recombinaison de deux modèles initiaux ( $C_{24}H_{36}O_6$ ) ou d'un modèle initial et d'un produit de décomposition ou encore de deux produits de décomposition ( $C_{24}H_{35}O_5$ ,  $C_{18}H_{20}O_4$ ,  $C_{14}H_{22}O_2$ ,  $C_{13}H_{21}O_4$ ). Par ailleurs, les réactions de décompositions précoces (Tableau III-6) sont déduites à partir de la structure du modèle initial et de la composition finale des simulations. On observe que 5 liaisons sont particulièrement fragiles et sont à l'origine de la genèse de radicaux de butyle, méthyle, hydroxyle, méthylhydroxyle et de molécule de propène. Ceci montre que la dispersion observée est due à un enchaînement différent des réactions en fonction de la conformation spatiale initiale du système.

**Figure III-19.** Reproductibilité des événements chimiques observés sur cinq conformations spatiales du modèle fonctionnel hydroxyle. La liste des composés formés au bout de 50 ps est présentée dans le tableau de droite. Le nombre minimum et maximum de chaque molécule observée au cours des simulations sur les différentes conformations spatiales est indiqué.

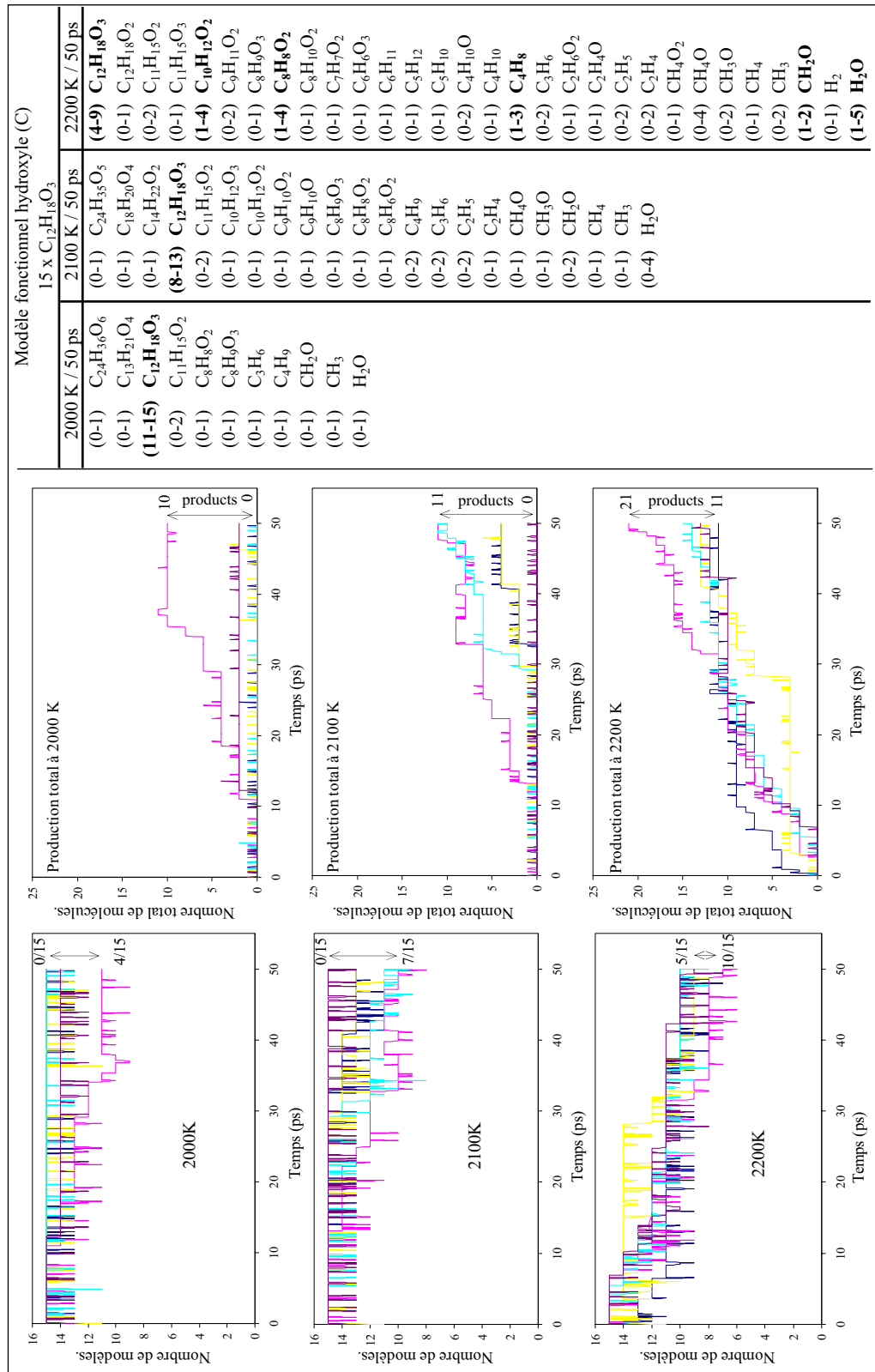


Tableau III-6 Principales réactions de décomposition du modèle fonctionnel hydroxyle déduit de la liste des produits formés à 2000, 2100 et 2200 K au bout de 50 ps de simulations.

2000 K / 50 ps		2100 K / 50 ps		2200 K / 50 ps	
Réactif	Produits	Réactif	Produits	Réactif	Produits
$C_{12}H_{18}O_3$	$\rightarrow C_{11}H_{15}O_2 + CH_3O$ $C_{11}H_{15}O_2 + CH_2O + H$	$C_{12}H_{18}O_3$	$\rightarrow$ $C_{11}H_{15}O_2 + CH_2O + H$ $C_{11}H_{14}O_2 + CH_2O$ $C_{10}H_{12}O_2 + CH_3 + CH_3O$ $C_9H_{10}O_2 + C_3H_6 + H_2O$	$C_{12}H_{18}O_3$	$\rightarrow C_{12}H_{17}O_3 + H$  $C_{10}H_{12}O_2 + CH_3 + CH_3O$ $C_9H_{10}O_2 + C_3H_6 + H_2O$ $C_9H_{11}O_2 + C_3H_6 + HO$ $C_8H_{10}O_2 + C_4H_8$ $C_8H_9O_3 + C_4H_9$
	$C_8H_9O_3 + C_4H_9$ $C_8H_9O_3 + C_3H_6 + CH_3$ $C_8H_8O_2 + C_4H_9 + OH$		$C_8H_9O_3 + C_3H_6 + CH_3$ $C_8H_8O_2 + C_4H_9 + OH$ $C_8H_6O_2 + C_3H_6 + CH_4 + H_2O$		$C_8H_8O_2 + C_4H_9 + OH$

Ainsi, des variations importantes sont observées entre des simulations dans les 5 conformations spatiales. L'analyse détaillée des produits formés après 50 ps montre que les premières réactions de décompositions similaires se déroulent quelque soit la conformation spatiale. Cependant, la probabilité de ces réactions est fonction du temps et de la conformation spatiale initiale du système. Au vu de ces résultats, l'analyse statistique des réactions est nécessaire pour une approche quantitative de la décomposition thermique. Néanmoins, une certaine reproductibilité qualitative de la réactivité est obtenue permettant une analyse qualitative des processus sur une seule conformation et plusieurs températures.

### III.2.2. Résultats numériques de la maturation thermique

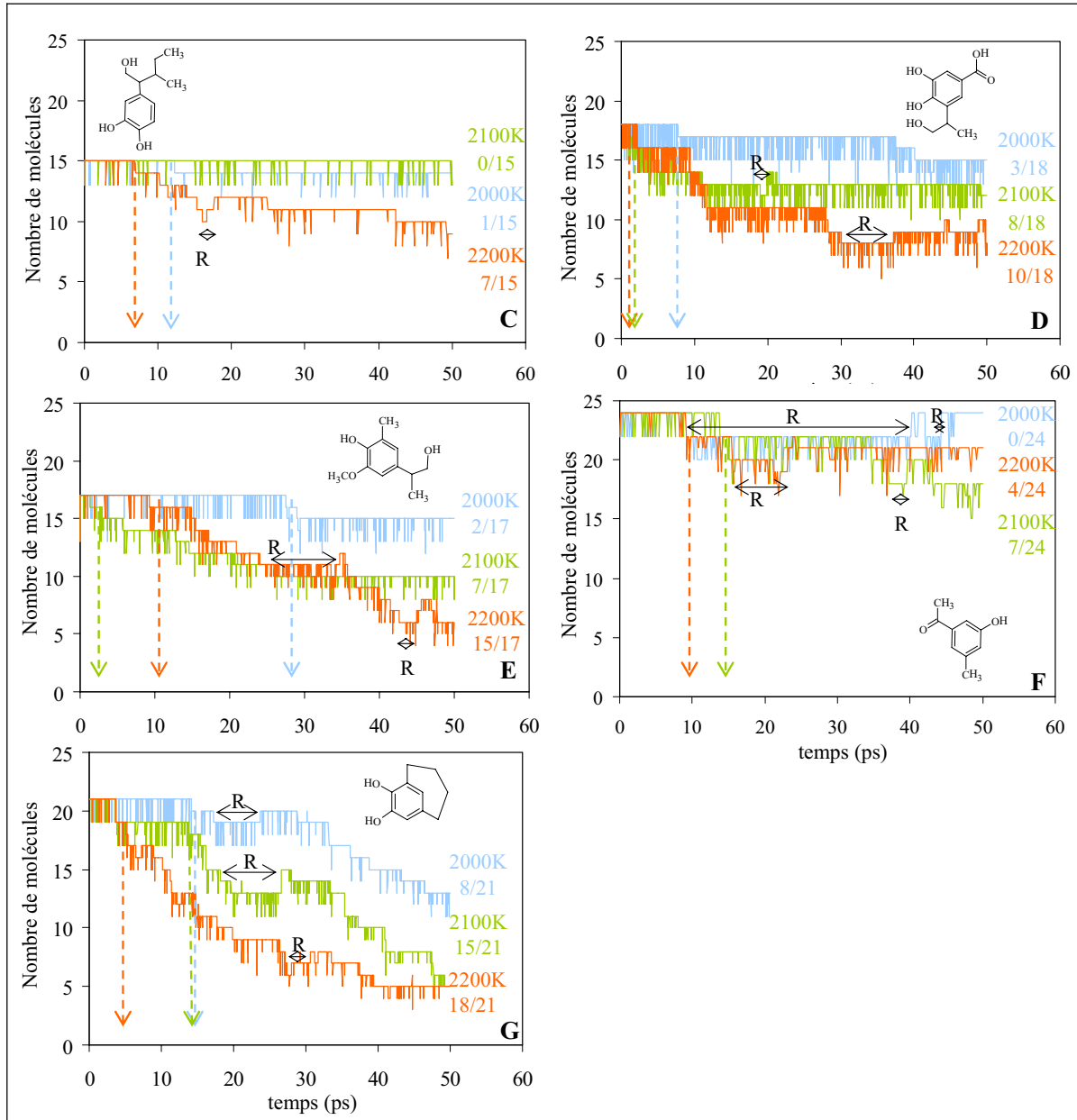
#### a) Maturation thermique des modèles fonctionnels

La Figure III-20 montre les résultats obtenus sur la cinétique de décomposition de chaque modèle fonctionnel lors des simulations dynamiques à 2000, 2100 et 2200 K pendant 50 ps. On observe que la réactivité ne dépend pas strictement de la croissance de la température. Ce résultat surprenant est en fait un artefact de simulation. En effet, des réactions réversibles, noté R, se déroulent assez fréquemment au cours des simulations sur les cinq modèles fonctionnels. Ces réactions sont temporaires et correspondent à des additions de modèles fonctionnels ou à des dismutations inverses entraînant un transfert d'hydrogène. Pour un pas plus grand d'enregistrement de l'évolution moléculaire, ces réactions deviendraient moins fréquentes, voire inexistantes.

Les modèles fonctionnels contenant un cycle aliphatique (G), méthoxy (E), et acide (D) ont une vitesse de décomposition plus importante que les modèles hydroxyle (C) et cétone (F). Par ailleurs, la réaction d'initiation est plus précoce pour le modèle contenant une fonction acide (D) que pour le modèle contenant un cycle aliphatique (G) et le modèle

methoxy (D). A ce stade de l'étude, cette séquence de réactivité globale des modèles fonctionnels semble logique. L'analyse détaillée des ruptures de liaisons présentée ci-après confirmera la cohérence de ces résultats par rapport aux énergies de dissociation de la littérature.

Figure III-20. Décomposition thermique, des modèles fonctionnels, au cours des simulations NVT à 2000, 2100 et 2200 K





Les produits de décomposition listés dans les tableaux III-7 et III-8 sont classés en quatre catégories :

- Les composés aromatiques contenant au moins un cycle aromatique. Ces composés peuvent être considérés comme résidu solide contenant les structures résistantes au stress thermique.

- Les composés alkyles ( $C_1$ - $C_4$ ) proviennent de la décomposition de la chaîne latérale. Cette fraction contient l'ensemble des composés oxygénés tels que le formaldéhyde, éthanol, et le propanol, les hydrocarbures de faible masse moléculaire tels que le butane, le propane, éthylène, le méthane et des radicaux correspondants.

- Les autres composés sont les molécules inorganiques telles que l'eau, le  $CO_2$  ou le dihydrogène ( $H_2$ ).

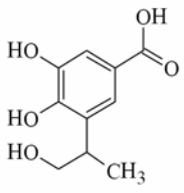
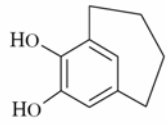
- les produits de condensation sont obtenus uniquement à partir des produits de décompositions des modèles fonctionnels contenant la fonction acide et la chaîne aliphatique cyclique (Tableau III-10). Ces structures contiennent plus d'atomes de carbone que les modèles initiaux de la fonction acide ( $C_{10}H_{12}O_5$ ) et du cycle aliphatique ( $C_{10}H_{12}O_2$ ).

L'analyse de ces structures montre que le modèle fonctionnel cétone ne forme quasiment pas de composés alkyles et très peu de structures aromatiques différentes du modèle initial. Seul des échanges d'hydrogène par dismutation inverse entre deux molécules initiales cétones sont observés. La fonction cétone en position benzylique n'est pas défonctionnalisée même à 2200 K alors que une fonction cétone en position  $\gamma$  par rapport au cycle aromatique serait plus labile. Les composés alkyles sont générés par les modèles fonctionnels contenant une chaîne latérale aliphatique contenant plus de 2 carbones (soit tous les modèles fonctionnels sauf le modèle cétone). De même, de l'eau est générée par tous les modèles fonctionnels sauf le modèle cétone. Au sein du modèle cycle aliphatique, seules les fonctions arylhydroxyles peuvent être à l'origine de la formation d'eau. Ainsi la formation des radicaux hydroxyles et de l'eau proviennent de la défonctionnalisation soit des fonctions hydroxyles présents sur la chaîne latérale soit des fonctions hydroxyles substituées directement sur les cycles aromatiques. Quant au  $CO_2$ , il est généré uniquement par le modèle fonctionnel D contenant une fonction acide carboxylique en position benzylique (cette fonction serait plus labile en position  $\gamma$  sur la chaîne latérale).

Tableau III-7 : Liste des structures obtenues après 50 ps de simulations NVT à 2000, 2100 et 2200 K sur les modèles fonctionnels contenant des fonctions hydroxyles, méthoxyles, méthoxy et cétones.

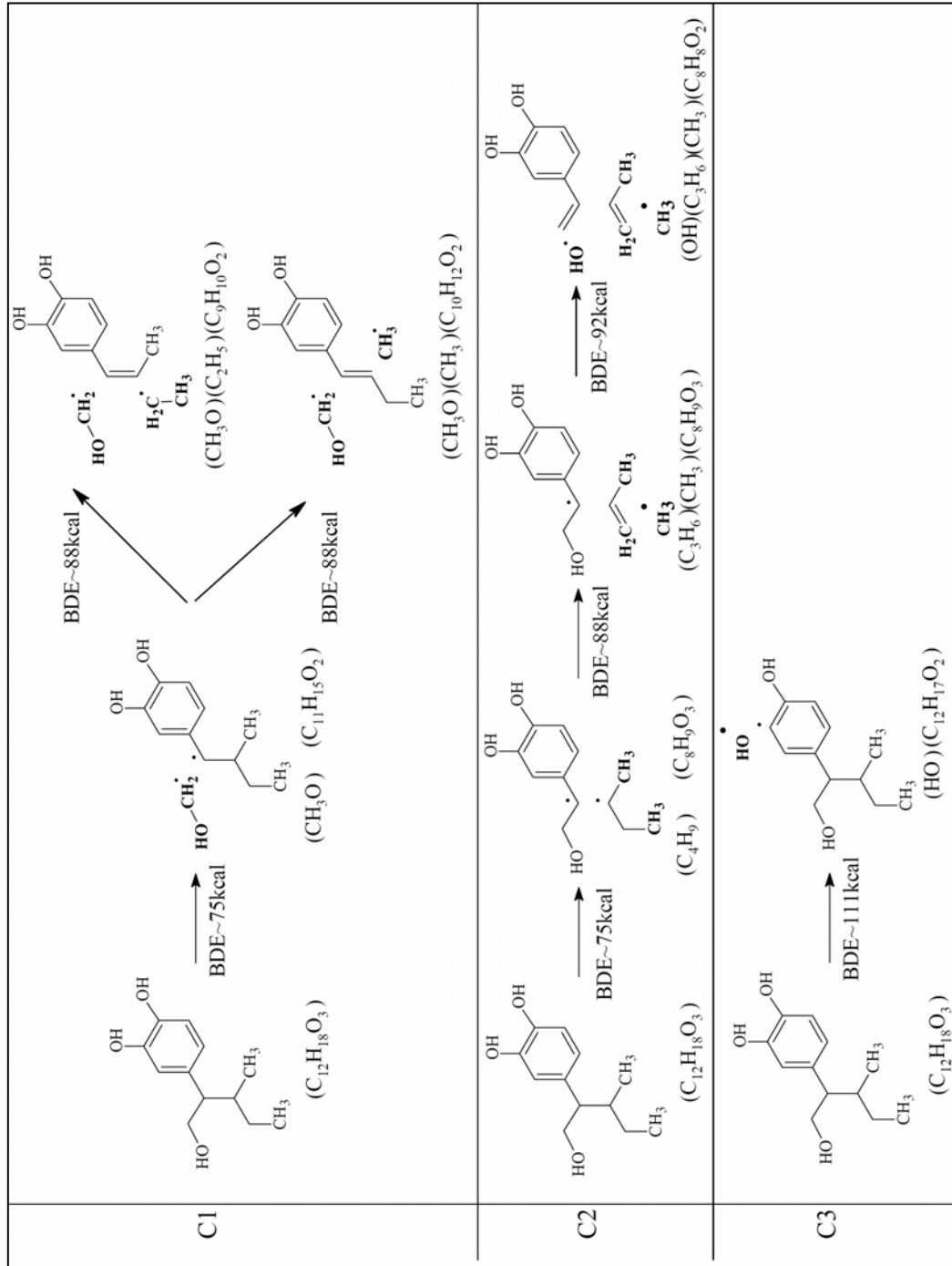
	Modèle fonctionnel hydroxyle (C)			Modèle fonctionnel méthoxy (E)			Modèle fonctionnel cétone (F)		
	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps
Composés aromatiques	14 $C_{12}H_{18}O_3$ $C_{11}H_{15}O_2$	15 $C_{12}H_{18}O_3$	9 $C_{12}H_{18}O_3$ $C_{12}H_{17}O_2$ $C_{10}H_{13}O_3$ $C_{10}H_{12}O_2$ $C_9H_{10}O_2$ $C_8H_9O_3$ $C_8H_8O_2$	15 $C_{11}H_{16}O_3$ $C_{10}H_{14}O_3$ $C_{10}H_{13}O_2$	10 $C_{11}H_{16}O_3$ $C_{10}H_{14}O_3$ $C_{11}H_{14}O_3$ $C_{11}H_{15}O_3$ $C_{11}H_{15}O_2$ $C_{10}H_{13}O_3$ $C_{10}H_{12}O_2$ $C_{10}H_{13}O_2$	6 $C_{11}H_{16}O_3$ 3 $C_{10}H_{14}O_3$ $C_{10}H_{13}O_3$ 2 $C_{10}H_{13}O_2$ 3 $C_{10}H_{12}O_2$ 2 $C_{10}H_{11}O_2$	24 $C_9H_{10}O_2$	18 $C_9H_{10}O_2$ 3 $C_9H_{11}O_2$ 3 $C_9H_9O_2$	21 $C_9H_{10}O_2$ $C_9H_{11}O_2$ $C_8H_7O_2$ $C_9H_9O_2$
	Composés alkyles	$CH_3O$	$C_3H_8O$ $C_2H_6O$ $CH_4O$ $C_4H_9$ $C_3H_6$ $C_2H_4$	$CH_2O$ $CH_3$	$CH_4O$ $CH_4O_2$ 3 $CH_2O$ $CH_3$ $CH_4$	$CH_3O$ $CH_4O$ 3 $CH_2O$ 5 $CH_3$ $CH_4$	$CH_3$		
Inorg		$H_2O$	$H_2O$	$H_2O$ $H_2$					

Tableau III-8: Liste des structures obtenues après 50 ps de simulations NVT à 2000, 2100 et 2200 K sur les modèles fonctionnels contenant des fonctions acides carboxyliques et des cycles aliphatiques.

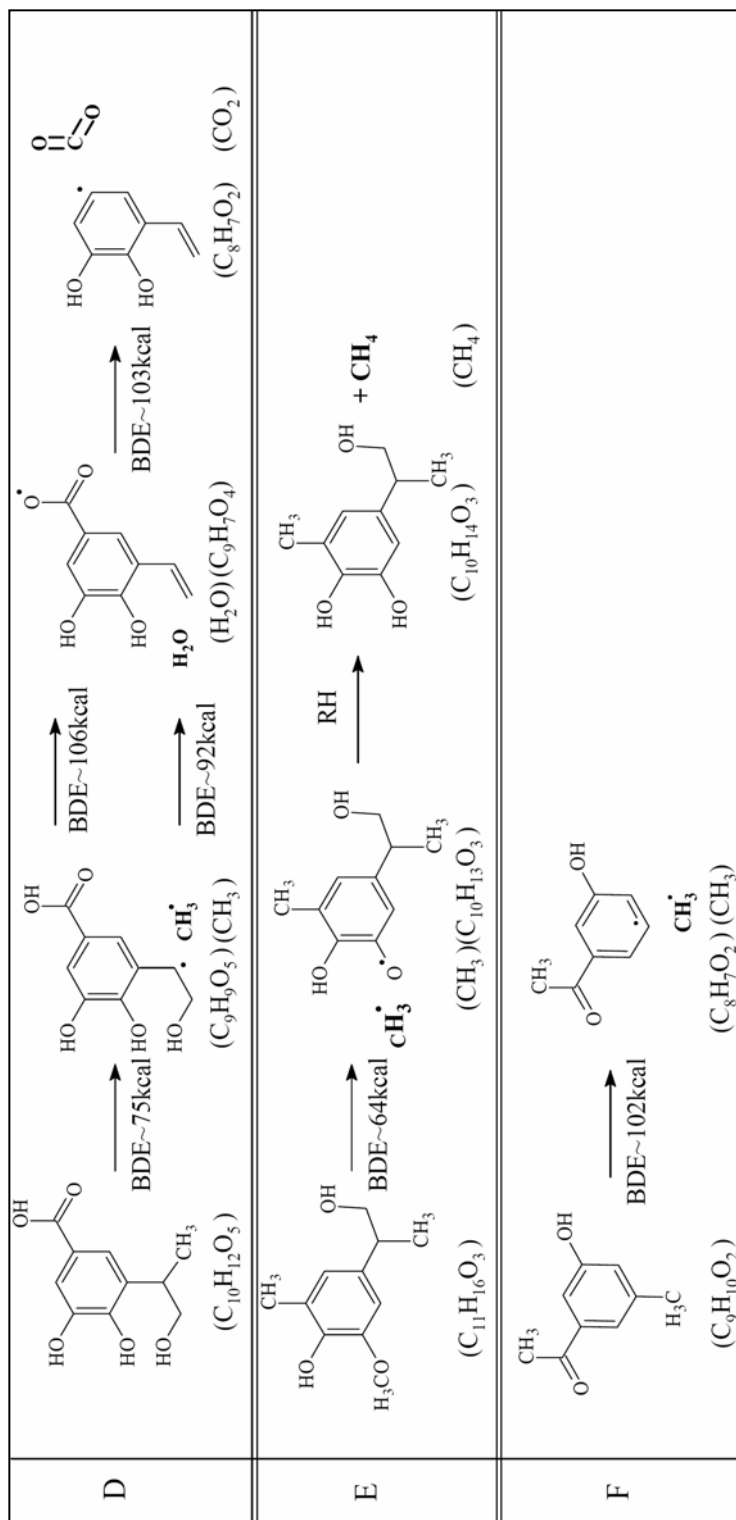
	 Modèle fonctionnel acide (D) 18 x C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>			 Modèle fonctionnel cycle aliphatique (G) 21 x C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		
	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps
	Composés aromatiques condensés	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> O <sub>9</sub>		C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Composés aromatiques	15 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	12 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> 3 C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> 2 C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> 2 C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	13 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 4 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 4 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Composés alkylés	CH <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 CH <sub>2</sub> O CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O 2 CH <sub>2</sub> O CH <sub>4</sub>	6 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 7 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Inorg	2 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O 2 CO <sub>2</sub>	3 H <sub>2</sub> O 2 CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O

Une liste, non exhaustive des réactions principales observées au cours des simulations à température constante entre 2000 et 2200 K, est présentée dans la Figure III-21. Pour chaque réaction les énergies de dissociation des liaisons (Luo, 2003) sont indiquées permettant de donner une importance relative des réactions les unes par rapport aux autres. On observe pour l'ensemble des modèles fonctionnels que les cycles aromatiques ne sont pas décomposés, seule la chaîne aliphatique latérale des unités ainsi que les fonctions oxygénées sont dégradées. Lors de la décomposition de tous les modèles fonctionnels, des radicaux sont formés par une dépolymérisation rapide de la chaîne aliphatique latérale. En terme de défonctionnalisation, la déshydroxylation à la fois des fonctions hydroxyl-alkyles et -aryles est obtenue suivant les mécanismes C2 et C3. Cette déshydroxylation est à l'origine de la formation de radicaux hydroxyle et de molécules d'eau. Quelquefois, les fonctions hydroxyles en β position sur la chaîne aliphatique sont libérées sous la forme de composés oxygénés tels que le formaldéhyde, le formol, éthanol, et le propanol.

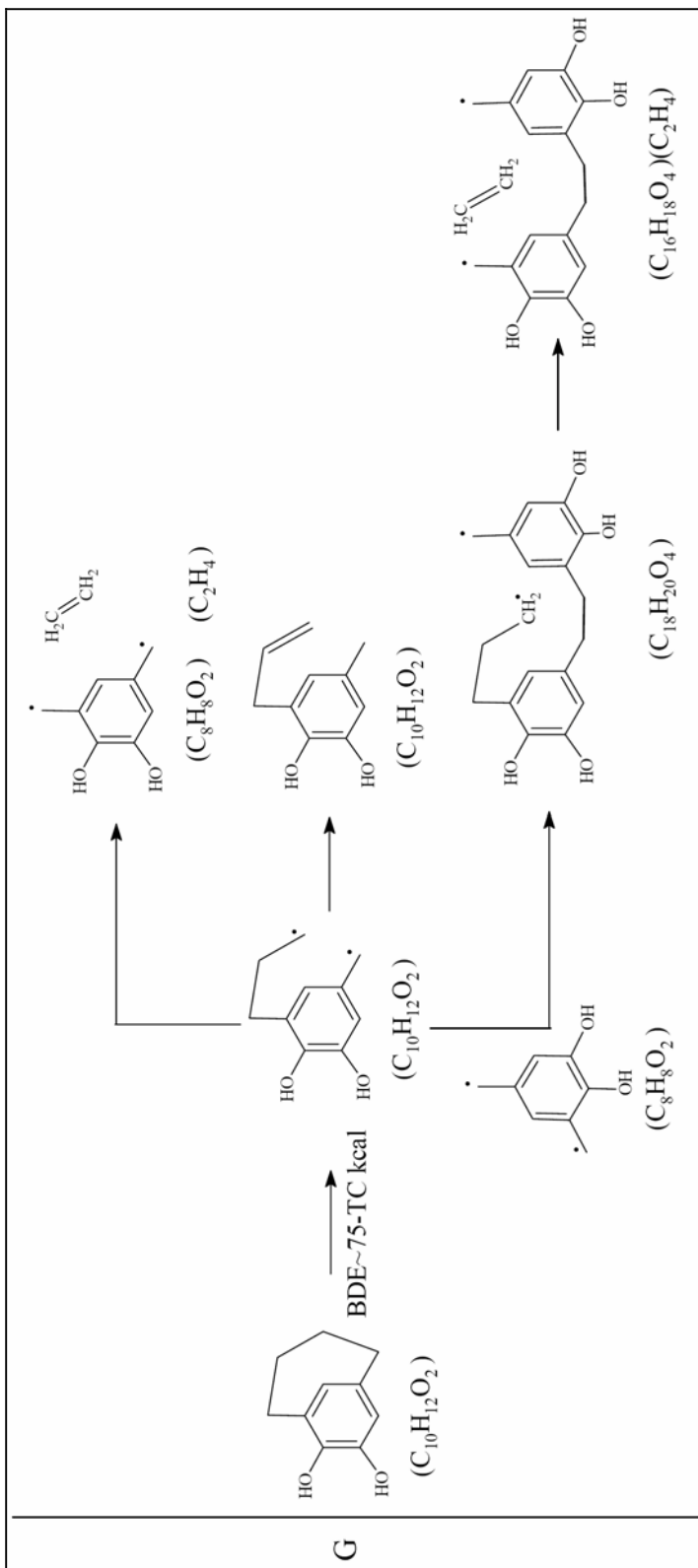
Figure III-21. Principales réactions observées lors de la décomposition thermique des modèles fonctionnels à 2000, 2100 et 2200 K. Les énergies de dissociations (BDE) sont indiquées pour chaque réaction en kcal (Luo, 2003, TC : tension de cycle).



Suite du tableau

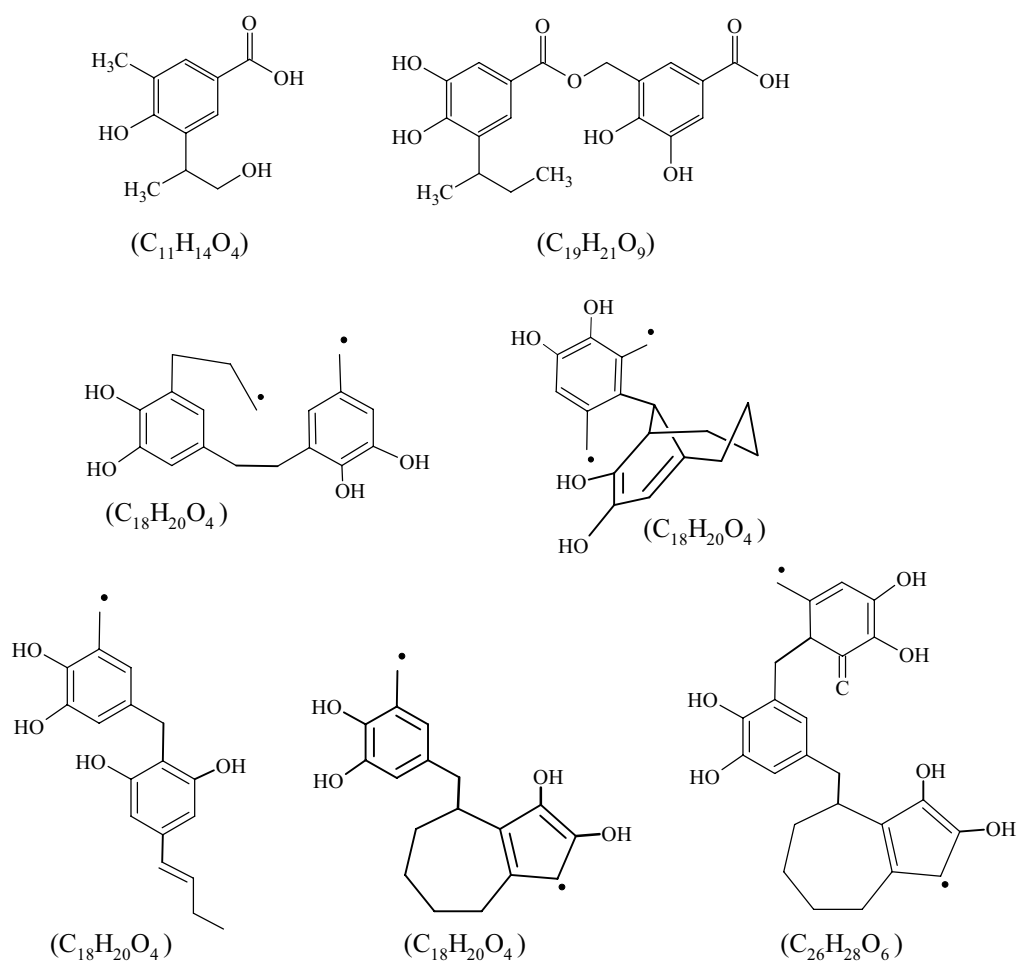


Suite du tableau



La décarboxylation des fonctions acides en  $\text{CO}_2$  est obtenue lors de la décomposition des modèles fonctionnels acides (D). La fonction cétone contenue dans le modèle fonctionnel (F) montre une grande stabilité au stress thermique (réaction F). Cette stabilité peut s'expliquer notamment par la position benzylique de cette fonction cétone. La réaction E correspond au mécanisme de défonctionnalisation des méthoxy, formant des radicaux méthyle et phénol. Les molécules stables de méthane et de catéchol sont ensuite générées par hydrogénation de ces radicaux. La décomposition du modèle fonctionnel contenant un cycle aliphatique (réaction G) présente à la fois des mécanismes de dépolymérisation de la chaîne aliphatique et de condensation des structures radicalaires. Les réactions consécutives à l'ouverture d'un cycle ont été détaillées par Herbinet et al. (2006) dans le cas de la décomposition thermique du tricyclodécane. Au cours de nos simulations, la genèse de radicaux est à l'origine de réarrangements importants du squelette hydrocarboné entraînant la formation de structures complexes telles que celles présentées en Figure III-22. Les réactions d'addition et de terminaison sont à l'origine de ces structures de masse moléculaire plus élevée que celle du modèle de départ.

**Figure III-22.** Exemple de structures issues de la recombinaison de radicaux des modèles fonctionnel acide (D) et cycle aliphatique (G).



Les résultats des simulations sur les modèles fonctionnels nous ont permis de définir les processus élémentaires de décomposition des principales structures du lignite. La chaîne latérale des unités aromatiques est fortement affectée par la décomposition thermique (par des processus de craquage des liaisons C-C et de défonctionnalisation des acides carboxyliques et des hydroxyles) alors que les cycles aromatiques subissent essentiellement des défonctionnalisations des hydroxyles et des méthoxy. Les processus définis dans la littérature ont été reproduits validant la procédure de simulation proposée.

## **b) Maturation thermique des macromodèles de lignite.**

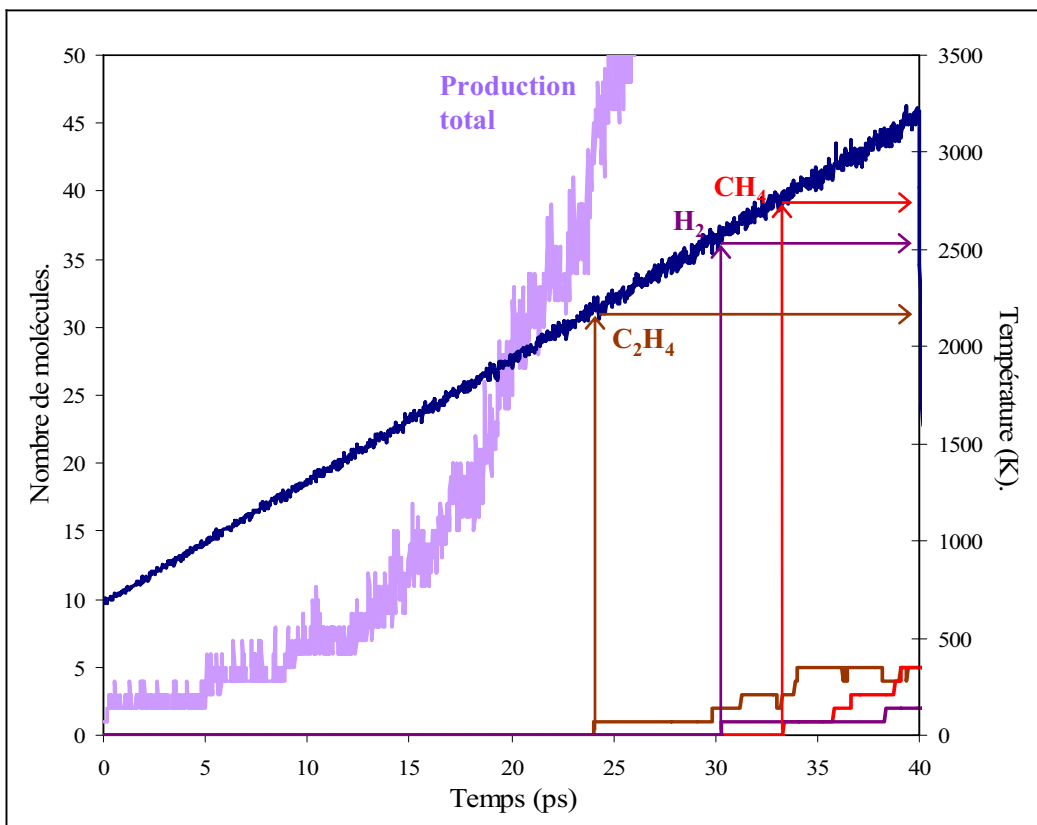
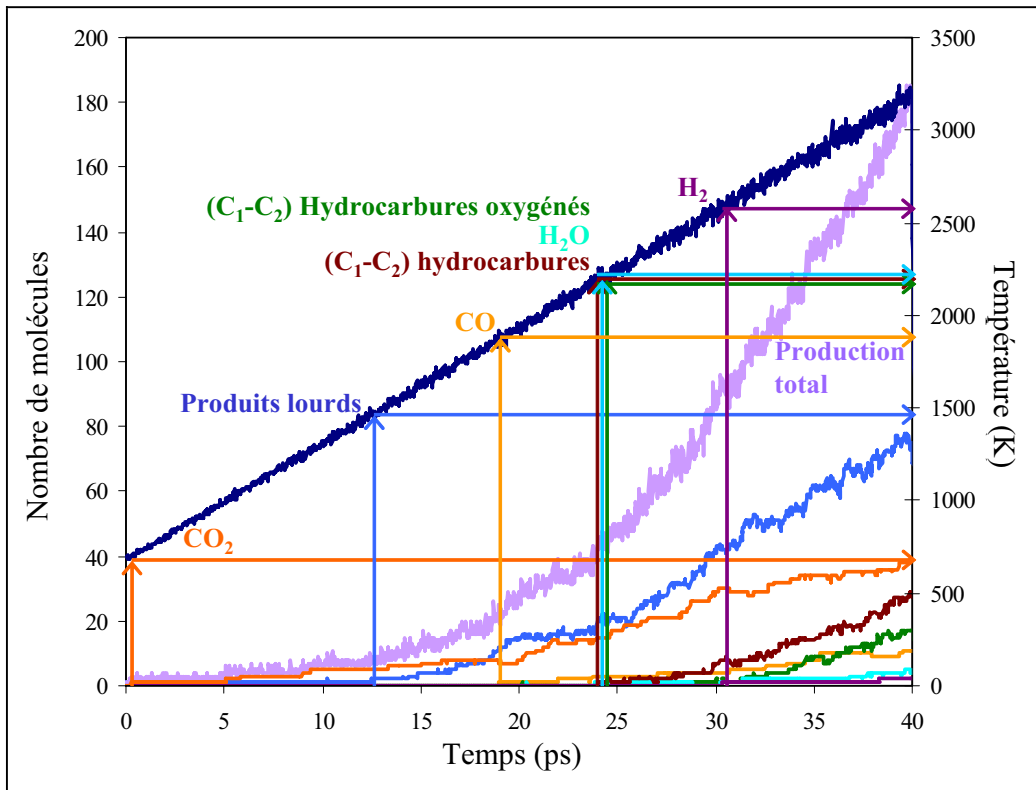
### **◇ Macro modèle A**

Dans un premier temps, la décomposition thermique du macromodèle A, a été simulée avec un gradient de température contrôlé à 60 K/ps. La Figure III-23 illustre la genèse des principaux produits obtenus lors de cette simulation. Les premiers produits formés sont le dioxyde de carbone et les produits contenant plus de trois atomes de carbone. La genèse de CO<sub>2</sub> commence à 700 K après seulement quelques dixièmes de picoseconde tandis qu'à 1500 K après 12,5 ps de simulation les composés lourds sont formés. Du monoxyde de carbone est ensuite formé à partir de 18 ps pour une température d'environ 1800 K. A environ 2200 K les hydrocarbures légers, les composés oxygénés en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> et l'eau apparaissent. A la fin de la simulation, seulement 4 molécules d'eau sont formées tandis que 29 hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et 29 molécules oxygénées en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sont générées. Après 24 ps, les hydrocarbures moléculaires tels que le méthane (CH<sub>4</sub>), l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), apparaissent. Les hydrocarbures les plus précoces sont le méthane et l'éthane. Les molécules d'hydrogène se forment qu'au-delà de 2500 K. Pour les composés légers oxygénés, les composés moléculaires majoritairement formés à 3209 K/ 40 ps sont le méthanol (CH<sub>4</sub>O) et formaldéhyde (CH<sub>2</sub>O).

L'évolution au cours du temps des composés formés (Tableau III-9) montre que les composés lourds se composent à « basse » température ( $\leq 1947$  K) majoritairement de structures aromatiques en C<sub>30+</sub>. Au-delà de 2000 K la proportion de composés en C<sub>40-</sub> augmente. Plus aucune structure contenant plus de 100 atomes de carbones n'est dénombrée dans le système après 3000 K. Ceci indique que le gradient de température utilisé lors de cette simulation favorise les réactions de décompositions à la défaveur des réactions d'addition, de recombinaison et de terminaison. Dans ces conditions de maturation thermique, les composés oxygénés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> se forment avant les composés non oxygénés de la même taille. Une plus grande quantité de CO<sub>2</sub> et de radicaux méthyles que de molécules de CO et de méthane, respectivement est générée. On observe aussi que de l'eau est formée tardivement bien que des radicaux hydroxyles soit obtenus dès 1947 K / 20 ps.



Figure III- 23: Genèse des principaux produits de décomposition formés lors de la simulation de la maturation thermique du macromodèle A soumis à un gradient de température de 60 K/ps.



**Tableau III-9.** Evolution moléculaire de la décomposition du macromodèle A au cours de la simulation NVT sous gradient de température de 60 K / ps.

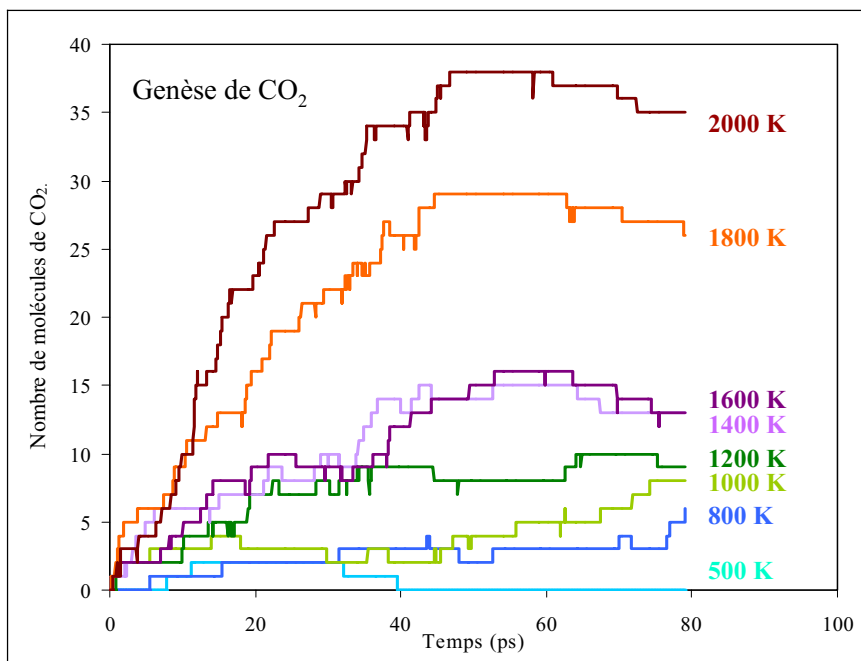
Macromodèle du lignite (A)					
C <sub>1160</sub> H <sub>1062</sub> O <sub>470</sub>					
		1293 K/ 10 ps	1947 K/ 20 ps	2575 K/ 30 ps	3209 K/ 40 ps
C <sub>100+</sub>		1 C <sub>1155</sub> H <sub>1062</sub> O <sub>460</sub>	1 C <sub>581</sub> H <sub>528</sub> O <sub>218</sub> 1 C <sub>188</sub> H <sub>170</sub> O <sub>71</sub> 1 C <sub>180</sub> H <sub>164</sub> O <sub>67</sub>	1 C <sub>170</sub> H <sub>148</sub> O <sub>54</sub> 1 C <sub>160</sub> H <sub>141</sub> O <sub>51</sub>	
Composés en C <sub>40</sub> -C <sub>100</sub>			2 C <sub>47</sub> H <sub>46</sub> O <sub>20</sub>	1 C <sub>87</sub> H <sub>78</sub> O <sub>31</sub> 1 C <sub>78</sub> H <sub>69</sub> O <sub>29</sub> 1 C <sub>51</sub> H <sub>43</sub> O <sub>19</sub> 1 C <sub>51</sub> H <sub>46</sub> O <sub>14</sub> 1 C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> O <sub>20</sub>	1 C <sub>69</sub> H <sub>59</sub> O <sub>21</sub> 1 C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> O <sub>19</sub> 1 C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> O <sub>14</sub> 1 C <sub>40</sub> H <sub>29</sub> O <sub>9</sub>
Composés en C <sub>14</sub> -C <sub>40</sub>			1 C <sub>39</sub> H <sub>37</sub> O <sub>17</sub> 1 C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>12</sub>	1 C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> O <sub>15</sub> 1 C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> O <sub>11</sub> 1 C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> O <sub>12</sub> 1 C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub> 1 C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> 1 C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> 1 C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> 1 C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> 2 C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	1 C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> O <sub>12</sub> 1 C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub> 1 C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub> 1 C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> 1 C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> 3 C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>
Composés en C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub>			1 C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>8</sub>  1 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	1 C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub>  1 C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub>  1 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> 2 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	1 C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> 2 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O

## Suite du tableau

	1293 K/ 10 ps	1947 K/ 20 ps	2575 K/ 30 ps	3209 K/ 40 ps
Hydrocarbures oxygénés en C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>		1 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>  1 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 2 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 2 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>  1 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>  1 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O 1 C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O 1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O 1 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 2 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O 2 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O 4 CH <sub>2</sub> O 1 CH <sub>3</sub> O 5 CH <sub>4</sub> O 4 C <sub>2</sub> HO
Hydrocarbures en C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>			2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  5 CH <sub>3</sub>	1 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 1 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> 5 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 4 C <sub>2</sub> H 8 CH <sub>3</sub> 5 CH <sub>4</sub>
Composés inorganiques	5 CO <sub>2</sub>	8 CO <sub>2</sub> 1 CO 1 HO	29 CO <sub>2</sub> 4 CO 1 HO	38 CO <sub>2</sub> 11 CO 2 H <sub>2</sub> 4 H <sub>2</sub> O

Dans un second temps, des simulations dynamiques ont été effectuées à température constante entre 500 et 2000 K, pendant 79 ps. En apparence aucune réaction ne semble avoir lieu lors de la simulation à 500 K / 79 ps. En fait, le suivi des structures par le simulateur indique que deux molécules de CO<sub>2</sub> sont libérées puis réincorporées dans la structure. Seulement quelques réactions de décomposition du kérogène génèrent directement du CO à 1600, 1800 et 2000 K. La genèse de CO<sub>2</sub> en fonction du temps et de la température est présenté en Figure III-24. On observe que la genèse de CO<sub>2</sub> par défonctionnalisation est un processus majeur par rapport à la décomposition de CO<sub>2</sub> en CO.

Figure III-24. Genèse de CO<sub>2</sub> en fonction du temps et de la température lors de simulations NVT, à température constante.



La Figure III-25 illustre les composés présents dans le système à 50 ps pour les simulations à 500, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 K. La proportion massique de différentes fractions de produits de décomposition sont indiquées. A ces températures, on observe que les structures en C<sub>100+</sub> restent majoritaires dans le système. Jusqu'à 1800 K, les composés en C<sub>100+</sub> restent en proportion massique plus important que les autres composés tandis que à 2000 K cette fraction représente plus que 29% de la structure initiale. Les principaux produits de décompositions formés sont les composés en C<sub>14</sub>-C<sub>100</sub> que l'on peut attribuer à la fraction C<sub>14+</sub> extraite du résidu de pyrolyse contenant des composés lourds oxygénés. A partir de 1600 K presque autant décomposés oxygénés aromatiques en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> et non aromatiques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sont formés. A 2000 K, les composés oxygénés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> représente 3% alors que seulement 0,5% hydrocarbures légers sont formés. La formation des composés inorganiques tels que le CO<sub>2</sub>, CO et l'eau augmentent avec la température, 9 % sont générés à 2000 K.

La visualisation tridimensionnelle des composés présents à la fin des simulations montre qu'une augmentation des doubles liaisons sur la chaîne latérale s'est opérée. Ces dernières sont généralement conjuguées aux cycles aromatiques initialement présents. Ceci entraîne une extension du domaine aromatique dans la structure. Ces doubles liaisons sont majoritairement en conformation *trans* toutefois des conformations *cis* sont aussi obtenues. Une plus grande proportion de cycles aliphatiques est observée. La Figure III- 26 présente certaines de ces structures.

Figure III-25. Composition finale des simulations NVT à 500, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 K. Le nombre et la proportion massique de chaque classe de composés est indiqué.

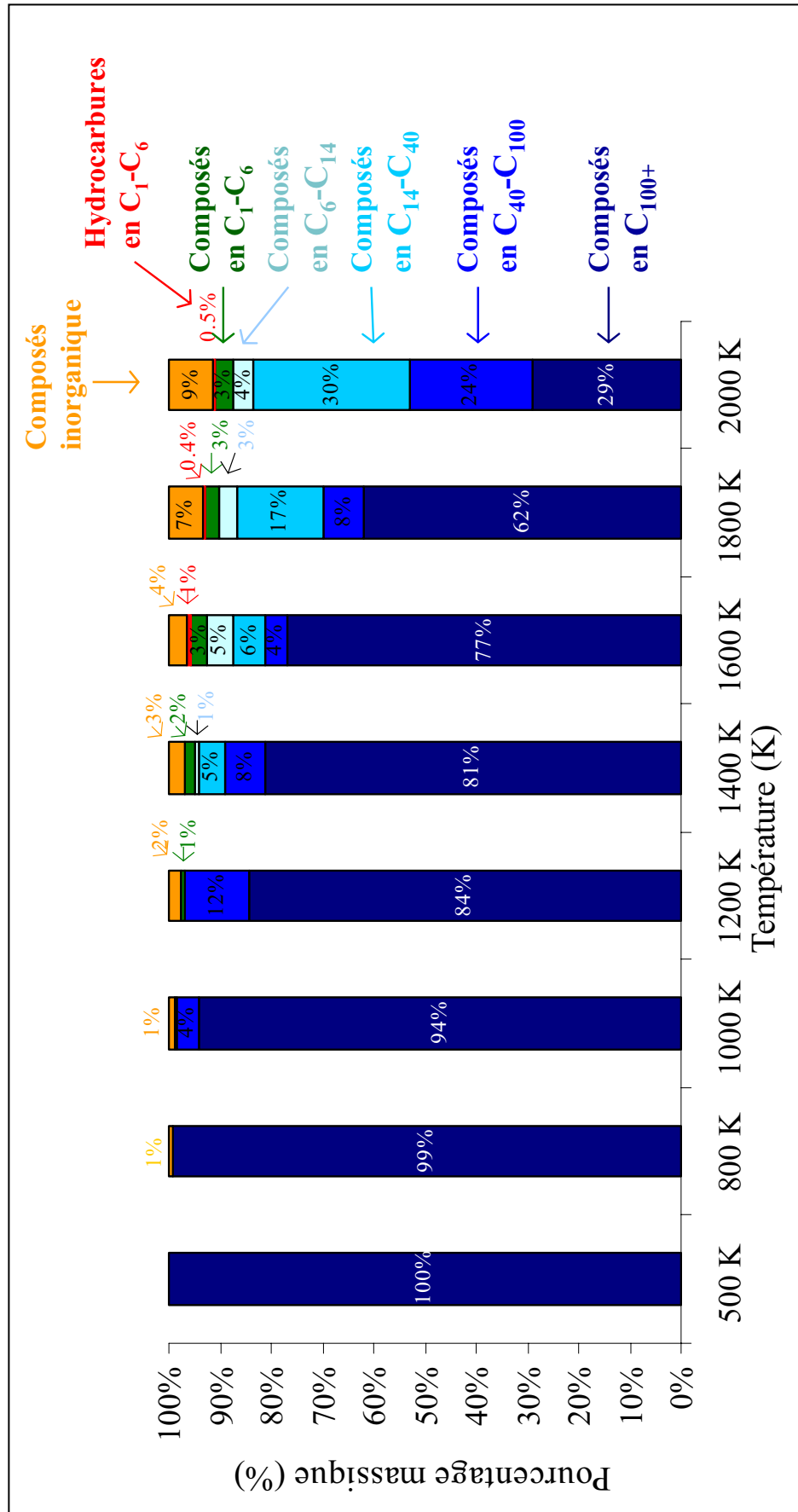
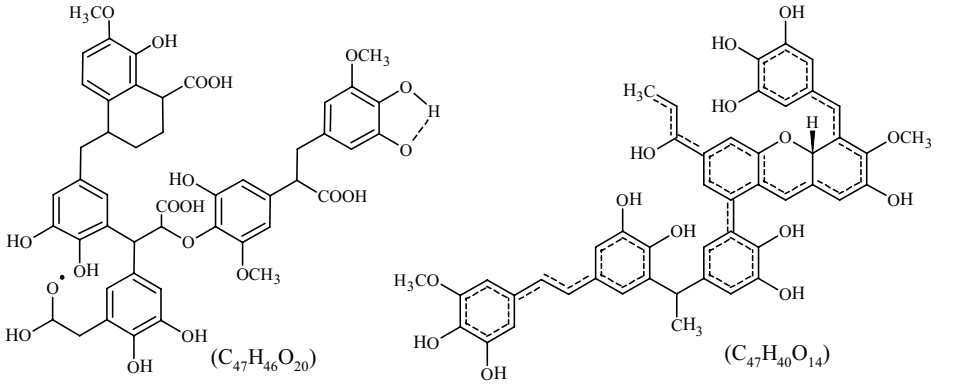
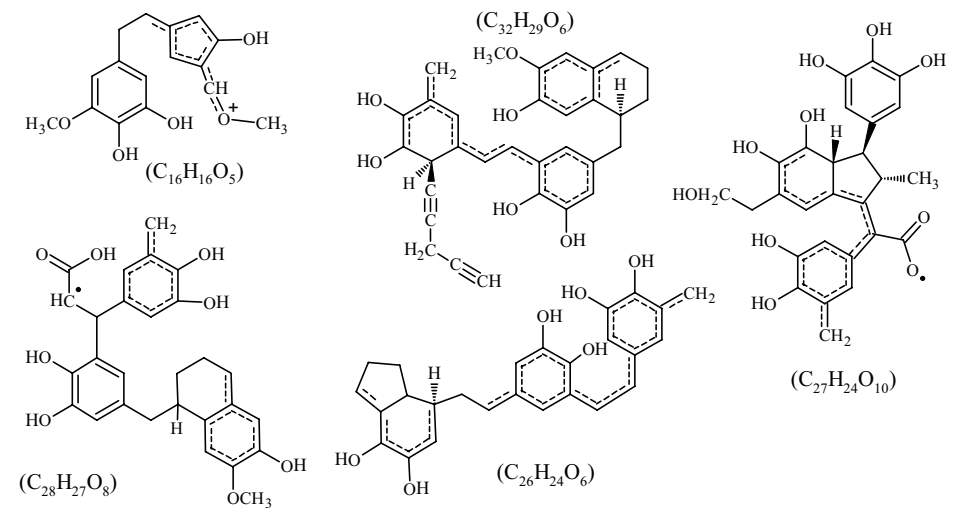
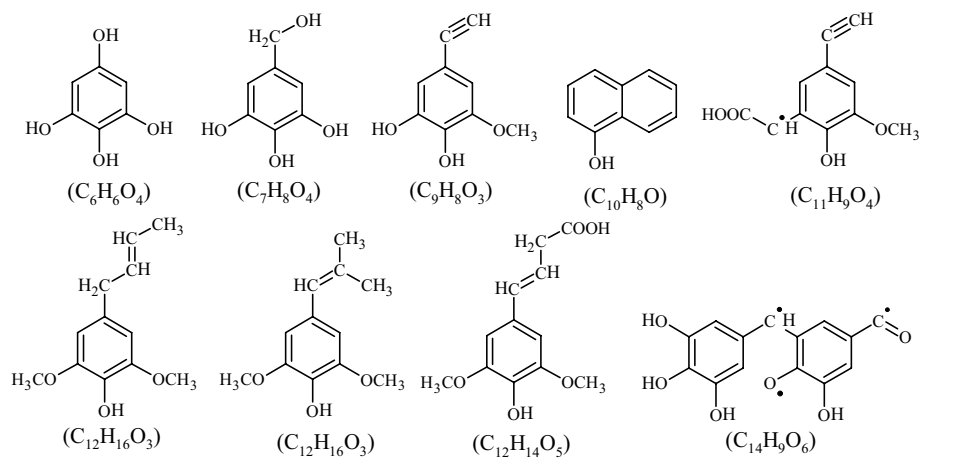
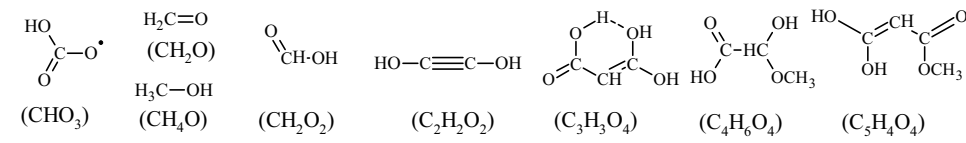


Figure III-26. Représentation des structures obtenues à la fin des simulations NVT à température constante après 50 ps.

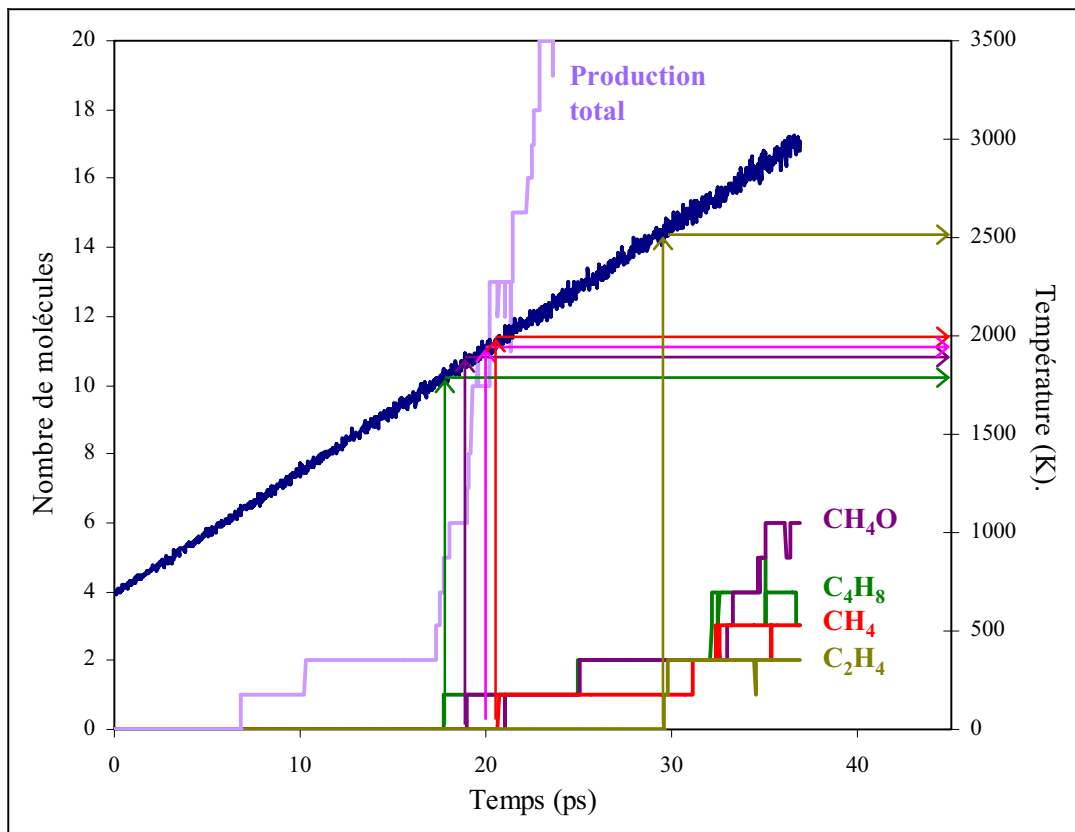
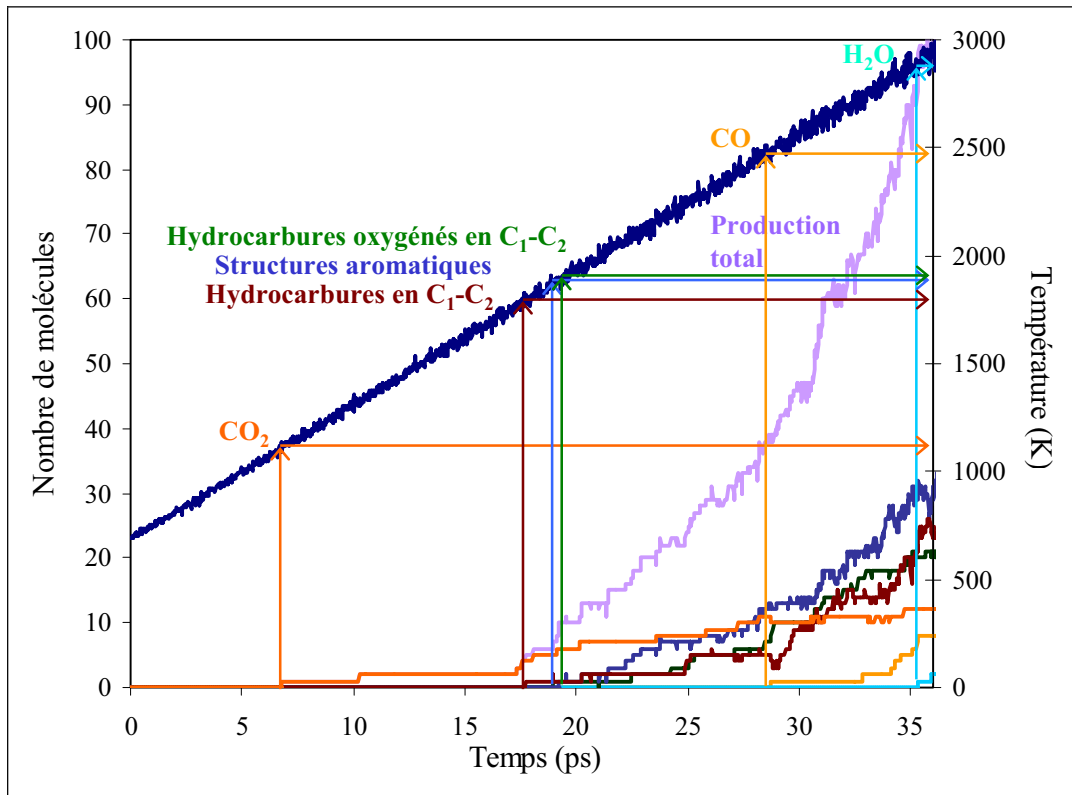
<p>Composés en C<sub>40</sub> - C<sub>100</sub></p>	 <p>(C<sub>47</sub>H<sub>46</sub>O<sub>20</sub>) (C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>O<sub>14</sub>)</p>
<p>Composés en C<sub>14</sub> - C<sub>40</sub></p>	 <p>(C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>) (C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>) (C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>) (C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>) (C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>)</p>
<p>Composés en C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub></p>	 <p>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O) (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>) (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>)</p>
<p>Composés en C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub></p>	 <p>(CHO<sub>3</sub>) (H<sub>2</sub>C=O) (CH<sub>2</sub>O) (H<sub>3</sub>C-OH) (CH<sub>4</sub>O) (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (HO-C≡C-OH) (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)</p>
<p>Hydrocarbures en C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub></p>	<p>C<sup>•</sup>H<sub>3</sub> HC≡CH H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> H<sub>3</sub>C-CH=CH<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)</p>
<p>Composés inorganiques</p>	<p>CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, O, H<sub>2</sub></p>

### ◇ *Macro-model B*

Les résultats des simulations effectuées à 60 K/ps permettent dans un premier temps d'étudier la décomposition thermique globale du macromodèle B. La genèse de principaux produits formés est présentée dans la Figure III-27. La décomposition du macromodèle B montre une séquence de réactivité globale similaire à celle obtenue avec le macromodèle A : Formation de CO<sub>2</sub> à 7 ps / 1130 K, puis entre 18 et 20 ps des hydrocarbures gazeux en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, et des composés oxygénés aliphatiques (composé oxygénés en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) et aromatiques pour des températures de 1800 à 2008 K. A 29 ps du CO apparaît à 2500 K. Sous ce gradient il faut atteindre 35 ps et une température de 2900 K pour former de l'eau. Les principaux hydrocarbures formés sont tout d'abord le butène à 18 ps / 1800 K puis du méthanol apparaît à 19 ps / 1860 K et à 30 ps / 2500 K de l'éthane est formé. La formation de méthane devient significative dès 21 ps / 1990 K.

La tableau III-10 montre l'évolution moléculaire du système lors de la simulation dynamique du macromodèle B sous le gradient de température de 60 K / ps. On observe que jusqu'à 1940 K / 20 ps peu de produits de décomposition sont générés. Les liaisons les plus labiles restent les liaisons C-C des fonctions carboxyliques. Plus la température augmente, plus le squelette hydrocarboné est décomposé en structures de plus petites tailles. Toutefois, les composés contenant plus de 6 atomes de carbones restent majoritaires dans le système même à 2980 K. Les principaux produits de faible masse moléculaire, formés au cours de cette simulation sont le méthanol, le formaldéhyde, le CO<sub>2</sub> et le CO. On observe aussi une grande quantité de radicaux méthyle générés à forte température. A l'opposé, peu de molécules de méthane sont formées.

**Figure III-27.** Genèse des principaux produits de décomposition formés lors de la simulation de la maturation thermique du macromodèle B soumis à un gradient de température de 60 K/ps.





**Tableau III-10.** Evolution moléculaire de la décomposition du macromodèle B au cours de la simulation NVT sous gradient de température de 60 K / ps.

Macromodèle du lignite (B)				
$C_{1232}H_{1146}O_{418}$				
1360 K/10 ps		1940 K/20 ps	2530 K/30 ps	2980 K/37 ps
Composés en $C_{100+}$	1 $C_{1231}H_{1146}O_{416}$	1 $C_{1211}H_{1126}O_{400}$	1 $C_{396}H_{359}O_{128}$ 1 $C_{264}H_{242}O_{85}$ 1 $C_{188}H_{168}O_{59}$ 1 $C_{111}H_{103}O_{37}$	1 $C_{158}H_{146}O_{46}$ 1 $C_{103}H_{83}O_{30}$ 1 $C_{109}H_{90}O_{38}$
Composés en $C_{40-100}$			1 $C_{98}H_{86}O_{31}$	1 $C_{82}H_{67}O_{23}$ 1 $C_{74}H_{67}O_{21}$ 1 $C_{51}H_{41}O_{18}$ 1 $C_{50}H_{43}O_{15}$ 1 $C_{43}H_{36}O_{15}$
Composés en $C_{14}-C_{40}$			1 $C_{30}H_{29}O_9$ 1 $C_{30}H_{29}O_7$  1 $C_{17}H_{15}O_6$ 1 $C_{16}H_{13}O_7$ 1 $C_{15}H_{10}O_6$	1 $C_{38}H_{35}O_{11}$ 1 $C_{34}H_{31}O_{13}$ 1 $C_{31}H_{26}O_{10}$ 1 $C_{30}H_{30}O_9$ 1 $C_{28}H_{25}O_7$ 1 $C_{26}H_{25}O_7$ 1 $C_{26}H_{18}O_{11}$ 1 $C_{25}H_{23}O_6$ 1 $C_{24}H_{15}O_7$ 1 $C_{20}H_{19}O_4$ 1 $C_{20}H_{15}O_4$ 1 $C_{18}H_{16}O_8$ 1 $C_{18}H_{14}O_7$ 1 $C_{15}H_{12}O_7$ 1 $C_{15}H_{11}O_8$
$C_6-C_{14}$ compounds		1 $C_{10}H_8O_5$	1 $C_{11}H_{13}O_3$  1 $C_{10}H_8O_5$  1 $C_7H_6O_2$	1 $C_{13}H_8O_5$ 1 $C_{11}H_{10}O_2$ 1 $C_{11}H_{12}O_2$ 1 $C_{11}H_{14}O_3$ 1 $C_{10}H_{12}O_4$ 1 $C_{10}H_7O_6$ 1 $C_9H_6O_4$ 1 $C_8H_6O_3$ 1 $C_3H_6O_2$ 1 $C_6H_4O$ 1 $C_6HO$

Suite du tableau

	1360 K/10 ps	1940 K/20 ps	2530 K/30 ps	2980 K/37 ps
Hydrocarbures oxygénés en C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>		1 CH <sub>4</sub> O	2 CH <sub>4</sub> O 8 CH <sub>2</sub> O 1 CHO <sub>2</sub>	1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O 1 C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O 1 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O 6 CH <sub>4</sub> O 1 CH <sub>3</sub> O 14 CH <sub>2</sub> O
Hydrocarbures en C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>		1 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 1 CH <sub>4</sub> 4 CH <sub>3</sub>	3 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2 C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3 CH <sub>4</sub> 14 CH <sub>3</sub>
Composés inorganiques	1 CO <sub>2</sub>	6 CO <sub>2</sub>	10 CO <sub>2</sub> 1 CO	12 CO <sub>2</sub> 9 CO 3 H <sub>2</sub> O 1 H

Des simulations à température constante permettent de suivre la cinétique de décomposition du géopolymère. Ces simulations sont effectuées à 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 K pendant 50 ps. La Figure III-28 montre la composition des simulations à 50 ps pour les différentes températures. Les composés sont classés en fonctions de leur taille afin de mettre en évidence les différentes fractions définies lors des expériences (section III.1). Le pourcentage massique de chaque fraction en fonction de la masse moléculaire du modèle de départ est défini afin de pouvoir estimer l'importance relative de chaque classe de composés. A faible température, 1000, 1200 et 1400 K, les seuls produits de décomposition sont les composés inorganiques tels que le CO<sub>2</sub>, le CO et l'eau. L'analyse du suivi des molécules au cours de ces simulations montre que seule la genèse de CO<sub>2</sub> augmente avec la température et que à 1200 K le CO se forme uniquement à partir de la décomposition du CO<sub>2</sub>. Tandis que à 1400 K, le monoxyde de carbone est formé à la fois par rupture de liaison C-C dans le géopolymère et par décomposition de CO<sub>2</sub>. A partir de 1600 K, les composés de plus de 100 atomes de carbones sont majoritaires mais leur proportion décroît au fur et à mesure que la température augmente. A l'opposé la proportion de composés en C<sub>40</sub>-C<sub>100</sub> augmente avec la température et représente à 2000 K, 22 % du système. Les composés aromatiques en C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> apparaissent à partir de 1800 K. A 2000 K autant de composés en C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> que de composés en C<sub>40</sub>-C<sub>100</sub> sont dénombrés. Les structures non aromatiques en C<sub>6</sub> restent minoritaires, même à forte température. Quelques molécules de méthanol et de formaldéhyde se forment respectivement à 1600 et 1800 K. A 2000 K la proportion des composés oxygénés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> représente 1% massique. De même les hydrocarbures gazeux générés représentent moins de 1% du système. A 1600 et 1800 K on observe uniquement la formation de butène. A 2000 K

un radical méthyle et une molécule de méthane se forment en plus du butène. De même l'eau et l'hydrogène sont générés uniquement à 2000 K. Très peu de CO se forme suivant les deux mécanismes décrit ci-dessus pour les faibles températures. Quelque soit la température, le CO<sub>2</sub> est le produit gazeux majoritaire.

Les composés contenant moins de 500 atomes ont pu être identifiés. On observe comme pour le macromodèle A, la formation de doubles liaisons sur la chaîne latérale des unités aromatiques (Figure III-29). Ces doubles liaisons permettent d'étendre l'aromaticité au sein de la macrostructure. On voit aussi apparaître des cycles aliphatiques à 3 et 5 atomes de carbone juxtaposés aux cycles aromatiques ou relié à une chaîne latérale aliphatique.

Figure III-28. Composition des simulations NVT à 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 K et 50 ps. Le nombre et la proportion masse de chaque classe de composés est indiqué.

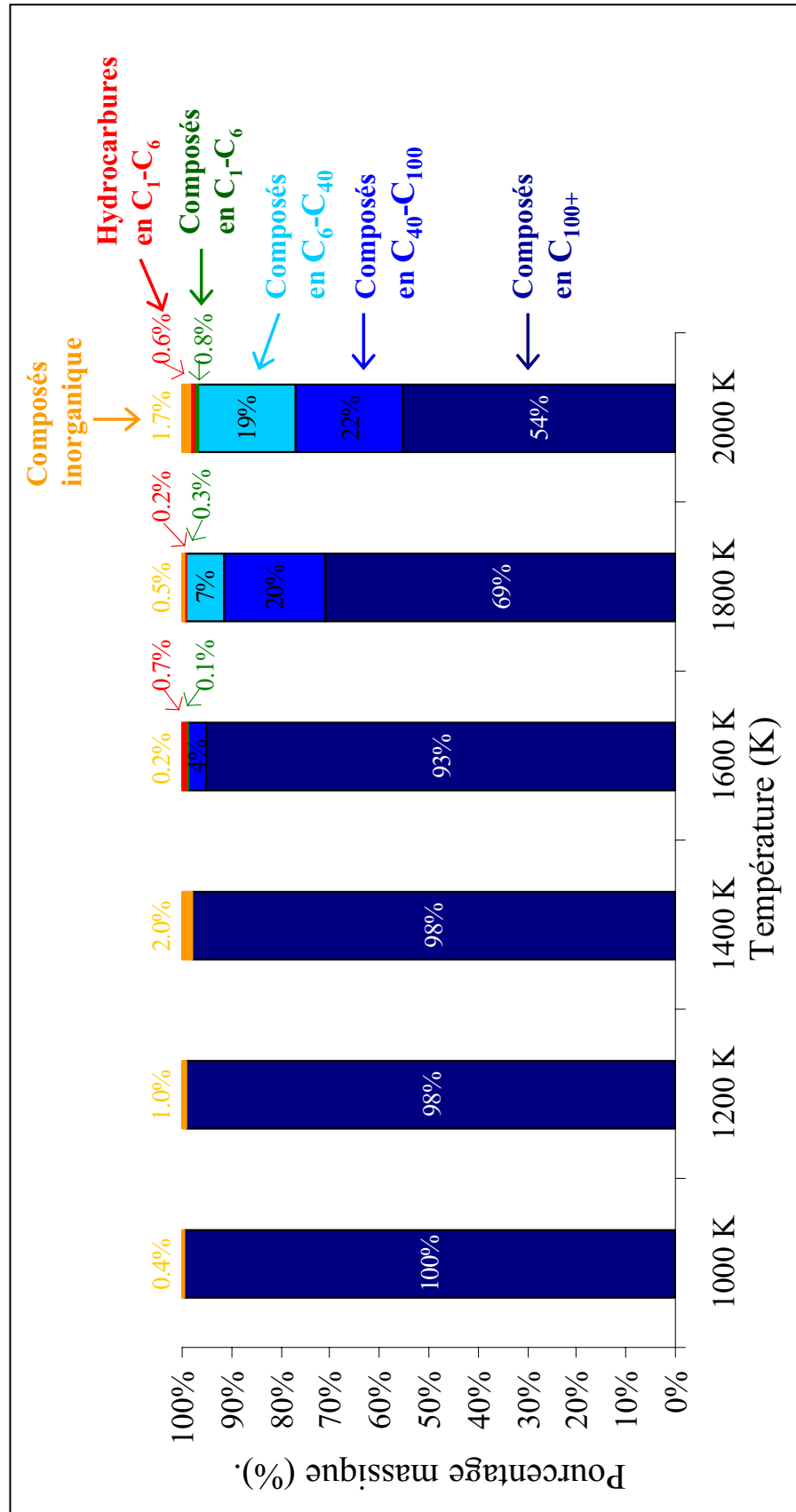
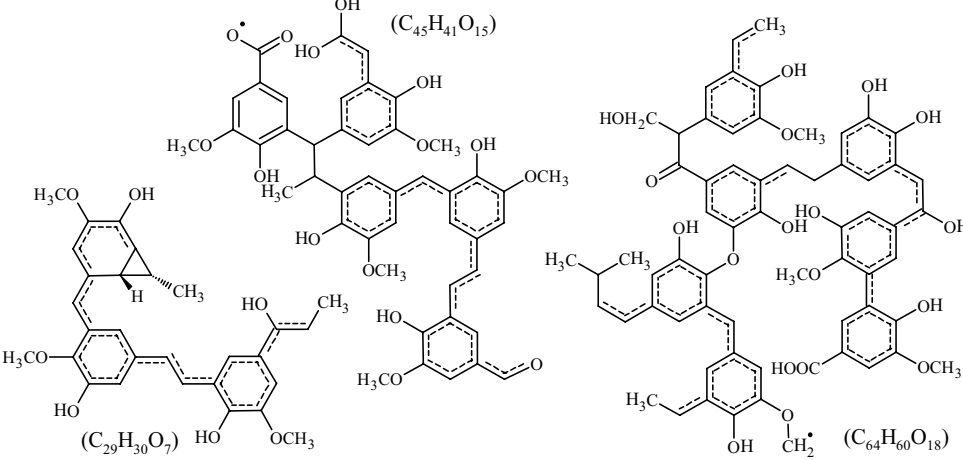
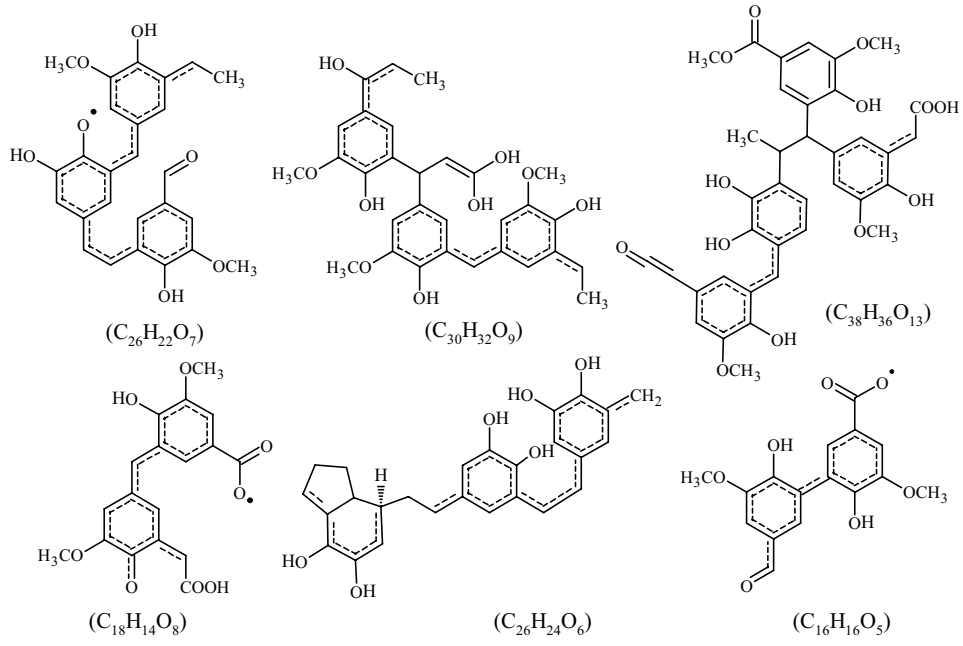
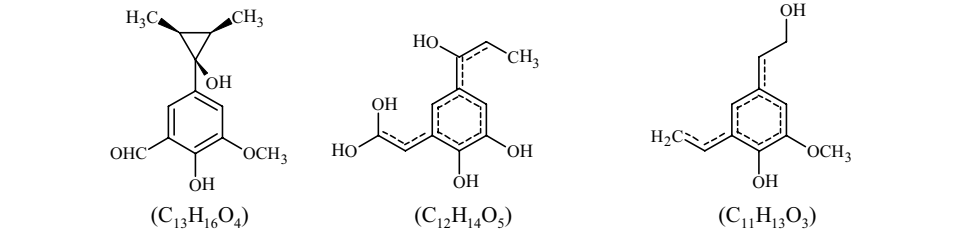


Figure III-29. Représentation des structures obtenues à la fin des simulations NVT à température constante après 50 ps.

Composés en $C_{40} - C_{100}$	 <p> <math>(C_{45}H_{41}O_{15})</math>  <math>(C_{29}H_{30}O_7)</math>  <math>(C_{64}H_{60}O_{18})</math> </p>
Composés en $C_{14} - C_{40}$	 <p> <math>(C_{26}H_{22}O_7)</math>  <math>(C_{30}H_{32}O_9)</math>  <math>(C_{38}H_{36}O_{13})</math>  <math>(C_{18}H_{14}O_8)</math>  <math>(C_{26}H_{24}O_6)</math>  <math>(C_{16}H_{16}O_5)</math> </p>
Composés en $C_6 - C_{14}$	 <p> <math>(C_{13}H_{16}O_4)</math>  <math>(C_{12}H_{14}O_5)</math>  <math>(C_{11}H_{13}O_3)</math> </p>
Composés en $C_1 - C_6$	$H_2C=O$ $H_3C-OH$ $HO-CH_2-OH$ $HO-C\equiv CH$ $(CH_2O)$ $(CH_4O)$ $(CH_4O_2)$ $(C_2H_2O)$
Hydrocarbures en $C_1 - C_6$	$C\cdot H_3$ $CH_4$ $H_3C-CH=CH-CH_3$ $H_3C-CH=CH-CH_3$ $(C_4H_8)$
Composés inorganiques	$CO_2, CO, H_2O, H_2$

### III.2.3. Discussion et Conclusions

#### a) Modèle gymnosperme versus angiosperme.

Ces deux modèles sélectionnés ont une composition chimique très proche de celle de l'échantillon de Morwell (Tableau III-11). Néanmoins la proportion de carbone aromatique protoné et oxygéné est mieux contrainte dans le modèle A que dans le modèle B. Ceci s'explique par l'origine soit gymnosperme soit angiosperme de la structure de lignine dont ces modèles dérivent. Une des limites du modèle B est de ne pas pouvoir contenir autant de fonctions carboxyliques que celle du charbon Morwell. Ces fonctions carboxyliques se situent soit en position benzylique soit en position  $\gamma$  sur la chaîne latérale des unités aromatiques dans le modèle B. Alors que dans le modèle A, les fonctions carboxyliques sont toutes en position  $\beta$  ou  $\gamma$  sur la chaîne latérale des unités. Dans les deux modèles, la proportion de fonction carbonyle est légèrement sous-estimée alors que les fonctions alcoxyles et les carbones aliphatiques sont surestimés. L'ensemble des fonctions carbonyles est positionné en  $\alpha$  des unités aromatiques alors que les fonctions hydroxyles sont en position  $\gamma$  sur la chaîne latérale. Une plus grande quantité de fonction éther est présente dans le modèle A comparé au modèle B. De même les fonctions methoxy sont en plus grand nombre dans le modèle B que dans le modèle A. Finalement la plus grande différence entre ces deux modèles est que la masse moléculaire de motif répété dans le modèle A est plus grande que celle du modèle B. Une plus grande variété de structures chimiques est représentée dans le modèle A.

Tableau III-11. Composition structurale et atomique de l'échantillon de lignite de Morwell et des deux modèles de lignites proposés (*fa*: aromaticité).

Structures chimiques	Echantillon de charbon Morwell (données RMN) % C	Modèle de lignite A % C	Modèle de lignite B % C
-C=O	3.45	2.99	2.73
-COOH	6.57	6.41	4.55
-Caro-OR <sub>1</sub>	25.78	24.36	21.81
=Caro-	39.07	39.74	43.64
-C-O-R <sub>2</sub>	2.14	2.99	2.73
-O-CH <sub>3</sub>	6.10	5.98	6.36
-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>	16.89	17.52	18.18
total	100.00	100.00	100.00
<i>fa</i>	64.85	64.10	65.45
Formule brute		C <sub>234</sub> H <sub>216</sub> O <sub>96</sub>	C <sub>110</sub> H <sub>102</sub> O <sub>38</sub>
H/C	0.94	0.92	0.93
O/C	0.39	0.41	0.35

La décomposition thermique des deux modèles simulée pour un gradient de 60 K / ps est résumée dans le Tableau III-12. On observe que la décomposition thermique du macromodèle A est plus précoce et plus rapide que celle du macromodèle B. Globalement les produits de décomposition se forment à plus faible température et en plus grande proportion dans le modèle A que dans le modèle B. Dans les deux cas, la maturation thermique commence par la libération de CO<sub>2</sub> à basse température ~ 1000 K. Puis la décomposition du modèle A génère des composés aromatiques en C<sub>6+</sub> dès 1500 K. Autour de 2000 K apparaissent, dans le cas du modèle A, les composés oxygénés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, l'éthylène, les radicaux méthyles, le CO et l'eau. Tandis que pour le modèle B, les composés aromatiques en C<sub>6+</sub>, les composés oxygénés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, le butène, le méthane et les radicaux méthyle apparaissent vers 2000 K. La décomposition thermique du modèle B forme de l'éthylène et du CO seulement à partir de 2500 K. Vers 3000 K, du méthane est formé à partir du modèle A alors que le modèle B génère de l'eau. Ainsi sous gradient de température de 60 K/ps, la maturation thermique de ces deux modèles varie quelque peu. Notamment la décomposition thermique du modèle A libère tout d'abord des composés aromatiques de plus de 6 atomes de carbones puis à plus forte température, il forme les composés plus légers en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tandis que le modèle B génère au même moment des composés lourds et légers.

Tableau III-12. Synthèse de la genèse des principaux produits de décompositions des macromodèles A (angiosperme) et B (Gymnosperme) sous un gradient de température de 60 K / ps. La température et le temps d'apparition de chaque produit ainsi que leur proportion massique par rapport à la masse initiale du macromodèle sont indiqués.

Produits formés	Résultats numériques					
	Macromodèle A			Macromodèle B		
	T K	t ps	35 ps wt%	T K	t ps	35 ps wt%
Hydrocarbures oxygenés en C <sub>6</sub> -C <sub>100</sub>	1500	12.5	73.8%	1900	19	57.4%
Hydrocarbures oxygenés en C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	2200	24	5.3%	2000	21	3.3%
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	--	--	--	1800	18	1.0%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2200	24	0.6%	2500	30	0.2%
CH <sub>4</sub>	2800	33	0.1%	2000	21	0.2%
CH <sub>3</sub>	2200	25	0.5%	1900	20	0.6%
CO <sub>2</sub>	700	0.3	6.6%	1100	7	2.3%
CO	1800	18	1.0%	2500	29	0.6%
H <sub>2</sub> O	2200	23	0.2%	2900	35	0.2%

Les résultats des simulations à température constante sont résumés dans la Figure III-30 pour les deux modèles. On observe une décroissance similaire, pour les deux modèles, des composés lourds contenant plus de 100 atomes de carbones. Toutefois la proportion de ces composés reste toujours plus faible dans le cas du modèle A. Comme nous l'avons vu au cours des simulations sous gradient de température le modèle B génère plus tardivement les composés en  $C_{40}$ – $C_{100}$ . Cependant la quantité de produits formés est équivalente pour les deux modèles. La formation des composés aromatiques en  $C_6$ – $C_{40}$  est, elle aussi, plus tardive pour le modèle B que pour le modèle A. Ces composés sont formés en bien moindre quantité par le modèle B. Des résultats plus disparates sont obtenus pour les composés légers. En effet, entre 1 et 3 % massique de composés oxygénés en  $C_1$ – $C_6$  sont formés par décomposition du macromodèle A entre 500 et 2000 K. Alors que moins de 1 % massique de ces produits se forme lors de la décomposition du modèle B pour des températures de 1600 à 2000 K. L'évolution des composés inorganiques, constitués majoritairement de  $CO_2$ , est légèrement différente entre les deux modèles. Ceci peut être dû à la présence de fonctions carboxyles en position benzylique dans le modèle B, non présentes dans le modèle A. Ces fonctions semblent plus labiles dans la structure du macromodèle A que dans celle du macromodèle B. Par ailleurs les hydrocarbures gazeux sont générés en faible proportion dans les deux cas et seulement à partir de 1600 K.

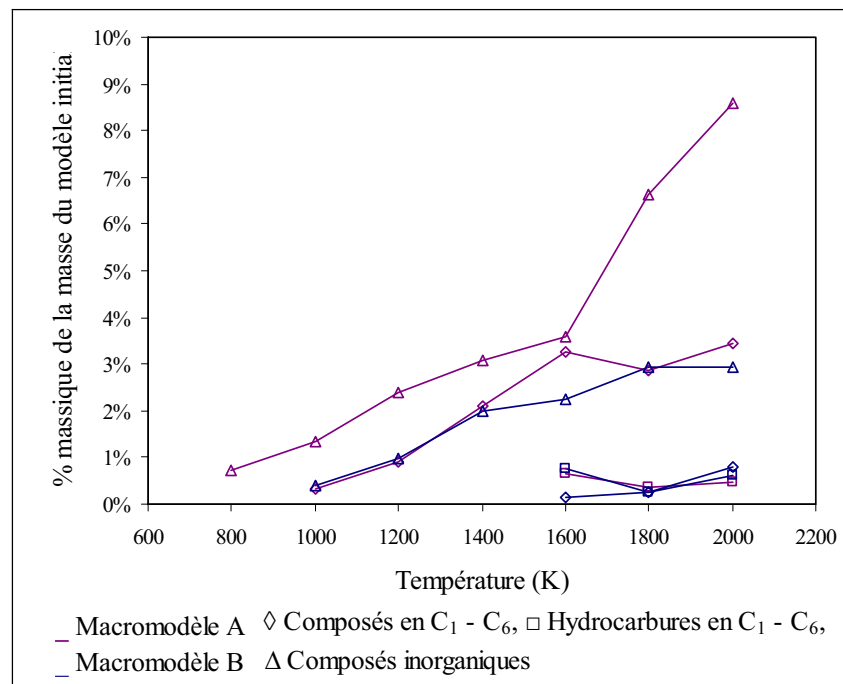
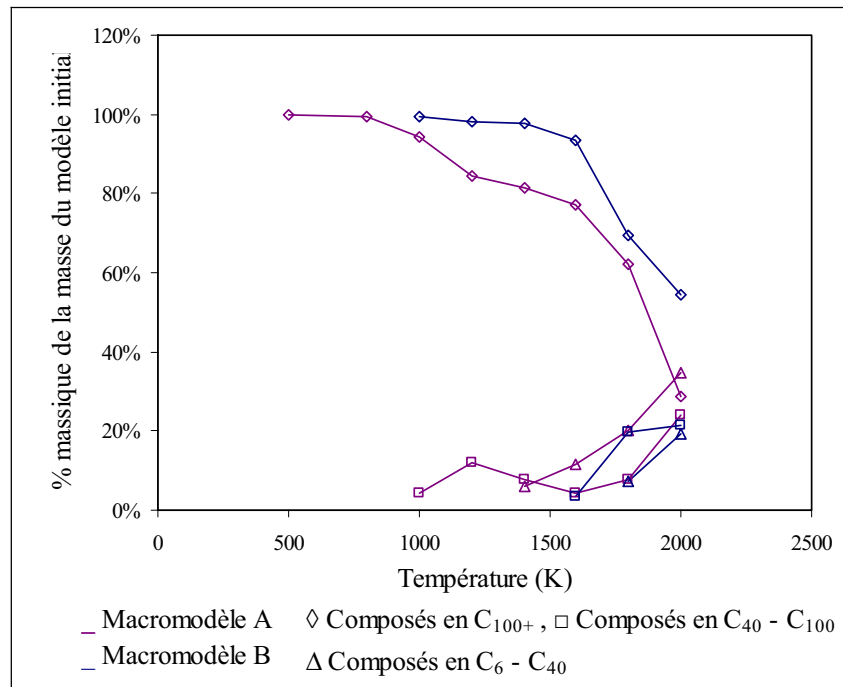
Ainsi quelles que soient les conditions des simulations sous gradient de température ou à température constante, des différences de réactivité sont observées. La plus importante concerne la formation des composés aromatiques en  $C_6$ – $C_{100}$  et celle des composés en  $C_1$ – $C_6$ . Leur genèse est plus tardive et moins importante au cours de la décomposition du macromodèle B. Or le même processus, rupture de liaison C-C, est à l'origine de la formation de ces composés. Ainsi seule l'organisation générale de la structure de départ peut être à l'origine de ces différences de réactivité. Il n'est pas exclu que ces différences de réactivité semblent importantes à l'échelle moléculaire alors qu'à l'échelle des expériences de laboratoire cette même différence paraîtra minime. D'autre part, la formation des gaz hydrocarbures et inorganiques semble similaire dans les deux cas. De même l'évolution des structures de masse moléculaire élevée (composés en  $C_{100+}$ ) semble être similaire pour les deux modèles. Ceci s'explique car la défonctionnalisation des fonctions oxygénées et la formation des hydrocarbures gazeux sont deux processus qui se produisent sur les extrémités des chaînes aliphatiques contenues dans les composés en  $C_6$ – $C_{100+}$ . Ainsi ces produits se forment quelle que soit l'organisation globale de la structure.

Ces résultats montrent l'importance de l'organisation du modèle moléculaire de départ. En effet ces deux modèles de compositions moléculaires et atomiques similaires montrent une certaine variation de réactivité. Compte tenu que cette variation touche essentiellement les composés de masse moléculaire élevée on peut s'attendre à ce que cet écart augmente avec la maturation thermique. Il semblerait que, suivant l'organisation générale de la structure, plus ou moins de sites sont propices aux ruptures de liaison C-C. A



ce niveau de l'étude il ne nous est pas possible de désigner le macromodèle le plus représentatif de notre échantillon de lignite de Morwell. En effet les principales différences portent sur les composés en C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub> et sur des composés légers oxygénés, difficilement identifiables expérimentalement.

Figure III-30. Evolution des produits de décomposition formés au cours de 79 ps de simulation NVT des macromodèles A et B à température constante entre 500 et 2000 K.



## **b) Résultats expérimentaux versus résultats numériques.**

Les simulations sur les modèles fonctionnels nous ont permis de confirmer l'origine des produits de décomposition de faible masse moléculaire. Nous avons observé la défonctionnalisation des fonctions carboxyliques à l'origine de la genèse de CO<sub>2</sub> observée expérimentalement. Par ailleurs lors des simulations sur le modèle de cétone, la fonction carbonyle a montré une grande résistance au stress thermique. Des radicaux méthyles se sont formés à la fois par décomposition de groupements méthyles situés sur la chaîne latérale aliphatique mais aussi par rupture de la liaison C-O des fonctions méthoxy. Ce dernier processus a été suggéré par Hatcher et Clifford (1997), en se basant sur des observations d'échantillons naturels et des expériences de pyrolyse en laboratoire. Par la suite, soit les radicaux méthyles s'additionnent à une autre structure (moléculaire ou radicalaire), soit ils se transforment en méthane par métathèse. Les expériences de maturation artificielle de Behar et Hatcher (1995) ainsi que celles décrites dans ce manuscrit en section III.1 ont fortement suggéré la mise en place de ces mécanismes qui ont été confirmés au cours des simulations dynamiques sur le modèle de méthoxy. Les résultats des simulations sur les modèles fonctionnels ont aussi montré que la genèse d'éthylène provient de la rupture de la liaison C-C sur la chaîne latérale des unités aromatiques. Plus particulièrement les structures naphthéno-aromatiques telles que le modèle fonctionnel G, constituent une source importante d'éthylène. La décomposition du modèle d'hydroxyle montre que dans les conditions de simulation, la rupture des liaisons C-C en  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de la fonction hydroxyle est plus fréquente que celle de la liaison hydroxyle C-O. Cette rupture de liaisons C-C entraîne la formation de composés oxygénés tels que le formaldéhyde, l'éthanol ou le propanol. Au cours des expériences de pyrolyse (section III. 1), ces composés oxygénés devraient être extraits avec la fraction NSO contenant les produits lourds. Cependant, aucune identification des structures composant cette fraction de NSO n'a été effectuée. De plus, afin d'éliminer toute trace de solvant, cette fraction est séchée sous atmosphère inerte avant d'être quantifiée. Cette étape entraîne l'évaporation des composés légers de la fraction extraite. Des radicaux hydroxyles se forment aussi par défonctionnalisation des unités phénol et catéchol. Dans quelques cas les radicaux hydroxyles forment de l'eau par métathèse.

A partir des simulations sur le macromodèle A, on a pu vérifier qualitativement que les premières étapes de décomposition simulée numériquement sont en accord avec nos observations expérimentales. Le Tableau III-13 indique les conditions d'apparition des principaux produits de décomposition du charbon observés au cours des expériences de maturation artificielle d'une part, et au cours des simulations dynamiques réactives d'autre part. L'échelle de temps des simulations dynamiques, de l'ordre de la picoseconde, est compensée par une augmentation importante de la température. Ces conditions, appliquées aux simulations dynamiques, diffèrent de celles appliquées au cours des expériences de laboratoire. Malgré cet artifice numérique on obtient dans les deux cas les mêmes séquences de formation des produits : la libération de CO<sub>2</sub> est le processus le plus précoce observé, suivi

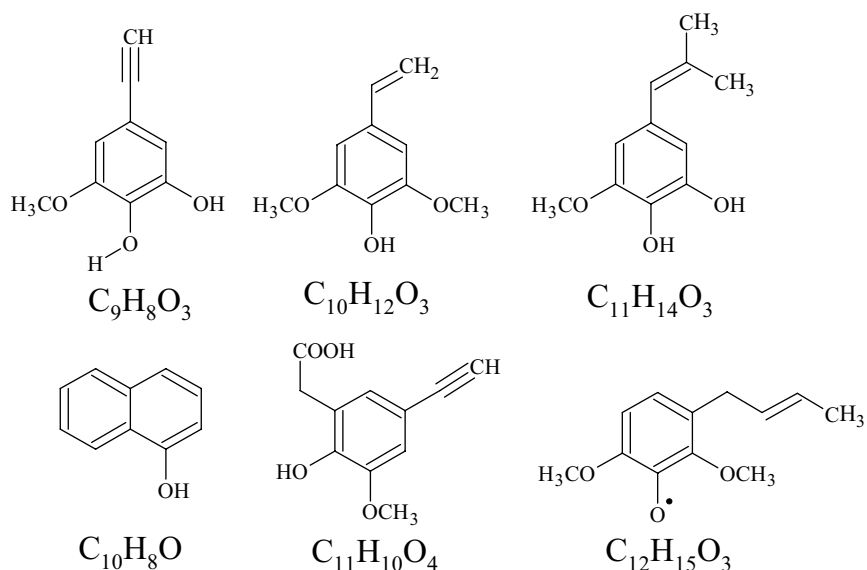
de la formation de composés aromatiques puis finalement la genèse de méthane. La décomposition du macromodèle A ne permet pas de former d'hydrocarbures gazeux à 4 atomes de carbone. Ceci peut s'expliquer car quasiment toutes les chaînes latérales aliphatiques sont fonctionnalisées. La défonctionnalisation de ces dernières entraînent un raccourcissement de la chaîne, et la proportion des structures propices à la formation de butane s'en trouve réduite. Par ailleurs, la décomposition du modèle d'hydroxyle et celle du macromodèle B génèrent respectivement des radicaux butyles et du butényles par rupture de chaînes aliphatiques en C<sub>4</sub>, ne possédant pas de fonctions oxygénées dans la structure initiale.

Tableau III-13. Résultats expérimentaux et numérique de la décomposition du charbon de Morwell.

Produits formés	Résultats numériques		Observations expérimentales	
	Macromodèle A		Charbon de Morwell	
	T K	t ps	T K	t h
CO <sub>2</sub>	700	0.3	<473	9
C <sub>6+</sub> hydrocarbures oxygenés	1500	12.5	<473	9
C <sub>4</sub>	--	--	<473	9
CH <sub>4</sub>	2800	33	523	9

Behar et Hatcher (1995) observent, au cours d'expériences de pyrolyse sur ce même charbon de Morwell, la formation des structures mono-aromatiques de guaiacyl, syringyle, catéchole et autres alkylbenzènes. La présence de ces structures montre que les structures aromatiques du charbon de départ ne sont pas décomposées sous l'effet du stress thermique. De telles structures (Figure III-31) sont aussi observées parmi les composés formés au cours des simulations dynamiques.

Figure III-31. Structures mono aromatiques issues de la décomposition du macromodèle A au cours des simulations NVT à température constante.



L'analyse des structures finales des simulations numériques montre que la structure du macromodèle A se cyclise. On observe que la défonctionnalisation des chaînes aliphatiques est à l'origine de la formation de doubles liaisons conjuguées avec les unités aromatiques. De nombreuses fonctions cétones se retrouvent par le même processus sous la forme énol, ce qui permet une défonctionnalisation plus facile donnant lieu à la forme de radical hydroxyle ou d'eau.

### III.3. Synthèse du chapitre III

La décomposition thermique d'un géopolymère aromatique a été étudiée en couplant des données de pyrolyse expérimentale et des simulations numériques de dynamique moléculaire. Le charbon de Morwell est essentiellement constitué de vaisseaux ligneux de bois d'angiosperme, préservés sous la forme de lignite au cours des temps géologiques. Un modèle moléculaire (structural) a été construit sur la base des observations expérimentales faites sur cet échantillon de lignite de Morwell. Des expériences de pyrolyse de 9 h en milieu confiné pour des températures entre 200 et 300 °C nous ont permis de suivre les étapes de décomposition de cette structure. Sous l'effet du stress thermique, l'échantillon est principalement défonctionnalisé. Aux maturités les plus sévères qui ont été simulées, environ 10 à 11 % de la masse de carbone initialement contenue dans le charbon est convertie, dont près de 6 % sous forme de CO<sub>2</sub>. Dans un second temps, des simulations dynamiques réactives ont été effectuées sur des unités aromatiques représentatives des structures de lignite et sur deux macromodèles de lignite. Les simulations fournissent des mécanismes de décomposition théoriquement possibles dans les conditions définies au préalable. La comparaison des observations de laboratoire et des résultats de simulation numérique permet de confirmer les processus déduits des observations expérimentales ou de proposer de nouveaux mécanismes de maturation.

Les processus de décomposition thermique du charbon Morwell, observés expérimentalement et décrits ci-dessous ont été vérifiés d'un point de vue théorique au cours de cette étude. Les processus expliquant la formation des produits de décomposition sont :

- La formation de CO<sub>2</sub> induite par la défonctionnalisation des fonctions carboxyles. Les simulations ont montré que la défonctionnalisation des fonctions carbonyles est possible mais peu fréquente dans les conditions de l'étude.

- Les fonctions hydroxyles substituées sur un cycle aromatique ou sur une chaîne aliphatique, sont défonctionnalisées. Cette réaction libère des radicaux hydroxyles qui, soit forment de l'eau, soit s'additionnent à un autre radical du milieu. Par rupture de la chaîne latérale aliphatique contenant une fonction hydroxyle, des composés oxygénés tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol et le formaldéhyde sont générés.

- Le processus de défonctionnalisation des fonctions méthoxy proposé par Hatcher et Clifford (1997) entraînant la formation d'un radical phénol et d'un radical méthyle a été reproduit au cours des simulations dynamiques. Ces derniers peuvent ensuite être, soit hydrogénés pour former une fonction phénol et du méthane, soit s'additionner à des hydrocarbures liquides ou gazeux, soit s'additionner à des radicaux hydroxyles ou à de l'eau générant des composés oxygénés.

- La formation d'hydrocarbures gazeux peut se faire aussi par rupture des chaînes latérales aliphatiques. Plus particulièrement, la décomposition de structures naphténoaromatiques est propice à la formation de molécules d'éthylène tandis que les chaînes latérales linéaires ou ramifiées forment le méthane, l'éthane, le propane et le butane.

- Le squelette hydrocarboné est, au final, assez peu décomposé. A 300°C, seulement 0.7% de la masse de carbone initiale est convertie à partir de ce squelette sous la forme d'alkylaromatiques.

Des processus de réarrangement de la structure du kérogène sous l'effet du stress thermique sont aussi observés :

- La défonctionnalisation des chaînes aliphatiques entraîne la formation d'oléfine conjuguée au cycle aromatique.

- La condensation des structures du kérogène mature est favorisée par l'augmentation des substituants carbonés sur la chaîne aliphatique et les cycles naphthéniques, et par la formation de structures aromatiques polycycliques (Figure III-25).

Deux macromodèles de charbon au stade de lignite B ont été utilisés pour étudier la maturation thermique de kérogène de type III. La principale différence entre ces deux modèles est l'origine botanique de la matière organique représentée au sein de ces deux modèles. Un premier modèle possède une structure chimique de bois angiosperme alors que le second modèle possède une structure de bois gymnosperme. Cette différence se traduit par une plus grande quantité de fonctions méthoxy portées par les unités aromatiques du modèle angiosperme. Les résultats de la maturation thermique par simulation dynamique montre que les processus de décomposition entre les deux modèles sont globalement les mêmes, cependant la succession et la proportion des mécanismes varie légèrement d'un modèle à l'autre. Notamment :

- Sous l'effet de la température le modèle de lignite gymnosperme se décompose moins rapidement que le modèle de lignite angiosperme.

- La formation de méthane et de radicaux méthyles est plus rapide et plus abondante au cours de la décomposition du modèle de lignite gymnosperme.

- La décarboxylation des fonctions carboxyles est plus importante sur le modèle représentant les structures angiospermes. En effet dans le modèle de lignite gymnosperme les fonctions carboxyles sont positionnées à la fois sur le carbone  $\gamma$  de la chaîne latérale et en position benzylique. Or les fonctions carboxyles en position benzylique se décomposent plus difficilement que les fonctions en position  $\gamma$  sur la chaîne latérale.

- On a observé aussi au cours des simulations que le modèle possédant une structure angiosperme génère plus de composés oxygénés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

## Références bibliographiques

- Adler, E., 1977. Lignin chemistry- Past, present and future. *Wood Science and Technology*. 11, 169-218.
- Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., 2006. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil - Experimental study and compositional modeling of molecular classes. *Organic Geochemistry* 37, 1130-1154.
- Albrecht, P., Ourisson, G., 1969. Triterpene alcohol isolation from oil shale. *Science* 166, 1192-1193.
- Bates, A. L., Hatcher, P. G., 1989. Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR studies of a large fossil gymnosperm from the Yallourn Open Cut, Latrobe Valley, Australia. *Organic geochemistry* 14, 609-617.
- Behar, F., Hatcher, P.G., 1995. Artificial Coalification of a fossil wood from brown coal by confined system pyrolysis. *Energy & Fuels* 9, 984-994.
- Behar, F., Leblond, C., Saint-Paul, C., 1989. Analyse quantitative des effluents de pyrolyse en milieu ouvert et fermé. *Oil and Gas Science and Technology* 44, 387-411.
- Berendsen, H.J.C., Postma, W.F., van Gunsteren, A., Dinola, A., Haak, J.R., 1984. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81, 3684 – 3690
- Dria, K. J., Sachleben, J. R., Hatcher, P. G., 2002. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance of humic acids at high magnetic field strengths. *Journal of Environmental Quality* 31, 393-401.
- Fowler, M. G., Gentzis, T., Goodarzi, F., Foscolos, A. E., 1991. The petroleum potential of some Tertiary lignites from northern Greece as determined using pyrolysis and organic petrological techniques. *Organic Geochemistry* 17, 805-826.
- Hatcher P. G., Lerch III, H. E., Bates, A. L., Verheyen, T.V., 1989a. Solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance studies of coalified gymnosperm xylem tissue from Australian brown coals. *Organic Geochemistry* 14, 145-155.
- Hatcher, P. G., 1989. Chemical structure models for coalified wood (vitrinite) in low rank coal. *Organic Geochemistry* 16, 959-968.
- Hatcher, P. G., Clifford, D. J., 1997. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry* 27, 251-274.
- Hatcher, P.G., 1988. Dipolar-dephasing  $^{13}\text{C}$  NMR studies of decomposed wood structural changes associated with defunctionalization of lignin structural units during coalification and coalified xylem tissue: Evidence for chemical changes. *Energy & Fuel*, 2, 48-58.
- Hatcher, P.G., Wilson, M.A., Vassallo, A.M., Lerche III, H. E., 1989b. Studies of angiospermous wood in Australian brown coal by nuclear magnetic resonance and analytical pyrolysis: new insights into the early coalification process. *International Journal of Coal Geology* 13, 99-126.
- Herbinet, O., Sirjean, B., Bounaceur, R., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Scacchi, G., Marquaire, P-M., 2006. Primary mechanism of thermal decomposition of tricyclodecane. *Journal of Physical Chemistry-A*, 110, 11298-11314.
- Holdgate, G. R., 1985. Latrobe Valley Brown Coals\_ Their geometry and facies equivalents as a guide to depositional environment. *Australian Coal Geology* 5, 53-68.

- Louis M., Tissot B., 1967. Influence de la température et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles à kérogène. Proceedings of the 7th World Petroleum Congress, Mexico 2, 47-60.
- McKinney, D. E., Hatcher, P.G., 1996. Characterization of peatified and coalified wood by tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis. International Journal of Coal Geology 32, 217-228.
- Mukhopadhyay, P. K., Hatcher, P., Calder, J. H., 1991. Hydrocarbon generation from deltaic and intermontane fluviodeltaic coal and coaly shale from the Tertiary of Texas and Carboniferous of Nova Scotia. Organic Geochemistry 17, 765-783.
- Nelson, C. R., Li, W., Lazar, I. M., Larson, K. H., Malik, A., Lee, M. L., 1998. Geochemical significance of *n*-alkane compositional-trait variations in coals. Energy & Fuels 12, 277-283.
- Nimz, H., 1974. Beech lignin-proposal of a constitutional scheme. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 74, 313-321.
- Philippi, G.T., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. Geochimica et Cosmochimica Acta 29, 1021-1049.
- Philp, R. F., Gilbert, T. D., Russell, N. J., 1982. Characterization of Victoria brown coals by pyrolysis techniques combined with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. Australian Coal Geology 4, 228-243.
- Rappé, A.K., Casewit, C.J., Colwell, K.S., Goddard III, W.A. and Skid, W.M., 1992. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. Journal of the American Chemical Society 114, 10024-10039.
- Root, D.M., 1997. Ph.D. thesis, University of Wisconsin, Madison, USA.
- Root, D.M., Landis, C.R. and Cleveland, T., 1993. Valence bond concepts applied to the molecular mechanics description of molecular shapes. 1. Application to nonhypervalent molecules of the P-block. Journal of the American Chemical Society 115, 4201-4209.
- Salmon, E., Behar, F., Lorant, F., Hatcher, P.G., Marquaire, P-M. Early maturation processes in coal. Part 1: Pyrolysis mass balance and structural evolution of coalified wood from the Morwell Brown Coal seam. Organic Geochemistry, *in press b*.
- Salmon, E., Behar, F., Lorant, F., Hatcher, P.G., Metzger, P., Marquaire, P-M. Thermal decomposition process in algaenan of *Brotryococcus braunii* race L. Part I: Experimental data and structural evolution. Organic Geochemistry, *in press a*.
- Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., Deshpande G.V., 1988. General model of coal devolatilization. Energy and Fuels 2, 405-422.
- Solomon, P. R., Serio, M.A., Deshpande, G.V., Kroo, E., 1990. Cross-linking reactions during coal conversion. Energy & Fuels 4, 42-54.
- Spackman, W., Barghoorn, E.S., 1966. Coalification of woody tissue as deduced from a petrographic study of Brandon lignite. Coal Science. American Chemical Society Adv. 55, 695-707.
- Stout, S. A., Boon, J. J., Spackman, W., 1988. Molecular aspects of peatification and early coalification of angiosperm and gymnosperm wood. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 405-414.
- van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A., 2001. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. Journal of Physical Chemistry A, 105, 9396-9409.





## **Conclusions générales**

Dans la première partie de cette étude, l'origine et le devenir de la matière organique sédimentaire ainsi que les conditions de genèse des hydrocarbures au sein de la roche mère, ont été présentés. Les kérogènes sont constitués d'un mélange hétérogène, insoluble et complexe de structures à la fois aliphatiques et aromatiques, héritées de la diversité des êtres vivants. Au cours de la diagenèse organique, seules les structures résistantes à l'altération biologique et chimique sont conservées. Les structures préservées se recombinent afin de retrouver un état stable. Le squelette hydrocarboné de ces bio/géopolymères subissant, au final, assez peu de changements, il est possible de les identifier plus facilement au sein des kérogènes.

Au sein de la roche mère, la matière organique se décompose au cours des temps géologiques (plusieurs millions d'années) pour des températures de 80 à 200°C. On suppose en général, mais ceci fait encore débat, que la pression (200 – 1000 bar), l'eau et les minéraux vont peu ou pas influencer la dégradation de la matière organique fossile. A ce jour, ce processus a été modélisé de deux manières.

Dans la première approche, la vitesse de formation des hydrocarbures dans la roche mère est décrite au moyen d'un mécanisme empirique, basé sur un nombre limité de réactions stoechiométriques dont la cinétique est calibrée sur des mesures expérimentales (pyrolyses en laboratoire). Cette approche empirique bien que pragmatique ne tient pas compte explicitement de la diversité de la matière organique, car les réactions de craquage sont génériques : elles s'appliquent donc quel que soit le type de matière organique, et quelles que soient les conditions thermiques. Ce dernier point est important car il suppose que les processus de décomposition thermique à haute température et basse pression (condition de laboratoire) sont directement transposables à basse température et haute pression (condition géologique), ce qui est difficile à justifier a priori.

Dans la seconde approche, la décomposition du kérogène est modélisée par un mécanisme détaillé, impliquant un nombre important de réactions radicalaires et nécessitant la connaissance de la structure chimique de la matière organique. Cette approche a l'avantage de pouvoir reproduire le craquage thermique du kérogène à la fois dans les conditions de laboratoire et dans les conditions géologiques. Cependant ces modèles sont limités car il est impossible, compte tenu de la nature chimique des kérogènes, d'écrire la totalité des réactions élémentaires qui ont lieu. Au mieux, les ou les mécanismes primaires peuvent être postulés et validés sur des observations expérimentales. Ceci limite donc fortement l'utilisation de tels modèles pour représenter la formation des hydrocarbures pour des taux de conversion du kérogène importants.

Au final, ces deux approches induisent donc, des incertitudes, plus ou moins acceptables, sur la prédiction du craquage primaire dans les roches mères dans les conditions géologiques.

Dans ce travail de thèse, nous avons tenté de trouver un compromis entre ces deux approches, afin de voir dans quelle mesure la seconde (approche mécanistique) pouvait permettre de contraindre et valider la première (approche empirique). Pour cela nous avons utilisé une nouvelle approche de modélisation moléculaire dynamique, couplée à un champ de force réactif. Plusieurs champs de forces ont été aujourd'hui développés pour prédire la réactivité de systèmes moléculaires quelles que soient les conditions de température et de pression. Notamment, le modèle ReaxFF, calibré sur les données de mécanique quantique, permet de reproduire les ruptures et les formations de liaisons d'une grande variété de systèmes chimiques. Les seules données nécessaires à ces simulations sont les conditions de la réaction (densité, température, pression) et les coordonnées spatiales tridimensionnelles d'un système moléculaire homogène ou hétérogène. L'avantage de cette approche est qu'aucune réaction élémentaire n'est au préalable définie, les processus élémentaires (mécanismes) sont le résultat des simulations.

Cette méthode de modélisation dynamique a donc été utilisée afin d'étudier d'un point de vue théorique la réactivité des kérogènes soumis à un stress thermique. Afin de mettre en place cette nouvelle approche, nous avons choisi de simuler les processus précoces de la décomposition thermique de deux bio/géopolymères de structures chimiques radicalement opposées. Le premier échantillon, l'algaenan race L, est issu des colonies d'algues *Botryococcus braunii* race L. Il a été sélectionné pour sa structure très aliphatique et peu oxygénée. Le second échantillon est le lignite contenu dans le charbon de la mine de Morwell (Australie). Sa structure aromatique se compose de différents cycles propylhydroxyaromatiques. Des expériences de pyrolyse en milieu confiné ont été effectuées afin de décrire le plus précisément possible les processus précoces de décomposition de ces deux structures. Ces observations ont servi ensuite à valider la procédure de simulation dynamique mise en place dans un premier temps sur des systèmes moléculaires d'environ 500 atomes, puis élargie à des macromodèles de bio/géopolymères contenant environ 3000 atomes. Les conditions de densité et pression des simulations ont été définies afin de reproduire au mieux les conditions expérimentales. Cependant l'échelle de temps lors des simulations dynamiques a été une contrainte incontournable pour définir la température des simulations. En effet, le champ de force ReaxFF basé sur les principes physiques de chimie théorique, ne peut représenter que des changements progressifs du système moléculaire. Ainsi le pas de temps imposé pendant les simulations est de l'ordre de 1/4 fs. Afin de pouvoir observer la réactivité des systèmes sur des temps de calcul CPU raisonnables, des simulations sous gradient de température nous ont permis de définir des températures pour lesquelles la réactivité est observée. Par la suite des simulations à température constante, entre 500 et 2000 K pendant 50 ps, ont été réalisées. Ces modélisations n'ont qu'une valeur qualitative, et il convient d'être prudent lors des comparaisons avec les résultats des expériences de pyrolyses effectuées pendant 9 h à 473 - 573 K (200 – 300 °C).

Des structures moléculaires de bio/géopolymères ont été proposées à partir de la caractérisation expérimentale de nos échantillons par analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire. L'identification des réactifs et des produits de pyrolyse ainsi que la calcul de bilans massiques des expériences de pyrolyse ont permis d'identifier et de quantifier les principaux processus de décomposition des bio/géopolymères. La réactivité de chaque structure chimique spécifique (fonctions oxygénées, chaînes aliphatiques, unités propylmonoaromatiques) des deux bio/géopolymères a été confirmée à partir des simulations sur les systèmes moléculaires contenant environ 500 atomes. Puis l'évolution structurale des bio/géopolymères a été précisée à partir des simulations à différentes températures des macromodèles contenant environ 3000 atomes. Deux macromodèles de lignite du charbon Morwell possédant les mêmes propriétés physico-chimiques ont été proposés. Les simulations sur ces deux modèles ont permis de mettre en évidence la variation de la réactivité induite par les différentes structures de départ. Ainsi les processus de décomposition de l'algaenan et du lignite de Morwell, présentés ci-après, ont été décrits expérimentalement et confirmés d'un point de vue théorique par la simulation dynamique réactive.

#### ◇ Mécanisme de craquage thermique du biopolymère aliphatique :

La maturation thermique de l'algaenan commence par la libération de CO<sub>2</sub> et de CO. Les observations expérimentales nous laissent penser que ces gaz se forment à partir de défonctionnalisation, principalement celle des aldéhydes, puis à moindre mesure celle des fonctions esters. Cependant les simulations dynamiques des modèles fonctionnels et du macromodèle de l'algaenan montrent que les fonctions aldéhydes sont plus stables au stress thermique que les fonctions esters. En effet malgré les fortes températures de simulation de 2000 K, les fonctions aldéhydes ne sont pas dégradées. Pour expliquer ce résultat surprenant, nous émettons l'hypothèse qu'au cours des pyrolyses de l'algaenan, un processus de préservation sélective des fonctions esters par rapport aux fonctions aldéhydes pourrait se mettre en place, via un agencement structural particulier (phénomène "d'encapsulation" permettant de limiter l'hydrolyse des esters). Au cours de la diagenèse organique, de tels processus de préservation sélective de structures chimiques ont déjà été identifiés. Ce processus entraîne par dégradation des structures instables, la concentration des structures les plus résistantes à l'altération chimique et biologique de la diagenèse. Si notre hypothèse s'avérait exacte, cela impliquerait que le processus de préservation sélective reste actif dans la matière organique sédimentaire, même au-delà de la zone de diagenèse. Malheureusement le macromodèle d'algaenan que nous avons utilisé pour les simulations dynamiques, ne nous a pas permis d'approfondir ce point. C'est une piste qui, nous semble-t-il, mériterait d'être poursuivie.

La défonctionnalisation des fonctions esters est, en outre à l'origine de la formation d'hydrocarbures isoprénoides en C<sub>13</sub>-C<sub>40</sub>. Les simulations numériques confirment le

mécanisme de libération de la chaîne latérale isoprénoïde ainsi que la décomposition secondaire rapide de ces hydrocarbures en  $C_{40}$  en hydrocarbures en  $C_{13}$ – $C_{25}$ . L'analyse des expériences de pyrolyse montre qu'une certaine proportion de ces chaînes isoprénoïdes forme des alkylmonoaromatiques par cyclisation et aromatisation de la chaîne isoprénoïde en  $C_{40}$ . Ce mécanisme n'est pas observé au cours des simulations dynamiques. En effet les fortes températures utilisées défavorisent les réactions d'addition et d'une manière générale les réactions bimoléculaires. Ces deux facteurs sont autant de raisons entraînant une très faible probabilité pour que cette réaction se produise. De plus les simulations numériques ne représentent qu'un temps de réaction limité (50 ps) qui n'est peut être pas suffisant pour la mise en place d'un tel processus.

Sur la chaîne poly-insaturée, des ruptures de liaisons C-C, sont à l'origine de la formation de composés de haute masse moléculaire. Ces ruptures radicalaires entraînent aussi la formation de doubles liaisons en position terminale observées par RMN, ainsi qu'à forte température, la formation de molécule d'éthylène. De même des réactions d'isomérisation des doubles liaisons sont observées expérimentalement et reproduites par les simulations numériques. Les résultats des simulations dynamiques montrent aussi que les structures isoprénoïdes et les alkyles de haut poids moléculaire peuvent s'additionner par réaction de terminaison et ainsi contribuer à la formation de composés lourds.

En conclusion, la maturation thermique de l'algaenan est initialisée par une défonctionnalisation des fonctions oxygénées. Ce processus, qui est à l'origine de la formation des gaz inorganiques et des composés isoprénoïdes, ne représente qu'une conversion du carbone initial de 1,35 %. Sous l'effet du stress thermique une augmentation des liaisons intramoléculaires est observée et peut s'expliquer par la décomposition plus rapide de la chaîne polyinsaturée par rapport à la libération des chaînes isoprénoïdes. Cette décomposition est à l'origine de la formation à basse température de composés de haut poids moléculaire, tandis qu'à haute température elle génère des hydrocarbures gazeux tels que du méthane et de l'éthylène. Ce processus consomme 5,92 % du carbone initial, libéré sous la forme de composés hydrocarbonés. Ainsi le craquage primaire de l'algaenan est dominé par un processus de décomposition par rupture de liaison C-C par  $\beta$ -scission.

#### ◇ Mécanisme de craquage thermique du géopolymère aromatique :

La décomposition thermique du charbon de Morwell génère dès les plus basses températures une proportion importante de  $CO_2$ , principalement par défonctionnalisation des acides carboxyliques. Les résultats des simulations montrent que le  $CO_2$  peut être décomposé secondairement en  $CO + O$ . L'oxygène peut ensuite s'hydrogéner pour former de l'eau ou s'additionner aux structures hydrocarbonées. Or cette réaction de décomposition du  $CO_2$  est généralement observée dans des conditions de température et de pression bien plus élevées que celles appliquées pour nos pyrolyses de laboratoire, ou bien en présence d'un catalyseur métallique. A ce niveau de l'étude, il ne nous est pas possible de savoir si au cours de nos

expériences, cette réaction a effectivement eu lieu, ou si il s'agit d'un artéfact "numérique" lié aux conditions de simulation dynamique.

Au sein de la structure du charbon, la chaîne latérale aliphatique est plus sensible au stress thermique que les cycles aromatiques. En effet, les ruptures des liaisons C-C sur la chaîne aliphatique latérale sont à l'origine à la fois de la genèse des hydrocarbures gazeux (méthane et butane) et des alkylaromatiques. Lorsque la chaîne latérale n'est pas décomposée, les carbones radicalaires générés par la défonctionnalisation peuvent :

- soit former des insaturations souvent stabilisées par conjugaison avec les cycles aromatiques

- soit s'ajouter à une autre structure radicalaire telle que le radical méthyle ou une autre chaîne aliphatique latérale, pouvant alors entraîner la formation de cycles aliphatiques. La défonctionnalisation des fonctions méthoxy sur les cycles aromatiques à l'origine de radicaux méthyle et phénol peuvent, par additions avec un carbone de la chaîne latérale, former des hétérocycles.

Ainsi, sous l'effet du stress thermique la structure du charbon Morwell est essentiellement défonctionnalisée. Ce processus est à l'origine du réarrangement important de la structure au cours de sa maturation. Dans une moindre mesure, la décomposition de la chaîne latérale génère des hydrocarbures liquides et gazeux, affectant au maximum 4,8 % du carbone initialement présent dans le charbon.

#### ◇ *Similarités et différences entre les deux bio/géopolymères, et comparaison avec les données de la littérature :*

L'étude de la décomposition thermique de ces deux bio/géopolymères de structures très différentes montre que dans les deux cas, les fonctions oxygénées sont défonctionnalisées pour former du CO<sub>2</sub>, tandis que les hydrocarbures gazeux et liquides sont générés par rupture de liaisons aliphatiques C-C. Ces observations sont en accord avec les modèles de décomposition des kérogènes tels que ceux proposés par Fitzgerald et van Krevelen (1959), Tissot (1969), Ungerer (1990) et, plus récemment Behar et al. (2008). Dans tous les cas, comme nous l'avons souligné dans le chapitre I, ces auteurs suggèrent que la décomposition des kérogènes se déroule en deux étapes successives au moins :

- Au cours de la première étape, l'oxygène contenu dans la matière organique est converties sous la forme de produits inorganique, en particulier CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Cette première phase de transformation, qui s'apparente à une défonctionnalisation, s'accompagne de la formation de composés lourds (appelés, selon les cas, mésophase, bitumes, ou NSO).

- Au cours de la deuxième étape, des hydrocarbures liquides et gazeux sont formés par décomposition des produits lourds formés lors de l'étape précédente. Le kérogène résiduel est également une source significative de méthane. Le mécanisme dominant pendant cette phase

est la décomposition des structures hydrocarbonées, même s'il n'est pas exclu que des défonctionnalisations aient lieu.

D'un point de vue expérimental, les résultats de pyrolyse effectués sur nos échantillons sont conformes avec ces observations. Cependant, ces deux étapes n'ont pas la même contribution dans l'algaenan et dans le charbon. Pour une conversion sensiblement équivalente d'environ 10 % seulement 1 à 2 % du carbone initial est converti par défonctionnalisation dans l'algaenan (étape 1), et 6 % par décomposition (rupture de liaisons C-C, étape 2). Alors que dans le charbon de Morwell, nous avons observé que près de 6 % du carbone initial est converti en CO<sub>2</sub>, et 4 % en hydrocarbures par rupture de liaisons C-C.

Les simulations dynamiques, couplées à ces expériences de laboratoire, ont en outre, permis de préciser qualitativement la nature des réactions chimiques principales associées à ces deux étapes dans le cas des deux échantillons étudiés. En ce qui concerne le réarrangement structural du kérogène mature, la caractérisation des échantillons initiaux et matures d'algaenan et de lignite a montré que leurs structures se condensent avec la maturité croissante. Pour l'échantillon d'algaenan, il semblerait que la décomposition de la chaîne principale par  $\beta$ -scission entraîne un raccourcissement de cette dernière et de ce fait augmente la proportion des structures condensées. En effet la nature très aliphatique de l'échantillon ne génère que des radicaux de chaînes isoprénoides ou poly-insaturées qui, en s'additionnant, forment à nouveau des chaînes peu ramifiées. Les propriétés physico-chimiques du kérogène mature restent sensiblement identiques à celles de l'algaenan de départ. Ceci permet d'expliquer la décomposition complète de l'échantillon, observée par Behar et al. (1995) ou au cours de nos expériences de pyrolyse en milieu ouvert. A l'opposé, la décomposition thermique du charbon génère une grande diversité de structures radicalaires entraînant un plus grand nombre de réarrangements possibles de ces structures. Le processus à l'origine de ces radicaux est principalement la défonctionnalisation de la chaîne latérale et des méthoxy, comme déjà proposé par Solomon et al. (1990).

Finalement cette étude a montré que la décomposition thermique de l'algaenan est principalement gouvernée par des ruptures de liaison C-C alors que la décomposition du charbon Morwell est dominée par un processus de défonctionnalisation. Cependant même si des processus différents sont à l'origine de la maturation des kérogènes, la nature des produits de décomposition restent la même. Ceci explique que quelle que soit l'approche empirique ou mécanistique utilisée pour prédire la genèse des hydrocarbures, la sensibilité des modèles est la même. En conséquence, les modèles de craquage primaire dans les roches mères, faisant appel à des mécanismes réactionnels complexes, ne remettent pas en cause le bien fondé des approches plus empiriques, dans la mesure où le processus global par étape s'avère chimiquement correct.



### ◇ Perspectives :

Au bout de ces trois années d'étude, un certain nombre de questions et de limites ont été soulevées, toutes n'ayant pas été résolues. Ceci ouvre quelques voies de recherches qui pourraient être abordées dans l'avenir.

- *Modélisation moléculaire des kérogènes* : Malgré les conditions de températures élevées des simulations dynamiques, la réaction de décomposition des bio/géopolymères a pu être qualitativement reproduite. Une des principales difficultés dans la mise en place des simulations réside dans la construction d'un modèle moléculaire tridimensionnel le plus représentatif possible des structures de kérogènes. Dans les années à venir, on peut espérer que les avancées technologiques, notamment en RMN et en spectrométrie de masse haute résolution (Mopper et al. 2007) permettront de mieux définir la structure complexe des kérogènes. De plus, des techniques de simulation numérique existent déjà pour reproduire les spectres RMN ou infrarouge de structures moléculaires. Ces techniques de simulation peuvent être d'une aide précieuse pour valider des agencements moléculaires aussi complexes que ceux des kérogènes. Un exemple de reproduction des vibrations de valence d'un modèle moléculaire d'algaenan est présenté en Annexe A-5.

- *Etude théorique du rôle de l'eau et des minéraux par ReaxFF* : Par l'intermédiaire des simulations dynamiques avec le champ de force ReaxFF il est possible d'envisager la simulation de systèmes hétérogènes telle qu'une roche mère contenant de l'eau, des minéraux et de la matière organique. Déjà, quelques essais très succincts de simulations de la décomposition thermique de matière organique ont été effectués en présence d'eau et de minéraux au cours de cette thèse (Annexe A-3 c et d). Cependant les résultats de ces simulations n'ont pas été analysés en détail. Les premiers résultats présentés en annexes A-3 respectivement dans les sections c et d, sont déjà très encourageants pour la simulation d'un système moléculaire complexe de roche mère. De telles simulations permettraient de préciser l'effet éventuel de l'eau et des minéraux sur la genèse des hydrocarbures dans les conditions de la roche mère, et pourquoi pas d'affiner les paramètres cinétiques utilisés pour les modèles de bassin.

- *Estimation de la structure immature d'un kérogène mature* : On pourrait aussi envisager la reconstruction de kérogène immature à partir de la caractérisation structurale d'une roche mère mature. De la même façon que l'on a défini un modèle moléculaire d'un charbon au stade lignite à partir d'un modèle de lignine de bois récent, pourquoi ne pas envisager la reconstruction d'un modèle de kérogène immature à partir de la structure d'un kérogène mature ? Par la suite la décomposition thermique de ce modèle immature pourrait être simulée par la modélisation dynamique avec le champ de force ReaxFF. Connaissant la structure du kérogène mature, la structure du kérogène immature pourrait être affinée par itération, jusqu'à obtenir un modèle auto-cohérent de maturation thermique du kérogène.

Cependant cette approche nécessiterait au préalable de vérifier la capacité des simulations dynamiques réactives à reproduire *quantitativement* la cinétique des réactions.

- *Estimation quantitative de la genèse des hydrocarbures*: Les travaux de Chenoweth et al. (2005) et de Leininger (2007) ont montré, à partir des résultats de simulations, la possibilité de calculer des paramètres cinétiques de décomposition respectivement du polydiméthylsiloxane et du méthylnaphtalène. Il est donc envisageable d'étudier quantitativement la reproductibilité de la cinétique à haute température de composés modèles simples par simulation dynamique réactive. Néanmoins, les conditions des expériences et de simulations devraient être strictement identiques. Ce test devra être réalisé avec un système réactif simple, bien connu et pour lequel on dispose de résultats expérimentaux fiables et d'un modèle cinétique détaillé. C'est le cas, par exemple, de la pyrolyse à 1000 K du dodécane (Herbinet et al., 2007). De plus, le nombre d'atomes, et donc de réactifs, doit être statistiquement suffisant pour permettre de reproduire le rapport de concentration observé en chimie radicalaire entre radicaux et molécules. Ceci permettra de reproduire les sélectivités et d'éviter de mauvaises reproductibilités des simulations causées par une représentation statistique insuffisante du système moléculaire.

- *Rétention des hydrocarbures au sein du kérogène* : A terme, on peut aussi envisager l'utilisation des simulations sur des systèmes organiques complexes de haute résolution (> 10000 atomes), voire sur des automates cellulaires, afin d'étudier la répartition des hydrocarbures au cours de la réaction de maturation. Pour chaque système, la proportion d'hydrocarbures mobiles pourrait être prédite. Ainsi la quantité effective d'hydrocarbures expulsables dans une roche mère pourrait être mieux contrainte. Ceci constituerait une avancée importante pour le calage des simulations de bassin, dans lesquelles la rétention des hydrocarbures et leur expulsion sont des paramètres-clés, très mal contraints et mal modélisés.

## Références bibliographiques

- Behar, F., Derenne, S., Largeau, C., 1995. Closed pyrolyses of the isoprenoid algaenan of *Botryococcus braunii*, L race: Geochemical implications for derived kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2983-2997.
- Behar, F., Lorant, F., Lewan, M. D., 2008. Role of NSO compounds during primary cracking of a type II kerogen and a type III lignite. *Org. Geochem.* 39, 1-22.
- Chenoweth, K., Cheung, S., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., Kober, E.M., 2005. Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of American Chemical Society*, 127, 7192-7202.
- Fitzgerald D., van Krevelen D.W., 1959. Chemical structure and properties of coal. XXI-The kinetics of coal carbonization. *Fuel*, 38, 17-37.
- Herbinet, O., Marquaire, P-M., Battin-Leclerc, F., Fournet, R., 2007. Thermal stability of n-dodecane : experiments and kinetic modeling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 419-429.
- Leininger, J-P., 2007. Stabilité thermique de composés hydroaromatiques et aromatiques des fluides pétroliers : Etude expérimentale, modélisation théorique et cinétique. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 253 p.
- Mopper, K., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Bialk, H.M., Hatcher, P.G., 2007. Advanced instrumental approaches for characterization of marine dissolved organic matter: Extraction techniques, mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chemical Revue*, 107, 419-442.
- Solomon, P. R., Serio, M.A., Despande, G.V., Kroo, E., 1990. Cross-linking reactions during coal conversion. *Energy and Fuels*, 4, 42-54.
- Tissot B. (1969) Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 24, 4, 470-501.
- Ungerer P. (1990) State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Advances in Organic Geochemistry* 1989, 1-25.



# Annexes

A.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	210
a) <i>Pyrolyse en milieu fermé (Behar et al. 1989)</i> .....	210
b) <i>Analyse des gaz : ligne de vide couplée à un pompe Toepler</i> .....	211
c) <i>Analyse élémentaire</i> .....	212
d) <i>Chromatographie en phase gazeuse</i> .....	213
e) <i>Chromatographie en phase liquide sous moyenne pression (MPLC)</i> .....	214
f) <i>Spectroscopie IR-TF</i> .....	215
g) <i>Résonance magnétique nucléaire</i> .....	216
A.2. SIMULATION DYNAMIQUE REACTIVE.....	218
a) <i>Présentation des principaux fichiers du simulateur</i> .....	218
b) <i>Energies de dissociation théoriques</i> .....	223
A.3. ETUDES PRELIMINAIRES .....	224
a) <i>Décomposition thermique du polystyrène</i> .....	224
b) <i>Décomposition thermique du néopentane</i> .....	227
A.4. ETUDES ADDITIONNELLES .....	232
a) <i>Décomposition thermique de kérogène en présence d'eau</i> .....	232
b) <i>Décomposition thermique de kérogène en présence de minéraux</i> .....	234
A.5. OUTILS DE COMPARAISON DE DONNEES EXPERIMENTALES VERSUS NUMERIQUES .....	236
a) <i>Simulation du spectre IR-TF</i> .....	236
A.6. ARTICLE SOUMIS A LA REVUE ORGANIC GEOCHEMISTRY :SIMULATIONS NUMERIQUES DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU CHARBON DE MORWELL .....	238

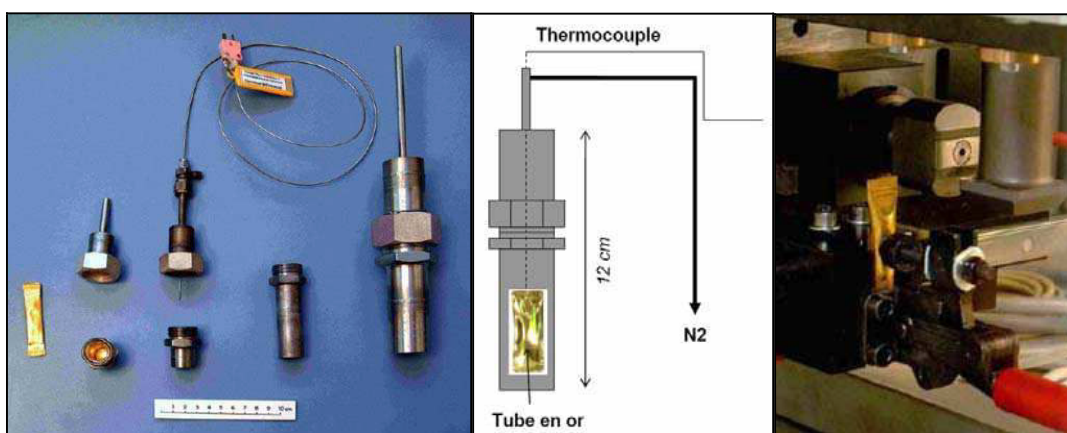
## A.1. Protocole expérimental

### a) Pyrolyse en milieu fermé (Behar et al. 1989)

#### **Matériel:**

- Four
- Enceinte sous pression (Figure A-1)
- Tube en or
- Appareil à souder l'or (Figure A-1)

Figure A-1 : Autoclave de pyrolyse dans laquelle sont positionnés les tube en or



#### **Objectif**

La pyrolyse en milieu fermé sert à simuler en laboratoire la maturation thermique des produits pétroliers comme les kérogènes, les asphaltènes, ou les huiles. On peut utiliser cette technique aussi pour caractériser la matière organique complexe. Les produits de pyrolyses sont récupérés, fractionnés, quantifiés puis analysés par des techniques spécifiques telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

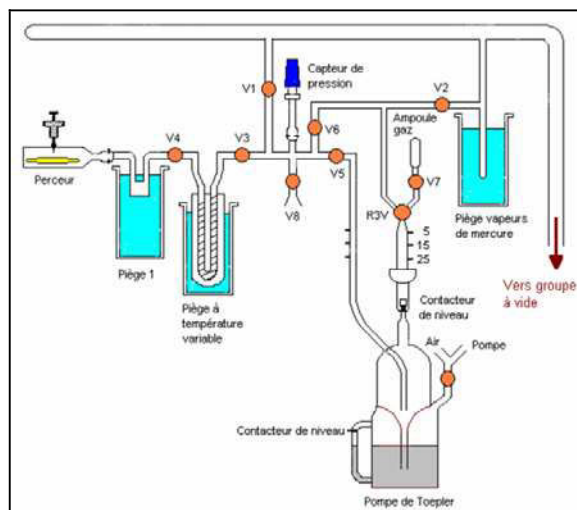
#### **Méthode**

Après avoir nettoyé et soudé une extrémité d'un tube en or, on peut introduire une masse d'échantillon dans le tube. Sous atmosphère azotée le tube est soudé à l'autre extrémité. Puis il est placé dans une enceinte et mis sous pression de 100 bar. L'enceinte contenant le tube en or est ensuite introduit dans le four préchauffé à la température de l'expérience. La température et la durée de chauffe sont choisies en fonction de la maturation voulue de l'échantillon. La durée de chauffe correspond au temps pendant lequel l'échantillon reste à la même température. Il sera donc ajouté le temps de montée en température de l'enceinte pour définir la période durant laquelle l'enceinte reste dans le four. A la fin de la chauffe l'enceinte est refroidie en quelques secondes dans de l'eau froide. On considère le refroidissement instantané par rapport au temps de chauffe.

## b) Analyse des gaz : ligne de vide couplée à une pompe Toepler

### Matériel

Figure A-2 : Schéma du système ligne de vide couplée à la pompe à mercure.



### Objectif

Cette technique permet de séparer les gaz incondensables ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar, CO) à  $-190^\circ\text{C}$  (température de l'azote liquide), les gaz incondensables à  $-80^\circ\text{C}$  (température du mélange azote liquide éthanol) et de les quantifier grâce à un volume calibré. Une pompe à mercure de type Toepler est utilisée pour pomper les gaz jusqu'au volume calibré.

### Méthode

Un tube en or, contenant un échantillon pyrolysé, est introduit dans un perceur en verre positionné à l'extrémité de la ligne de vide. Un vide primaire ( $>10^{-1}$  mbar) puis secondaire ( $>10^{-3}$  mbar) est établi dans l'ensemble du système et les trois pièges sont alimentés en azote liquide. A l'aide de robinets positionnés sur la ligne (V1 à 7), on peut isoler certaines parties de la ligne pour diriger aisément le gaz dans la partie de la ligne souhaitée. Dans un premier temps on confine les gaz du perceur jusqu'à V3 pour piéger les gaz condensables ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_5$ ) à  $-190^\circ\text{C}$ . Puis On détend les gaz incondensables ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar, CO) jusqu'au volume calibré c'est-à-dire jusqu'à la vanne à trois voies (R3V) en prenant soin de fermer les vannes V1, V6 et R3V. Une pompe primaire permet de faire monter et descendre le mercure de la pompe Toepler et d'amener les gaz incondensables jusque dans le volume calibré. Après plusieurs cycles l'ensemble des gaz incondensables est isolé dans le volume calibré. Les gaz sont comprimés dans le volume calibré en faisant monter le mercure, on peut alors lire le volume de gaz et mesurer la différence de pression en hauteur de mercure à l'interface gaz mercure (grâce à l'équation des gaz parfaits on peut calculer la quantité de gaz dans le volume mesuré). Puis les gaz sont détendus dans le volume calibré avant d'être poussés par le mercure jusque dans l'ampoule. La ligne est à nouveau

isolée du perceur au robinet V3, le piège 1 est remis à température ambiante tandis que le piège à température variable est calibré à  $-80^{\circ}\text{C}$  pour décondenser les gaz condensés à  $-190^{\circ}\text{C}$ . Seule l'eau et les impuretés restent piégées à  $-80^{\circ}\text{C}$  pour des échantillons hydrocarbonés pyrolysés. Comme précédemment les robinets V1, V2 et V5 sont fermés et de l'azote liquide est introduite dans la collerette entourant le volume calibré pour amener les gaz jusque dans le volume. Le robinet R3V est fermé afin de mesurer de la même manière le volume de gaz et pour l'introduire dans l'ampoule en verre. Les gaz piégés dans l'ampoule peuvent être caractérisés par GC-FID.

### **c) Analyse élémentaire**

#### ***Matériel***

Les analyses sont effectuées dans un laboratoire extérieur SGS multilab.

#### ***Objectif***

Cette analyse permet de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon. On obtient une quantification de chaque type d'atome présent dans l'échantillon. Dans le cas du kérogène on a demandé la quantification des atomes de carbone, hydrogène oxygène et azote.

#### ***Méthode***

La détermination des atomes de carbone, hydrogène et azote se fait par mesure de conductibilité thermique. La conductivité thermique est une constante thermophysique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert de chaleur par conduction. Elle représente la chaleur transférée par unité de surface, dans une unité de temps sous un gradient de température.

Les atomes d'oxygène sont quantifiés par coulométrie. La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité  $Q$  mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique.



## **d) Chromatographie en phase gazeuse**

### ***Matériel***

L'analyseur est un chromatographe en phase gazeuse GC3800 Varian équipé de 2 détecteurs TCD. Le gaz à analyser est injecté simultanément dans 2 colonnes montées en parallèle, ayant comme gaz vecteur respectif l'azote et l'hélium. Le TCD front sur la voie azote est utilisé uniquement pour la détection de l'hydrogène et de l'hélium (colonne tamis moléculaire 13X, 80-100 mesh, longueur 1.50m, diamètre 1/8"). Le TCD middle sur la voie hélium détecte les autres gaz incondensables (colonne tamis moléculaire 13X, 45-60 mesh, longueur 1m, diamètre 1/8") et également les gaz condensables (colonne poropak N 60-80 mesh, longueur 3.30m, diamètre 1/8").

### ***Objectif***

La méthode permet d'identifier les différentes espèces moléculaires présentes dans un mélange gazeux et de déterminer sa composition. Les échantillons de gaz sont soit des échantillons naturels (prélèvement sur site) soit des échantillons expérimentaux obtenus par pyrolyse d'échantillons pétroliers et séparés au préalable sur une ligne de vide (Toepler).

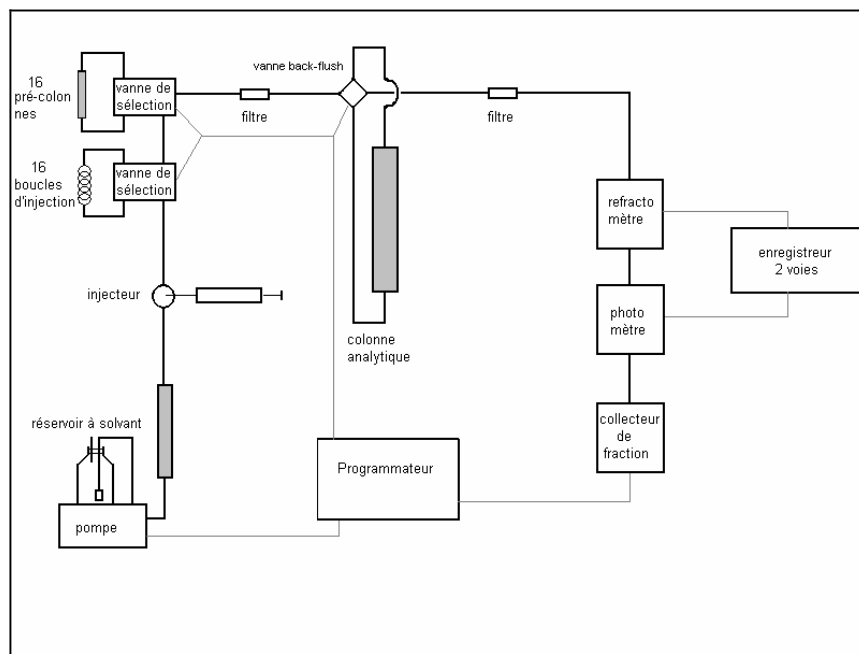
### ***Méthode***

L'ampoule de gaz en verre est positionnée sur un raccord « Cajon » et le vide est fait dans la boucle d'injection. Les paramètres du chromatogramme sont réglés pour l'analyse puis le gaz est détendu dans la boucle d'injection. Le chromatogramme peut alors être lancé, les gaz sont injectés automatiquement dans la colonne. Au cours de l'analyse les données sont enregistrées sur un PC d'acquisition grâce au logiciel Borwin.

## e) Chromatographie en phase liquide sous moyenne pression (MPLC)

### Matériel

Figure A-3 : Schéma du principe de la chromatographie en phase liquide



### Objectif:

Cette méthode permet de procéder à l'analyse quantitative par chromatographie liquide MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography) d'huiles pétrolières ou d'extraits de roches préalablement désasphaltés en effectuant une séparation préparative en 3 sous fractions 250<sup>+</sup>: Saturés- Aromatiques - Résines (SAR).

### Méthode

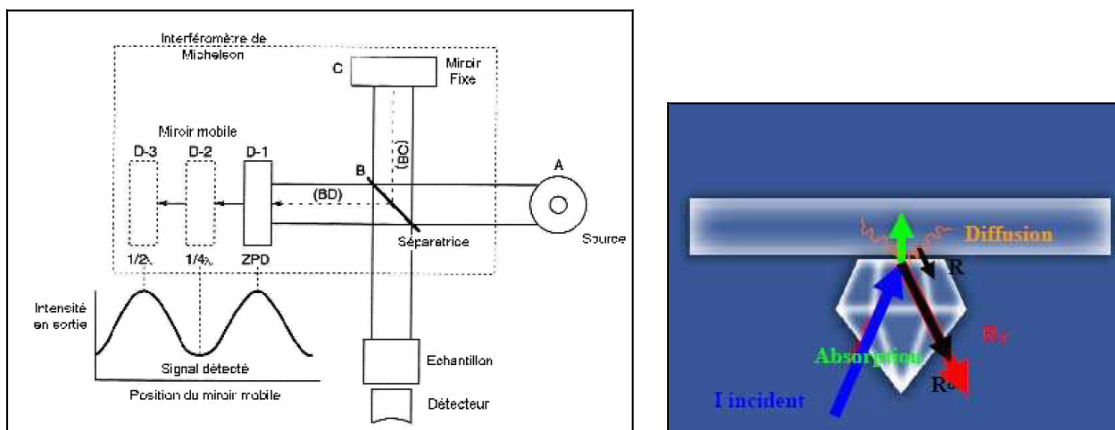
La séparation préparative SAR s'effectue en plusieurs étapes. Après injection de l'échantillon en solution dans l'hexane, les composés polaires sont retenus sur la pré-colonne. Les hydrocarbures restants sont ensuite séparés sur la colonne chromatographique à l'aide de l'hexane, en saturés et aromatiques. Après élution des hydrocarbures saturés, la colonne est rétro-éluée pour la récupération des aromatiques qui restent en tête de colonne. La détection des saturés et des aromatiques est réalisée respectivement à l'aide d'un réfractomètre et d'un détecteur UV mono-longueur d'onde à 254 nm.

En fin de cycle, la pré-colonne est déconnectée et les composés polaires sont élués à l'aide d'un réservoir sous pression contenant un mélange 50 % de dichlorométhane et 50 % de méthanol.

## f) Spectroscopie IR-TF

### Matériel

Figure A-4 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier à droite et d'un montage à réflexion totale atténuée (ATR) à gauche.



### Objectif

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

### Méthode

Les échantillons ont été analysés par un montage ATR (Réflexion Totale Atténuée) (figure de droite) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique permet l'analyse d'une fine couche d'échantillon. L'ATR est en effet une technique non destructive d'analyse de surface de matériaux ayant une forte absorbance. Le principe du dispositif ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre un cristal (indice de réfraction très élevé) et l'échantillon (indice plus faible). A chaque réflexion le faisceau pénètre de quelques microns dans l'échantillon. La différence d'indice de réfraction des 2 milieux et l'angle d'incidence vont conduire à une suite de réflexions totales (mais atténuées) qui conduira à une accumulation de radiations réfléchies  $R_T$ .

## g) Résonance magnétique nucléaire

### **Matériel**

- Spectromètre: Bruker AVANCE II Ultra Shield™ 400 MHz
- DPMAS probe: 4mm solid-state probe
- HRMAS probe: 4mm probe avec un Pulsed Field Gradient (PFG) capabilities utilise un GREAT 1/10 gradient amplifié et 4mm flip type MAS-II spin controller

Figure A-5 : Photo du système de spectromètre Bruker AVANCE II Ultra Shield™ et de son système d'acquisition



### **Objectif**

La RMN comme son nom l'indique utilise la résonance magnétique des noyaux atomiques pour identifier les différents environnements chimiques caractéristiques d'un ou plusieurs noyaux atomiques. Par cette technique, il est possible de définir la structure aussi bien de composés solides ou liquides sans altération de l'échantillon.

### **Méthode**

Quel que soit l'état solide ou liquide, l'échantillon est placé dans un rotor en présence ou non de solvant (exemple : DMSO = diméthylsulfoxyde). Ce rotor est placé au sein d'un champ magnétique dans lequel la mesure de résonance est effectuée. Différentes techniques de mesure de résonance magnétique existent. Différentes techniques de spectroscopie existent :

◇ la RMN unidimensionnelle utilisée pour caractériser et/ou pour quantifier les différentes structures d'un solide :

- la méthode DPMAS (Direct Polarisation and Magic Angle Spin)  $^{13}\text{C}$  mesure directement l'environnement chimique des atomes de carbones.

- la méthode CPMAS (Cross Polarisation and Magic Angle Spin)  $^{13}\text{C}$  amplifie le signal par mesure indirectement de l'environnement chimique des carbones à travers la

mesure de l'environnement chimique des hydrogènes. L'inconvénient de cette méthode est que les carbones non hydrogénés ont un signal moins important voir nul.

◇ la RMN HRMAS (High Resolution Magic Angle Spinning) haute résolution, bidimensionnelle, en phase liquide (les échantillons solides sont imbibé dans cette étude dans le DMSO) :

– la méthode HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) permet de corréler les déplacements chimiques des atomes  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ . Ainsi les carbones quaternaires ne possédant pas d'hydrogène ne sont pas détectés.

– La méthode TOCSY (TOtal Correlation Spectroscopy) détecte le couplage à travers 2 à 3 liaisons C-C entre les différents atomes d'hydrogènes.

## A.2. Simulation dynamique réactive.

### a) Présentation des principaux fichiers du simulateur

Cette annexe présente les principaux fichiers d'entrée et de sortie utilisés pour lancer un calcul et analyser les simulations dynamiques avec le champ de force ReaxFF.

La Figure A-6 est un exemple de fichier « contrôle » qui est un fichier texte permettant de définir les données d'entrées des simulations. Les principaux paramètres définis dans ces fichiers sont :

- imetho : définit la nature des simulations : simulation dynamique ou non dynamique à minimisation d'énergie.
- axis 1, 2 et 3 : définit la longueur en angströms des côtés de la boîte périodique
- imdm : définit l'ensemble canonique dans lequel les simulations sont calculées à savoir : NVT, NPT, NVE.
- mdtemp : définit la température des simulations dans le cas des simulations dynamiques, NVT, et NPT.
- mdpress : définit la pression de simulation dynamique NPT.
- nmdit : définit le nombre maximum d'itération de calcul
- iout1 et 2 : définit la fréquence avec laquelle les fichiers de sortie sont enregistrés.

Figure A-6 : Fichier des entrées « contrôle » utilisé pour définir les paramètres de simulations.

```

# General parameters
 1 icentr      0:use input coordinates  1:put system at centre unit cell 2:put system at origin
              unit cell
 0 imetho      0: Normal MD-run 1: Energy minimisation 2:MD-energy minimisation
 1 igeofo      0:xyz-input geometry 1: Biograf input geometry 2: xmol-input geometry
24.000 axis1   a (for non-periodical systems)
24.000 axis2   b (for non-periodical systems)
24.000 axis3   c (for non-periodical systems)
0.0050 cutof2  BO-cutoff for valency angles and torsion angles
0.200 cutof3   BO-cutoff for bond order for graphs
 4 icharg      Charges. 1:EEM 2:- 3: Shielded EEM (default for crystals) 4: Full system EEM 5:Fixed
              (unit 26) 6: Fragment EEM
 1 ichaen      Charges. 1:include charge energy 0: Do not include charge energy
 0 iappen      1: Append fort.7 and fort.8
 0 isurpr      1: Surpress lots of output 2: Read in all geometries at the same time
25 irecon      Frequency of reading control-file
 0 icheck      0: Normal run 1:Check first derivatives;2: Single run
 0 idebug      0: normal run 1: debug run
 2 ixmolo      0: only x,y,z-coordinates in xmolout  1: x,y,z + velocities + molnr. in xmolout
10.0000 volcha volume change (%) with 'S' and 'B' labels
 0 iconne      0: Normal run 1: Run with fixed connection table 2: Read in from cnt.in
 0 imolde      0: Normal run 1: Run with fixed molecule definition (moldef.in)

# MD-parameters
 1 imdmet      MD-method. 1:Velocity Verlet+Berendsen 2:Hoover-Nose;3:NVE 4: NPT
0.250 tstep    MD-time step (fs)
2000.00 mdtemp 1st MD-temperature
0005.00 mdtem2 2nd MD-temperature
0000.00 tincr  Increase/decrease temperature
 2 itdmet      0:T-damp atoms 1:Energy cons 2:System 3:Mols 4:Anderson 5:Mols+2 types of damping
              6: System with 2 types of damping
100.0 tdamp1   1st Berendsen/Anderson temperature damping constant (fs)
 1.0 tdamp2    2nd Berendsen/Anderson temperature damping constant (fs)
 470 nt damp   Nr. of atoms with 1st Berendsen damping constant and 1st MD-temperature
0010.00 mdpres MD-pressure (MPa)
05000.0 pdamp1 Berendsen pressure damping constant (fs)
 0 inpt        0: Change all cell parameters in NPT-run  1: fixed x 2: fixed y 3: fixed z
0200000 nmdit  Number of MD-iterations
000000 nmdeqi  Number of MD-equilibrium iterations
00001 ichupd   Charge update frequency
 025 iout1     Output to unit 71 and unit 73
 0250 iout2    Save coordinates
 0 ivels       1:Set vels and accels from moldyn.vel to zero
00025 itrafr   Frequency of trarot-calls
 1 iout3       0: create moldyn.xxxx-files 1: do not create moldyn.xxxx-files
 1 iravel      1: Random initial velocities
0.00001 endmd  End point criterium for MD energy minimisation
010000 iout6   Save velocity file
000025 irten  Frequency of removal of rotational and translational energy
 0 npreit      Nr. of iterations in previous runs
 0.00 range    Range for back-translation of atoms

# MM-parameters
2.00000 endmm  End point criterium for MM energy minimisation
00000 imaxmo   Maximum movement (1/106 A) during minimisation 0: Conjugate gradient
00100 imaxit   Maximum number of iterations
 010 iout4     Frequency of structure output during minimisation
1.00010 celopt Cell parameter change
 0 icelo2      Change all cell parameters (0) or only x/y/z axis (1/2/3)

# FF-optimisation parameters
 1.00 parsca   Parameter optimization: parameter step scaling
0.0250 parext  Parameter optimization: extrapolation
 0 icelop      0: No cell parameter optimisation 1:Cell parameter optimisation
 1 igeopt      0: Always use same start gemetries 1:Use latest geometries in optimisation
 0 iincop      heat increment optimisation 1: yes 0: no
2.50000 accerr Accepted increase in error force field
 251 nmoset    Nr. of molecules in training set

#Outdated parameters
 0 idevel      0: Normal run 1:Check for radical/double bond distances
2000 ideve2    Frequency of radical/double bond check
 0 nreac       0: reactive; 1: non-reactive; 2: Place default atoms
 1 ibiola      0: Use old Biograf-labels 1: Assign Biograf-labels
100.000 tdhoov Hoover-Noose temperature damping constant (fs)
01.000 achoov  100*Accuracy Hoover-Noose
 0 itfix       1:Keep temperature fixed at exactly tset

```

Méthode de simulation

Taille de la boîte

Température de simulation

Paramètre de pression

Nombre d'itérations

La Figure A-7 présente le fichier d'entrée « geo » contenant les coordonnées spatiales du système moléculaire de départ. Ce fichier au format bgf indique en tête du fichier le nombre total d'atomes décrits, le nom du système défini par l'utilisateur (ici AF8) ainsi que les dimensions de côté et les angles de la boîte périodique dans laquelle est défini le système. Le corps du fichier indique le numéro de chaque atome, sa nature (C, H ou O), les coordonnées spatiales (x, y, z) puis la valence de l'atome.

Figure A-7 : Fichier des entrées « geo », définit les coordonnées spatiales du système moléculaire initial.

```

XTLGRF 200
DESCRP C AF8
REMARK .bgf-file generated by xtob-script
CRYSTX 18.76850 18.41978 17.03737 90.00000 90.00000 90.00000
FORMAT ATOM (a6,1x,i5,1x,a5,1x,a3,1x,a1,1x,a5,3f10.5,1x,a5,i3,i2,1x,f8.5)
HETATM 1 C 10.57479 4.59537 1.74558 C 0 0 2.07483
HETATM 2 C 10.49803 3.31367 0.93206 C 0 0 2.07483
HETATM 3 C 10.50092 5.92789 1.13967 C 0 0 2.07483
HETATM 4 C 10.79720 4.51307 3.09614 C 0 0 2.07483
HETATM 5 H 10.76825 5.37923 3.81481 H 0 0 2.07483
HETATM 6 C 10.50228 3.14146 3.65264 C 0 0 2.07483
HETATM 7 C 10.43793 3.01355 5.30713 C 0 0 2.07483
HETATM 8 C 11.69348 3.60967 6.05195 C 0 0 2.07483
HETATM 9 C 12.97300 2.87061 5.55895 C 0 0 2.07483
HETATM 10 C 13.90457 2.57714 6.82159 C 0 0 2.07483

```

Le fichier présenté en Figure A-8 est un fichier de sortie qui permet de vérifier l'évolution des principaux paramètres au cours du calcul. Suivant la fréquence d'enregistrement définie dans le fichier « contrôle », plus ou moins de paramètres sont imprimés. Ces paramètres sont : le nombre d'itérations calculées (Itération), le nombre de molécules (Nmol) présentes dans la boîte périodique, le temps écoulé (Time) en femptoseconde, l'énergie potentielle du système (Epot) en kilocalorie, le volume (Vol) de la boîte périodique en angström<sup>3</sup>, la température (T) en Kelvin, la pression (Pres) en mégapascal et la densité (Dens) du système en kg/dm<sup>3</sup>.

Figure A-8 : Fichier de sortie « summary », permet de suivre l'évolution des principaux paramètres du système moléculaire.

Iteration	Nmol	Time(fs)	Epot(kcal)	Vol(A <sup>3</sup> )	T(K)	Pres(MPa)	Dens(kg/dm <sup>3</sup> )
250	5	62.75	-52196.54	5820.17	1051.62	0.00	0.70
500	5	125.25	-51873.85	5820.17	1312.21	0.00	0.70
750	5	187.75	-51684.10	5820.17	1533.41	0.00	0.70
1000	5	250.25	-51412.47	5820.17	1596.80	0.00	0.70
1250	5	312.75	-51311.51	5820.17	1709.84	0.00	0.70
1500	5	375.25	-51167.98	5820.17	1758.95	0.00	0.70
1750	5	437.75	-51145.20	5820.17	1838.76	0.00	0.70
2000	5	500.25	-51095.52	5820.17	1878.74	0.00	0.70
:	:	:	:	:	:	:	:
198000	19	49500.25	-50581.95	5820.17	1918.28	0.00	0.70
198250	19	49562.75	-50679.04	5820.17	1980.46	0.00	0.70
198500	19	49625.25	-50662.45	5820.17	1959.68	0.00	0.70
198750	19	49687.75	-50650.87	5820.17	1952.89	0.00	0.70
199000	20	49750.25	-50668.17	5820.17	1964.19	0.00	0.70
199250	21	49812.75	-50646.57	5820.17	1949.02	0.00	0.70
199500	21	49875.25	-50829.28	5820.17	2077.19	0.00	0.70
199750	21	49937.75	-50677.20	5820.17	1962.74	0.00	0.70
200000	21	50000.25	-50768.46	5820.17	2024.33	0.00	0.70
200000	21	50000.25	-50768.46	5820.17	2024.33	0.00	0.70



Les deux fichiers de sortie suivant, Figure A-9 et A-10, sont utilisés pour définir les processus élémentaires obtenus par le calcul. Le fichier « xmolout », Figure 9, présente les coordonnées spatiales du système pour la fréquence d'enregistrement des itérations données. Tout comme le fichier d'entrée « geo » le nombre total d'atomes dans le système (ex : 485 atomes), le nom du système (ex : AF8) et les dimensions de la boîte périodique (x = 18.77, y = 18.42, z = 17,04 et la boîte est cubique) sont indiqués. Puis la nature de chaque atome, ses coordonnées et le numéro de la molécule auquel l'atome appartient, sont imprimés. Ce fichier permet notamment de visualiser et d'analyser le système en 3D.

Figure A-9 : Fichier de sortie « xmolout », liste les espèces moléculaires à toutes les itérations enregistrées et permet de déduire les processus élémentaires (mécanismes).

485							
C AF8		0	0.00	18.77	18.42	17.04	90.00
90.00	90.00						
C	10.57479	4.59537	1.74558	1			
C	10.49803	3.31367	0.93206	1			
C	10.50092	5.92789	1.13967	1			
C	10.79720	4.51307	3.09614	1			
H	10.76825	5.37923	3.81481	1			
C	10.50228	3.14146	3.65264	1			
C	10.43793	3.01355	5.30713	1			
C	11.69348	3.60967	6.05195	1			
C	12.97300	2.87061	5.55895	1			
C	13.90457	2.57714	6.82159	1			
C	13.67345	1.09152	7.33274	1			
C	14.63964	0.27787	6.39030	1			
C	13.76815	17.47227	5.90819	1			
H	9.44257	2.84818	3.55942	1			
H	11.10321	2.31908	3.23992	1			
H	9.57271	3.58187	5.69116	1			
H	10.06794	2.07570	5.49824	1			
H	11.71560	4.74382	6.03960	1			
H	11.66675	3.20676	7.12136	1			
H	12.87799	1.88855	5.11007	1			
H	13.28819	3.64808	4.90183	1			

Le fichier « molfra.out » liste les différentes espèces moléculaires présentes dans la boîte périodique aux itérations enregistrées. La comparaison des structures d'une itération à l'autre permet de définir les processus élémentaires calculés par le simulateur.

Figure A-10 : Fichier de sortie « molfra.out », liste les espèces moléculaires à toutes les itérations enregistrées et permet de déduire les processus élémentaires (mécanismes)

```

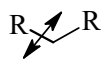
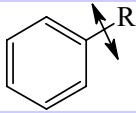
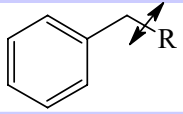
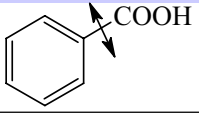
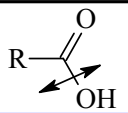
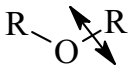
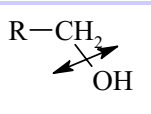
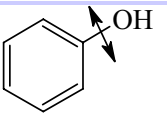
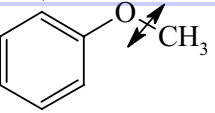
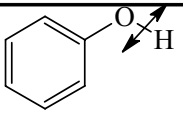
Bond order cutoff:0.2000
Iteration Freq. Molecular formula      Molecular mass
      0   3 x C33H62O2                  490.4940
      0   1 x C66H124O4                  980.9880
Total number of molecules: 4
Total number of atoms: 485
Total system mass: 2452.47
Iteration Freq. Molecular formula      Molecular mass
     250   5 x C33H62O2                  490.4940
Total number of molecules: 5
Total number of atoms: 485
Total system mass: 2452.47
Iteration Freq. Molecular formula      Molecular mass
     500   5 x C33H62O2                  490.4940
Total number of molecules: 5
Total number of atoms: 485
Total system mass: 2452.47
      ⋮
Iteration Freq. Molecular formula      Molecular mass
159750   1 x C17H34O                    254.2710
159750   1 x CO                          27.9990
159750   1 x C10H18                      138.1440
159750   1 x C2H4                         28.0320
159750   1 x C3H7                        43.0560
159750   1 x C17H33                      237.2640
159750   1 x CO2                         43.9980
159750   2 x C9H18                       126.1440
159750   2 x C6H10                       82.0800
159750   1 x C18H33O                     265.2630
159750   1 x C15H30O                     226.2390
159750   1 x C11H18O2                    182.1420
159750   1 x C7H14                       98.1120
159750   1 x H2                          2.0160
159750   1 x C15H28                      208.2240
159750   1 x C18H33O2                    281.2620
Total number of molecules: 18
Total number of atoms: 485
Total system mass: 2452.47
Iteration Freq. Molecular formula      Molecular mass
160000   1 x C17H34O                    254.2710
160000   1 x CO                          27.9990
160000   1 x C10H18                      138.1440
160000   1 x C2H4                         28.0320
160000   1 x C3H7                        43.0560
160000   1 x C11H20                      152.1600
160000   1 x CO2                         43.9980
160000   1 x C6H13                       85.1040
160000   2 x C9H18                       126.1440
160000   2 x C6H10                       82.0800
160000   1 x C18H33O                     265.2630
160000   1 x C15H30O                     226.2390
160000   1 x C11H18O2                    182.1420
160000   1 x C7H14                       98.1120
160000   1 x H2                          2.0160
160000   1 x C15H28                      208.2240
160000   1 x C18H33O2                    281.2620
Total number of molecules: 19
Total number of atoms: 485
Total system mass: 2452.47
      ⋮
Iteration Freq. Molecular formula      Molecular mass
200000   1 x C17H34O                    254.2710
200000   1 x CO                          27.9990
200000   1 x C10H18                      138.1440
200000   2 x C2H4                         28.0320
200000   1 x C3H7                        43.0560
200000   1 x C11H20                      152.1600
200000   2 x CO2                         43.9980
200000   1 x C4H9                        57.0720
200000   2 x C9H18                       126.1440
200000   2 x C6H10                       82.0800
200000   1 x C18H33O                     265.2630
200000   1 x C15H30O                     226.2390
200000   1 x C11H18O2                    182.1420
200000   1 x C7H14                       98.1120
200000   1 x H2                          2.0160
200000   1 x C15H28                      208.2240
200000   1 x C17H33                      237.2640
Total number of molecules: 21
Total number of atoms: 485
Total system mass: 2452.47

```

}  $C_{17}H_{33} \rightarrow C_{11}H_{20} + C_6H_{13}$

## b) Energies de dissociation théoriques

Table A-2 : Energies de dissociation des principales structures chimiques étudiées (Luo 2003, R = alkyle)

Liaisons chimiques	Environnement chimique	Energie de dissociation de liaison (BDE) kcal	Exemples de structures
C-C	alkyle	88	
	liaison en $\alpha$ d'un cycle aromatique	102	
	liaison en $\beta$ d'un cycle aromatique	75	
	carboxyle	103	
C-O	carboxyle	107	
	éter	83	
	hydroxyl	92	
	aryle	111	
	méthoxyle	64	
O-H	aryle	88	

### A.3. Etudes préliminaires :

#### a) Décomposition thermique du polystyrène

Antérieurement à la thèse, une première étude de faisabilité des simulations dynamiques sur polymères organiques avait été menée par Fusetti (2005) sur le polystyrène. Nous relatons ici les principaux résultats obtenus au cours de cette étude préliminaire.

##### **Protocole**

Pour réaliser cette étude de sensibilité de ReaxFF, une chaîne syndiotactique (Figure A-11) de 25 unités monomères de styrène ( $M_w=2550\text{g/mol}$ ) a d'abord été construite (informatiquement), à l'aide du logiciel Cerius<sup>2</sup>.

Figure A-11 : Chaîne polystyrène à conformation syndiotactique

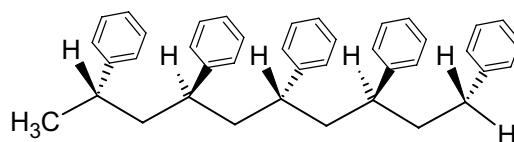
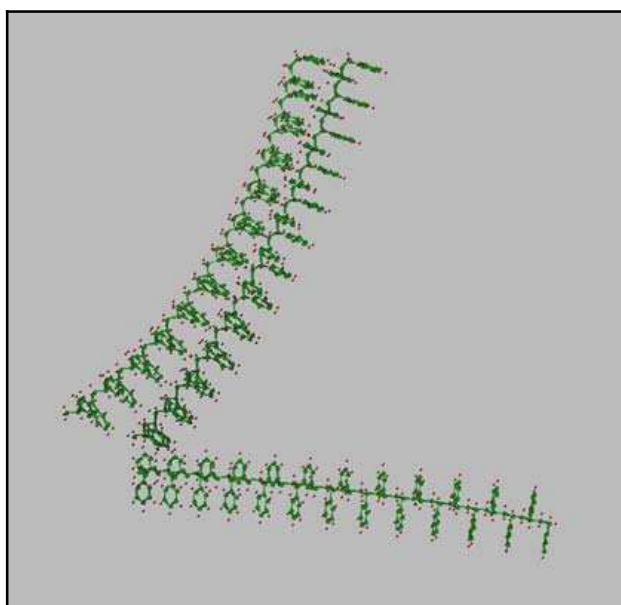


Figure A-12 : Modélisation du craquage thermique de 3 molécules de polystyrène de 25 unités de répétition à l'aide du logiciel ReaxFF (avant le début de la simulation).



Puis une simulation NVT (nombre de mole constant, volume constant et température constante) a été réalisée sur un ensemble de trois de ces molécules de polystyrène (Figure A-11). Les caractéristiques de cette simulation sont les suivantes:

- Un pas de temps de 0.1 femtosecondes
- Pour une gamme de température entre 600 et 2400 K
- Dans une boîte cubique d'arête 60 angströms (correspondant à une densité de 1 du polystyrène)

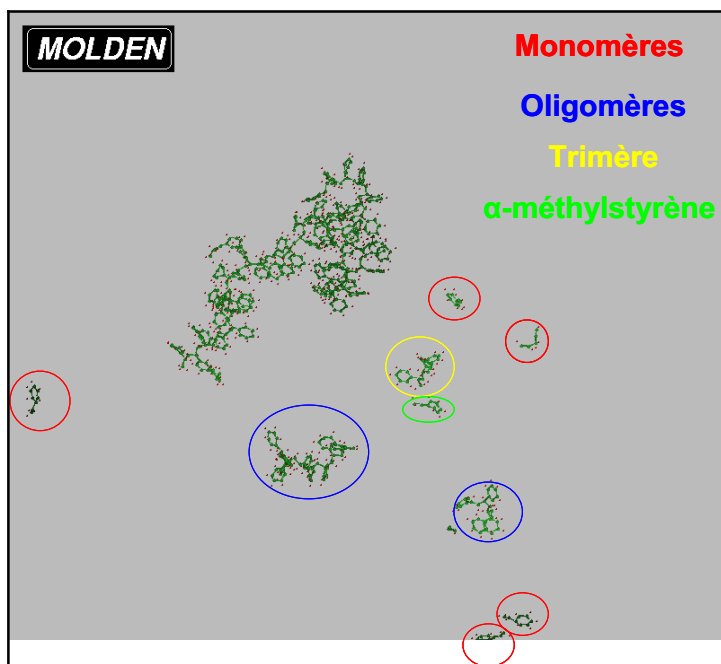
### Résultats

Lors de la simulation, dans un premier temps il y a optimisation de la géométrie des molécules puis de la température de 800 K, le craquage commence à s'opérer. Au terme de 473 000 itérations (800 K et 47 300 femtosecondes) on observe les résultats suivants :

- On ne constate aucune rupture de liaison C-H. Cette réaction n'est en fait jamais observée dans ces conditions de simulation (car le couple temps / température n'est pas favorable).

- Le logiciel est capable de prévoir l'existence de réactions (sans qu'aucune d'entre elles ne lui ait été imposée au préalable) et reproduit le mécanisme de dépolymérisation et de  $\beta$ -scission proposé dans la littérature.

Figure A-12: Modélisation du craquage thermique de 3 molécules de polystyrène de 25 unités de répétition à l'aide du logiciel ReaxFF (après 200000 itérations).



Les produits de la réaction simulée (déjà observés expérimentalement) sont dans les proportions suivantes:

Tableau A-3: Produits du craquage de 3 molécules de polystyrène (Mw=2601g/mol) par simulation dynamique réactive avec ReaxFF.

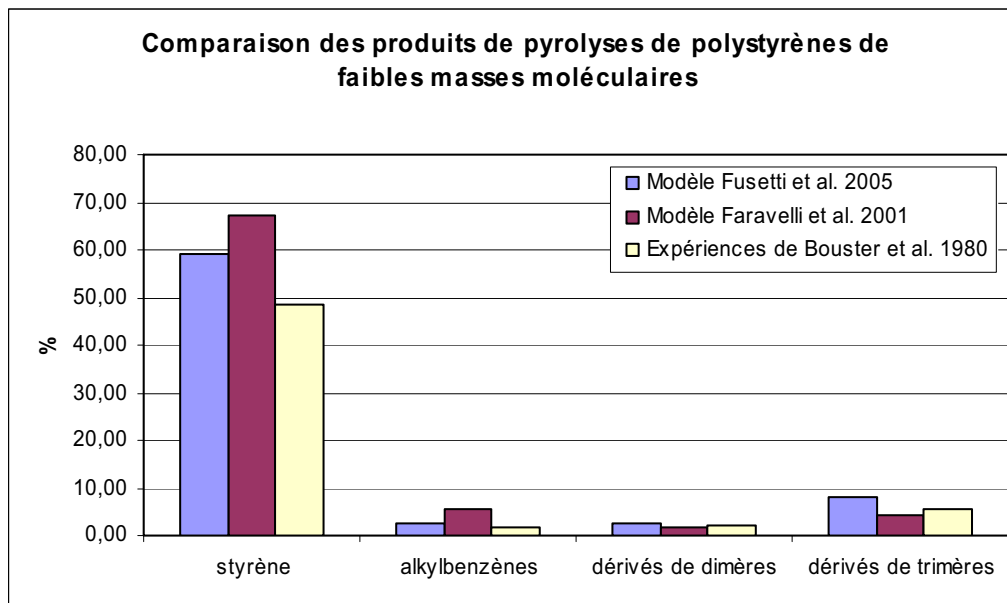
Produit	Nombre de molécules	Etat physique supposé	Formule brute	Proportion moléculaire %	Conversion considérant un résidu solide %
styrène	38	liquide	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	51,28	29,08
α méthylstyrène	5	liquide	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	7,66	
Toluène	2	liquide	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	2,39	
C <sub>15</sub>	1	liquide	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	2,54	
Trimère (C <sub>24</sub> )	1	liquide	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub>	4,05	
C <sub>23</sub>	1	liquide	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub>	3,89	72,16
C <sub>32</sub>	1	solide	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub>	5,40	
C <sub>47</sub>	1	solide	C <sub>47</sub> H <sub>48</sub>	7,94	
C <sub>88</sub>	1	solide	C <sub>88</sub> H <sub>88</sub>	14,85	

Ces proportions ne sont pas identiques à celles observées expérimentalement mais la tendance générale est conservée ce qui est un résultat très encourageant.

Tableau A-4: Tableau comparatif des produits de pyrolyse de polystyrènes de faibles masses moléculaires

		Simulation Fusetti et al. 2005	Modèle Faravelli et al. 2001	Expériences de Bouster et al. 1980
Masse molaire des polystyrènes de départ	g/mol	2601	2200	2200
Températures considérées	°C	527	600	600
Produits de pyrolyses	Formule brute	Proportion moléculaire %	Proportion moléculaire %	Proportion moléculaire %
styrène	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	51,28	67,01	48,20
ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,00	2,40	0,10
α méthylstyrène	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	7,66	0,30	0,20
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	2,39	3,00	1,40
Dimère	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub>	0,00	1,30	1,70
1,3-diphénylpropane	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	2,54	0,30	0,60
Trimère (C <sub>24</sub> )	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub>	4,05	4,40	5,50
C <sub>23</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub>	3,89	0,00	0,00

Figure A-13: Tendance générale de produits de pyrolyse de polystyrènes de faibles masses moléculaires



## b) Décomposition thermique du néopentane

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'intérêt de la simulation dynamique réactive à l'aide d'un champ de force réactif (ReaxFF, Van Duin et al. 2001) pour simuler la réactivité thermique d'un système organique. Ces travaux ont été présentés sous la forme de poster à la réunion générale du Groupe Français de cinétique et photochimie et Groupe Français de Combustion. L'approche ReaxFF a déjà été testée avec succès à petite échelle (Van Duin et al. 2001) sur des systèmes non conjugués cycliques et non cycliques (norbonane, transdécane...), sur des systèmes conjugués (butadiène, naphthalène...), sur des radicaux (radical cyclopropyle, radical benzyle...) et des cristaux (graphite, diamant). Contrairement à l'approche cinétique traditionnelle, cette simulation dynamique réactive permet l'étude de la réactivité chimique de systèmes hydrocarbonés complexes sans qu'aucun mécanisme réactionnel ne soit nécessaire a priori : la nature des réactions qui ont lieu est en effet un résultat de la simulation, et non pas une donnée d'entrée. Nous avons validé cette nouvelle approche pour la décomposition thermique du néopentane. Les premiers tests cherchent à définir les conditions optimales de simulation du craquage thermique de ce composé (taille du domaine élémentaire représentatif, température / temps de calcul, finesse des résultats). Le mécanisme de décomposition est ensuite étudié en calculant les sélectivités et les vitesses de conversion du réactif. Finalement, des tests d'accélération de la réaction sont tentés par l'addition de radicaux hydrogènes et méthyles dans le système de départ.

Figure A-14 : Résultats des simulations pour des systèmes moléculaires de plus en plus importants, à droite et sous un gradient de température de 40 K / ps, à gauche.

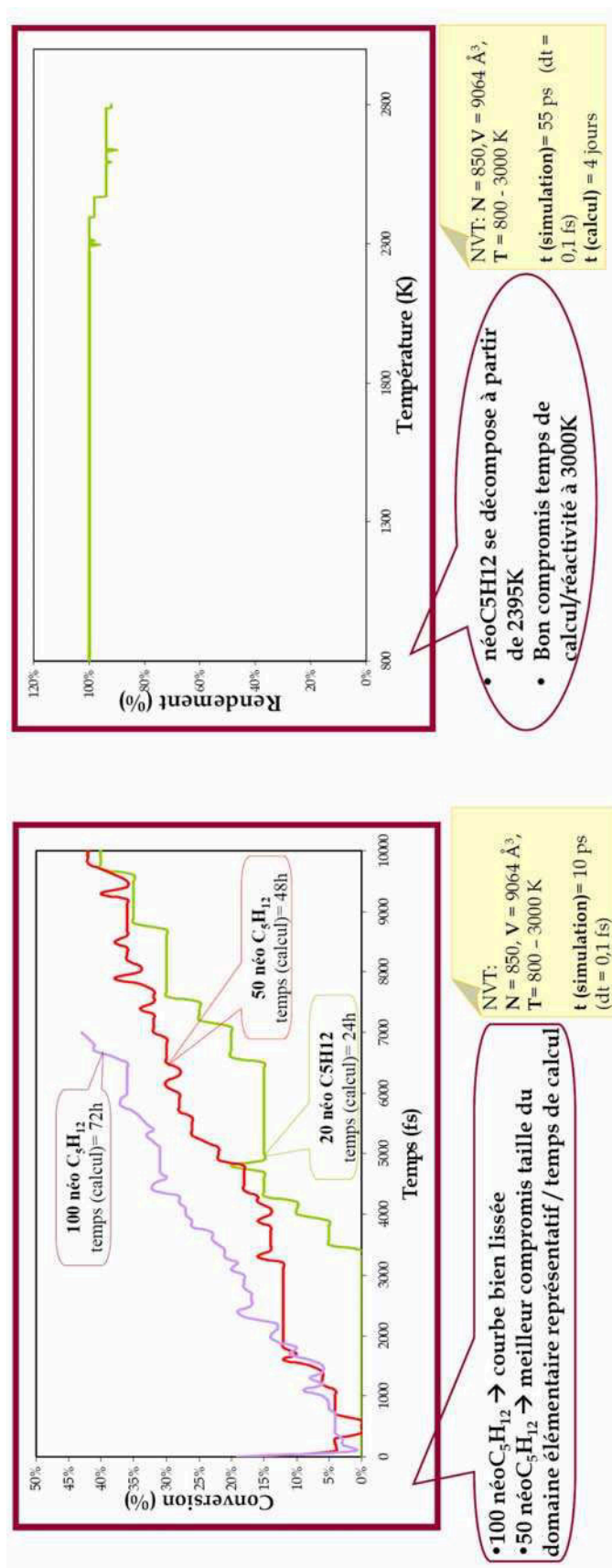
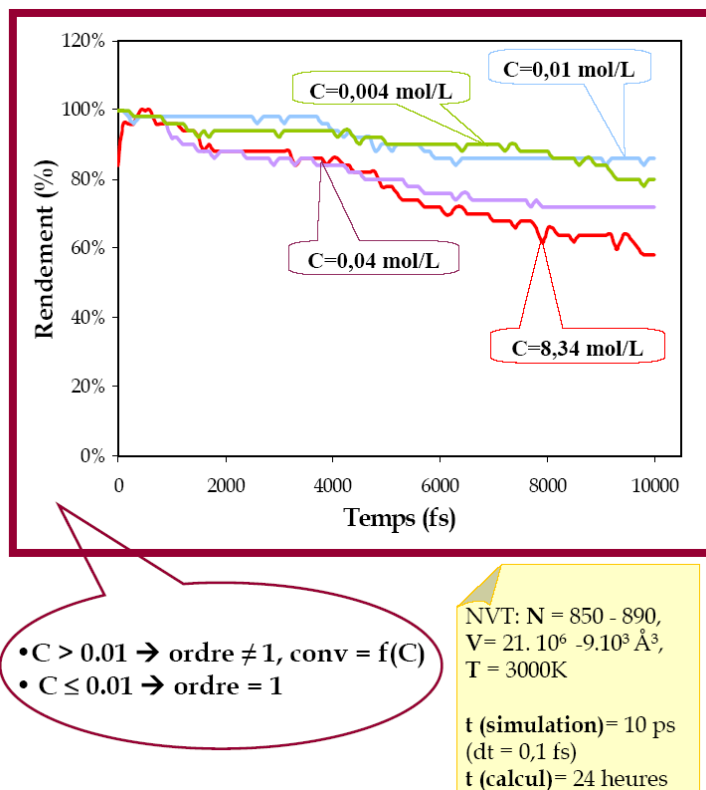




Figure A-15 : Résultats de simulation pour différentes conditions de pression. C = concentration molaire du système simulé en mol / L.



Les résultats présentés montrent que des tests préliminaires sont nécessaires à la détermination des conditions de simulation: détermination de la taille du domaine représentatif en fonction du temps de calcul, détermination de la température et de la pression de simulation. Ces conditions de simulation sont *a posteriori* importantes pour l'interprétation des résultats. Par exemple, le faible pas de temps de la simulation (0.1 fs) est compensé par une température de simulation élevée. Il est alors possible de déterminer les paramètres cinétiques de processus élémentaires sur une large gamme de température et/ou de mettre en évidence les réactions principales de la décomposition thermique d'un composé organique.

Le Reax FF rend bien compte des propriétés thermo-chimiques du néopentane. Il conserve la stoechiométrie des produits formés, reproduit raisonnablement les vitesses globales de décomposition thermique, rend compte de la variation de l'ordre des réactions et de l'importance relative des processus élémentaires (exemple recombinaison / métathèse des radicaux méthyles). Le Reax FF s'est révélé être un excellent outil de prédiction quant à la pyrolyse du néopentane.

Figure A-16 : Processus élémentaire de décomposition thermique proposé par Scacchi et al. 2003 (Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J-F., Zahraa O., 2003, In: *Cinétique et catalyse*. Technique & Documentation, 590pp) à droite et résultats des simulations dynamiques couplées au champ de force ReaxFF, à gauche .

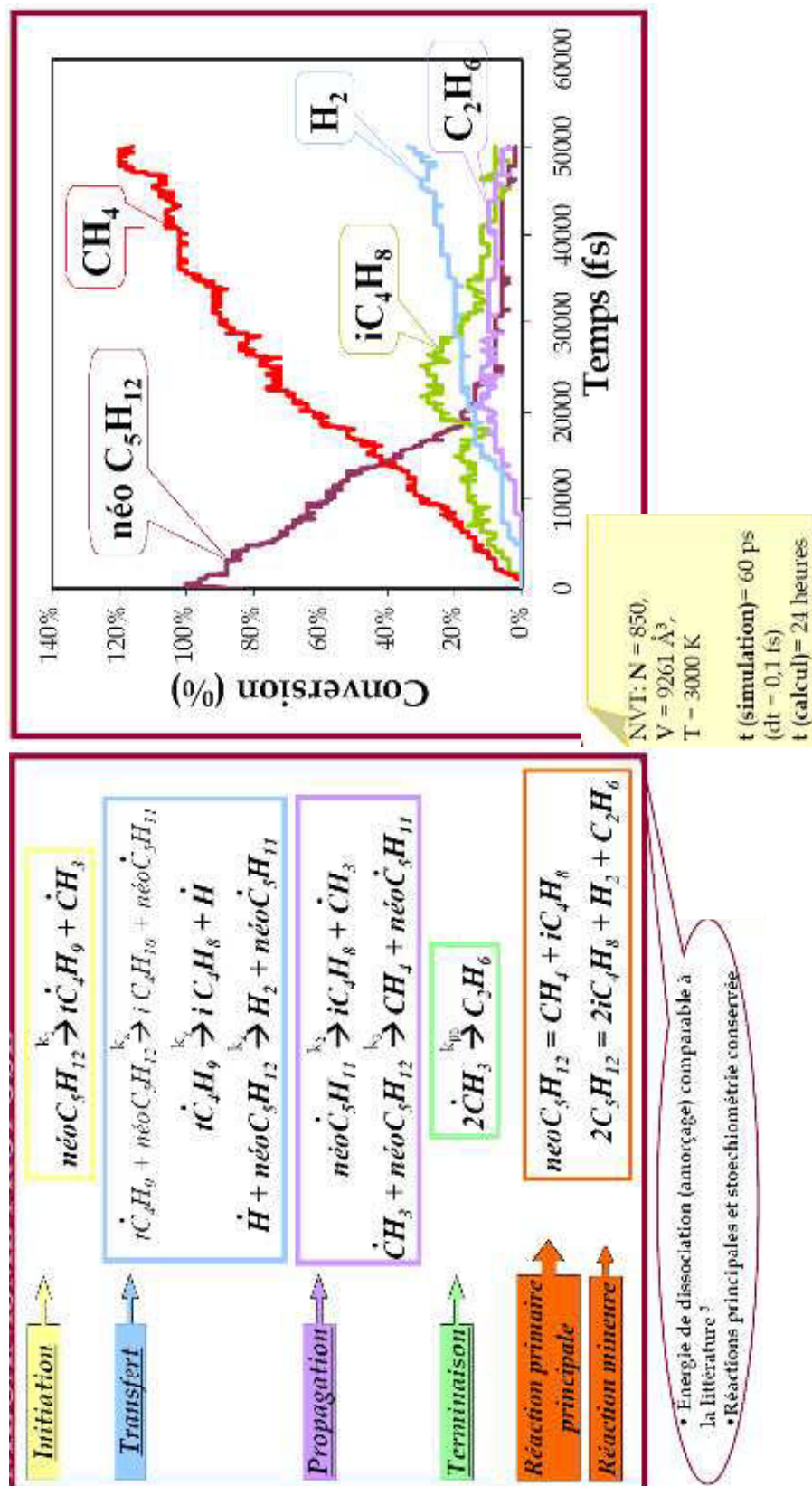
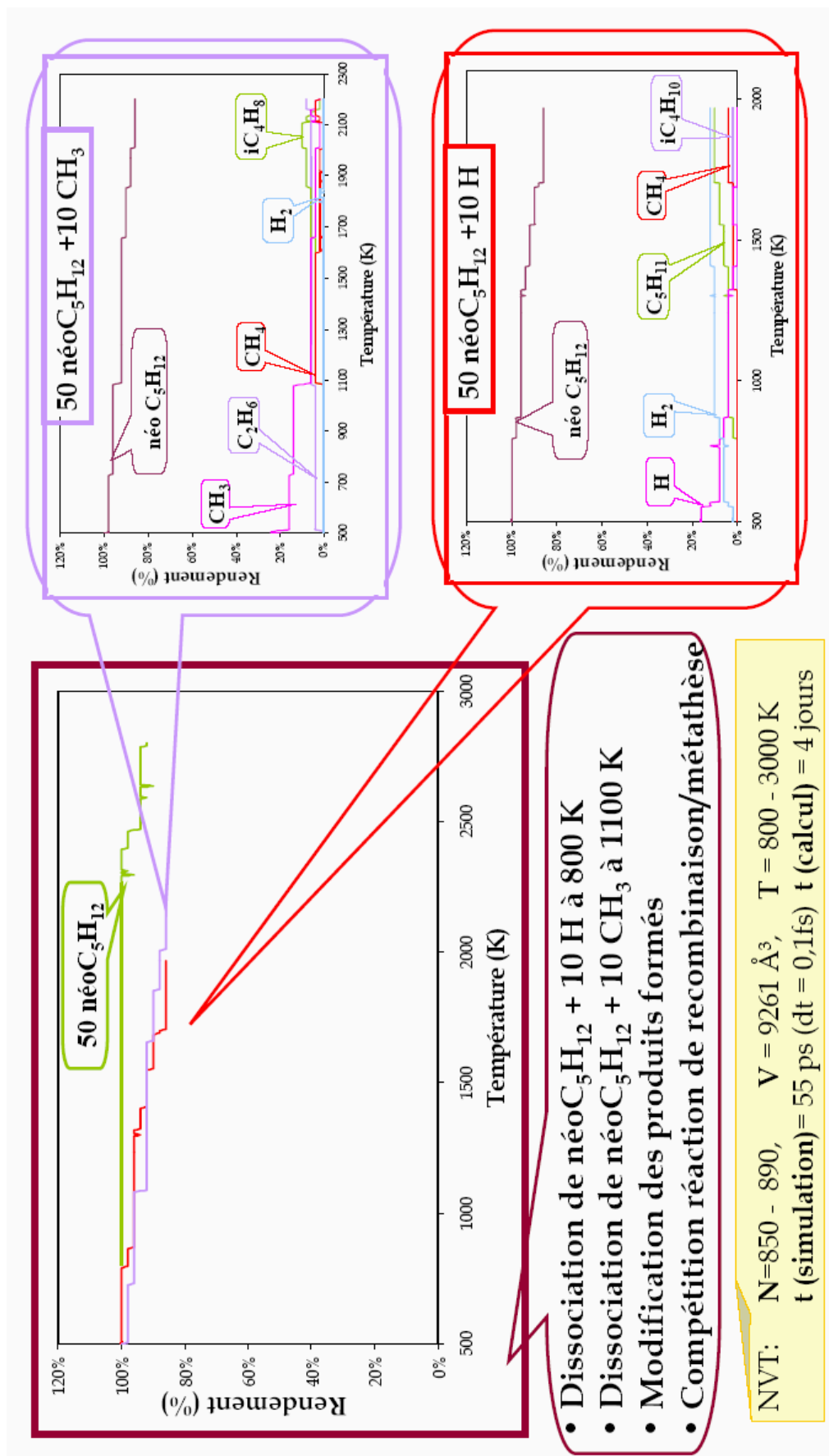


Figure A-17 : Résultats des simulations avec addition de radicaux méthyles ou hydrogènes afin d'accélérer la réactivité du système.

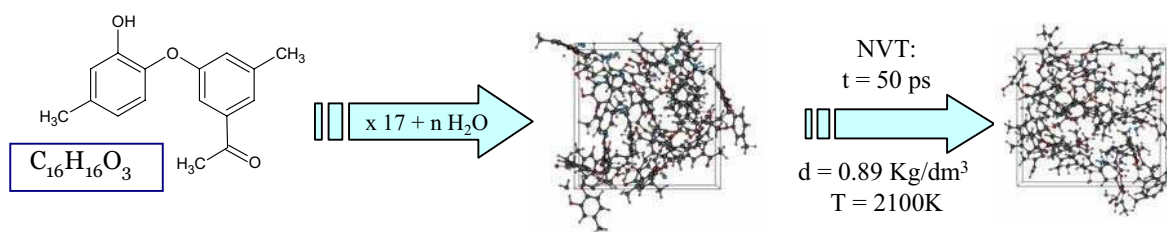


## A.4. Etudes additionnelles :

### a) Décomposition thermique de kérogène en présence d'eau:

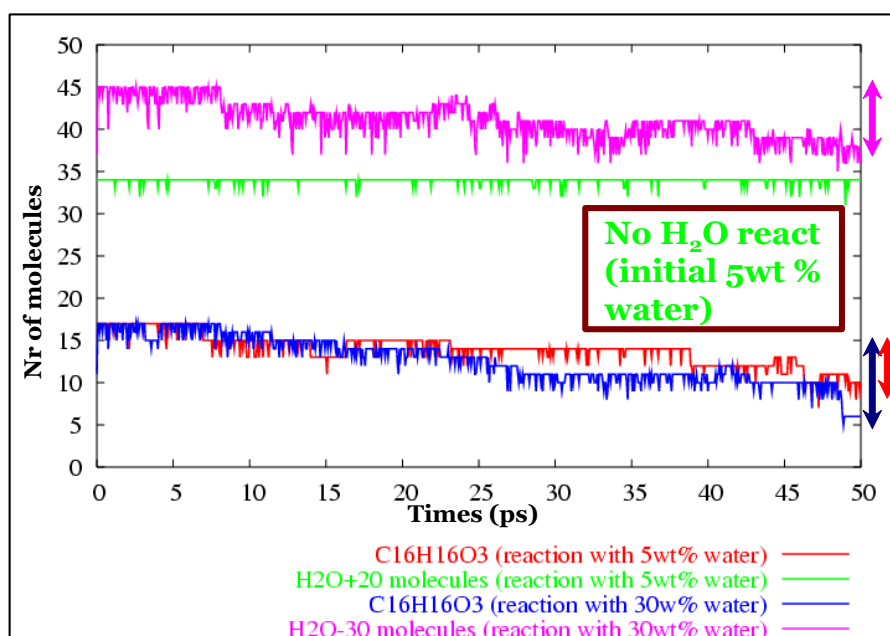
Les résultats de simulations de la décomposition thermique en présence d'eau des structures biaromatiques représentatives des unités aromatiques présentes dans les lignites, ont été présentés aux Conférences de la Gordon à Plymouth, NH, en Août 2006. Ces simulations ont été menées en présence de 5 % et 30 % de la masse molaire totale du système de départ en eau et en absence totale d'eau. Ainsi pour un système contenant 17 molécules  $C_{16}H_{16}O_3$ , représenté en Figure A-18, respectivement 14 et 75 molécules d'eau sont réparties aléatoirement au sein du système de départ. Le protocole (Figure A-18) utilisé pour ces simulations est le même que celui décrit dans cette thèse.

Figure A-18 : Schéma du protocole de simulations.



Les résultats des simulations en présence d'eau à 2100 K pour une densité de 0,89  $Kg/dm^3$  sont présentés en Figure A-19. On observe que la simulation contenant 30 % massique d'eau décompose une plus grande proportion de modèle initial que la simulation contenant 5% massique d'eau.

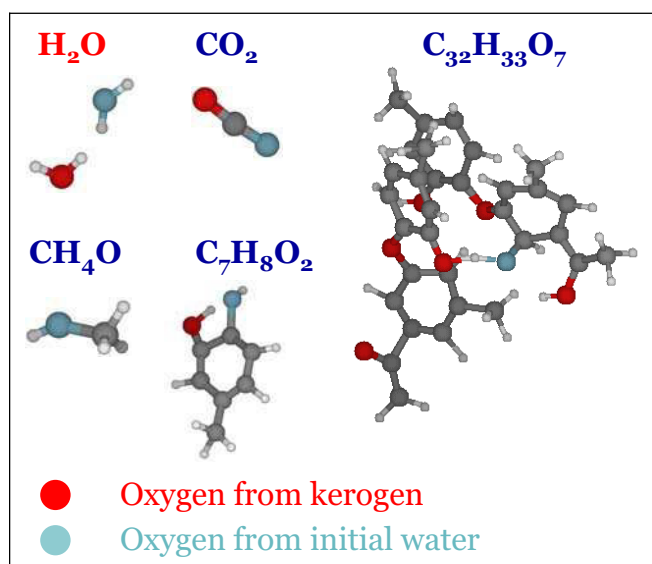
Figure A-19 : Décomposition de la matière organique et des molécules d'eau au cours de simulations à 2100 K pendant 50 ps.



De même la décomposition de la matière organique de départ s'accompagne de la décomposition de molécules d'eau pour la simulation contenant 30 % massique d'eau. On peut alors se demander si ces différences de réactivité sont dues au hasard des probabilités des réactions ou bien si la quantité d'eau dans le milieu réactionnel joue un rôle important dans la réactivité du système.

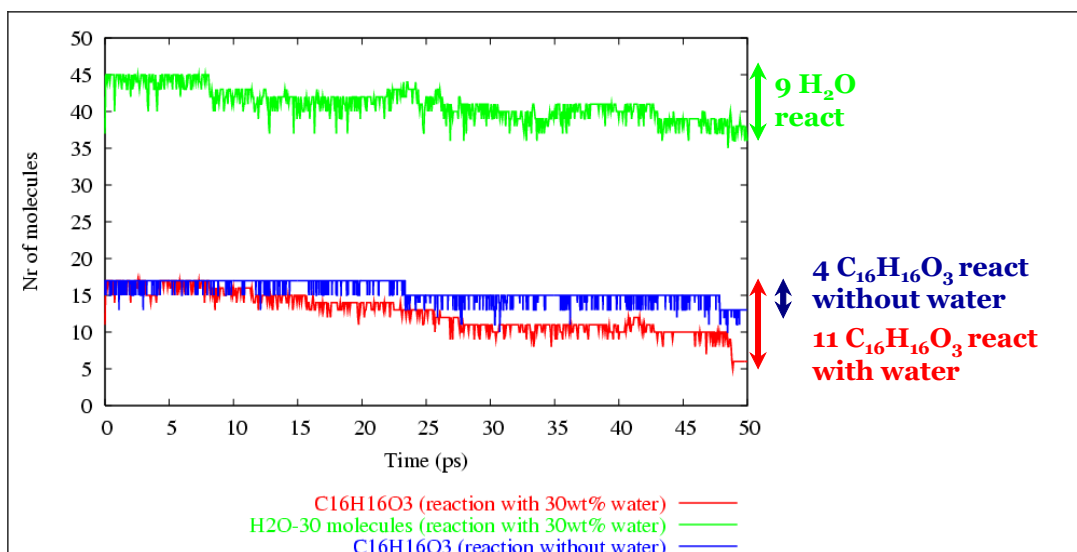
Une analyse du devenir des atomes d'oxygène au cours de la décomposition a été effectuée. La Figure A-20 montre des structures moléculaires obtenues après 50 ps. Les atomes d'oxygène contenus initialement dans des molécules d'eau et dans des molécules de matière organique sont représentés en bleu et en rouge. On observe ainsi que des échanges d'oxygène s'effectuent lors de nos simulations à 2100 K entre les molécules d'eau et la matière organique.

Figure A-20 : Structure moléculaire issue de la décomposition en présence d'eau de matière organique à 2100 K pendant 50 ps.



La Figure A-21 montre les résultats de la décomposition de la matière organique en présence de 30 % massique d'eau et en absence d'eau. On observe qu'au cours de ces simulations toujours à 2100 K pendant 50 ps, la décomposition de la matière organique en présence d'eau est plus importante qu'en absence d'eau. La liste des structures présentes en fin de simulation montre qu'en absence d'eau, seules des réactions de dismutation inverse d'hydrogène se réalisent ( $2 \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3 + \text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3$ ). Alors qu'en présence d'eau les produits issus de dismutation inverse ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3$ ), de décomposition ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) et d'addition ( $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_7$ ) sont obtenus.

Figure A-21 : Décomposition pendant 50 ps à 2100 K, de matière organique en absence et en présence de 30% massique d'eau.



## b) Décomposition thermique de kérogène en présence de minéraux

Lors d'une simulation de décomposition de matière organique en présence d'un amas de kaolinite, on a, dans un premier temps, initialisé les vitesses de l'amas de kaolinite dans le champ de force ReaxFF (Figure A-22). Puis le système est équilibré en présence de molécules d'eau avant que les molécules de matière organique soient introduites. Finalement une simulation est effectuée à 2100 K pendant 50 ps. La réactivité de la décomposition des modèles de matière organique en absence et en présence d'eau et de kaolinite est présentée en Figure A-23. On observe que la décomposition de la matière organique en présence de kaolinite est plus rapide.

Figure A-22 : Protocole de simulation de la décomposition de matière organique en présence d'un amas de kaolinite hydraté à 2100 K pendant 50 ps.

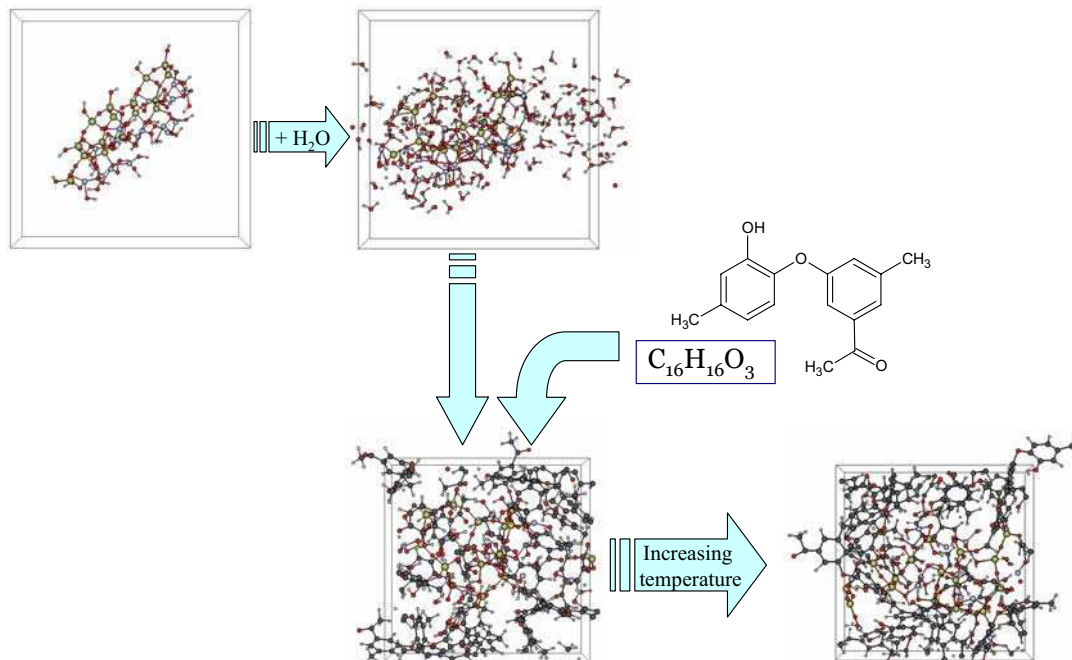
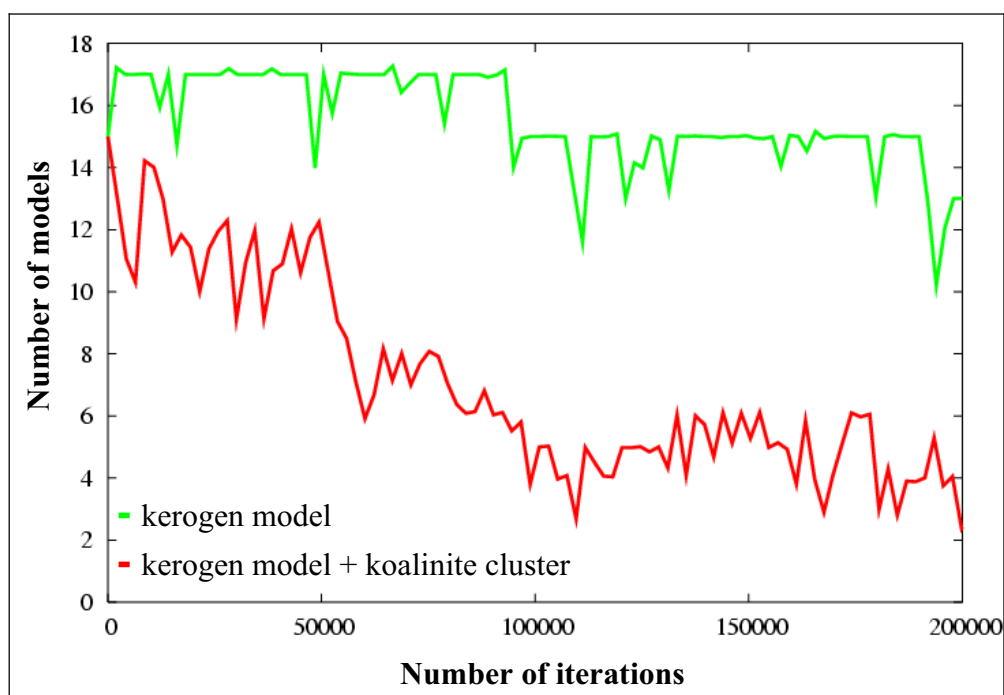


Figure A-23 : Décomposition des modèles de matière organique en absence et en présence d'un amas de kaolinite hydraté à 2100 K pendant 50 ps.



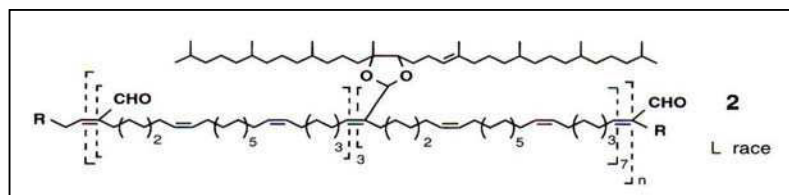


## A.5. Outils de comparaison de données expérimentales versus numériques

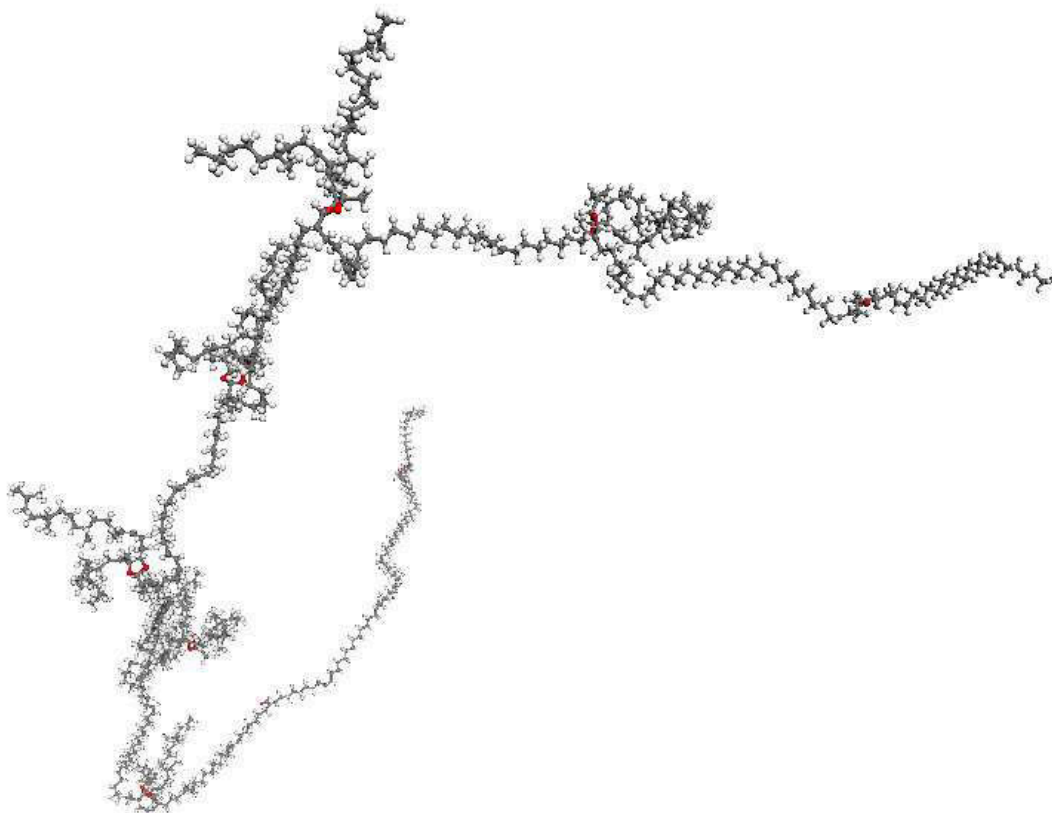
### a) Simulation du spectre IR-TF

Le modèle structural du monomère d'algaenan a été représenté à l'aide du logiciel Cerius<sup>2</sup> (Figure A-24).

Figure A-24 :



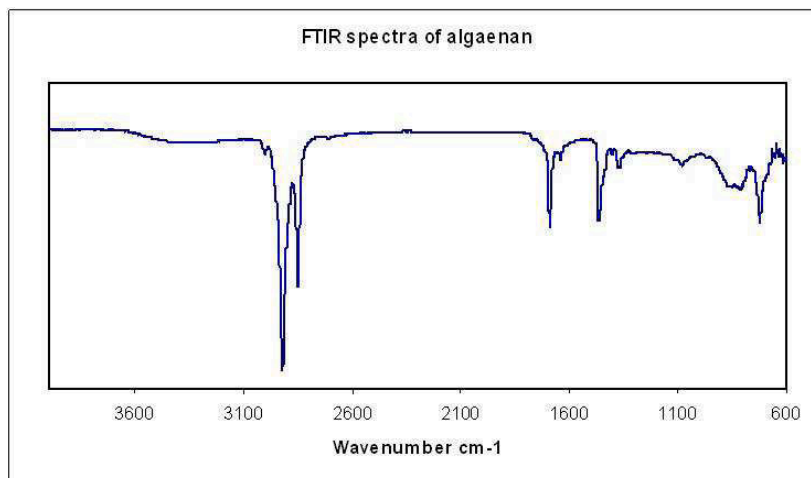
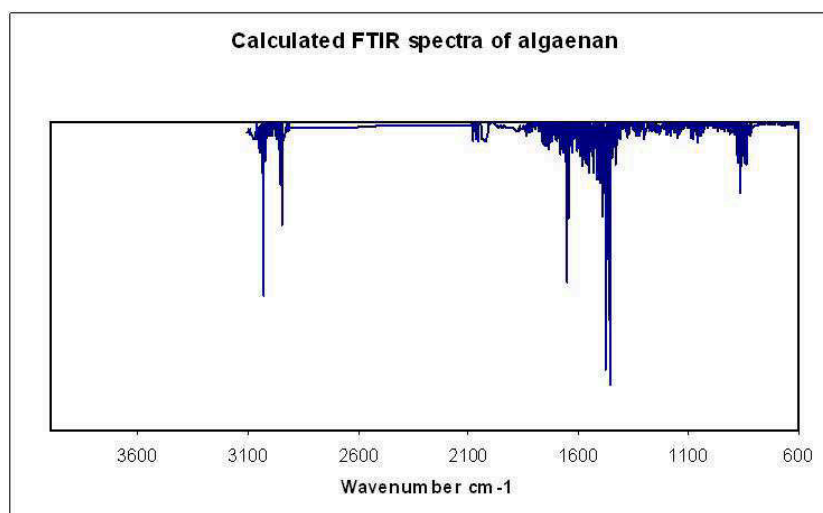
Metzger & Largeau 2002



Ce logiciel nous a permis en outre de recalculer le spectre IR d'algaenan par une approche empirique. Les Figures A-25 et A-26 ci-dessous représentent respectivement le spectre IR-TF expérimental d'algaenan et le spectre recalculé avec Cerius<sup>2</sup>. Les vibrations principales de la molécule sont bien représentées sur le spectre calculé. Par contre, les proportions de chaque type de vibration de valence ne sont pas bien respectées.



Figure A-25 : Spectre IR-TF d'algaenan

Figure A-26 : Spectre IR recalculé par le logiciel Cerius<sup>2</sup> du monomère d'algaenan.

Pour une analyse quantitative des spectres expérimentaux avec les spectres recalculés une étude au préalable est nécessaire afin d'identifier sur le spectre recalculé les différentes structures chimiques de notre modèle. Cette étude nous permettrait en plus de vérifier ou d'affiner la représentation tridimensionnelle de notre structure de kérogène.

## A.6. Article soumis à la revue **Organic Geochemistry** : **Simulations numériques de la décomposition thermique du charbon de Morwell**

### Early maturation processes in coal. Part 2: Reactive dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field on Morwell Brown Coal structures

Elodie Salmon<sup>a</sup>, Adri C. T. van Duin<sup>b</sup>, François Lorant<sup>a</sup>, Paul-Marie Marquaire<sup>c</sup>, William A. Goddard III<sup>d</sup>.

*a Institut Français du Pétrole, BP 311, 92506 Rueil-Malmaison cedex, France*

*b Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Penn State University, University Park, PA 16802, USA*

*c Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR), Nancy-Université, CNRS*

*1 rue Grandville, BP 20451, F-54001 Nancy, France.*

*d Materials and Process Simulation Center (MC 139-74),, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA*

#### ABSTRACT

This paper reports reactive dynamics (RD) simulations of a macro-model of Morwell Brown coal using the ReaxFF reactive force field. We find that these reactive MD simulations successfully reproduce thermal decomposition processes of defunctionalization, depolymerization, and rearrangement of the residual structure observed in various experimental studies. For example, our simulations indicate that the decarboxylation and dehydroxylation of the lignin side chain of the Morwell model involves the formation of double bonds conjugated with the aromatic rings. The process of defunctionalisation of the methoxy functions involving the formation of phenolic structures in the residue has been confirmed. We also observe that gaseous hydrocarbons are generated by cleavage of C-C bonds of the lignin side chain.

The success in using ReaxFF RD to describe the molecular processes underlying the kinetics in pyrolysis of this model of coal plus the success of a similar previous study on the algaenan of *Botryococcus braunii* race L biopolymer model of kerogens suggests that such computation can be useful in providing molecular based kinetic models for other pyrolysis processes underlying the organic transformations in sedimentary materials

#### 1. Introduction:

There is great interest in determining a kinetic model to describe oil and gas generation from the thermal decomposition of fossil organic matter and of shale and coal. Such information can be invaluable in assessing migration pathways of these precursors evolving to produce oil and gas that would help to locate the optimum locations for extraction. This has led to a number of experimental studies (Huck and Karweil, 1955; Karweil, 1955; Lopatin, 1971; Vassoevitch et al., 1969; Waples, 1980) to understand and estimate the chemical processes and the kinetics of oil and gas generation. However, it is difficult to reproduce the low temperature, high-pressure conditions in practical laboratory experiments. This has made it imperative to derive computational models to predict oil generation. One of the earliest such model by Pitt (1962) consists of a set of global reactions assumed to occur simultaneously and assumed to be independent of each other. Kinetic equations of all prototypical reactions were then defined experimentally for each source rock. This

allowed the bulk rate of oil and gas generation for a source rock to be accounted for. Later, experimental thermal decomposition studies of model compounds and structural models of kerogen and coal were used to obtain a molecular level description of the formation of petroleum (Solomon et al., 1988; Savage and Klein, 1989; Payne and Ortoleva, 2002; Freund, 1992; Kelemen et al., 2004; Freund et al., 2007). In addition, Solomon et al. (1988) used a structural model of coal to reproduce the devolatilisation of coal observed in pyrolysis experiments. Other approaches have simulated the defunctionalisation processes generating gas compounds and the bond breaking / cross-linking processes involved in tar formation. These molecular models explain defunctionalisation of coal by combining the functional group composition of the coal with kinetic coefficients of each gas generated. Alternatively, the formation of the tar has been described using a statistical distribution of kinetically constrained, one-step reactions. Later, statistical models of the transformation time for thermal decomposition and pyrolysis and natural

Salmon et al., Reactive dynamics simulations on Morwell Brown Coal structures, Submitted Manuscript to Organic Geochemistry

evolution of sedimentary organic matter were proposed for asphaltene (Savage and Klein, 1989), lignite (Payne and Ortoleva, 2002) and kerogen (Freund, 1992, Kelemen et al., 2004; Freund et al., 2007).

These previous approaches to developing chemical models have necessarily used very simplified models of the actual chemical steps involved in such pyrolysis processes, which necessarily limits the accuracy of the predictions from these models. For this reason, we embarked on a collaborative experimental and theory-computational program to provide a more accurate molecular based model of the processes. The first phase of this program reported the results of both experiment (Salmon et al., *in press a*) and ReaxFF Reactive Dynamics computational modeling (Salmon et al., *in press b*) on thermal decomposition process in algaenan of *Botryococcus braunii* race L. This current paper is the theory part of a second series of similar experimental and theory-computational studies, but now on lignite, a model system for coal.

As in Salmon et al. (*in press b*) we use the ReaxFF reactive force field (van Duin et al. 2001) in Reactive Dynamics (RD) simulations for realistic models of lignite. [for other reactive force field approaches to organic geochemical polymers see Stolarov et al., 2004; Yin et al., 2006]. The ReaxFF (van Duin et al., 2001) reactive force field has been demonstrated to retain nearly the accuracy of the QM calculations from which it is derived while enabling RD at computational costs nearly as low as for ordinary nonreactive force fields. The accuracy and efficacy of ReaxFF RD has been demonstrated for a wide variety of materials including transition metal oxides and alloys, homogenous and heterogeneous molecular catalysts, and semiconductor oxides interactions (e.g. van Duin and Damsté, 2003; Strachan et al., 2003; Chenoweth et al., 2005 and 2008; van Duin et al., 2005; Chen et al., 2005; Han et al., 2005; Buehler et al., 2006; Goddard et al., 2006a b; Ludwig et al., 2006; Leininger et al., 2008). ReaxFF RD has been applied to simulations of 100,000 to 1 million atoms (using massively parallel computers) and with a single CPU is quite practical for simulations with up to 4000 atoms per periodic cell. The results presented here used just a single CPU. Our previous ReaxFF RD study of the thermal decomposition of an aliphatic biopolymer of algaenan of *Botryococcus braunii* race L led to excellent comparison with experiment (Salmon et al., *in press a*) as does the current application to lignite.

The present paper uses ReaxFF RD to describe the initial steps of the thermal decomposition of the kerogen aromatic geopolymer. These simulations aim to predict the molecular decomposition of the Morwell brown coal model defined in parallel experimental study by Salmon et al. (*in press*). The first section describes the simulation system, a molecular structure containing 500 atoms made up from representatives of the structural units of the coal model (e.g. guaiacyl, syringyl and p-hydroxyl units).

This allows the thermal decomposition processes of these specific structures and functional groups to be described simultaneously. Based on these results we analyze the reproducibility of the thermal decomposition mechanism as a function of the initial spatial positions of the molecules. Then we present the ReaxFF RD results for a macro-model containing 2692 atoms of Morwell coal. We find that the results agree qualitatively with experimental data from the literature, validating the methodology.

## 2. Modeling method

### 2.1. Selection of initial molecular models

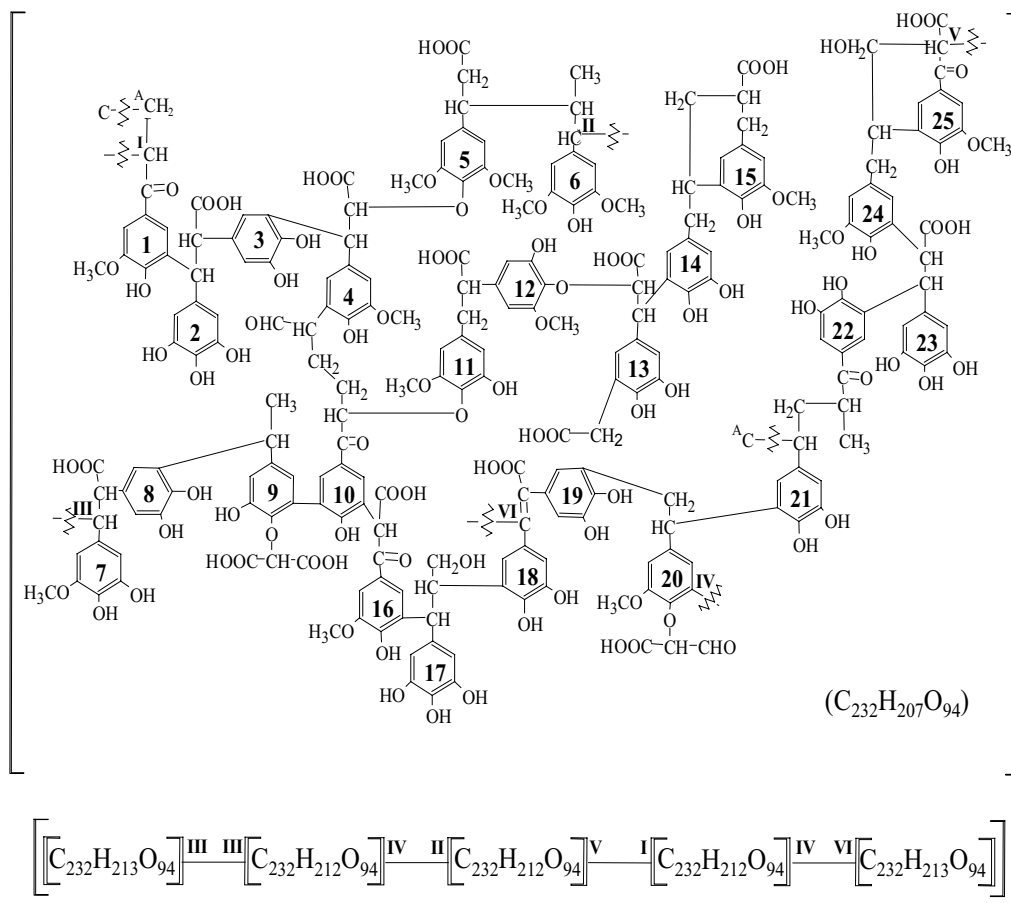
The Morwell coal is lignite enriched in aromatic chemical structures. This structure, which is similar to kerogen, is selected for the present study. A molecular model of the immature lignite samples was proposed in Salmon et al. (*in press*). This model, displayed in Figure 1, was constrained by (1) experimental characterization (elemental analysis, Infra Red spectra, modern 1- and 2-D Nuclear Magnetic Resonance) of the brown coal sample from Morwell Open Cut (Gippsland Formation, Australia) and (2) the theoretical transformation of an angiospermous lignin structure found in the literature (Nimz, 1974). To set up the simulation procedure for this type of complex organic matter, we first selected small molecular models of 24 to 33 atoms to represent specific substructures of the lignite macro-model (Figure 1). The lignite structure is composed of various aromatic units containing a p-hydroxyl aromatic ring substituted by a C1 to C6 aliphatic side chain and oxygenated functional groups (methoxy, carboxyl or carbonyl functional groups). Hence, the structural models selected were representative of the different aromatic units observed in the macro-models of lignite (Figure 2 B to F).

### 2.2. Molecular dynamics modeling using the Reactive Force Field, ReaxFF.

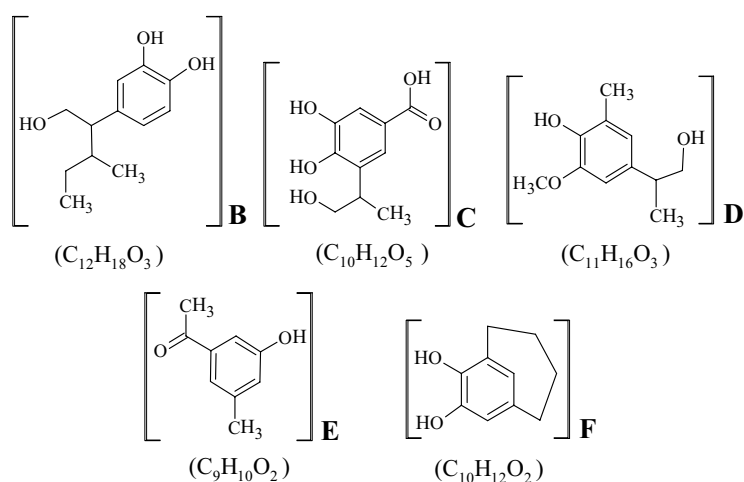
A brief description of the ReaxFF reactive force field and of the simulation procedure (Figure 3) is presented below; a more detailed description is available in Salmon et al. (*in press b*).

For the present study, the simulations aimed at reproducing the experimental results of off-line pyrolysis of the Morwell lignite performed by Salmon et al. (*in press*). To initiate the simulations a periodic cubic box was built containing the molecular models described in the previous section. Each box contained up to 15 identical functional models, initially at a low density of 0.1 kg/dm<sup>3</sup>, resulting in system sizes of around 500 atoms. We also built one macro model of lignite containing 2692 atoms at low density. Subsequently, a low-temperature reactive dynamics (for functional models at 2 K and the macro-model at 50 K) was performed on these initial low-density configurations.

Thereafter, the system was equilibrated at 300 K using NVT-dynamics (2.5 ps) and a Berendsen thermostat (Berendsen, 1984). This system was then



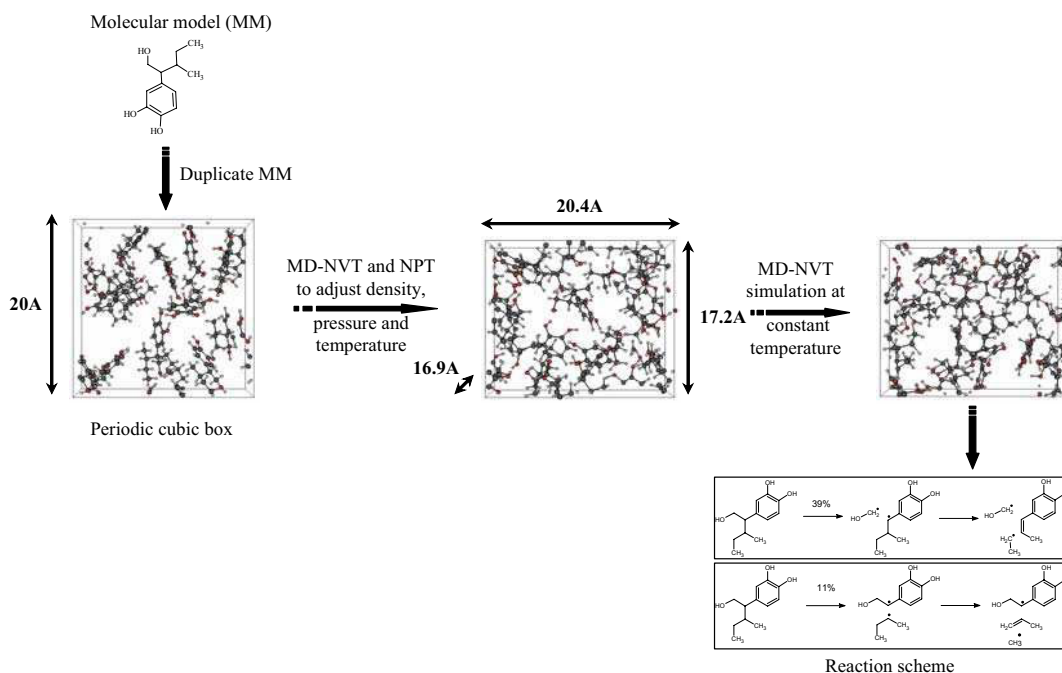
**Figure 1.** Representation of the lignite structural model (A) of Morwell coal proposed by Salmon et al. (*in press*) from the lignin structural model of beech hood of Nimz (1974). Below the macro model of lignite is the polymer of this Morwell lignite model involving the formation of geopolymer of 2692 atoms. Roman numbers represent ended carbons in the structure.



**Figure 2.** Representation of the functional models bearing an hydroxyl group (B), an acid function (C), a methoxy group (D), a ketone function (E) or a naphtho-aromatic structure (F).

compressed to the experimental solid density at room temperature of  $d = 1.4 \text{ g.dm}^{-3}$  by means of re-scaling the cell parameters during a 1.25 ps, MD-simulation at  $T = 300 \text{ K}$ . Then the system was equilibrated at a pressure of 1 bar and a temperature of 750 K using

NPT-dynamics (25 ps) with the Berendsen thermostat and barostat. This causes an expansion of the box size to a density of about  $0.7 - 0.8 \text{ kg.dm}^{-3}$  for the functional models and of  $0.68 \text{ kg.dm}^{-3}$  for the macro-model (Table 1).



**Figure 3.** The procedure used to define physicochemical properties and to describe the thermal decomposition of the structural models. Here MM=molecular model, MD= reactive molecular dynamics, NVT→simulation with fixed number of atoms, volume and temperature, NPT→ simulation with fixed number of atoms, pressure and temperature.

**Table 1.**

Simulation conditions for constant temperature NVT RD simulations and the final results.

Models			Numbers		volume	pressure	Initial density	Final density
Nature	Structures		number atoms	number cases	$\text{Å}^3$	Mpa	$\text{kg.dm}^{-3}$	$\text{kg.dm}^{-3}$
Macro-model	A	Lignite	2692	1	55360	10	1.43	0.68
Functional models	B	Hydroxyl	33	15	6550	10	1.43	0.80
	C	Acid	27	18	9009	10	1.43	0.70
	D	Metoxy	30	17	7037	10	1.43	0.79
	E	Ketone	21	24	6985	10	1.43	0.86
	F	Aliphatic cycle	24	21	7159	10	1.43	0.80

Finally, we performed heat up simulations from 300 K to 2500 K at rates of 88 K/ps, 44 K/ps and 22 K/ps for the functional models (Figure 4) to determine the onset-temperature of thermal decomposition at the pico-second time-scale of our simulations. For the macro-model A the onset temperature of thermal decomposition was determined by heat up simulation performed from 700 K to 3100 K for 40 ps corresponding to a rate of 60 K/ps. We observed that the thermal decomposition of functional models began between 1700 and 2500 K and that of the macro-model at around 1200 K. To assess the kinetics of the thermal decomposition reactions, we also performed constant-temperature molecular dynamics simulations on each functional models for 50 ps at  $T=2000 \text{ K}$ , 2100 K, and 2200 K. The macro-model was

isothermally heated as well, for 40 ps at 1000 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K and 2000 K.

The time scale of the simulation, (50 picoseconds), is many magnitudes lower than that employed in the experiments (9 hours in Salmon et al., *in press*). Thus, for the numerical simulations we artificially increased the temperature to be in the range 500-2200 K, allowing the chemical reactions to occur within a few picoseconds, but hopeful with similar mechanism to laboratory experiments which take hours at much lower temperature (i.e., 473-573 K). We previously demonstrated that despite these time- and temperature differences between simulation and experiment, we obtained good qualitative agreement between the initial reaction products on aliphatic structure (Salmon et al., *in press b*),

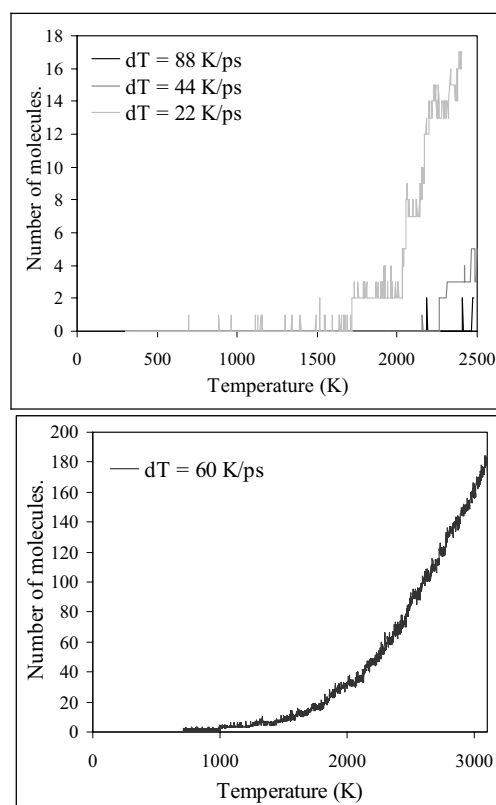
### 3. Simulations on the thermal decomposition of the lignite geopolymer

#### 3.1. Thermal decomposition of functional models of lignite

Figure 5 gives an overview of the kinetics of degradation of each functional model for NVT-dynamic simulations at 2000 K, 2100 K and 2200 K for 50 ps. As expected the chemical systems tend to be more reactive at higher temperature. We do reversible reactions (noted R in Figure 5) involving either addition reactions or reverse dismutations involving hydrogen exchanges. The aliphatic cycle (F), methoxy (D) and acid (C) functional models decompose faster than the hydroxyl (B) and the ketone (E) models. The acid (C) model leads to earlier initiation reactions compared to the aliphatic cycle (F) than the methoxy (D) models.

In Table 2 and 3, the products of decomposition are partitioned into four classes of compounds.

- The “aromatic compounds” contain aromatic rings and larger structures that have no more carbons than their respective initial function models. Those compounds represent residual structures that are resistant to thermal stress.
- The “alkyl compounds” are structural moieties with less than four carbons and derived from the



**Figure 4.** Determination of initiation temperature using NVT RD at heating rates of 22, 44, and 88 K/ps

**Table 2 :**

List of compounds obtained from thermal decomposition of functional models hydroxyl, methoxy and ketone at 2000, 2100 and 2200 K during 50 ps of NVT RD simulations.

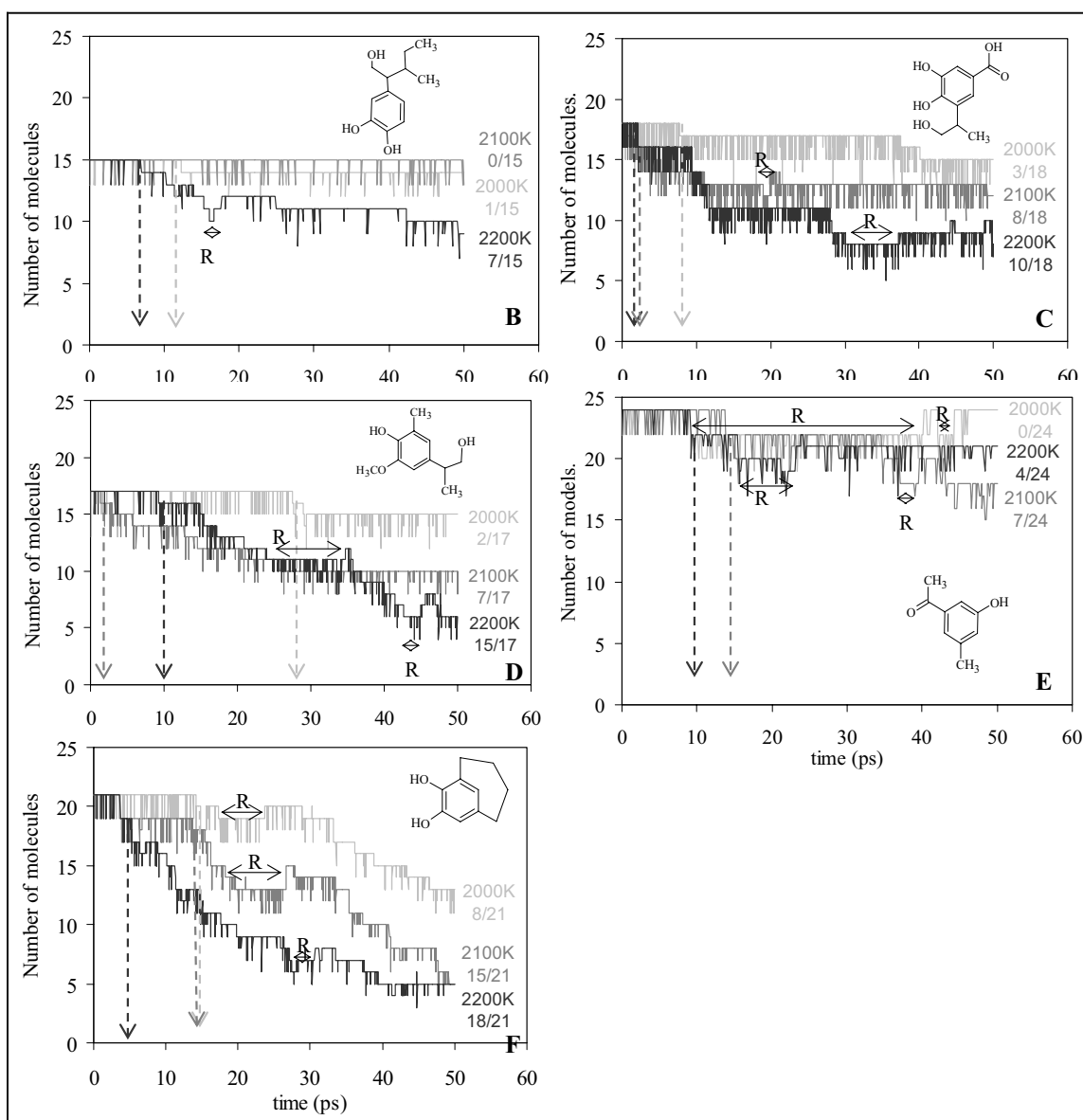
	Hydroxyl functional model (B), 15 x C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>			Methoxy functional model (C), 17 x C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>			Ketone functional model (D), 24 x C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		
	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps
Aromatic compounds	14 C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	15 C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	9 C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	15 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	10 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> 2 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	6 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> 3 C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> 2 C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> 3 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	24 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	18 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> 3 C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> 3 C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	21 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>
Alkyle compounds	CH <sub>3</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O CH <sub>4</sub> O C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O CH <sub>4</sub> O C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2 CH <sub>4</sub> O CH <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> O CH <sub>4</sub> O 3 CH <sub>2</sub> O 5 CH <sub>3</sub> CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> O CH <sub>4</sub> O 3 CH <sub>2</sub> O 5 CH <sub>3</sub> CH <sub>4</sub>			CH <sub>3</sub>
Inorg.		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub>			

decomposition of the aliphatic side chains. This fraction is composed of oxygenated compounds like formaldehyde, ethanol, propanol and small hydrocarbons like butane, propene, ethene, methyl radical and methane.

- “Other compounds” represent inorganic compounds like water, carbon dioxide or H<sub>2</sub>.

- “condensed compounds” in table 3, contain more than the ten carbons of the initial acid (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>) and aliphatic cycle functional models (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>).

The dominant processes deduced from the reaction products are displayed in Figure 6, 7 and 8. For all the functional models we observe decomposition of the aliphatic side chain and of other functional groups, but



**Figure 5.** Thermal of decomposition of functional models for NVT RD simulations at 2000, 2100 and 2200K

no aromatic ring is degraded, as expected. The specific decomposition of the aliphatic cycle functional model, displayed as reaction F in Figure 8, shows that depolymerisation and condensation reactions may evolve simultaneously. The generation of unstable biradicals led to the strong rearrangements in the carbon skeleton structure like those displayed in Figure 9. The occurrence of high molecular weight compounds resulted from addition or termination reactions. For all functional models we observed radicals generated via a depolymerisation of the aliphatic side chain. In term of defunctionalisation, we observed dehydroxylation of both alkyl and aryl hydroxyl, i.e., reaction B3 and C (Figure 6 and 7), releasing both hydroxyl radicals and water. Sometimes,  $\beta$ -hydroxyl functions were decomposed into such oxygenated compounds as formaldehyde,

ethanol and propanol. Decarboxylations releasing carbon dioxide were obtained by the decomposition of the acid functional model C (Figure 7). It is noticeable that the ketone functional group (reaction E in figure 7) exhibits a high resistance to thermal stress. This stability is increased by the benzyl position of the ketone group in the functional model. Reaction D reports the demethoxylation process generating methyl and phenolic radicals. Thereafter hydrogenation reactions were at the origin of methane and of the formation of catechol moieties.

### 3.2. Reproducibility of functional model results

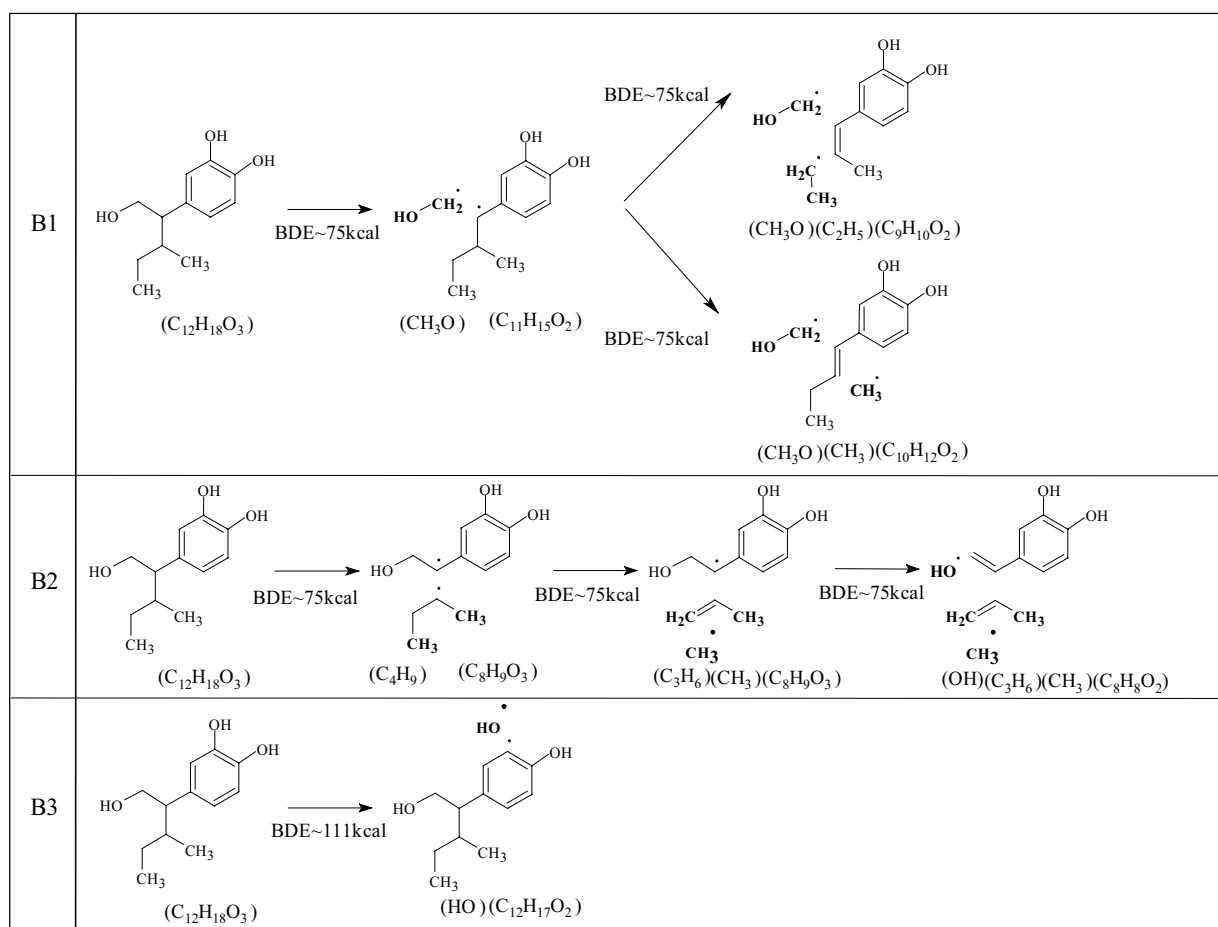
For each functional model, as defined in Figure 2, we constructed periodic boxes containing 15 to 24 duplicates, depending on the model size (Table 1).

Salmon et al., Reactive dynamics simulations on Morwell Brown Coal structures, Submitted Manuscript to Organic Geochemistry

**Table 3.**

List of compounds obtained from thermal decomposition of functional models bearing carboxyl group and an aliphatic cycle at 2000, 2100 and 2200 K during 50 ps of NVT RD simulations.

	Acid functional model (E), 18 x C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>			Cyclic functional model (F), 21 x C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		
	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps	2000K/50ps	2100K/50ps	2200K/50ps
Condensed compounds	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> O <sub>9</sub>		C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub>
Aromatic compounds	<b>15</b> C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	<b>12</b> C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<b>8</b> C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> 3 C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> 2 C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> 2 C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<b>13</b> C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 4 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<b>5</b> C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 4 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<b>5</b> C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Alkyle compounds	CH <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 CH <sub>2</sub> O CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O 2 CH <sub>2</sub> O CH <sub>4</sub>	6 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 7 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Inorg.	2 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O 2 CO <sub>2</sub>	3 H <sub>2</sub> O 2 CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O



**Figure 6.** Main elemental reactions of thermal decomposition of the functional model hydroxyle (B) at 2000, 2100 and 2200K. For each reaction bond dissociation energy (BDE) are given in kcal (Luo, 2003).

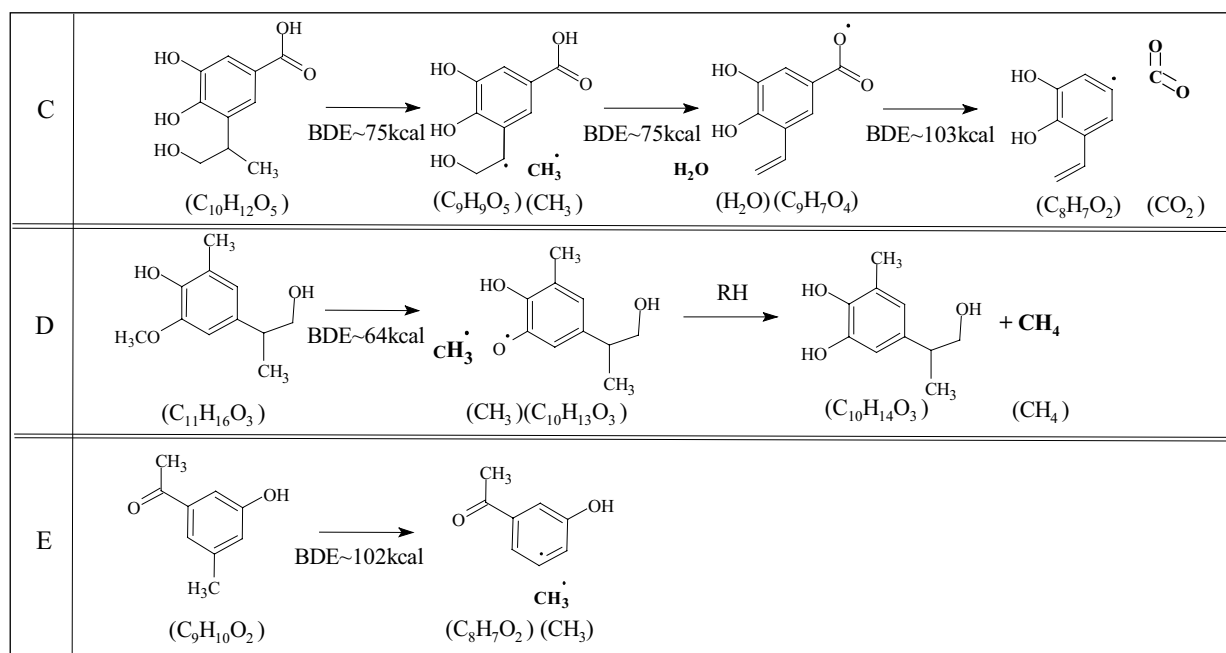


Salmon et al., Reactive dynamics simulations on Morwell Brown Coal structures, Submitted Manuscript to Organic Geochemistry

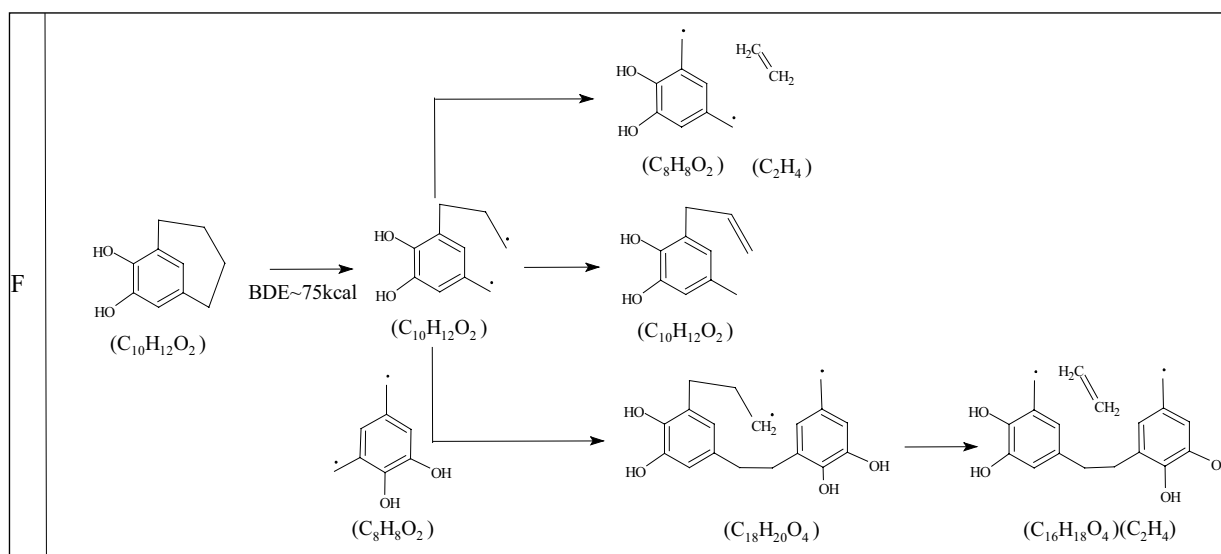
For each of these boxes thermal decomposition simulations were performed starting from five independent initial configurations, thus allowing us to evaluate the reproducibility of the observed chemical events. Results of these reproducibility experiments are displayed in Figure 10 for the decomposition and the total production of the hydroxyl functional model at three temperatures (2000, 2100 and 2200 K).

Similar trends were observed for both the decomposition and the products generation at 2000 K and 2100 K. At these temperatures, respectively up to

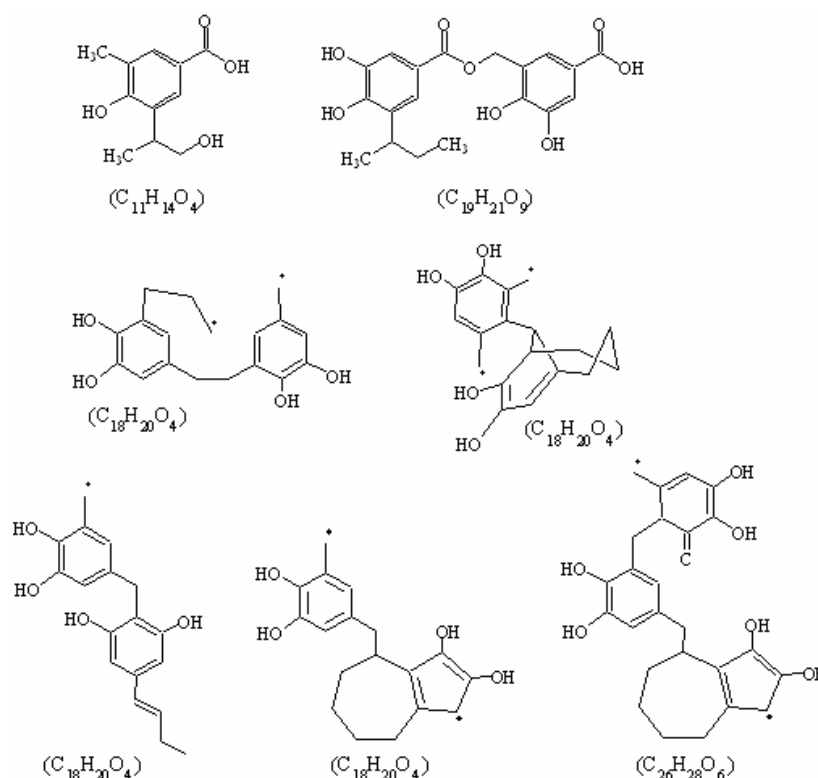
4 and 7 initial models are decomposed generating up to 10 and 11 new molecules. At 2200 K, the reaction rate is higher than at lower temperature. About 5 to 10 hydroxyl functional units are decomposed into 11 to 21 new molecules. A detailed list of compounds generated after 50 ps at 2000, 2100 and 2200 K, also displayed in Figure 8, indicates that the overall reaction always creates the same products, whatever the temperature. At 2000 K and 2100 K some compounds are formed by recombination or addition



**Figure 7.** Main elemental reactions of thermal decomposition of the functional model acid (C), methoxy (D) and ketone (E) at 2000, 2100 and 2200K. For each reaction bond dissociation energy (BDE) are given in kcal (Luo, 2003).



**Figure 8.** Main elemental reactions of thermal decomposition of the functional model aliphatic cycle (F) at 2000, 2100 and 2200K. For each reaction bond dissociation energy (BDE) are given in kcal (Luo, 2003).



**Figure 9.** Example molecules formed by combination of radicals of the carboxyl (C) and aliphatic cycle (F) functional models.

reactions, either between two initial reactants ( $C_{24}H_{36}O_6$ ), or between an initial reactant and an intermediate product, or between two intermediate products ( $C_{24}H_{35}O_5$ ,  $C_{18}H_{20}O_4$ ,  $C_{14}H_{22}O_2$ ,  $C_{13}H_{21}O_4$ ). These MD results establish molecular balances for the early decomposition of the hydroxyle structure (Table 4). We found that five bonds are especially weak in this structure, generating butyl, methyl, hydroxyl, methylhydroxyl radicals, and propene molecules. This means that the dispersion of products observed previously in Figure 10, is controlled by the probability of occurrence of the reaction as a function of the initial spatial conformation of the system. Detailed analysis of products formed after 50 ps shows that similar early reactions occur, irrespective of the initial spatial conformation.

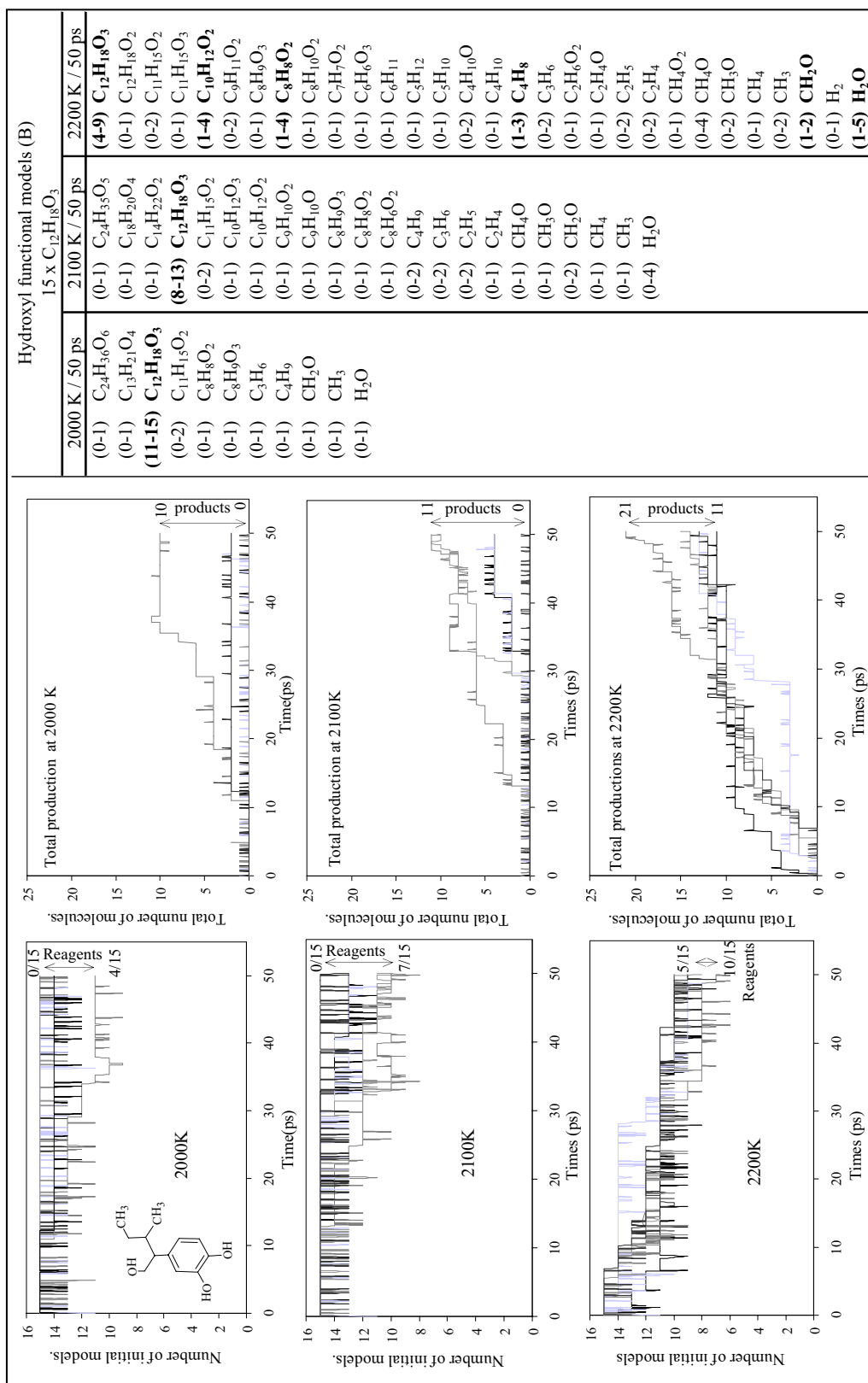
From these reproducibility experiments, we conclude that the RD simulations performed here provide qualitative descriptions of the thermal decomposition of the organic structures studied. To obtain quantitative results, would require statistical analysis of reactions, which requires larger systems or many independent simulations for small systems. Results provided hereafter were all obtained using one spatial conformation and multiple temperatures, so they are restricted to qualitative analysis.

### 3.3. Thermal decomposition of the macro-models of Lignite

We simulated the decomposition of the lignite macro-model A with a heat up ramp of 60 K/ps. Figure

11 displays the formation of the main products generated during this simulation. The first products formed are carbon dioxide and concomitant higher molecular weight compounds having more than three carbon atoms. Formation of  $CO_2$  starts at 700 K after only  $\sim 10$  ps and higher molecular weight compounds are generated starting from 1500 K/ at 12.5 ps. Carbon monoxide is observed at  $t=18$  ps corresponding to a temperature of ca. 1800 K. At about 2200 K, light molecular weight hydrocarbons,  $C_1 - C_2$  oxygenated compounds, and water appear. At the end of the simulation, 4 molecules of water, 29 molecules of  $C_1 - C_3$  hydrocarbons and 29 molecules of  $C_1-C_3$  oxygenated compounds were generated. The first hydrocarbon molecules (methane and ethylene) appear after 14 ps followed by acetylene ( $C_2H_2$ ) at 33 ps. Di-hydrogen ( $H_2$ ) is generated at temperatures higher than 2500 K. Molecular  $C_1-C_4$  oxygenated compounds formed at 3209 K / 40 ps contain methanol ( $CH_4O$ ) and formaldehyde ( $CH_2O$ ).

Analysis of the molecular compounds formed at different time steps, listed in Table 5, indicates that high molecular weight species at lower temperature ( $\leq 1947$  K) are mainly composed of  $C_{30+}$  aromatic structures. Beyond 2000 K the proportion of  $C_{40-}$  compounds increases. Since high temperatures favor decomposition rather than addition, and recombination, no additional  $C_{100+}$  high molecular weight structures are observed beyond 3000 K. Under our MD-simulation conditions, oxygenated compounds in  $C_1-C_6$  are formed before  $C_1-C_4$  hydrocarbons.



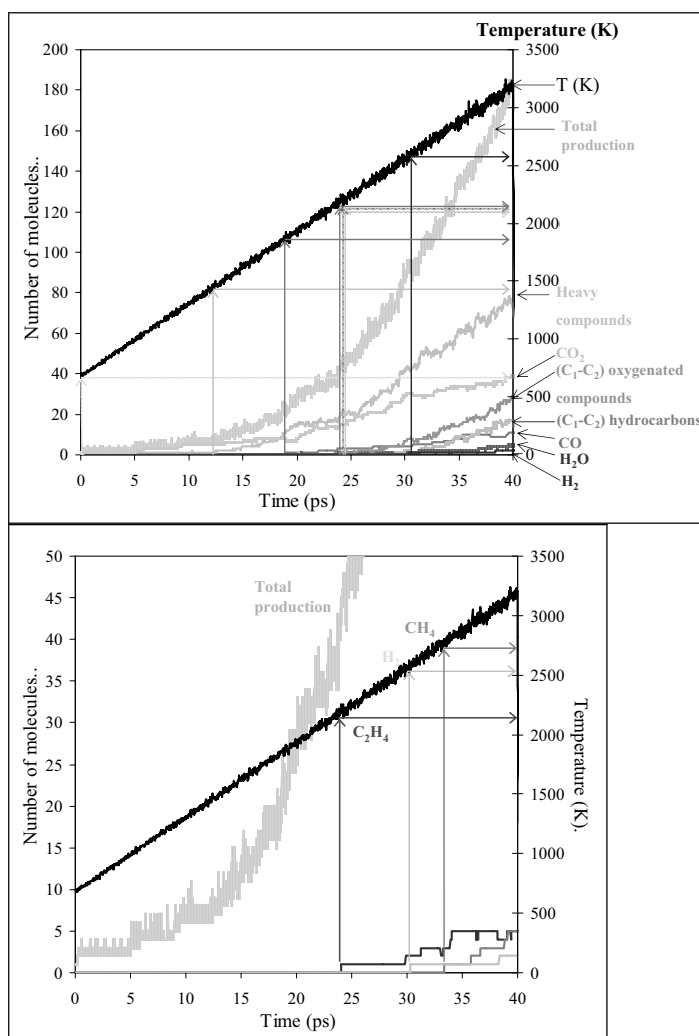
**Figure 10.** Chemical events reproducibility for five spatial conformations of 15 hydroxyl functional models. On the right is list all products obtained after 50 ps at 2000, 2100 and 2200 K. Numbers correspond to the maximum and minimum amount of each compounds formed.

Salmon et al., Reactive dynamics simulations on Morwell Brown Coal structures, Submitted Manuscript to Organic Geochemistry

**Table 4.**

Major reactions found in RD of thermal decomposition of functional models hydroxyle (B) based on the balance of structures recorded during dynamic simulations at 2000, 2100 and 2200 K, 50 ps.

2000 K / 50 ps		2100 K / 50 ps		2200 K / 50 ps	
Reactant	Products	Reactant	Products	Reactant	Products
$C_{12}H_{18}O_3$	$C_{11}H_{15}O_2 + CH_3O$ $C_{11}H_{15}O_2 + CH_2O + H$	$C_{12}H_{18}O_3$	$C_{11}H_{15}O_2 + CH_2O + H$ $C_{11}H_{14}O_2 + CH_2O$ $C_{10}H_{12}O_2 + CH_3 + CH_3O$ $C_9H_{10}O_2 + C_3H_6 + H_2O$	$C_{12}H_{18}O_3$	$C_{12}H_{17}O_3 + H$  $C_{10}H_{12}O_2 + CH_3 + CH_3O$ $C_9H_{10}O_2 + C_3H_6 + H_2O$ $C_9H_{11}O_2 + C_3H_6 + HO$ $C_8H_{10}O_2 + C_4H_8$ $C_8H_9O_3 + C_4H_9$
$C_8H_9O_3 + C_4H_9$		$C_8H_9O_3 + C_3H_6 + CH_3$		$C_8H_9O_3 + C_3H_6 + CH_3$	
$C_8H_9O_3 + C_3H_6 + CH_3$		$C_8H_8O_2 + C_4H_9 + OH$		$C_8H_8O_2 + C_4H_9 + OH$	
$C_8H_8O_2 + C_4H_9 + OH$		$C_8H_6O_2 + C_3H_6 + CH_4 + H_2O$		$C_8H_6O_2 + C_4H_9 + OH$	



**Figure 11.** Products generated during the thermal decomposition of the macro-model A by NVT simulation under heat up temperature of 60 K/ps.

Salmon et al., Reactive dynamics simulations on Morwell Brown Coal structures, Submitted Manuscript to Organic Geochemistry

**Table 5.**  
Molecular evolution of the macro-model A during heat up NVT RD at 60 K / ps.

Lignite macro-model (A), C <sub>1160</sub> H <sub>1062</sub> O <sub>470</sub>				
	1293 K/ 10 ps	1947 K/ 20 ps	2575 K/ 30 ps	3209 K/ 40 ps
C <sub>100+</sub>	1 C <sub>1155</sub> H <sub>1062</sub> O <sub>460</sub>	1 C <sub>581</sub> H <sub>528</sub> O <sub>218</sub> 1 C <sub>188</sub> H <sub>170</sub> O <sub>71</sub> 1 C <sub>180</sub> H <sub>164</sub> O <sub>67</sub>	1 C <sub>170</sub> H <sub>148</sub> O <sub>54</sub> 1 C <sub>160</sub> H <sub>141</sub> O <sub>51</sub>	
C <sub>40</sub> -C <sub>100</sub> compounds		2 C <sub>47</sub> H <sub>46</sub> O <sub>20</sub>	1 C <sub>87</sub> H <sub>78</sub> O <sub>31</sub> 1 C <sub>78</sub> H <sub>69</sub> O <sub>29</sub> 1 C <sub>51</sub> H <sub>43</sub> O <sub>19</sub> 1 C <sub>51</sub> H <sub>46</sub> O <sub>14</sub> 1 C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> O <sub>20</sub>	1 C <sub>69</sub> H <sub>59</sub> O <sub>21</sub> 1 C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> O <sub>19</sub> 1 C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> O <sub>14</sub> 1 C <sub>40</sub> H <sub>29</sub> O <sub>9</sub>
C <sub>14</sub> -C <sub>40</sub> compounds		1 C <sub>39</sub> H <sub>37</sub> O <sub>17</sub> 1 C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>12</sub>	1 C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> O <sub>15</sub> 1 C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> O <sub>11</sub> 1 C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> O <sub>12</sub> 1 C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub> 1 C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> 1 C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> 1 C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> 1 C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> 2 C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	1 C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> O <sub>12</sub> 1 C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub> 1 C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub> 1 C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> 1 C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> O <sub>9</sub> 1 C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> 3 C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> 1 C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>
C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> compounds		1 C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>8</sub>		1 C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> 1 C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> 2 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> 2 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O

Table 5 continue

	1293 K/ 10 ps	1947 K/ 20 ps	2575 K/ 30 ps	3209 K/ 40 ps
(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> ) oxygenated compounds				1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O 1 C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O 1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O 1 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 2 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O 2 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O 4 CH <sub>2</sub> O 1 CH <sub>3</sub> O 5 CH <sub>4</sub> O 4 C <sub>2</sub> HO
(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> ) hydrocarbons		1 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 1 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>  1 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 2 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 2 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> 1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>  1 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	1 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 1 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 1 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> 5 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 4 C <sub>2</sub> H 8 CH <sub>3</sub> 5 CH <sub>4</sub>
Inorganics compounds	5 CO <sub>2</sub>	8 CO <sub>2</sub> 1 CO 1 HO	29 CO <sub>2</sub> 4 CO 1 HO	38 CO <sub>2</sub> 11 CO 2 H <sub>2</sub> 4 H <sub>2</sub> O

More CO<sub>2</sub> and methyl radicals are generated compared to CO and methane. We observe the formation of hydroxyl radicals at 1947 K and 20 ps. Later on (24 ps), water appears in the system

In addition to heat up runs, we performed constant temperature RD simulations between 500 K and 2000 K for 79 ps. It seemed that no reaction happened during the simulation at 500 K / 79 ps. But closer analysis of the chemical system during the simulation shows some structural rearrangement do occurs at this temperature. Indeed, two molecules of CO<sub>2</sub> are released in the system, and then reincorporated into the main structure by an addition process. A few kerogen decomposition reactions generate CO at 1600, 1800 and 2000 K. Figure 12 displays the overall formation of CO<sub>2</sub> as a function of time and temperature. We observe that the defunctionalization process is dominant compared to the reactions of CO<sub>2</sub>.

The compound classes observed at 50 ps in the simulations at 500, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 and 2000 K are displayed in Figure 13. Compounds are lumped according to mass fractions frequently used in experimental petroleum studies. We observed that C<sub>100+</sub> compounds are dominant in the system. At 1800 K, these compounds represent 62 wt% of the mass of

the initial structure but at 2000 K only 29 wt% of C<sub>100+</sub> compounds remain in the system.

The main products formed during RD simulation are C<sub>14</sub>-C<sub>100</sub> compounds that may be ascribed to heavy oxygenated compounds experimentally observed in the C<sub>14+</sub> fraction extracted from the pyrolysis residue. At 1600 K about as many C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> as

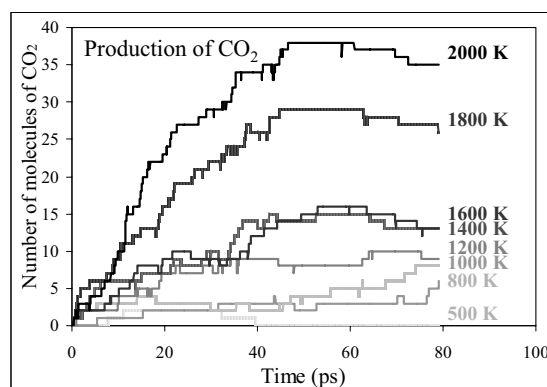
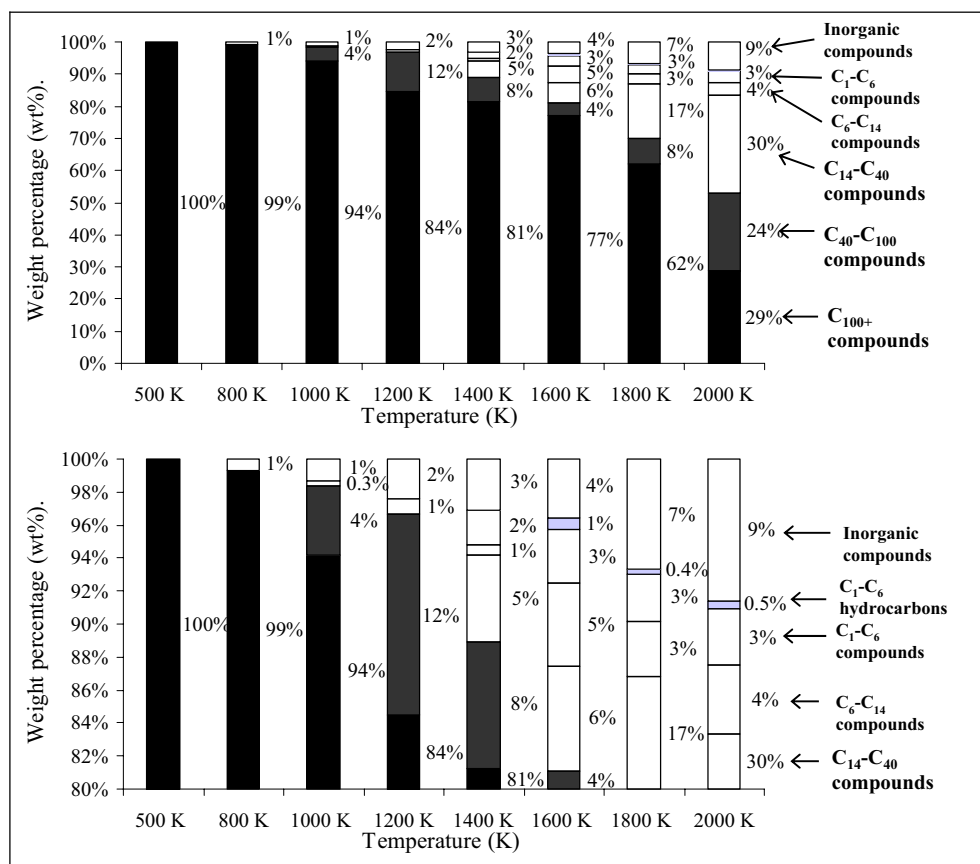


Figure 12. Generation of CO<sub>2</sub> as a function of time and temperature during NVT simulations at constant temperature.



**Figure 13.** Final composition of the NVT simulations at 500, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 K. The proportion of each class of compounds is indicated.

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> compounds are formed, ~ 3-5 wt%. At 2000 K, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> oxygenated compounds make up 3 wt% of the mass of the structure, but only 0.5 wt% of light hydrocarbons are generated. Formation of inorganic compounds such as CO<sub>2</sub>, CO, and water, increases with temperature to about 9 w% at 2000 K. Predicted chemical structures at the end of the RD-simulations at 1600, 1800 and 2000 K show an increase in aromaticity. We also observed an increase in double bonds on the side chains conjugated with aromatic rings. Most of those double bonds are in the *trans* conformation. Additional ring-structures are also observed in the final system configurations. Figure 14 gives an overview of these ring structures.

### 3.4. Discussion: comparison of experimental and reactive dynamics results

Our RD simulations on small systems (<500 atoms) reproduce the processes related to the formation of low molecular weight products. As observed in experiments the RD finds that CO<sub>2</sub>, is generated by defunctionalization of carboxylic groups. Initially, we thought that ketone functional groups might be responsible for CO or CO<sub>2</sub> release; however

the RD do not show any thermal decomposition of ketone functional groups. Instead we find that methyl radicals are generated by cleavage of C-C bonds on the aliphatic side chain or by cleavage of C-O bonds of methoxy groups. Defunctionalisation of the methoxy group by release of methyl radical has been proposed by Hatcher and Clifford (1997), based on observations of natural samples and pyrolysis experiments. Subsequently, the methyl radicals may convert into heavier molecules by addition too other molecules or radicals or by metathesis and methyl radicals can be transformed into methane. This mechanism was strongly suggested though artificial maturation studies of Behar and Hatcher (1995) and Salmon et al. (*in press*). We find that the RD confirms this mechanism for functional model D bearing methoxy groups. Our simulations also showed ethylene to be formed by cleavage of C-C bonds on the aliphatic side chain of the aromatic units. For example, we observe that the napheno-aromatic units present in functional models F, are able to generate a large amount of ethylene.

RD simulations of the thermal decomposition of functional model B bearing an hydroxyl group by MD show that C-C bonds in  $\alpha$ ,  $\beta$  or  $\gamma$  position of the

Salmon et al., Reactive dynamics simulations on Morwell Brown Coal structures, Submitted Manuscript to Organic Geochemistry

hydroxyl group are weaker than C-O bonds involving the hydroxyl groups. Cleavage of the C-C bonds results in the formation of oxygenated compounds such as formaldehyde, ethanol or propanol. During pyrolysis experiments (Salmon et al., *in press*), these compounds would appear in the NSO fraction, which contain high molecular weight compounds. However the chemical structure of the NSO fraction was not identified by Salmon et al. (*in press*) for two reasons: first, the amount NSO fraction recovered by extraction was too low, and second this fraction was dried before quantification in order to remove any trace of solvent, which would evaporate light molecular weight compounds associated to this fraction. As such, we cannot directly link the simulations to the experiments for these small oxygenated compounds.

Our simulations also show formation of hydroxyl radicals by defunctionalization of phenol and catechol units. We find that these hydroxyl radicals occasionally get converted into water by means of a metathesis reaction.

The first steps of thermal decomposition of the macro-model A obtained from the RD simulations, agree qualitatively with observations made on both natural samples and with experimental results published by Behar and Hatcher (1995), Hatcher and Clifford (1997) and Salmon et al. (*in press*). Table 6 summarizes the simulation and experimental conditions at which the main products appear.

**Table 6.**

Sequence of forming the main products of thermal decomposition of Morwell coal. Experimental (Salmon et al., *in press*) and RD simulations

Products	RD Simulations		Experimental observations	
	Macro-model A		Morwell coal	
	T	t	T	t
	K	ps	K	h
CO <sub>2</sub>	700	0.3	<473	9
C <sub>6+</sub> oxygenated compounds	1500	12.5	<473	9
C <sub>4</sub>	--	--	<473	9
CH <sub>4</sub>	2800	33	523	9

Despite the considerable difference between the experimental and simulation temperatures we observe in both cases similar sequences of products formation: first we observe the release of CO<sub>2</sub>, then aromatic compounds are formed and finally methane generation is observed. A difference between the simulation and artificial maturation experiments is that the simulations of thermal decomposition of the macro-model A finds no C<sub>4</sub> hydrocarbon in the gas phase. However, the RD does show the release of C<sub>4</sub> oxygenated compounds from the macro-model A during the simulation. The RD also shows that C<sub>4</sub> hydrocarbons are released during the simulated

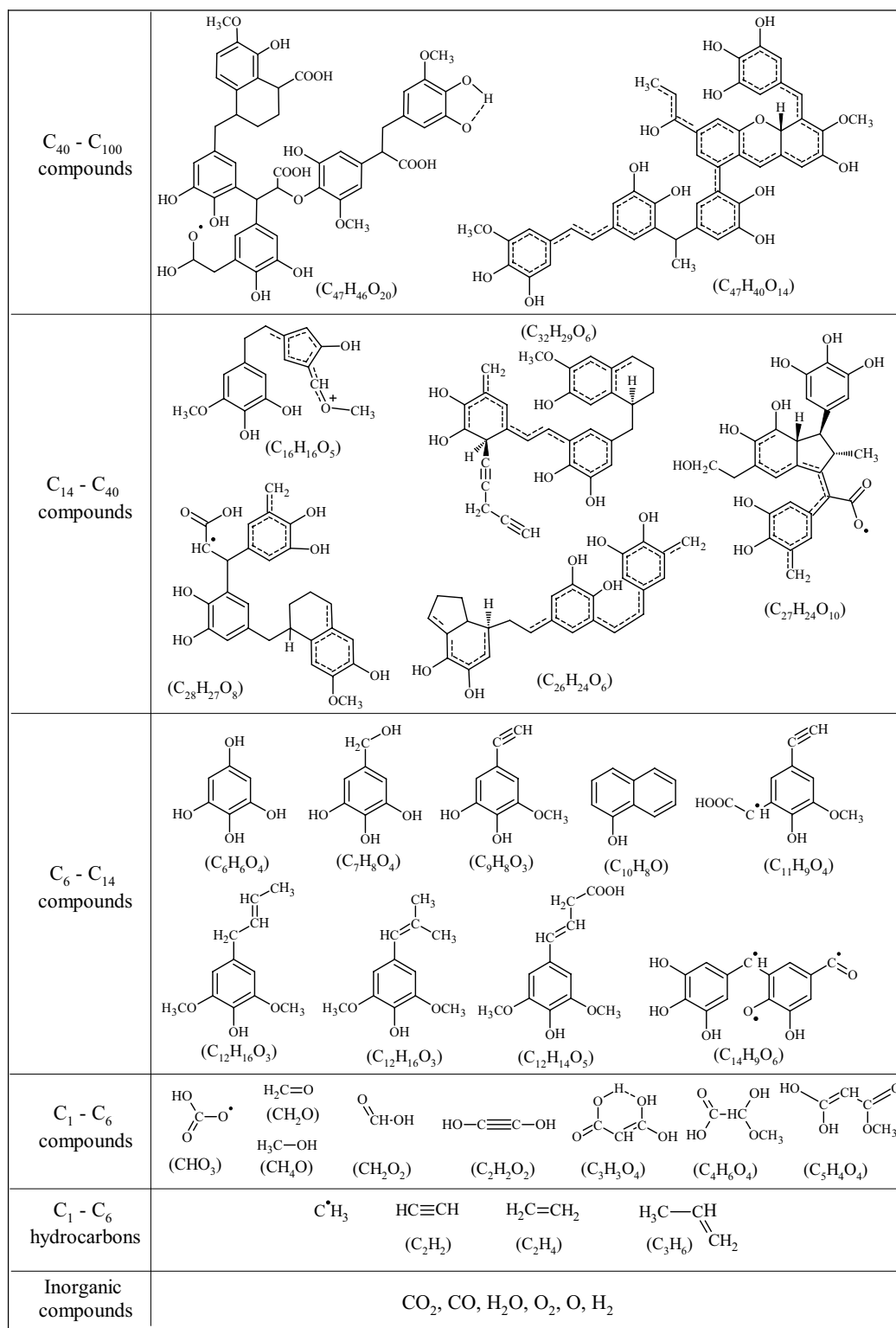
thermal decomposition of the functional model B which bears a C<sub>4</sub> aliphatic side chain substituted by oxygenated functions. These RD results suggest that primary formation of C<sub>4</sub> hydrocarbons may be result only by C-C cleavage of a C<sub>4+</sub> aliphatic side chain substituted by oxygenated functional groups. C<sub>4</sub> hydrocarbons may also be formed by secondary processes, such as defunctionalisation of C<sub>5+</sub> oxygenated compounds or by addition or termination reactions between hydrocarbons radicals.

Mono-aromatic structures such as guaiacyl, syringyl, catechol, or alkylbenzene have been observed both in experiments by Behar and Hatcher (1995) and in our simulations (see Figure 14, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> compounds). The occurrence of such aromatic structures indicate that depolymerisation of the aromatic units by cleavage of the aliphatic side chain are more efficient than the decomposition of the aromatic units itself. This is consistent with detailed analysis of the final structure of the macro-model A at the end of the NVT simulation (Figure 14) which shows that heavier molecular weight structures contain more C<sub>6</sub>-rings than the initial model. Also, we find that double bonds conjugated with the aromatic rings are formed on the aliphatic side chain by defunctionalisation of the oxygenated groups. We do *not* find that ketone functional groups are altered upon thermal stress, however we do find that enol functional groups are formed by association of the ketone functional groups and double bonds. These enol functional groups can subsequently be defunctionalised releasing hydroxyl radicals or water molecules.

#### 4. Conclusion

Our current understanding of the kinetics of oil and gas generation by geochemical processes have been derived from our understanding and estimation of the chemical processes of thermal decomposition of organic matter at low temperature and high-pressure. This study used the ReaxFF reactive force fields method in Reactive Dynamics (RD) simulations to describe the early processes of thermal decomposition of an aromatic geopolymer. The advantage of such computations is that the RD simulations provide a great deal of specific mechanistic information of the initial steps so hard to identify experimentally. However it is essential that the accuracy of the simulations be validated by comparison to experiments where possible. This paper is part of a project aimed at providing this validation, for thermal decomposition processes in two classes of geopolymers with coordinated experiments and theory on closely related systems. The first system series to be examined was the first steps of decomposition on an aliphatic geopolymer, algaenan of *Botryococcus braunii* race L. These results have been described elsewhere: experimental (Salmon et





**Figure 14.** Examples of final structures obtained after 50 ps by NVT simulation.

al., *in press a*) and theory-computational (Salmon et al., *in press b*). The current manuscript reports the

results from ReaxFF reactive dynamics simulations on the thermal decomposition of a macro-model of

Salmon et al., Reactive dynamics simulations on Morwell Brown Coal structures, Submitted Manuscript to Organic Geochemistry

Morwell Brown coal. The companion experimental studies have also been submitted (Salmon et al., *in press*).

We find that ReaxFF RD simulations leads to thermal decomposition process of Morwell coal, in excellent agreement with experiment (Salmon et al., *in press*), validating the use of this technique for studying pyrolysis of complex organic matter. The following processes were observed during the simulated decomposition:

- carbon dioxide is generated by the defunctionalisation of carboxyl functional groups.
- defunctionalization of hydroxyl functional groups substituted on aromatic ring or on the aliphatic chain. This reaction generates hydroxyl radicals which react to give water or add to other radicals. It is the dissociation of the aliphatic chain substituted by a hydroxyl functional group that is at the origin of the formation of various oxygenated compounds such as methanol, ethanol, propanol or formaldehyde.
- defunctionalisation of methoxy group to form phenol radical and methyl radical. This confirms the earlier proposal by Hatcher and Clifford (1997) of such processes. Subsequently, we find that these radicals are hydrogenated to form phenol and methane, or are added to liquid or gas hydrocarbons, or recombine with hydroxyl radicals to form water or oxygenated compounds.
- The RD simulations find that decomposition of naphthoaromatic structures generates ethylene, while linear and branched aliphatic chains form methane, ethylene, propane and butane. This supports the idea that formation of gas hydrocarbons occurs by breaking of the aliphatic chains in the studied system.
- The carbon skeleton is almost not affected by the temperature. At 300°C, only 0.7 % of initial carbon mass is converted to alkylaromatic structures.

The following rearrangements of the kerogen structure were observed in our simulations to result from thermal stress:

- Defunctionalisation of the aliphatic chains, leading to formation of double bonds conjugated to the aromatic rings.
- Condensation of the mature kerogen resulting both from an increase of the carbonated substituents on the aliphatic chains and the naphthenic rings and from the formation of polycyclic aromatics structures (Figure 14).

This success in using ReaxFF RD to describe the molecular processes underlying the kinetics in pyrolysis of this model of coal plus the success of a similar previous study on the algaenan of *Botryococcus braunii* race L biopolymer model of kerogens suggests that such computational chemistry studies should provide useful molecular based kinetic models for other pyrolysis processes underlying the organic transformations in sedimentary materials.

## Acknowledgements

This work was co-funded by IFP (project D0187) and the Cifre contract n°29720 in the framework of the IFP-CNRS General Agreement. The computational facilities used for this research were provided by grants from DARPA-ONR and DARPA-ARO. Other support was provided by ONR (N00014-05-1-0778), ARO (W911NF-05-1-0345), and by GeoForschungsZentrum Potsdam (GPM 200700350).

## References

- Behar, F., Hatcher, P.G., 1995. Artificial Coalification of a fossil wood from Brown Coal by confined system pyrolysis. *Energy et Fuels* 9, 984-994.
- Berendsen, H.J.C., Postma, W.F., van Gunsteren, A., Dinola, A., Haak, J.R., 1984. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* 81, 3684-3690.
- Buehler, M.J., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., 2006. Multiparadigm modeling of dynamical crack propagation in silicon using a reactive force field. *Physical Revue Letters* 96, 095505.
- Chen, N., Lusk, M.T., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., 2005. Mechanical properties of connected carbon nanorings via molecular dynamics simulation. *Physical Revue B* 72, 085416.
- Chenoweth, K., Cheung, S., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., Kober, E.M., 2005. Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of American Chemical Society* 127, 7192-7202.
- Chenoweth, K., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., 2008. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations on hydrocarbon combustion. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 1040-1053.
- Freund H, 1992. Application of a detailed chemical kinetic model to kerogen maturation. *Energy Fuels*, 6, 318-326.
- Freund, H., Walters, C.C., Kelemen, S.R., Siskin, M., Gorbaty, M.L., Curry, D.J., Bence, A.E., 2007. Predicting oil an gas compositional yields via chemical structure-chemical yield modelling (CS-CYM): Part 1 – Concepts and implementation. *Organic Geochemistry* 38, 288-305.
- Goddard III, W.A., Merinov, B., van Duin, A.C.T., Jacob, T., Blanco, M., Molinero, V., Jang, S.S., Jang, Y.H., 2006a. Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes. *Molecular Simulation* 32, 251-268.
- Goddard III, W.A., van Duin, A.C.T., Chenoweth, K., Cheng, M.-J., Pudar, S., Oxgaard, J., Merinov, B., Jang, Y.H., Persson, P., 2006b. Development of the ReaxFF reactive force field for mechanistic studies of catalytic selective oxidation processes on BiMoOx. *Topics in Catalysis* 38, 93-103.
- Han, S.S., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., Lee, H.M., 2005. Optimization and application of lithium parameters for the reactive force field, ReaxFF. *Journal of Physical Chemistry A* 109, 4575-4582.
- Hatcher, P. G., Clifford, D. J., 1997. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic geochemistry*, 27, 5/6, 251-274.

Salmon et al., Reactive dynamics simulations on Morwell Brown Coal structures, Submitted Manuscript to Organic Geochemistry

- Huck, G., Karweil, J., 1955. Physikalische Probleme der Inkohlung. Brennstoff-Chemie 36, 1-1. Hatcher, P. G., 1989. Chemical structure models for coalified wood (vitrinite) in low rank coal. *Advance in organic chemistry*, 16, 4-6, 959-968.
- Karweil, J., 1955. Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der physikalischen Chemie Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 107, 132-139.
- Kelemen, S.R., Freund, H., Siskin, M., Carry, D.J., Xiao, Y., Olmstead, W.N., Gorbaty, M.L., Bence, A.E., 2004. Chemical structural and composition yields model for predicting hydrocarbon thermolysis products. US Patent Publication No, 2004/0019437 ExxonMobil Upstream Research Co., Houston TX (assignee), 21 claims, 10p.
- Leininger, J.-P., Minot, C., Lorant, F., 2008. Two theoretical simulations of hydrocarbons thermal cracking: Reactive force field and density functional calculations. *Journal of Molecular Structure: Theochem* 852, 62-70.
- Lopatin, N.V., 1971. Temperature and Geological Time as Factors of Carbonification. *Akademiya Nauk SSSR Izvestiya, Seriya Geologicheskaya*, 3, 95-106.
- Ludwig, J., Vlachos, D.G., van Duin, A.C.T., Goddard III, W.A., 2006. Dynamics of the dissociation of hydrogen on stepped platinum surfaces using the ReaxFF Reactive Force Field. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 4274-4282.
- Luo, Y-R, 2003. In: *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*. Editor CRS Press.
- Nimz, H., 1974. Beech lignin-proposal of a constitutional scheme. *Angewandte Chemie International Edition, England* 74: 313\_321
- Payne, D. F., Ortoleva, P. J., 2002. A model for lignin alteration—part I: a kinetic reaction-network model. *Organic Geochemistry*, 32, 9, 1073-1085.
- Pitt G.J. 1962. The kinetics of evolution of volatile products from coal. *Fuel*, 41, 267-274.
- Salmon, E., Behar, F., Lorant, F., Hatcher, P.G., Metzger, P., Marquaire, P-M., *in press a*. Thermal decomposition process in algaeenan of *Botryococcus braunii* race L. Part 1: experimental data and structural evolution. *Organic Geochemistry, in press a*.
- Salmon, E., Behar, F., Lorant, F., Hatcher, P.G., Marquaire, P-M., *in press*. Early maturation processes in coal. Part 1: Pyrolysis mass balances and structural evolution of coalified wood from the Morwell Brown Coal seam. *Organic Geochemistry, in press*.
- Salmon, E., van Duin, A.C.T., Lorant, F., Marquaire, P-M., Goddard III, W.A., *in press b*. Thermal decomposition process in algaeenan of *Botryococcus braunii* race L. Part 2: Molecular dynamics simulations coupling to the reactive force field, ReaxFF. *Organic Geochemistry, in press b*.
- Savage, P.E., Klein, M.T., 1989. Asphaltene reaction pathways - V. Chemical and mathematical modeling. *Chemical Engineering Science* 44 393-404.
- Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., Deshpande G.V., 1988. General model of coal devolatilization. *Energy and Fuels*, 2, 405-422.
- Stoliarov, S. I., Lyon, R. E., Nyden, M. R., 2004. A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers. II. Polyisobutylene. Tersoff, 1988. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Journal of Physical Revue B* 37, 6991.
- Strachan, A., van Duin, A.C.T., Chakraborty, D., Dasgupta, S. and Goddard III, W.A., 2003. Shock Waves in High-Energy Materials: The Initial Chemical Events in Nitramine RDX. *Physical Revue Letter*, 91, 098301.
- van Duin A.C.T, Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A., 2001. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 9396-9409.
- van Duin A.C.T, Sinnighe Damsté, J.S., 2003. Computational chemical investigation into isoreneratene cyclisation. *Organic Geochemistry*, 34, 515-526.
- van Duin, A.C.T., Zeiri, Y., Dubnikova, F., Kosloff, R., and Goddard III, W.A., 2005. Atomistic-Scale Simulations of the Initial Chemical Events in the Thermal Initiation of Triacetoneperoxide. *Journal of American Chemical Society*, 127, 11053-11062.
- Vassoevich, N.B., Korchagina, Yu, I., Lopatin, N.V., Chernyshev, V.V., 1969. Principal phase of oil formation. *Moskow Univ. Vestnik* 6, 3-6 (in Russian), English Translation, *International Geology Review*, 12, 1276-1296.
- Waples, D.W., 1980. Time and temperature in petroleum formation/application of Lopatin's method to petroleum exploration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 64, 916-926.
- Yin, K., Xia, Q., Xu, J., Ye, Y., Chen, C., 2006. Development of an empirical force field CRACK for n-alkanes that allows for classical molecular dynamics simulations investigating the pyrolysis reactions. *Computers and Chemical Engineering*, 30, 1346-1353.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Sylvie DERENNE, Directeur de Recherche, ENSCP, Paris**

**Monsieur Claude PAILLARD, Professeur, ICARE, Orléans**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame SALMON Elodie**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude des mécanismes du craquage thermique par simulation dynamique moléculaire  
de géopolymères organiques avec un champ de force réactif (ReaxFF)**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANOEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

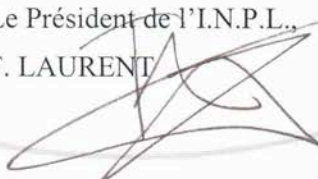
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 14 janvier 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT





---

ETUDE DES MECANISMES DU CRAQUAGE THERMIQUE PAR SIMULATION DYNAMIQUE MOLECULAIRE DE GEOPOLYMERES ORGANIQUES AVEC UN CHAMP DE FORCE REACTIF - REAXFF.

---

Le kérogène, fraction insoluble de la matière organique sédimentaire, est un mélange complexe et hétérogène de macromolécules organiques. Ces structures évoluent, essentiellement sous l'effet de la température, au cours des temps géologiques et génèrent les hydrocarbures présents dans les bassins sédimentaires. Comprendre et quantifier les mécanismes physicochimiques associés à ce processus est important pour l'estimation des réserves pétrolières. Au cours de cette étude, deux géopolymères ont été sélectionnés pour représenter la décomposition thermique de structures typiques des kérogènes naturels. Dans un premier temps, une étude expérimentale nous a permis (1) de proposer des structures moléculaires des géopolymères et (2) de décrire les mécanismes primaires de décomposition des géopolymères. Les échantillons ont été analysés au moyen d'expériences de pyrolyse en milieu confiné à cinq températures de référence comprises entre 200 à 300°C. Un schéma cinétique correspondant aux processus précoces de décomposition a été établi à partir des observations expérimentales pour chacun des deux géopolymères. Dans un deuxième temps, les modèles moléculaires élaborés dans l'étape précédente ont été soumis à des simulations moléculaires dynamiques utilisant un champ de forces réactif (ReaxFF). Ces simulations ReaxFF ont apporté une interprétation théorique aux processus-clés observés expérimentalement. L'ensemble des résultats de cette étude suggère que les modèles cinétiques, en une étape (= ensemble de réactions parallèles), implémentés dans les simulateurs de bassin standard ne reproduisent pas correctement la physico-chimie des processus de décomposition de la matière organique dans les roches mères naturelles.

---

STUDY OF MECHANISMS OF THERMAL CRACKING BY MEANS OF MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF ORGANIC GEOPOLYMERS USING A REACTION FORCE FIELD - REAXFF

---

Kerogen, the insoluble fraction of sedimentary organic matter, is a complex mixing of organic macromolecules, the structure of which evolves during geological times as a function of temperature mainly. The thermal evolution of kerogen is at the origin of hydrocarbon deposits in sedimentary basins. Understanding and quantifying the physicochemical processes associated to this transformation is therefore important to improve the evaluation of petroleum systems. During this study, two geopolymers were selected in order to represent the thermal decomposition of typical structures in natural kerogen. Firstly, an experimental protocol was set up (1) to define molecular structures of the geopolymers, and (2) to describe primary mechanisms of decomposition of both geopolymers. The two samples were analysed using off-line pyrolysis experiments, at five reference temperatures comprised between 200 to 300°C. A kinetic scheme accounting for early decomposition processes was derived from these experimental observations for each geopolymer. Secondly, molecular models were submitted to molecular dynamic simulations using a reactive force field (ReaxFF). ReaxFF simulations provided theoretical supports to the key-processes derived from laboratory experiments. On the overall, results of this study suggested that kinetic models in one step (= parallel reactions) implemented in standard (commercial) basin simulators do not adequately reproduce the physico-chemistry of organic matter decomposition processes in natural source rocks.

---

DISCIPLINE : Génie des procédés

---

MOTS-CLES : Décomposition thermique, géopolymère, algane de *Botryococcus braunii* race L, lignite, charbon de Morwell, pyrolyse, modélisation dynamique réactive, ReaxFF, modèle moléculaire.

---

KEYWORDS : Thermal decomposition, geopolymer, algaenan of *Botryococcus braunii* race L, lignite, Morwell coal, pyrolysis, dynamic reactive modeling, ReaxFF, molecular model.

---

Département de Chimie-Physique des Réactions (DCPR), ENSIC-INPL, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 NANCY Cedex