



École doctorale n° 211 : Sciences Exactes et leurs Applications

Thèse présentée et soutenue publiquement le 11 décembre 2017 par

Fouad Oulebsir

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité doctorale "Génie Pétrolier"

Transport de Fluides dans les Matériaux Microporeux

Jury

Anthony Szymczyk,	Professeur	Université Rennes 1	Rapporteur
Laurent Joly,	Professeur	Université Lyon 1	Rapporteur
Isabelle Baraille,	Professeur	UPPA	Présidente du jury
Julien Collell,	Ph.D, Ingénieur de recherche	Total E&P	Examineur
Guillaume Galliero,	Professeur	UPPA	Directeur de thèse
Romain Vermorel,	Maître de conférences	UPPA	Co-directeur de thèse

Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs

UMR 5150 CNRS-TOTAL-UPPA

Pau, France

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire des fluides complexes et leurs réservoirs dans le cadre d'une thèse co-financée par le CNRS et TOTAL.

Je remercie dans un premier temps Laurent Joly et Anthony Szymczyk qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de cette thèse.

Durant cette thèse, j'ai été codirigé par Monsieur Guillaume Galliero et Monsieur Romain Vermorel à qui j'exprime toute ma gratitude pour leur encadrement infailible et leurs conseils permanents, ce qui m'a permis d'approfondir au maximum mes travaux de recherche.

Les différents travaux de simulations présentés dans ce mémoire de thèse ont été effectués grâce aux cluster de calcul « pyrene » de l'université de Pau et des Pays de l'Adour et le mésocentre de calcul aquitain « Avakas » de l'université de Bordeaux.

Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire qui ont su m'apporter leurs conseils et leurs aides durant ces trois années ainsi que tout le personnel technique et administratif du laboratoire notamment Djamel, Catherine, Véronique, Blandine et J.Patrick.

Je tiens également à remercier mes collègues doctorants et post-doctorants nominativement : Julien, Cédric, Mathieu, Hai, Abdoul, Deneb, Ezequiel, Mohamed, Patrick, Loic, Olga ainsi que Hafid (avec son grand sens de l'humour) .

Je remercie aussi tous les membres de ma famille (ma mère , mon père et mes sœurs) qui ont toujours été à mes côtés (même de loin) pendant cette thèse et qui m'ont toujours encouragé.

Je remercie spécialement mes cousins Bachir et Tahar qui ont été bienveillants sur moi et m'ont apporté leurs aides dans les moments difficiles.

Pour finir, j'exprime tout mon amour et mes remerciements pour la femme de ma vie Louiza qui a su m'encourager. Je remercie le destin et le bon dieu de t'avoir mis sur ma route afin que tu m'apportes toute cette joie et ce bonheur.

Résumé

L'exploitation des ressources non conventionnelles de roches mères telles que les schistes gazeux contribue de plus en plus au mix énergétique mondial en raison de la raréfaction des ressources conventionnelles. L'exploitabilité de ces réservoirs repose principalement sur la qualité, la teneur et le type de matière organique qu'ils contiennent. En effet, il est admis que plus de la moitié des hydrocarbures présents dans les schistes sont adsorbés dans la matière organique solide, appelée kérogène, dont la structure est microporeuse et amorphe, et qui représente à la fois la source et le réservoir d'hydrocarbures. Le kérogène se trouve sous forme dispersée dans la matière minérale et représente environ 5% de la masse totale de la roche. La compréhension des propriétés de transport des fluides à l'échelle des micropores, en particulier leur dépendance aux conditions thermodynamiques et aux propriétés structurales du matériau, revêt une importance cruciale pour l'optimisation de la récupération de ces ressources. De ce point de vue, l'objectif principal de cette thèse vise à bien documenter les propriétés de transport des hydrocarbures à travers les kérogènes et améliorer leur description théorique. Pour ce faire, nous avons fait le choix d'étudier les propriétés de transport des fluides à travers ces matériaux en utilisant une approche numérique basée sur des simulations moléculaires de type dynamique moléculaire et Monte Carlo, conduites sur des modèles moléculaires de kérogène mature et sur un système modèle simplifié. Ceci nous a permis d'explorer les mécanismes de transport à une échelle où l'observation expérimentale est difficile, voire impossible, et également de nous situer dans des conditions thermodynamiques supercritiques (haute pression, haute température) caractéristiques des réservoirs de gaz de schiste. La première partie de ce travail a consisté à étudier les propriétés de transport et d'adsorption des fluides purs dans des structures de kérogène mature reconstruites par simulations moléculaires. Ensuite, la dépendance des propriétés de transport aux variations des conditions thermodynamiques (température à gradient de pression fixe) ainsi qu'à la distribution de tailles de pores a été étudiée. Concernant le deuxième objectif, afin de mieux comprendre et modéliser la diffusion des fluides à l'échelle d'une constriction microporeuse entre deux pores, nous avons étudié un système modèle constitué d'une seule fente microporeuse formée dans un solide mono-couche. L'étude a consisté à simuler la diffusion de transport d'un fluide à travers la constriction en variant les paramètres géométriques (rapport d'aspect entre la largeur du pore et la taille des molécules diffusantes) et thermodynamiques (température, chargement en fluide). Ces résultats de simulations ont été comparés aux prédictions d'un modèle théorique, fondé sur la théorie cinétique des gaz et la mécanique statistique classique, qui prend en compte l'effet de la température sur la porosité accessible ainsi que l'effet du chargement en fluide à l'entrée du seuil de pore. Un bon accord a été observé entre les valeurs simulées des coefficients de diffusion et les prédictions du modèle proposé. Ce système a ainsi contribué à la compréhension des phénomènes de tamisage moléculaire survenant lors du franchissement d'une constriction microporeuse, inhérents au transport de fluides dans les matériaux microporeux tels que le kérogène.

Mots-clés : Diffusion, perméation, matériaux microporeux, simulations moléculaires, kérogène, schiste gazeux, propriétés de transport, adsorption

Abstract

The share of unconventional resources in the global energy mix is expected to rise because of the shortage of conventional fossil resources. The major part of these unconventional resources are found in source rocks such as gas shales. The profitability of shale reservoirs strongly depends on the quality, type and content of organic matter contained in the rock. Indeed, it is admitted that more than half of the hydrocarbons stored in the shale are adsorbed in the solid organic matter, the so-called kerogen. The latter exhibits a microporous amorphous structure, and acts as both the source and the reservoir of hydrocarbons. Kerogen is finely dispersed in the mineral matrix and represents about 5% of the total mass of the rock. The understanding of the transport of fluids at the microporous scale is of crucial importance for optimizing the recovery of these resources. More specifically, how the structural properties of the microporous material and thermodynamic conditions influence its transport properties is an open question. In this regard, the main objective of this thesis is to document the transport properties of hydrocarbons through kerogens and to improve their theoretical description. To do so, we opted for a numerical approach based on molecular simulations of molecular dynamics and Monte Carlo codes performed on molecular models of mature kerogen, as well as simplified model systems. We thus explored transport mechanisms at the molecular scale, at which experimental observations are difficult, if not impossible. Supercritical thermodynamic conditions (high pressure, high temperature) were considered, which are characteristic of shale gas reservoirs. The first part of this work has consisted in studying the transport and adsorption properties of pure fluids in mature kerogen structures reconstructed by molecular simulations. We studied the dependence of the transport properties on the variations of the thermodynamic conditions (pressure gradient at a fixed temperature) as well as the influence of the pore size distribution. In order to better understand and describe the diffusion of fluids at the scale of a microporous constriction between two pores, the second objective of this thesis focused on a model system, which consisted of a single-layer solid with a slit aperture of controllable width. We simulated the diffusional transport of simple fluids through the constriction for various geometrical parameters (aspect ratio between the width of the pore and the size of the diffusing molecules) and thermodynamic conditions (temperature, fluid loading). These simulation results have been compared to the predictions of a theoretical model, based on the kinetic theory and classical statistical mechanics, which accounts for the effect of temperature on the accessible porosity and the effect of fluid loading at the entrance of the pore. A good agreement was observed between the simulated values of the diffusion coefficients and the predictions of the proposed model. The investigation of this simplified system helped in understanding the molecular sieving phenomena inherent to the transport of fluids in microporous materials such as kerogen.

Keywords : Diffusion, permeation, microporous materials, molecular simulations, kerogen, gas shale, transport properties, adsorption

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	vii
1 Introduction générale et état de l'art	1
1.1 Le contexte de la production pétrolière	2
1.2 Contexte général des matériaux microporeux et propriétés de transport	5
1.3 Motivation de l'approche numérique, problématique et objectifs de la thèse	10
1.4 Références	14
2 Simulations moléculaires et méthodologie	19
Introduction	21
2.1 Rappels de physique statistique	21
2.2 Simulations moléculaires	27
2.3 Champs de force	33
2.4 Calcul d'énergie libre	41
2.5 Techniques de calculs des coefficients de diffusion par simulations moléculaires	46
2.6 Références	59
3 Génération des structures de kérogène mature	65
Introduction	66
3.1 Méthodes de génération des structures de kérogène	67
3.2 Modèle de kérogène II-D	71
3.3 Composition des structures 3D	74
3.4 Protocole de simulation moléculaire	78
3.5 Caractérisation des structures	81
Conclusion	88
3.6 Références	90
4 Adsorption et transport des alcanes dans les kérogènes matures	95
Introduction	96
4.1 Structures de kérogène et modèle de fluide utilisés	97
4.2 Adsorption de méthane	102
4.3 Transport des alcanes purs dans le kérogène	110
Conclusion	116
4.4 Références	118

5	Diffusion des fluides supercritiques à travers un solide microporeux mono-couche : théorie et simulation	121
	Introduction	122
5.1	Modèles moléculaires de fluide et de solide	124
5.2	Simulation moléculaire	126
5.3	Approche théorique de la diffusion du gaz à travers une paroi solide mono-couche poreuse	128
5.4	Validation de la méthode de calcul du coefficient de diffusion et du modèle	133
5.5	Résultats et discussion	135
5.6	Conclusion de l'étude	143
5.7	Comparaison aux kérogènes microporeux	144
5.8	Références	146
6	Conclusions générales et perspectives	149
6.1	Conclusions générales	149
6.2	Perspectives	154
6.3	Références	155
A		I
A.1	Caractérisation de la structure poreuse du kérogène mature	I
A.2	Adsorption GCMC et GCMD	II
A.3	Calcul des coefficients de diffusion à l'équilibre	III
A.4	Références	VII

Liste des figures

1.1	Prédiction de la production de gaz naturel à l'horizon 2040	2
1.2	Diagramme de Van Krevelen montrant les chemins de maturation des kérogènes	4
1.3	Schéma décrivant un écoulement à travers un pore plan microporeux	6
1.4	Schéma décrivant l'effet de tamisage moléculaire à travers une surface poreuse	7
1.5	Figures décrivant deux modèles différents de matériaux microporeux ainsi que l'évolution de la perméabilité avec la température de chaque modèle. Le modèle CS1000a et CS1000 sont des modèles de carbones microporeux ³¹	8
1.6	Figure d'une structure de kérogène II-D reconstruite dans le cadre de cette thèse suivant le modèle d'Ungerer et al ³⁹	12
1.7	Figure décrivant le système microporeux modèle à l'échelle d'une seule constriction utilisé afin de documenter les propriétés de transport au niveau d'une constriction microporeuse.	12
2.1	Schéma illustratif de l'ensemble canonique NVT en équilibre avec un thermostat grâce à un échange d'énergie	24
2.2	Schéma illustratif du système isobare-isotherme NPT en équilibre avec un thermostat et un barostat grâce à un échange d'énergie et du volume	26
2.3	Schéma illustratif de l'ensemble Grand Canonique en équilibre avec un réservoir externe d'énergie et de particules à température et volume constant : le système, matérialisé par les sphères noires, échange de l'énergie et de la matière avec le réservoir externe représenté en gris.	26
2.4	Mouvement de Monte Carlo : génération d'un état n à partir d'un état initial o par déplacement de l'atome i de x_i^o à x_i^n	28
2.5	Figure illustrant les critères d'acceptance et de rejet des mouvements Monte Carlo	29
2.6	Figure représentant les interactions intermoléculaires dont les atomes sont séparés par plus de trois liaisons covalentes.	35
2.7	Figure représentant une approximation sphérique-atome unifié pour une molécule de méthane	37
2.8	Figure illustrative des interactions intramoléculaires	41
2.9	Comparaison des potentiels chimiques calculés à partir de l'équation d'état de Kolafa et Nezbeda et les simulations GCMC réalisées pour un fluide de Lennard-Jones	44
2.10	Schéma qualitatif décrivant le profil d'énergie libre obtenu par la méthode ABF pour deux particules traversant des barrières d'énergie dans un milieu microporeux	45
2.11	Schéma décrivant la technique DCV-GCMD avec rétroaction du flux	49

2.12	Schéma décrivant une interface plane à travers laquelle des particules de fluide de taille σ diffusent	51
2.13	Schéma de l'algorithme de post-traitement pour la génération d'un échantillon correspondant à une seule origine des temps	54
2.14	Schéma de l'algorithme d'affectation des tags aux particules entrant dans le réservoir central	56
2.15	Profil de relaxation transitoire généré en utilisant l'algorithme de post-traitement obtenu pour un pore de largeur $h^*=0.60$ à la température $T^*=1.5$ pour le système solide mono-couche	57
3.1	Figure représentant le diagramme de Van Krevelen : l'étoile rouge sur le diagramme indique le type de kérogène utilisé dans ce travail se situant dans la fenêtre à gaz (type II-D)	71
3.2	Modèle moléculaire du kérogène type II-D	72
3.3	Analyse de la pyrolyse Rock-Eval	77
3.4	État initial des molécules de kérogène II-D+CH ₄ dispersées dans une boîte de simulation de taille 100Å x 100Å x 100Å	78
3.5	décorrélation de la vitesse des molécules de kérogène à T=1000K	79
3.6	exemple de l'évolution de la densité des molécules de kérogène en fonction de la diminution de la température et en fonction du temps	80
3.7	Distribution des molécules du kérogène avec inclusion de la phase fluide à 200 bar et 300K	82
3.8	Snapshots de la structure du kérogène avec et sans les composés lourds à 200 bar et 300K	83
3.9	Distributions de tailles de pores associées aux structures de kérogènes créées avec inclusion de fluide	84
3.10	Structure 3D du kérogène II-D à T=300K et P=200 bars	85
3.11	Distributions de tailles de pores des structures générées sans phase fluide et celles générées avec inclusion de méthane	87
4.1	représentation 3D des quatre structures de kérogène étudiées	98
4.2	Distribution de tailles de pores des structures étudiées	99
4.3	Figures montrant les directions des flux des molécules de fluide à travers les structures de kérogène 1 et 2	100
4.4	Figures montrant les directions des flux des molécules de fluide à travers les structures de kérogène 3 et 4	101
4.5	Quantité totale adsorbée de méthane en fonction de la pression à T=350K et T=400K	103
4.6	Profil de densité du méthane obtenu pour la structure 3 en utilisant la méthode GCMD	104
4.7	Isothermes d'adsorption d'excès du méthane pour les quatre structures obtenues à 350K	105
4.8	Comparaison des isothermes d'excès simulées et des isothermes expérimentales	106
4.9	Courbes représentant l'isotherme d'excès simulée et pondérée par les facteurs W1, W2, W3 et W4 donnés dans le tableau 4.4 ajustées par rapport aux deux isothermes d'excès expérimentales du Barnett et de Haynesville	108
4.10	Distribution de tailles de pores (PSD) pondérée par les facteurs de poids W1, W2, W3 et W4 obtenus par ajustement des isothermes d'excès simulées sur l'isotherme d'excès expérimentale de Haynesville	109

4.11	Courbes représentant l'isotherme d'excès simulée et pondérée par les facteurs W1, W2, W3 et W4 donnés dans le tableau 4.4 ajustées à haute pression par rapport aux deux isothermes d'excès expérimentales du Barnett et de Haynesville dans la gamme des hautes pressions	110
4.12	Expérience numérique de perméation des alcanes purs sur une structure de kérogène	112
4.13	Coefficients de perméation des alcanes C1, C2, C3 dans les structures de kérogène en fonction de la température et évolution du gradient de fugacité en fonction de la température	113
4.14	Coefficients de perméation des alcanes dans les structures de kérogène en fonction de la température défini par rapport au gradient de pression imposé	114
5.1	Snapshot illustrant les caractéristiques du système modèle étudié. (a) figure montrant la boîte de simulation dans le plan xz	124
5.2	Vue rapprochée du seuil de pore associé au système modèle	128
5.3	Profil du potentiel de force moyennes PMF et courbe d'Arrhenius de la porosité accessible	130
5.4	Paysage d'énergie dans le plan xy représentée par les facteurs de Boltzmann dans le plan de la paroi solide $z = 0$	131
5.5	Coefficient de transport en fonction de l'ouverture du pore pour un mur répulsif en échelle logarithmique	134
5.6	Courbe d'Arrhenius de la quantité $\frac{D}{\delta v}$ en fonction de la taille de pore et de la température pour un fluide infiniment dilué et un solide répulsif	135
5.7	Coefficient de diffusion par unité d'épaisseur de la membrane en fonction de la largeur des pores en échelle logarithmique pour différentes températures	136
5.8	Courbes d'Arrhenius de la quantité $\frac{D}{\delta v}$ obtenue à partir des simulations EMD	138
5.9	Coefficient de diffusion par unité d'épaisseur de membrane en fonction de la densité du fluide pour les largeurs de pore $h^* = 0.6$ et $h^* = 0.8$	139
5.10	Profils du potentiel de force moyenne le long de la ligne droite perpendiculaire à la paroi solide et passant par le centre des pores et profils de densité réduite dans la même direction. Évolution des énergie de barrière U_∞ et U_w en fonction de la densité	140
5.11	Densité de fluide au minimum de PMF en fonction de la densité apparente du fluide	142
A.1	calcul de la distribution de taille de pores en utilisant la méthode de Bhattacharya et Gubbins.	II
A.2	Isotherme d'adsorption de méthane GCMC vs isotherme d'adsorption GCMD	III

Liste des tableaux

2.1	Tableau récapitulatif des ensembles statistiques, leurs fonctions de partitions et des potentiels thermodynamiques associés	27
3.1	Composition et paramètres structurels du kérogène II-D	73
3.2	Composition de la matière organique avec inclusion de la phase fluide	75
3.3	Composition et bilan atomique du modèle de matière organique utilisé	75
3.4	Composition de la matière organique en considérant une expulsion quasi-totale des hydrocarbures	76
3.5	Protocole de relaxation de la matière organique (fluide+kérogène II-D) correspondant au début de la fenêtre à gaz	80
3.6	Tableau des propriétés des structures de kérogènes à T=300K et P=200 bar	86
4.1	Propriétés des structures de kérogène sélectionnées pour réaliser des simulations d'adsorption et de perméation d'alcanes purs	97
4.2	Paramètres Lennard-Jones 9-6 à un site des alcanes C1, C2 et C3	100
4.3	Indices de maturité et teneur en carbone des échantillons analysés par Gasparik et al	105
4.4	Valeurs des facteurs de poids obtenus par ajustement des isothermes d'excès simulées par rapport aux valeurs expérimentales	108

Chapitre 1

Introduction générale et état de l'art

Sommaire

1.1 Le contexte de la production pétrolière	2
1.1.1 Introduction	2
1.1.2 Types de matière organique dans les schistes sédimentaires et leur importance	3
1.2 Contexte général des matériaux microporeux et propriétés de transport	5
1.2.1 Modèle de pore plan idéalisé (slit pore)	6
1.2.2 Modèles de kérogène et carbone microporeux réalistes	7
1.3 Motivation de l'approche numérique, problématique et objectifs de la thèse	10
1.3.1 Motivation de l'approche numérique	10
1.3.2 Problématique et objectifs de la thèse	10
1.3.3 Plan du manuscrit de thèse	13
1.4 Références	14

1.1 Le contexte de la production pétrolière

1.1.1 Introduction

Les ressources fossiles non conventionnelles ont été négligées pendant des années à cause de leurs coûts d'exploitation trop onéreux. Néanmoins, au cours des années 90, l'exploitation de ces ressources a pris une ascendance notable à cause de la raréfaction des ressources conventionnelles. En outre, l'évolution des techniques d'exploitation des gisements non conventionnels, notamment la fracturation hydraulique qui reste la technique la plus utilisée pour produire les gisements dont les perméabilités sont très faibles qui sont de l'ordre de 1 à 100 nanodarcy¹ pour les réservoirs de gaz de schiste, a permis la croissance de l'exploitation de ces ressources. Le terme non conventionnel regroupe plusieurs types de réservoirs dont les techniques d'exploitation représentent un grand défi technologique.

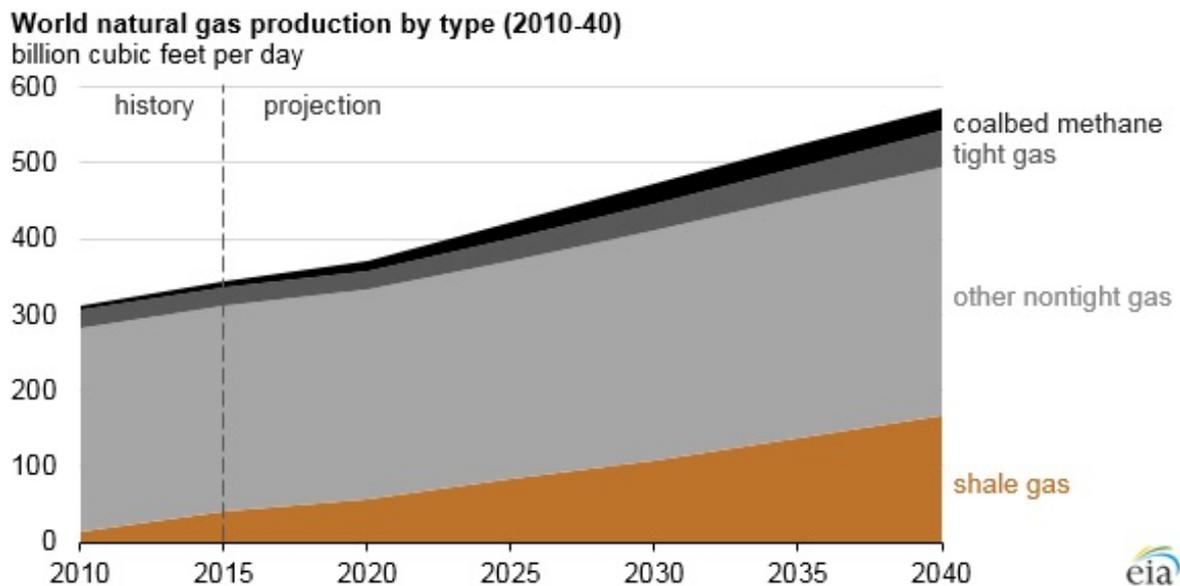


Figure 1.1: Prédiction de la production de gaz naturel dans le monde à l'horizon 2040²

Selon une estimation de l'U.S. Energy Information Administration (EIA), par son rapport publié le 15 Août 2016², la croissance de la production mondiale de gaz naturel passera de 342 Bcf/d^[1] en 2015 à 554 Bcf/d en 2040. La plus grande part de cette croissance sera due à la production de gaz naturel à partir des ressources en schistes (non conventionnelles), qui passeront de 42 Bcf/d en 2015 à 168 Bcf/d d'ici 2040. Le gaz de schiste devrait donc représenter 30% de la production mondiale de gaz naturel à l'horizon 2040.

[1]. Bcf/d : Billion cubic feet per day

1.1.2 Types de matière organique dans les schistes sédimentaires et leur importance

En fonction de l'environnement de dépôt : marin, terrestre ou lacustre,^{3,4} on distingue différents chemins de génération d'hydrocarbures. Le processus de sédimentation conjugué avec l'augmentation de la température et de la pression permettent de transformer la matière organique accumulée en un matériau solide de plus en plus dense qui est le **Kérogène** au fur et à mesure que la profondeur d'enfouissement augmente. En fonction du type de kérogène produit et donc de l'environnement initial de dépôt, l'augmentation de la température et pression peut produire de l'huile, du gaz humide ou du gaz sec. Le kérogène est un matériau organique solide amorphe issu de la dégradation et maturation des dépôts de sédiments organiques lors de l'enfouissement à température et pression élevées. Il a pour particularité d'être insoluble dans les solvants alcalins et organiques tels que le chloroforme ou le dichlorométhane en raison de son poids moléculaire élevé⁵. On distingue quatre types de kérogène (cf figure 1.2), en fonction de l'environnement initial de dépôt de la matière organique, ils sont donnés par la classification de Van Krevelen⁶ :

- **Kérogène Type I** : Généré principalement dans des environnements de dépôt lacustres et dans certains cas marins. Ce type de kérogène est principalement propice à la formation de l'huile à température et pression favorables.
- **Kérogène Type II** : Généré essentiellement dans des environnements de dépôt marins, il est riche en soufre et est propice à la formation de l'huile et du gaz en fonction de son degré de maturité. Ce type de kérogène a fait l'objet d'étude du chapitre 3 et 4 de cette thèse.
- **Kérogène Type III** : Généré à partir des résidus organiques terrestres, il est moins riche en hydrogène et plus riche en oxygène que le type II. Le kérogène de type III, donnerait du charbon gazeux, principalement du méthane dans la fenêtre à gaz.
- **Kérogène Type IV** : Généré à partir de la matière organique érodée. Ce type de kérogène contient une grande quantité de carbone et pas d'hydrogène. Son potentiel de génération des hydrocarbures est nul.

Les hydrocarbures produits à partir des gaz de schiste s'écoulent à différentes échelles de pores avant leur arrivée dans les puits de production et ensuite dans les séparateurs de surface. Les hydrocarbures se désorbent d'abord de la matrice organique microporeuse du kérogène, puis diffusent dans les micropores et mésopores de ce dernier avant d'atteindre les

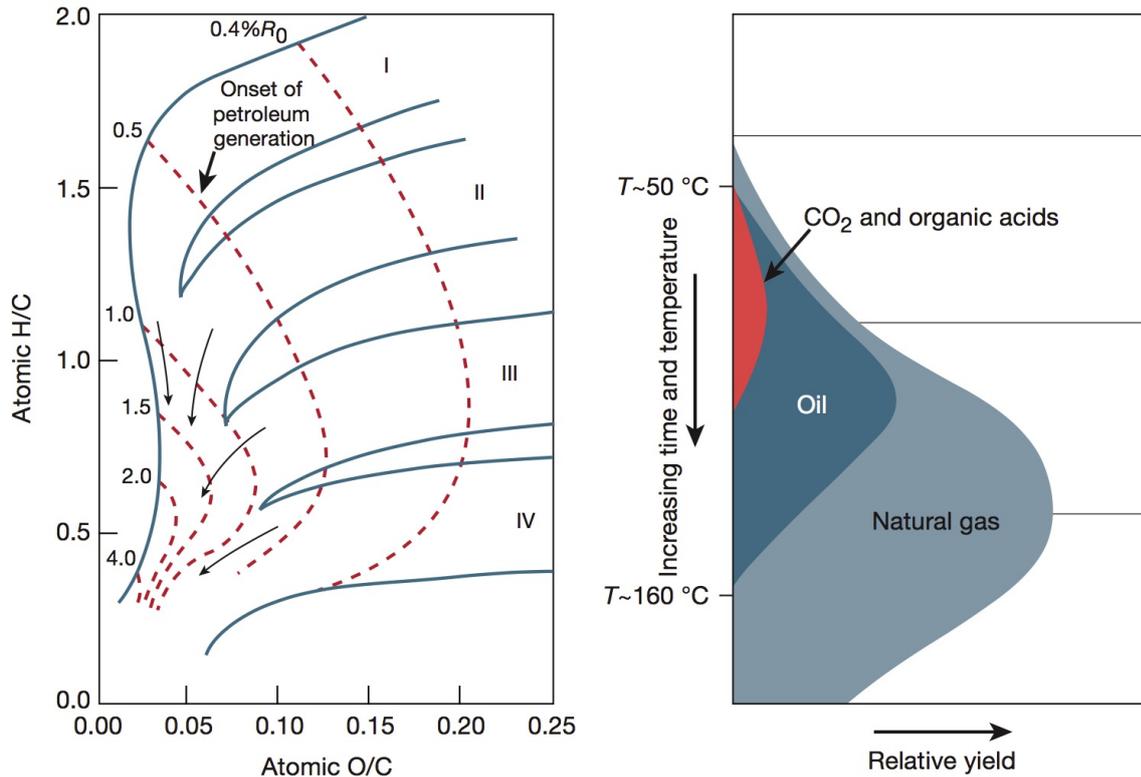


Figure 1.2: Diagramme de Van Krevelen montrant les chemins de maturation des kérogènes⁷

fractures qui les acheminent vers le fond du puits de production. En effet, il est admis que plus de la moitié des hydrocarbures présents dans les schistes sont adsorbés dans le kérogène microporeux^{8,9} représentant environ 5% de de la masse totale de la roche. Ainsi, au cours de la dernière décennie, en raison du succès de la production de gaz de schiste notamment aux États-Unis, les phénomènes de diffusion et d'adsorption/désorption qui se produisent à l'échelle des micropores des kérogènes, ont attiré l'attention de plusieurs équipes de recherche. En effet, les kérogènes microporeux présentent des perméabilités à l'écoulement très faibles qui sont difficiles à modéliser. Cela dépend en grande partie de la connectivité du réseau microporeux et de l'interaction entre le fluide et la roche organique. Dans les réservoirs de schiste, la teneur et le type de matière organique déterminent si un réservoir de schiste peut être ciblé pour l'exploitation pétrolière^{10,11}. Comme la matière organique peut adsorber le gaz et stocker des quantités significatives de gaz libre dans ses pores¹², plus la concentration de matière organique dans le réservoir de schiste est élevée, plus son potentiel de production est élevé. Les données de la littérature suggèrent également que les minéraux argileux ne contribuent pas beaucoup à l'adsorption du méthane dans les schistes riches en matière organique (Barnett, Haynesville)¹³ et que la plus grande proportion des hydrocarbures est stockée dans les micropores du kérogène.

1.2 Contexte général des matériaux microporeux et propriétés de transport

Les milieux microporeux sont des matériaux dont la taille des pores est comparable à celle des molécules de fluide qu'ils transportent. La taille des pores de ces derniers ne dépassent pas 2 nm selon la classification IUPAC¹⁴. Outre le kérogène microporeux, on les retrouve dans plusieurs autres applications dont les procédés industriels tels que le traitement, la purification et le stockage des gaz¹⁵⁻¹⁷. Les zéolites, les nanotubes de carbone ou les charbons microporeux amorphes sont des exemples typiques de ces matériaux et représentent des domaines de recherche très actifs. La caractérisation fiable de ces matériaux notamment les kérogènes microporeux qui font l'objet de cette thèse, est essentielle à la conception et à l'optimisation de leur nombreuses applications. Cependant, la structure désordonnée et complexe des kérogènes et charbons microporeux constitue un défi pour la compréhension des propriétés de transport et de stockage et les paramètres dont elles dépendent.

C'est d'autant plus le cas du kérogène, car sa séparation de la phase minérale altère ses propriétés chimiques et entraîne un matériau sous forme de poudre⁴. Ceci empêche la réalisation d'expériences de perméation sur du kérogène pur capables de capturer des conditions de réservoir in situ. Ainsi, afin d'étudier les propriétés de transport de fluide au travers de ces matériaux complexes, de nombreux auteurs recourent aux techniques numériques. Elles consistent à reconstruire par le biais de simulations moléculaires de type Monte Carlo et dynamique moléculaires des modèles de kérogène d'origines et de maturités différentes sur lesquels des expériences numériques d'adsorption, de diffusion et perméation peuvent être réalisées dans des conditions de réservoir typiques des gaz de schistes.

Dans le contexte expérimental des matériaux microporeux, plusieurs études de perméation des gaz ont été menées par plusieurs chercheurs¹⁸⁻²⁰ sur des carbones microporeux amorphes de structures analogues à celles des kérogènes microporeux. Ces auteurs ont montré que la perméance^[2] des espèces fluides dans ces matériaux est considérée comme un processus activé²¹ dû aux phénomènes de tamisage moléculaire qui sont contrôlés par la géométrie et structure des pores ainsi que la nature des espèces fluides diffusantes. Ces phénomènes d'activation se traduisent par une augmentation des perméances des espèces avec la température. Quant à la plupart des études numériques sur le kérogène, elles s'intéressent principalement à l'effet de la pression²²⁻²⁴, car dans les conditions de réservoir la

[2]. La perméance est définie comme le rapport du flux molaire au gradient de force motrice

pression varie pendant la production à température quasiment constante. D'autres part, peu d'études s'intéressent à l'effet de la température. Néanmoins, l'évolution de la perméance avec la température permet de déterminer si le processus est activé ou non²⁵. Dans la littérature, il existe plusieurs modèles numériques de matériaux microporeux allant des modèles de pores simples idéalisés aux modèles des structures complexes qui prennent en compte la texture et la complexité structurale du matériau. Dans ce qui suit, nous décrivons les modèles numériques utilisés par les auteurs afin de documenter les propriétés de transport dans les matériaux microporeux.

1.2.1 Modèle de pore plan idéalisé (slit pore)

Classiquement, le modèle le plus simple utilisé comme "proxy" des charbons et kérogènes microporeux est le modèle de pore plan (slit pore) à base de carbone (voir figure 1.3). Beau-

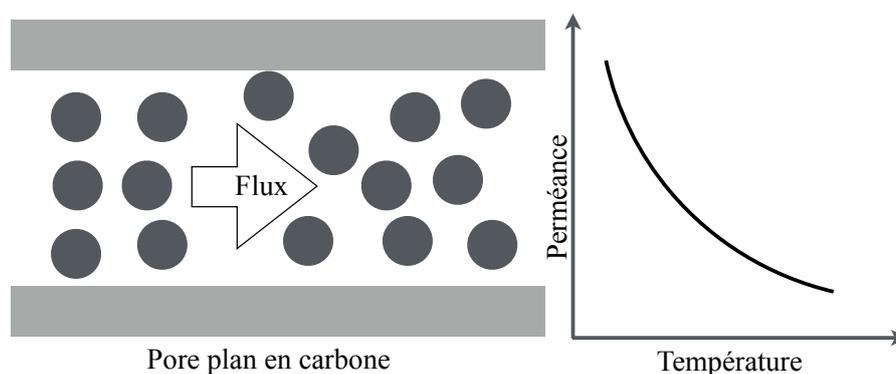


Figure 1.3: Schéma décrivant un écoulement à travers un pore plan microporeux. La perméance diminue systématiquement avec la température

coup d'études réalisées sur les slit pores peuvent être retrouvées dans la littérature²⁶⁻²⁹. Lim et al²⁷ ont utilisé le modèle du slit pore pour la séparation CO_2/CH_4 et ils ont montré que l'effet de l'adsorption sur la perméance dans les pores étroits est plus fort que l'effet de tamisage moléculaire. La perméance suit alors une tendance décroissante avec la température comme montré sur la figure 1.3. La comparaison des coefficients de transport dans les pores plans idéaux et les membranes réelles de carbones microporeux révèle un écart considérable. Ceci est dû au fait que le modèle du pore plan ne prend pas en compte les effets d'entrée. En effet, il a été démontré que les barrières d'énergie sont très sensibles aux petites différences dans les dimensions des constriction et des entrées de pores dans les membranes microporeuses réelles³⁰. De plus, ces modèles de pores idéalisés ne représentent pas la structure microporeuse du kérogène/charbon microporeux car il ne prennent pas en compte la complexité structurale de ces matériaux en terme de tortuosité, de rugosité et de

distribution de tailles de pores et donc ne présentent pas de mécanismes de tamisage moléculaire (voir figure 1.4). Ainsi ces modèles échouent à reproduire les tendances observées dans les expériences sur les membranes de carbones microporeux amorphes.

1.2.2 Modèles de kérogène et carbone microporeux réalistes

Les simulations moléculaires ont été largement utilisées pour reconstruire des matrices de matériaux microporeux, notamment les kérogènes et les carbones amorphes, afin d'étudier les propriétés de transport et d'adsorption des fluides au travers de leurs structures poreuses. Les techniques hybrides Monte Carlo/dynamique moléculaire peuvent être employées simultanément pour modéliser l'adsorption et la perméation dans ces matériaux. Plusieurs auteurs ont œuvré à l'étude de ces propriétés dont Botan et al²⁵ qui ont étudié la

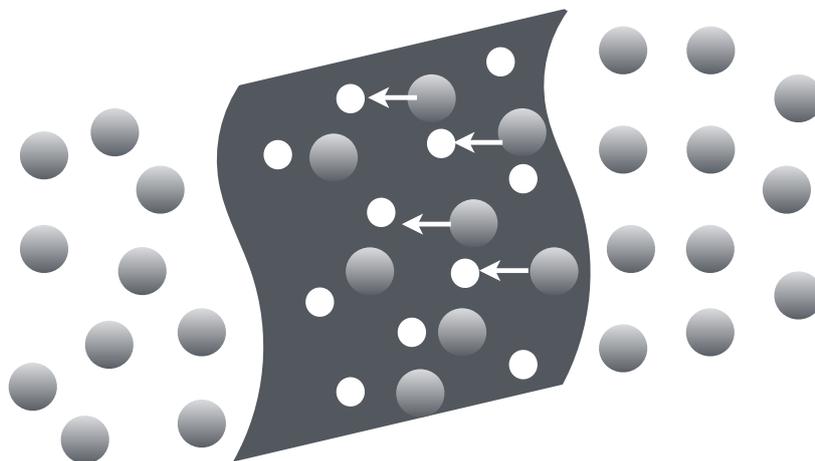


Figure 1.4: Schéma décrivant l'effet de tamisage moléculaire des particules de fluide à travers une surface microporeuse ayant des tailles de pores inférieures à la tailles des molécules du fluide transportées (sphères grises).

perméation et l'adsorption de méthane sur deux types de modèles de carbones microporeux à savoir le CS1000 et le CS1000a représentatifs des structures de charbons microporeux (voir figure 1.5). Ces deux modèles ont été développés par Jain et al³¹ en utilisant la méthode Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC)³² et ce en se basant sur des données expérimentales de membranes de saccharose pyrolysé. Le modèle CS1000 présente une structure complètement amorphe contenant des constriction dont la taille est de l'ordre de la taille de la molécule de méthane, avec une distribution de taille de pores propice aux effets de piégeage et tamisage moléculaire. Contrairement au CS1000, le CS1000a présente une structure effectivement amorphe mais contient un pore percolant de l'ordre de la taille de la structure. Les auteurs ont rapporté une perméabilité de méthane augmentant avec la température

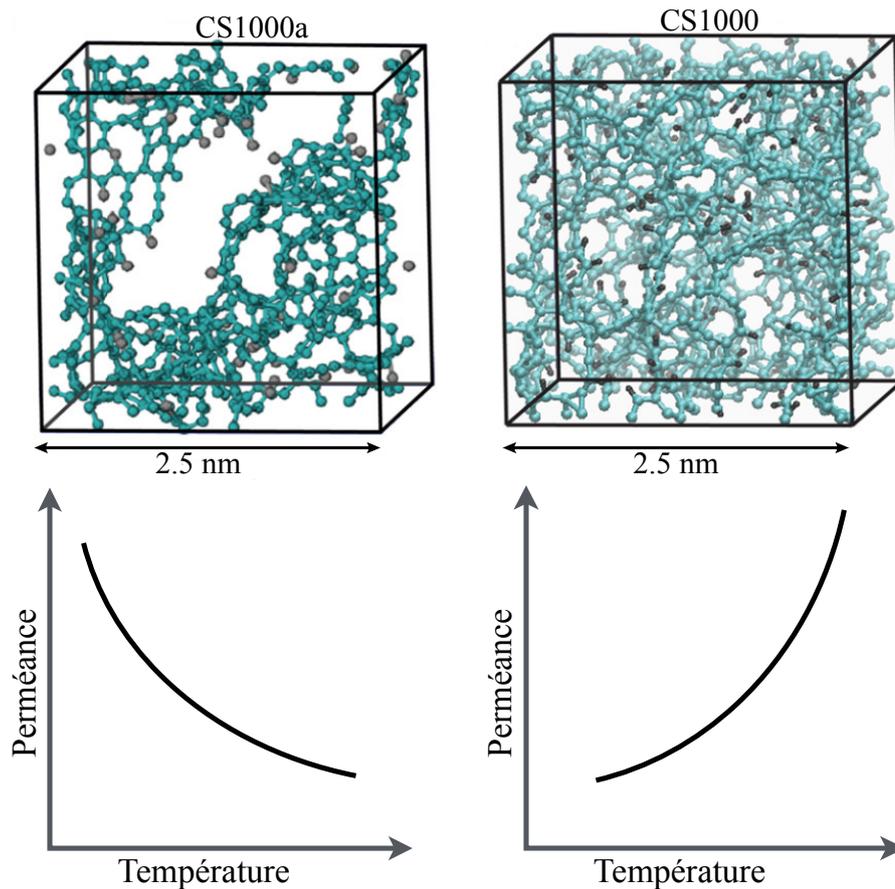


Figure 1.5: Figures décrivant deux modèles différents de matériaux microporeux ainsi que l'évolution de la perméance avec la température de chaque modèle. Le modèle CS1000a et CS1000 sont des modèles de carbones microporeux³¹. L'évolution de la perméance avec la température est en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux¹⁸

dans le CS1000 ce qui est révélateur de la survenue des phénomènes d'activation. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux¹⁸⁻²⁰ obtenus sur les membranes de carbones amorphes. Contrairement au CS1000, les résultats rapportés pour le CS1000a montrent une diminution de la perméabilité avec la température en raison de la présence du pore percolant qui peut être assimilé à un slit pore avec une texture de paroi de pore rugueuse. La diffusion dans ce cas est dominée par les phénomènes d'adsorption et présente des tendances similaires à celles rapportées pour les slit pores. Cette différence entre les deux modèles démontre que l'effet des constriction des pores est le processus limitant dans les expériences de perméation réelles sur des carbones amorphes. Outre l'effet de la température, l'effet de la densité de fluide joue également un rôle important dans la détermination des propriétés de transport. Botan et al²⁵ ont rapporté des perméances qui diminuent avec le chargement en fluide, ceci est dû à l'effet de confinement croissant avec le chargement en fluide, ce qui réduit la mobilité des particules de fluide.

En outre, Falk et al²³ ont étudié les flux de fluides dans le CS1000a qui fait office de

matrice de kérogène. Les auteurs ont utilisé la dynamique moléculaire afin d'étudier les propriétés de transport. Ils ont démontré que la loi de Darcy ne permet pas de prédire le transport dans la matrice microporeuse du kérogène en raison du confinement des fluides dans les micropores. L'hypothèse hydrodynamique à cette échelle n'est donc pas applicable en raison de la prédominance des interactions fluide/solide. À cette échelle, les effets d'adsorption ne peuvent être négligés car le rapport de surface/volume de ces matériaux est très élevé³³. Par conséquent, les mécanismes de transport des fluides sont directement influencés par l'adsorption dans les micropores.

En outre, des modèles réalistes de kérogène représentatifs des kérogènes microporeux ont été reconstruits en se basant sur des données de caractérisations expérimentales telles que la RMN [3]. Collell et al²² ont utilisé des modèles de kérogènes microporeux de type II, propices à la formation des gaz humides, afin d'étudier les propriétés de transport et d'adsorption des hydrocarbures. Ils ont montré que le mécanisme d'écoulement des fluides dans les kérogènes microporeux est purement diffusif. De plus, ils ont montré que les coefficients de diffusion de transport d'alcane à travers le kérogène microporeux sont inversement proportionnels à la taille des molécules de fluide transportées ce qui est en accord avec la diffusion dans les polymères^{34,35}. Cet effet peut entraîner une séparation dynamique des alcanes en fonction de leur longueur de chaînes, notamment lors du processus de migration des hydrocarbures des micropores organiques de la roche mère vers des pores de plus grande échelle (mésopores, macropores). Sur la base de ces observations, les auteurs ont proposé une formule simple pour calculer les coefficients de diffusion de transport des n-alcane en connaissant l'auto-diffusion du monomère en l'occurrence le CH₄ à dilution infinie, la formule est donnée par :

$$L_{ij} \approx \frac{D_1^0}{N_c} (1 - \theta_c) \quad (1.1)$$

Tels que, L_{ij} représente le coefficient de diffusion de transport de la chaîne d'alcane, θ_c représente le taux d'occupation de la chaîne d'alcane dans le kérogène, D_1^0 représente le coefficient d'auto-diffusion du monomère (CH₄) déterminé par les simulations moléculaires à l'équilibre et N_c la longueur de la chaîne. Cependant, l'effet de la température sur les propriétés de transport des kérogènes demeure une question ouverte. Ainsi, l'utilisation des simulations moléculaires pour étudier les matériaux complexes devient un domaine de recherche qui pourrait améliorer notre compréhension des mécanismes de transport dans des matériaux réalistes comme les réservoirs de gaz de schiste.

[3]. RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

1.3 Motivation de l'approche numérique, problématique et objectifs de la thèse

1.3.1 Motivation de l'approche numérique

L'étude expérimentale des propriétés de transport et séparation de fluides au travers des échantillons de kérogènes microporeux isolés est une tâche très difficile. La difficulté principale réside dans l'extraction du kérogène de la matière minérale. Il existe deux différentes méthodes d'extraction du kérogène organique de la matière minérale à savoir les méthodes physiques³⁶ basées notamment sur un mouillage différentiel (en utilisant deux fluides de densités différentes), qui n'altèrent pas les propriétés chimiques du kérogène mais ne permettent qu'une récupération partielle. Le deuxième type d'isolation consiste à extraire le kérogène par attaque chimique en utilisant des acides HF, HCl^{3,37} conduisant à une altération des propriétés chimiques de la matière organique³. Un autre inconvénient majeur de la définition pragmatique du kérogène par son insolubilité dans les solvants organiques est que la composition et les caractéristiques chimiques du kérogène dépendront étroitement du solvant organique et de la procédure d'extraction utilisée pour cette séparation³⁸. En conséquence, les données analytiques sur les kérogènes ne peuvent être comparées que si le même solvant est utilisé. Malheureusement, il n'y a pas de protocole standard établi concernant les procédures d'extraction. Le résultat est que l'extraction ne peut jamais être considérée comme "complète" car tout changement de ces paramètres du protocole d'extraction peut entraîner l'extraction de composés supplémentaires notamment les argiles³⁸. Compte tenu de ces difficultés émanant des techniques expérimentales, nous avons fait le choix d'étudier les propriétés de transport des fluides à travers ces matériaux en utilisant une approche purement numérique se basant sur des simulations moléculaires conduites sur des modèles moléculaires de kérogène de type II mature (cf figure 1.6) et sur un système modèle (cf figure 1.7). Ceci nous a également permis de bien documenter les mécanismes de transport à une échelle où l'observation expérimentale est difficile, voire impossible. Ceci nous permettra également de nous situer dans des conditions thermodynamiques supercritiques (haute pression, haute température) caractéristiques des réservoirs de gaz de schiste.

1.3.2 Problématique et objectifs de la thèse

L'objectif principal de ce projet de thèse vise à bien documenter les propriétés de transport des fluides à travers les matériaux microporeux amorphes de type kérogène et améliorer

leur description théorique. Dans la section 1.2, nous avons fait le point sur les mécanismes qui interviennent à l'échelle des micropores et leur impact sur les propriétés de transport de fluides à travers ces derniers. En effet, il a été montré que les mécanismes de tamisage moléculaire dans les membranes microporeuses amorphes pilotent leurs propriétés de transport. Lorsque deux pores sont connectés par une constriction dont la taille est comparable à la taille des molécules de fluide transportées, ces dernières ne sont capables de diffuser à travers le milieu poreux que si leur énergie cinétique (agitation thermique) est supérieure à un certain seuil appelé énergie d'activation.

Les objectifs de cette thèse sont formulés comme suit :

- À l'échelle d'une structure microporeuse de kérogène : le premier objectif consiste à bien documenter les propriétés de transport des alcanes légers s'écoulant à travers des modèles moléculaires de kérogène de type II-D (voir figure 1.6) se situant dans la fenêtre à gaz. En effet, la compréhension des propriétés de transport de fluides dans ces matériaux, en particulier leur dépendance aux conditions thermodynamiques (variation de température à gradient de pression fixe) ainsi qu'aux propriétés structurales des kérogènes (distribution des tailles de pores) revêt une importance cruciale pour l'optimisation de la récupération de ces ressources.
- À l'échelle d'une constriction microporeuse (voir figure 1.7) entre deux pores : l'objectif consiste à prédire le coefficient de diffusion de transport d'un fluide à travers la constriction et son évolution en fonction des paramètres géométriques (taille de la constriction, taille des molécules de fluides) et thermodynamiques (température, chargement en fluide). En particulier, ce système modèle nous permettra de tester l'hypothèse selon laquelle le transport est un mécanisme activé.

Afin de répondre à ces deux objectifs, nous avons utilisé des simulations moléculaires de type dynamique moléculaire et Monte Carlo respectivement en utilisant les logiciels LAMMPS⁴⁰ et TOWHEE⁴¹. Afin de répondre au premier objectif, nous avons reconstruit des modèles de kérogène moléculaire de type II-D se situant dans la fenêtre à gaz grâce à des simulations de type trempe/recuit simulé³⁹. Ensuite, nous avons étudié l'adsorption du méthane sur ces structures afin d'ajuster la porosité et la distribution de tailles de pores sur des résultats expérimentaux. Finalement, les perméances des alcanes purs C1, C2, C3 ont été investiguées en variant la température et la distribution de tailles de pores des structures de kérogène.

Quant au deuxième objectif, nous avons réalisé une étude sur un système modèle (voir figure 1.7). Ce dernier est représenté par un mur solide avec une ouverture de fente qui

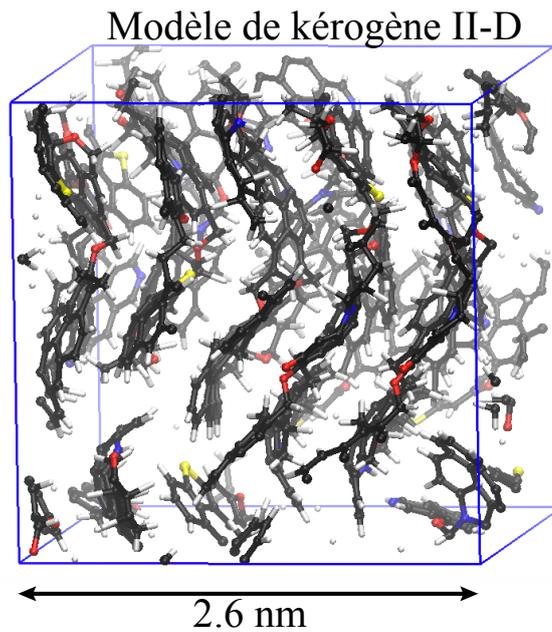


Figure 1.6: Figure d'une structure de kérogène II-D reconstruite dans le cadre de cette thèse suivant le modèle d'Ungerer et al³⁹

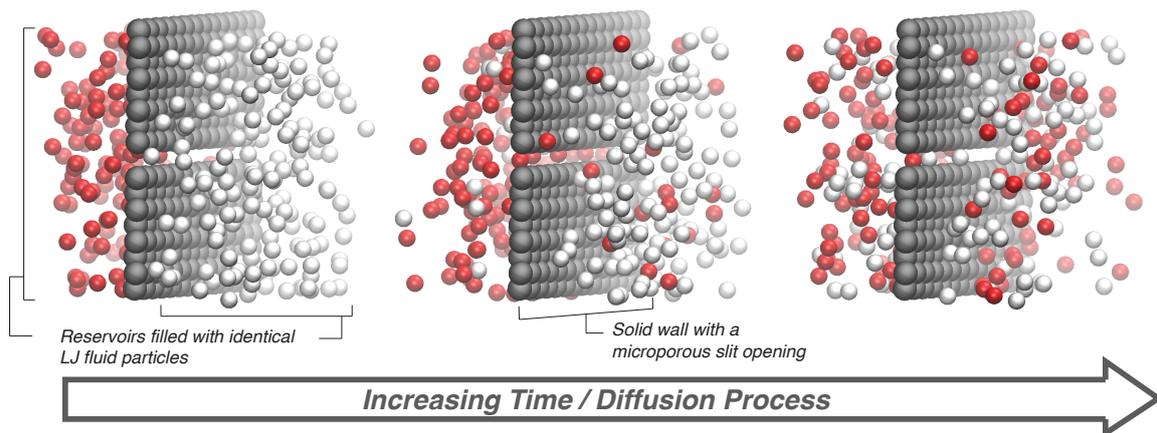


Figure 1.7: Figure décrivant le système microporeux modèle à l'échelle d'une seule constriction utilisé afin de documenter les propriétés de transport au niveau d'une constriction microporeuse.

fait office de constriction microporeuse à travers laquelle diffusent les particules de fluide. L'intérêt de cette démarche réside dans la simplification du problème et le contrôle des paramètres géométriques qui sont de nature à influencer les mécanismes de transport de fluide, comme la taille de l'ouverture de la fente microporeuse. Dans cette étude, nous rapportons les valeurs des coefficients de transport calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre (EMD) pour une gamme de températures, de densités de fluides et de tailles de pores. En outre, afin de prédire la valeur du coefficient de transport à travers la constriction, nous proposons une équation constitutive basée sur la théorie cinétique des gaz et la mécanique statistique classique. Ce modèle théorique tient compte

du potentiel fluide/solide et de l'effet complexe de la température via la définition d'une porosité de surface accessible. De plus, nous tenons également compte de l'inhomogénéité du fluide au niveau de l'entrée des pores. Dans le cas du système modèle, même si le fluide n'est pas confiné dans un micropore comme tel est le cas dans les kérogènes, ce système nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de tamisage moléculaire lors du franchissement d'une constriction microporeuse.

1.3.3 Plan du manuscrit de thèse

Le plan est le suivant :

- Le chapitre 2 est dédié à la description des simulations moléculaires et des champs de forces ainsi que des méthodologies utilisées dans ce travail notamment pour le calcul des coefficients de diffusion et de perméation des fluides.
- Le chapitre 3 est dédié à la description du modèle moléculaire de kérogène étudié, notamment le type II-D et la méthode de reconstruction des structures 3D.
- Le chapitre 4 est dédié à l'étude des propriétés d'adsorption et de transport à travers des structures reconstruites de kérogène II-D. La dépendance de ces propriétés aux paramètres thermodynamiques comme la température et la pression ainsi qu'à la distribution de la taille de pores a également fait l'objet de ce chapitre.
- Le chapitre 5 est dédié à la description du système modèle. Les coefficients de diffusion de transport ont été calculés sur ce modèle, et ensuite comparés au modèle théorique proposé, basé sur la théorie cinétique des gaz, pour une large gamme de température, de densité et de largeurs de pores.
- Le chapitre 6 est dédié aux conclusions générales et aux perspectives.
- L'annexe A est dédiée aux techniques de caractérisation des structures de kérogène, les techniques classiques de calcul de diffusion, et une comparaison des propriétés d'adsorption par simulations de dynamique moléculaire et Monte Carlo.

1.4 Références

- [1] G. E. King, "Hydraulic fracturing 101 : What every representative, environmentalist, regulator, reporter, investor, university researcher, neighbor and engineer should know about estimating frac risk and improving frac performance in unconventional gas and oil wells," 2
- [2] V. S. Faouzi Aloulou, "Rapport US Energy Information Administration EIA 15 Août 2016," 2016. 2
- [3] B. Durand, *Kerogen : Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. 1980. 3, 10
- [4] B. Tissot and D. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*, vol. 66. 1984. 3, 5
- [5] B. Durand, *Kerogen : insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris : Editions technip, 1980. English or French. 3
- [6] D. Krevelen, *Coal Typology-Physics-Chemistry-Constitution*. 1993. 3
- [7] J. S. Seewald, "Organic-inorganic interactions in petroleum producing sedimentary basins," *Nature*, vol. 426, no. November, pp. 327–333, 2003. 4
- [8] F. P. Wang and R. M. Reed, "Pore networks and fluid flow in gas shales," *Society of Petroleum Engineers*, 2009. 4
- [9] T. F. Rexer, E. J. Mathia, A. C. Aplin, and K. M. Thomas, "High-pressure methane adsorption and characterization of pores in posidonia shales and isolated kerogens," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 2886–2901, 2014. 4
- [10] G. E. King, "Thirty years of gas shale fracturing : What have we learned?," 4
- [11] Q. R. Passey, K. Bohacs, W. L. Esch, R. Klimentidis, and S. Sinha, "From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir - geologic and petrophysical characterization of unconventional shale gas reservoirs," 4
- [12] F. P. Wang and R. M. Reed, "Pore networks and fluid flow in gas shales," 4
- [13] M. Gasparik, P. Bertier, Y. Gensterblum, A. Ghanizadeh, B. M. Krooss, and R. Littke, "Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales," *International Journal of Coal Geology*, vol. 123, no. Supplement C, pp. 34 – 51, 2014. Special

issue : Adsorption and fluid transport phenomena in gas shales and their effects on production and storage. 4

- [14] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051–1069, 2015. 5
- [15] A. Ismail, D. Rana, T. Matsuura, and H. Foley, *Carbon-based Membranes for Separation Processes*. SpringerLink : Bücher, Springer New York, 2011. 5
- [16] R. Morris and P. Wheatley, "Gas storage in nanoporous materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 27, pp. 4966–4981, 2008.
- [17] A. U. Czaja, N. Trukhan, and U. Muller, "Industrial applications of metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 1284–1293, 2009. 5
- [18] T. A. Centeno and A. B. Fuertes, "Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin," *Journal of Membrane Science*, vol. 160, no. 2, pp. 201 – 211, 1999. 5, 8
- [19] M. Rao and S. Sircar, "Nanoporous carbon membrane for gas separation," *Gas Separation Purification*, vol. 7, no. 4, pp. 279 – 284, 1993.
- [20] M. Rao and S. Sircar, "Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 110, no. 1, pp. 109 – 118, 1996. 5, 8
- [21] R. M. Barrer and E. K. Rideal, "Activated diffusion in membranes," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 35, pp. 644–656, 1939. 5
- [22] J. Collell, G. Galliero, R. Vermorel, P. Ungerer, M. Yiannourakou, F. Montel, and M. Pujol, "Transport of multicomponent hydrocarbon mixtures in shale organic matter by molecular simulations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 39, pp. 22587–22595, 2015. 5, 9
- [23] K. Falk, B. Coasne, R. Pellenq, F.-J. Ulm, and L. Bocquet, "Subcontinuum mass transport of condensed hydrocarbons in nanoporous media," *Nature Communications*, vol. 6, p. 6949, 04 2015. 8

- [24] A. Obliger, R. Pellenq, F.-J. Ulm, and B. Coasne, "Free volume theory of hydrocarbon mixture transport in nanoporous materials," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 19, pp. 3712–3717, 2016. PMID : 27570884. [5](#)
- [25] A. Botan, R. Vermorel, F. J. Ulm, and R. J. M. Pellenq, "Molecular simulations of supercritical fluid permeation through disordered microporous carbons," *Langmuir*, vol. 29, no. 32, pp. 9985–9990, 2013. [6](#), [7](#), [8](#)
- [26] D. Nicholson, "Simulation studies of methane transport in model graphite micropores," *Carbon*, vol. 36, no. 10, pp. 1511–1523, 1998. [6](#)
- [27] Y. I. Lim, S. K. Bhatia, T. X. Nguyen, and D. Nicholson, "Prediction of carbon dioxide permeability in carbon slit pores," *Journal of Membrane Science*, vol. 355, no. 1-2, pp. 186–199, 2010. [6](#)
- [28] R. F. Cracknell, D. Nicholson, and N. Quirke, "Direct molecular dynamics simulation of flow down a chemical potential gradient in a slit-shaped micropore," *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 13, pp. 2463–2466, 1995.
- [29] M. Kazemi and A. Takbiri-Borujeni, "Non-equilibrium molecular dynamics simulation of gas flow in organic nanochannels," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 33, pp. 1087–1094, 2016. [6](#)
- [30] S. K. Bhatia, "Characterizing structural complexity in disordered carbons : From the slit pore to atomistic models," *Langmuir*, vol. 33, no. 4, pp. 831–847, 2017. PMID : 27996264. [6](#)
- [31] S. K. Jain, R. J.-M. Pellenq, J. P. Pikunic, and K. E. Gubbins, "Molecular modeling of porous carbons using the hybrid reverse Monte Carlo method.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 22, no. 24, pp. 9942–9948, 2006. [iii](#), [7](#), [8](#)
- [32] C. Bousige, A. Botan, F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, and B. Coasne, "Optimized molecular reconstruction procedure combining hybrid reverse monte carlo and molecular dynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 11, p. 114112, 2015. [7](#)
- [33] C. Clarkson, N. Solano, R. Bustin, A. Bustin, G. Chalmers, L. He, Y. Melnichenko, A. Radlinski, and T. Blach, "Pore structure characterization of north american shale gas reservoirs using usans/sans, gas adsorption, and mercury intrusion," *Fuel*, vol. 103, pp. 606–616, January 2013. [9](#)

- [34] P. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979. [9](#)
- [35] P. Rouse.Jr., "A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 7, pp. 1272–1280, 1953. [9](#)
- [36] P. Mallick, *Composites Engineering Handbook*. Materials Engineering, Taylor & Francis, 1997. [10](#)
- [37] M. Vandenbroucke, "Kerogen : from Types to Models of Chemical Structure," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 58, no. 2, pp. 243–269, 2003. [10](#)
- [38] M. Vandenbroucke and C. Largeau, "Kerogen origin, evolution and structure," *Organic Geochemistry*, vol. 38, no. 5, pp. 719 – 833, 2007. [10](#)
- [39] P. Ungerer, J. Collett, and M. Yiannourakou, "Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen : Influence of organic type and maturity," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 1, pp. 91–105, 2015. [iii](#), [11](#), [12](#)
- [40] S. Plimpton, A. Thompson, S. Moore, and A. Kohlmeyer, "Lammps molecular dynamics simulator," 1995. [11](#)
- [41] M. G. Martin, "Mcccs towhee : a tool for monte carlo molecular simulation," *Molecular Simulation*, vol. 39, no. 14-15, pp. 1212–1222, 2013. [11](#)

Chapitre 2

Simulations moléculaires et méthodologie

Sommaire

Introduction	21
2.1 Rappels de physique statistique	21
2.1.1 La moyenne statistique	22
2.1.2 Ergodicité	23
2.1.3 Ensembles statistiques	23
2.2 Simulations moléculaires	27
2.2.1 Simulations de type Monte Carlo	27
2.2.2 Simulations de type Dynamique moléculaire	30
2.2.3 Les étapes d'une simulation de dynamique moléculaire	31
2.2.4 Intégration des équations du mouvement (Algorithme du Verlet- vitesse)	32
2.2.5 Le Thermostat de Nosé-Hoover	32
2.3 Champs de force	33
2.3.1 Les interactions intermoléculaires (non liées)	34
2.3.2 Approximation sphérique	36
2.3.3 Lois de combinaisons	36
2.3.4 Rayon de troncature et prise en compte des interactions à longue distance	37
2.3.5 La méthode Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM)	38
2.3.6 Interactions intramoléculaires prises en compte dans le champ de force PCFF	39
2.4 Calcul d'énergie libre	41
2.4.1 Méthode de Widom	41
2.4.2 Équation d'état de Lennard-Jones (Kolafa et Nezbeda)	42
2.4.3 La méthode Adaptive Biasing Force	43
2.5 Techniques de calculs des coefficients de diffusion par simulations mo- léculaires	46
2.5.1 Estimation de la diffusion de transport par les techniques hors équi- libre de type DCV-GCMD avec rétroaction du flux	46
2.5.2 Méthode de calcul des coefficients de transport des fluides purs diffusant à travers des interfaces planes à partir de simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre	49

2.6 Références **59**

Introduction

Ce chapitre est dédié à la description de la méthodologie et des simulations moléculaires utilisées dans ce travail.

- Dans la première section, des notions théoriques de physique statistique sont abordées. La connaissance de leurs principes et de leurs hypothèses permet de bien comprendre l'intérêt et l'application des simulations moléculaires. Ces notions sont donc considérées comme un pré-requis pour la compréhension des simulations moléculaires.
- La deuxième section de ce chapitre est consacrée à la description des simulations moléculaires de type Monte Carlo et dynamique moléculaire utilisées dans ce travail de thèse.
- La troisième section est dédiée à la description des potentiels simples, les champs de force utilisés afin de modéliser les interactions moléculaires fluide-solide et fluide-fluide dans nos simulations.
- La quatrième section est dédiée aux techniques de biais (biasing methods) pour mesurer des barrières d'énergie en dynamique moléculaire, une technique particulière est utilisée dans ce travail, il s'agit de la technique Adaptive Biasing Force (ABF) qui sera présentée en détails.
- La cinquième et dernière section est dédiée à la description des différentes techniques de calculs des propriétés de transport d'intérêt pour ce travail, entre autres, les coefficients de diffusion et perméabilité ainsi que le lien entre ces deux grandeurs.

2.1 Rappels de physique statistique

Les simulations moléculaires constituent l'ensemble des méthodes de simulations numériques qui prennent en compte la structure moléculaire. Elles permettent également d'étudier les propriétés de plusieurs systèmes de particules à l'échelle de l'atome et de la molécule.

L'état microscopique d'un système est défini par l'ensemble des positions des atomes « \vec{r}_i » et leurs impulsions « \vec{p}_i ». Ces dernières sont considérées comme étant les coordonnées d'un espace multidimensionnel ($6N$ dimensions) appelé espace des phases. On peut donc dire qu'un point appartenant à cet espace décrit totalement un état microscopique donné du système.

D'autre part, un état macroscopique est une description d'état s'appuyant sur les propriétés macroscopiques du système comme la température, la pression, le volume, l'énergie interne ...etc. Pour chaque état macroscopique, il existe de nombreux états microscopiques compatibles avec les propriétés macroscopiques du système¹. Ces dernières se calculent à partir de moyennes sur les grandeurs microscopiques.

2.1.1 La moyenne statistique

Boltzmann (1868) et Gibbs (1902) ont proposé une approche permettant de calculer les valeurs moyennes des grandeurs physiques à partir des grandeurs microscopiques.

- La moyenne temporelle consiste à faire la moyenne des trajectoires dans l'espace de phase. La grandeur macroscopique A_{macro} est donnée par la moyenne temporelle de sa contrepartie microscopique sur les $3N$ coordonnées et les $3N$ impulsions.

$$A_{\text{macro}} = \langle A \rangle_{\text{temps}} = \lim_{t_{\text{macro}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{macro}}} \int_0^{t_{\text{macro}}} A(r^{3N}(t), p^{3N}(t)) dt \quad (2.1)$$

- La moyenne statistique consiste à faire la moyenne d'ensemble des systèmes microscopiques. À un instant donné « t » la grandeur macroscopique est donnée par la moyenne d'ensemble de $A(r^{3N}(t), p^{3N}(t))$ pondérée par $P(r^{3N}, p^{3N}) dr^{3N} dp^{3N}$ qui représente la probabilité du système de se retrouver dans un état microscopique (r^{3N}, p^{3N}) dans l'espace de phase à $dr^{3N} dp^{3N}$ près, tel que :

$$A_{\text{macro}} = \langle A \rangle_{\text{ensemble}} = \int A(r^{3N}, p^{3N}) P(r^{3N}, p^{3N}) dr^{3N} dp^{3N} \quad (2.2)$$

Où

$$P(r^{3N}, p^{3N}) = \frac{\exp(-\beta E(r^{3N}, p^{3N}))}{Q(r^{3N}, p^{3N})} \quad (2.3)$$

Tel que E représente l'hamiltonien du système avec $E=K+U$ où K représente l'énergie cinétique, U l'énergie potentielle et $\beta = \frac{1}{K_b T}$ [1], tel que K_b représente la constante de Boltzmann.

Q représente la fonction de partition dépendant de l'ensemble statistique dans lequel on effectue la simulation, un rappel sur les ensembles statistiques et leurs fonctions de partitions associées est effectué dans la section 2.1.3.

[1]. $K_b = 1,38066.10^{-23}$ Joule/Kelvin

2.1.2 Ergodicité

Ludwig Boltzmann a formulé en 1871² l'hypothèse ergodique fondamentale de la physique statistique. Elle fut formulée initialement pour les besoins de la théorie cinétique des gaz. Cette hypothèse affirme qu'à l'équilibre, la valeur moyenne d'une grandeur calculée dans le temps (qui est proche des mesures expérimentales) est équivalente à sa moyenne d'ensemble donnée par la physique statistique.

L'hypothèse ergodique est donc fondamentale pour un bon rapprochement entre la théorie et l'expérience. Dans notre cas, cette hypothèse est applicable aux deux méthodes de simulations moléculaires classiques à savoir le Monte Carlo « MC » qui permet d'émettre des moyennes statistiques et la Dynamique Moléculaire « MD » qui nous permet de moyenner les grandeurs dans le temps, ces deux dernières moyennes sont en principes équivalentes³.

2.1.3 Ensembles statistiques

En mécanique statistique, toutes les configurations possibles du système forment un ensemble statistique. Ces ensembles représentent la totalité des configurations possibles du système associées à leurs probabilités de réalisation, rigoureusement définies pour chacun d'entre eux. Ci-après, nous décrivons les principaux ensembles statistiques.

2.1.3.1 Ensemble microcanonique : NVE

Cet ensemble décrit un système complètement isolé d'énergie constante n'échangeant pas de particules ni d'énergie avec le système extérieur. À l'équilibre macroscopique, le systèmes ayant Ω états microscopiques « micro-états », son entropie est donnée par l'expression suivante :

$$S = k_B \cdot \ln \Omega \quad (2.4)$$

Où : $\Omega = 1/P_i$ tel que P_i = la probabilité de réalisation de Ω micro-états. Étant donné que le système est isolé, d'énergie constante, tous les états microscopiques de ce système ont la même probabilité d'occurrence P_i .

2.1.3.2 Ensemble canonique : NVT

L'ensemble canonique NVT, correspond à un système contenant N particules dans un volume fixe V qui peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, comme on peut le voir sur la figure 2.1. Le système est couplé à un thermostat et est donc maintenu à température fixe T.

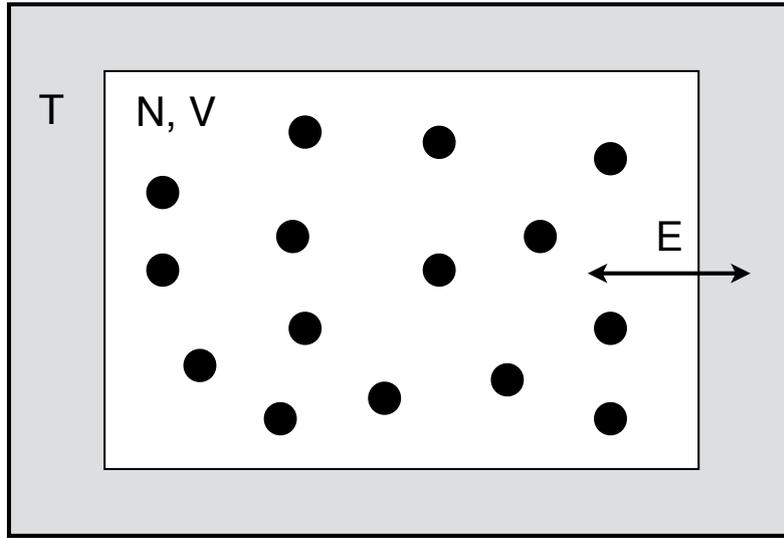


Figure 2.1: Ensemble canonique : le système, matérialisé par les sphères noires, est en équilibre avec le thermostat représenté en couleur grise. Le nombre de particules N et le volume V du système sont fixés, tandis que la température T est imposée en échangeant de l'énergie E avec le thermostat

Dans l'ensemble canonique, un micro-état « i » se produit avec une probabilité P_i donnée par :

$$P_i^{NVT} = \frac{\exp(-\beta \cdot E_i)}{Z_{NVT}} \quad (2.5)$$

Où $\beta = \frac{1}{k_B \cdot T}$ représente le facteur de Boltzmann, Z_{NVT} représente la fonction de partition de l'ensemble canonique c'est à dire la fonction qui décrit tous les états du système. La somme de toutes les probabilités d'occurrence des micro-états « P_i » sur tous les micro-états Ω donne 1, on en déduit donc la fonction de partition Z_{NVT} qui s'écrit :

$$Z_{NVT} = \sum_{i=1}^{\Omega} \exp(-\beta \cdot E_i) \quad (2.6)$$

Cette somme sur l'ensemble des micro-états peut être remplacée par une intégrale sur l'ensemble des configurations de l'espace de phase, et on obtient à partir de 2.6 :

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \int_{\vec{r}^N} \int_{\vec{p}^N} \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}} \exp(-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) \quad (2.7)$$

h représente la constante de Planck, h^3 un facteur de normalisation qui peut être considéré comme le volume d'un état microscopique, $\frac{1}{N!}$ est introduit afin de prendre en compte les $N!$ permutations qui donne le même état microscopique. Parce que l'énergie s'exprime toujours comme la somme d'une contribution cinétique et d'une contribution potentielle, la fonction

de partition donnée par 2.7 se réécrit comme le produit d'une contribution cinétique (gaz idéal) et d'une contribution potentielle (résiduelle) :

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\vec{p}^N} \exp(-\beta E(\vec{p}^N)) d\vec{p}^N \int_{\vec{r}^N} \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N = Z_{NVT}^{\text{idéal}} \cdot Z_{NVT}^{\text{résiduelle}} \quad (2.8)$$

Tel que $Z_{NVT}^{\text{idéal}} = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!}$ Λ représente la longueur d'onde de De Broglie. La partie résiduelle, autrement appelée partie configurationnelle notée Z_{NVT}^c est donnée par :

$$Z_{NVT}^c = \int_{\vec{r}^N} \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N \quad (2.9)$$

Dans un ensemble, la fonction de partition est liée à un potentiel thermodynamique. En l'occurrence, le potentiel thermodynamique de l'ensemble canonique est donnée par l'énergie libre de Helmholtz A telle que :

$$A = -k_B T \ln Z_{NVT} \quad (2.10)$$

L'expression du potentiel thermodynamique est une illustration très importante de la thermodynamique statistique car elle relie la fonction de partition Z_{NVT} qui décrit et représente tous les états microscopiques du système aux grandeurs thermodynamiques macroscopiques notamment l'énergie libre et la température.

2.1.3.3 Ensemble isobare-isotherme : NPT

L'ensemble isobare-isotherme (NPT) est largement utilisé dans les simulations moléculaires parce qu'il permet de mimer les conditions expérimentales réelles réalisées fréquemment à pression et à température constantes.

Dans cet ensemble, la pression P ainsi que la température T sont fixées grâce à un échange d'énergie et une variation de volume au travers d'un thermostat et d'un barostat.

La fonction de partition associée à cet ensemble est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta_{NPT} = \sum \sum \exp(-\beta(E_i + PV_i)) = \sum \exp(\beta \cdot PV_i) \cdot Z_{NVT} \quad (2.11)$$

Le potentiel thermodynamique associé à l'ensemble NPT est l'enthalpie libre notée G :

$$G = -k_B T \ln(\Delta_{NPT}) \quad (2.12)$$

2.1.3.4 Ensemble Grand canonique : μVT

Chaque système de cet ensemble est en équilibre avec un réservoir externe d'énergie et de particules, à température et volume constants. Ce formalisme est donc utilisé lorsque

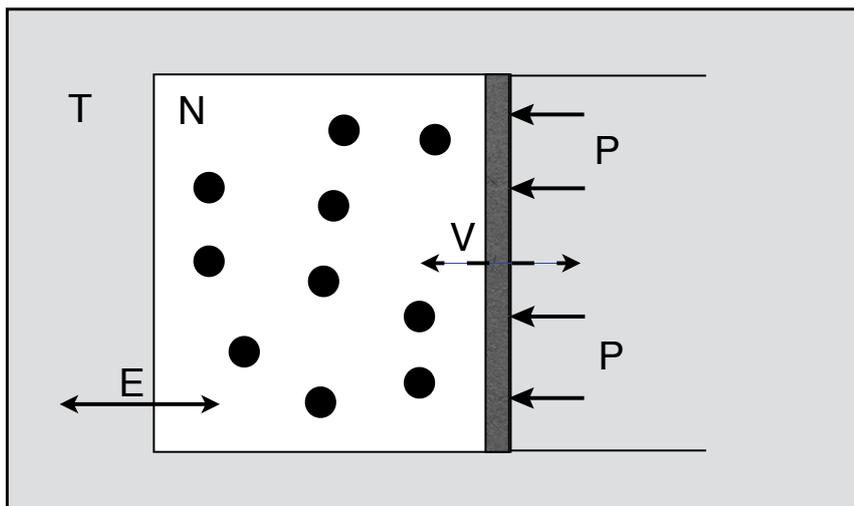


Figure 2.2: Ensemble isobare-isotherme NPT : le système, matérialisé par les sphères noires, échange de l'énergie avec le thermostat représenté en gris et de volume au travers du barostat schématisé par le piston. Le nombre de particules N dans le système est fixé, tandis que le température T est imposée en échangeant de l'énergie E avec un thermostat, la pression est également imposée en échangeant du volume avec le système externe

le nombre de particules ainsi que l'énergie du système peuvent fluctuer, ce dernier permet par exemple de simuler l'adsorption dans un milieu microporeux. μ représente le potentiel chimique qui est constant. La fonction de partition associée à cet ensemble est donnée par

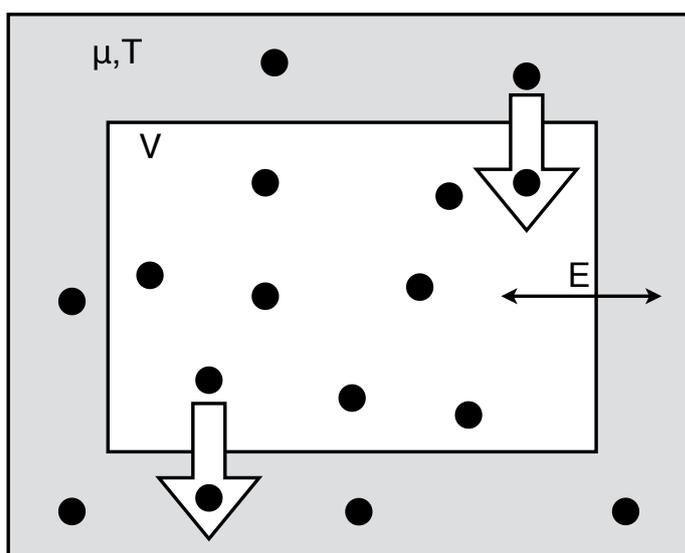


Figure 2.3: Schéma illustratif de l'ensemble Grand Canonique en équilibre avec un réservoir externe d'énergie et de particules à température et volume constant : le système, matérialisé par les sphères noires, échange de l'énergie et de la matière avec le réservoir externe représenté en gris.

l'expression suivante :

$$\Xi_{\mu VT} = \sum \sum \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) = \sum \exp(\beta \mu N_i) Z_{NVT} \quad (2.13)$$

Le potentiel thermodynamique associé à cet ensemble est l'énergie libre de Landau autrement appelée grand potentiel, tel que :

$$PV = k_B T \ln \Xi_{\mu VT} \quad (2.14)$$

Le tableau 2.1 récapitule les fonctions de partition et les potentiels thermodynamiques associés à chaque ensemble statistique :

Ensembles statistiques	Fonction de partition	Potentiel thermodynamique associé
Microcanonique NVE	$\sum \Omega = 1$	$dE = Tds - PdV + \mu dN$
Canonique NVT	$Z_{NVT} = \sum_{i=1}^{\Omega} \exp(-\beta \cdot E_i)$	$dA = -SdT - PdV + \mu dN$
Isotherme-isobare NPT	$\Delta_{NPT} = \sum \exp(\beta \cdot PV) \cdot Z_{NVT}$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$
Grand canonique μVT	$\Xi_{\mu VT} = \sum \exp(\beta \mu N) Z_{NVT}$	$d(PV) = SdT + pdV + Nd\mu$

Tableau 2.1: Tableau récapitulatif des ensembles statistiques, leurs fonctions de partitions et des potentiels thermodynamiques associés

2.2 Simulations moléculaires

2.2.1 Simulations de type Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est la première technique de simulation moléculaire classique créée. Elle fût proposée en 1953 par Nicholas Metropolis⁴. Cette méthode est purement statistique, elle est le plus souvent utilisée pour étudier les propriétés d'équilibre des systèmes moléculaires tel que les équilibres de phase^{5,6}. Dans le présent travail, nous avons utilisé les simulations Monte Carlo dans les chapitres 4 afin de :

- Calculer des potentiels chimiques (cf 2.4.1) dans les ensembles NVT et NPT. À cette fin, nous avons utilisé le logiciel libre TOWHEE⁷.
- Réaliser des insertions et délétions de Monte Carlo dans les réservoirs de fluide combinées à un intégrateur de dynamique (technique hybride) afin d'étudier le transport et l'adsorption de ces fluides dans les structures de kérogène. Nous avons utilisé à

cette fin le module GCMC (cf 2.2.1.4) intégré dans le logiciel libre de dynamique moléculaire LAMMPS⁸.

Les simulations de Monte Carlo se basent sur l'algorithme de Metropolis⁴ décrit ci-dessous.

2.2.1.1 Principe de l'algorithme de Metropolis

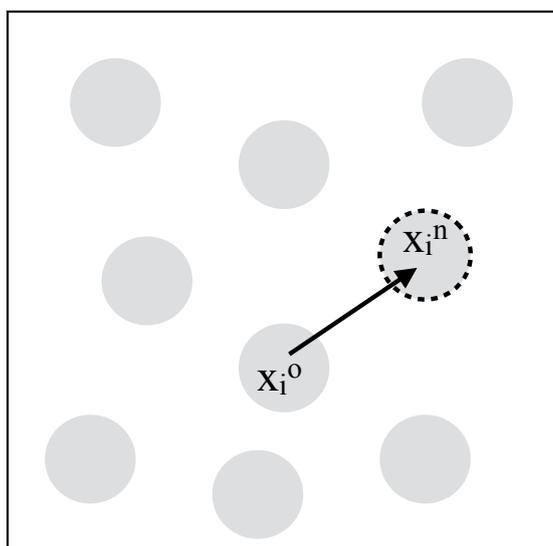


Figure 2.4: Mouvement de Monte Carlo : génération d'un état n à partir d'un état initial o par déplacement de l'atome i de x_i^o à x_i^n

Dans ce qui suit, nous allons décrire l'algorithme de Metropolis dans l'ensemble canonique NVT. Un mouvement aléatoire est effectué en partant d'une configuration initiale « o » vers une nouvelle configuration « n » (voir la figure 2.4), ces deux configurations étant caractérisées par leurs facteurs de Boltzmann respectifs donnés par : $\exp(-\beta U(o))$, $\exp(-\beta U(n))$, où U représente l'énergie potentielle du système dans une configuration donnée.

La figure 2.5 représente les critères d'acceptation des mouvements Monte Carlo. Afin d'accepter un mouvement d'une configuration « o » à « n » avec une probabilité $\exp\left(\frac{-\Delta U}{k_B T}\right)$ qui représente la différence entre les facteurs de Boltzmann des deux configurations, un nombre aléatoire ξ est généré uniformément entre 0 et 1. Le nombre aléatoire est comparé à la probabilité d'acceptation $\exp\left(\frac{-\Delta U}{k_B T}\right)$. Si ce nombre aléatoire est supérieur à la probabilité d'acceptation, le mouvement est rejeté, sinon il est accepté.

La probabilité de passer de l'état « o » vers l'état « n » est notée $\pi(o \rightarrow n)$. À l'équilibre, le principe du « detailed – balance » doit être respecté, autrement dit le nombre moyen de mouvements acceptés à partir de « o » vers une autre configuration quelconque « n » doit être équivalent au nombre de mouvements acceptés dans le sens « n » vers « o ».

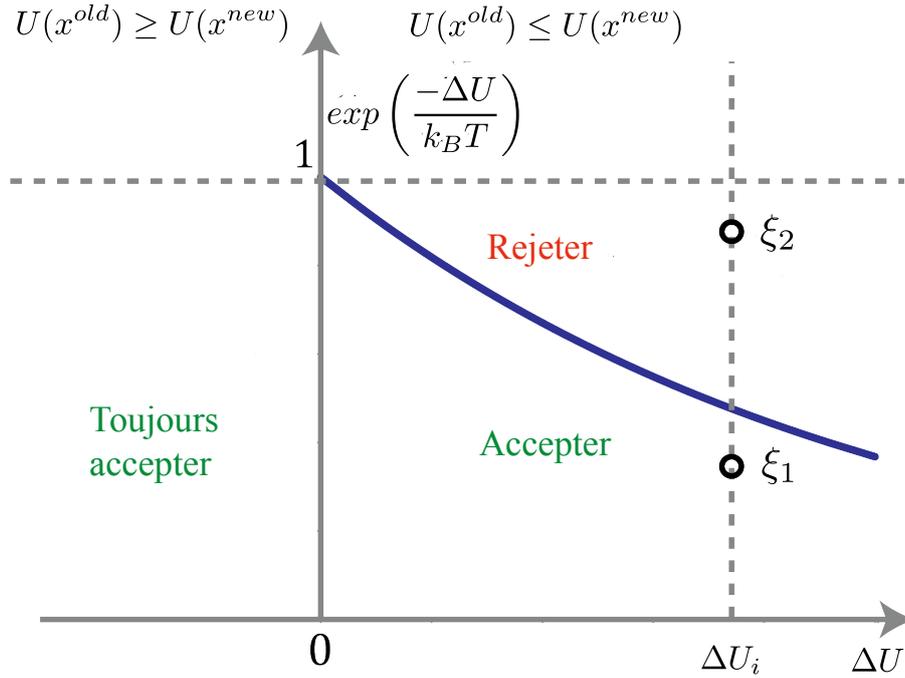


Figure 2.5: Figure illustrant les critères d'acceptance et de rejet des mouvements Monte Carlo

Le principe du « detailed – balance » est introduit par l'équation suivante :

$$N(o) \pi(o \rightarrow n) = N(n) \pi(n \rightarrow o) \quad (2.15)$$

$$N(i) = \frac{\exp(-\beta U(i))}{Z_{NVT}^c} \quad (2.16)$$

Où $N(i)$ représente la densité de probabilité pour que le système soit retrouvé dans l'état i à l'équilibre. Z_{NVT}^c représente la partie configurationnelle de la fonction de partition dans l'ensemble NVT, elle est donnée par l'équation 2.9. La probabilité $\pi(o \rightarrow n)$ est définie comme suit :

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) P_{acc}(o \rightarrow n) \quad (2.17)$$

Tel que $\alpha(o \rightarrow n)$ représente la probabilité de générer un mouvement aléatoire qui mène de la configuration « o » vers la configuration « n » et $P_{acc}(o \rightarrow n)$ représente la probabilité d'acceptation de ce mouvement aléatoire. si $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$ alors le système est non biaisé. La règle de Metropolis exprime la probabilité d'acceptation d'un mouvement, elle est donnée par l'expression suivante :

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \exp(-\beta(U(n) - U(o))) \quad \text{si } U(n) > U(o) \quad (2.18)$$

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = 1 \quad \text{si } U(n) < U(o) \quad (2.19)$$

2.2.1.2 Principe du detailed-balance

À partir de l'équation 2.15, on retrouve :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } U(n) < U(o) \text{ alors } \frac{P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)}{P_{\text{acc}}(n \rightarrow o)} = \frac{1}{\exp(-\beta[U_o - U_n])} = \mathbf{exp}(-\beta[\mathbf{U}_n - \mathbf{U}_o]) \\ \text{Si } U(n) > U(o) \text{ alors } \frac{P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)}{P_{\text{acc}}(n \rightarrow o)} = \frac{\exp(-\beta[U_o - U_n])}{1} = \mathbf{exp}(-\beta[\mathbf{U}_n - \mathbf{U}_o]) \end{array} \right. \quad (2.20)$$

D'autres choix pour $P_{\text{acc}}(n \rightarrow o)$ sont possibles⁹, mais le choix original de Metropolis et al semble donner un échantillonnage plus efficace de l'espace de configuration que la plupart des autres stratégies proposées.

2.2.1.3 Les mouvements aléatoires de Monte Carlo

Les mouvements les plus courants sont la translation et la rotation rigide. Une particule i est sélectionnée aléatoirement dans le système et est déplacée dans le repère cartésien, le déplacement est décrit par les coordonnées cartésiennes de la nouvelle position^{3,10,11}. $x_i^{\text{new}} = x_i^{\text{old}} + \Delta(\xi - 0.5)$ Où ξ est un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1 et $\Delta/2$ représente le déplacement maximal autorisé après avoir bougé la particule. On calcule son énergie dans la nouvelle position et la configuration est acceptée ou rejetée selon le critère de Metropolis (cf section 2.2.1.1 et figure 2.5).

2.2.1.4 GCMC

Le GCMC [2] est une variante de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique, cette technique est très utilisée dans les études d'adsorption dans les matériaux microporeux^{3,12}. Elle combine des insertions-délétions aléatoires de particules avec les déplacements aléatoires classiques Monte Carlo³.

Les insertions/délétions consistent à échanger des particules avec un réservoir fictif de fluide au même potentiel chimique que la boîte de simulation. Par conséquent, ce mouvement permet une fluctuation du nombre de particules dans le système et est caractéristique de la simulation MC dans l'ensemble Grand Canonique, référé par la suite comme des simulations GCMC.

2.2.2 Simulations de type Dynamique moléculaire

Cette technique est très proche des expériences, elle consiste à simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps pour ensuite déduire les propriétés macroscopiques

[2]. GCMC : Grand Canonical Monte Carlo

en faisant des moyennes spatio-temporelles qui seront représentatives du système étudié si l'espace des phases est bien exploré. L'algorithme de simulation de dynamique moléculaire résout la seconde loi de mouvement de Newton pour chaque atome visant à déterminer les trajectoires du système dans l'espace de phase en produisant une évolution temporelle de la position \vec{r} et de l'impulsion \vec{p} pour chaque particule.

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{p}_i = m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\vec{\nabla} U_i = \vec{F}_i \end{array} \right. \quad (2.21)$$

Où : \vec{r}_i et \vec{p}_i sont respectivement la position et l'impulsion de la particule i , m_i est la masse de i et \vec{F}_i représente la somme des forces agissant sur i .

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé les simulations de dynamique pour la reconstruction des structures de kérogène (chapitre 3), simuler le mouvement des particules de fluide lors de l'étude du transport et d'adsorption à travers les structures de kérogène générées (chapitre 4) et finalement simuler le mouvement des particules de fluide de Lennard-Jones à travers le système modèle décrit dans le chapitre 5. À cette fin, nous avons utilisé le logiciel libre de dynamique moléculaire LAMMPS⁸.

2.2.3 Les étapes d'une simulation de dynamique moléculaire

- L'initialisation : Pour initialiser les positions des particules, on procède soit d'une manière aléatoire, soit en suivant une structure cristalline bien définie (hexagonale, fcc... etc).
- Les vitesses sont calculées initialement à partir de la distribution de Maxwell Boltzmann¹³ ce qui permet de tendre plus vite vers l'équilibre. Les vitesses sont choisies soigneusement avec une direction aléatoire de telle sorte que la quantité de mouvement totale soit nulle suivant chaque direction de l'espace et ceci afin d'éviter toute dérive globale du système.
- La résolution de l'équation du mouvement nécessite ensuite une entrée comportant la masse atomique, le pas de temps et la force.
- La détermination de la force entre un atome i et un atome j nécessite un soin particulier car les résultats de la simulation de dynamique moléculaire dépendent du champ de force appliqué (cf section 2.3). La force F est calculée à partir du potentiel d'interaction U_{ij} tel que $F_{ij} = -\nabla U_{ij}$.

2.2.4 Intégration des équations du mouvement (Algorithme du Verlet-vitesse)

Une fois que toutes les forces sont calculées, on procède à l'intégration des équations du mouvement avec une méthode de différences finies. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode du Verlet-vitesse dont l'algorithme est implémenté dans le logiciel de dynamique moléculaire LAMMPS⁸ afin d'intégrer les équations du mouvement. L'algorithme du Verlet-vitesse est basé sur un développement de Taylor de la position des particules. Les vitesses sont déduites des vitesses calculées à chaque demi pas de temps.

Pour une particule i dont la position $\mathbf{r}_i(\mathbf{t})$, la vitesse $\mathbf{v}_i(\mathbf{t})$ et l'accélération $\mathbf{a}_i(\mathbf{t})$ sont connues à un instant t , la position de i à $t + \Delta t$ est donnée par :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}_i(t) + \vec{O}((\Delta t)^3) \quad (2.22)$$

Ensuite on calcule la vitesse à $t + \Delta t/2$:

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \vec{a}_i(t) \quad (2.23)$$

On calcule ensuite l'accélération à $t + \Delta t$:

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{-1}{m_i} \vec{\nabla} U_i(t + \Delta t) \quad (2.24)$$

La vitesse à $t + \Delta t$ est ensuite déduite et est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2} \Delta t \cdot \vec{a}_i(t + \Delta t) + \vec{O}((\Delta t)^3) \quad (2.25)$$

On peut déduire l'énergie cinétique à l'instant $t + \Delta t$, alors que l'énergie potentielle, au même instant, est calculée dans la boucle des forces. L'erreur de troncature sur le développement de la vitesse et la position est d'ordre trois en temps ($O(\Delta t^3)$).

Il existe plusieurs types d'algorithmes pour l'intégration des équations du mouvement comme l'algorithme d'Euler ou bien l'algorithme Leap-frog. On utilise le Verlet parce qu'il est simple, rapide, ne requiert pas beaucoup de mémoire, réversible dans le temps et il conserve l'énergie à temps long^{3,14}.

2.2.5 Le Thermostat de Nosé-Hoover

Le thermostat de Nosé-Hoover fournit un moyen de contrôle de la température simulée dans l'ensemble canonique NVT en contrôlant l'énergie cinétique du système. Ce thermostat consiste à introduire une variable dynamique fictive dont la signification physique est celle

d'un frottement qui ralentit ou accélère les particules jusqu'à ce que la température qui est mesurée par l'énergie cinétique soit égale à la valeur imposée. Ceci implique la remise à l'échelle des vitesses des particules si la température diffère de la température imposée par le thermostat. Les équations de mouvement modifiées proposées par Hoover sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = f_i - \zeta m_i v_i \\ \frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \frac{v_i^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right] \end{array} \right. \quad (2.26)$$

où Q dans l'équation ci-dessus détermine la relaxation de la dynamique du frottement $\zeta(t)$, tandis que T désigne la température cible. On peut constater que lorsque $d\zeta = 0$, l'énergie cinétique est donnée par $\frac{3}{2}(N+1)k_B T$. Il y a un facteur $3N+1$ au lieu de $3N$ car il y a un degré de liberté en plus qui est ζ . Donc, ce thermostat vise à réduire l'effet d'un système externe agissant comme réservoir de chaleur à un degré de liberté supplémentaire. Ce réservoir thermique commande la température du système donné, c'est-à-dire la température fluctue autour de la valeur cible. Tout se passe comme si un terme de frottement était ajouté aux équations du mouvement. Ce terme est régulé par la différence entre la température cible et la température mesurée dans le système :

- Si la température mesurée est inférieure à la température cible, le frottement devient moteur.
- Si la température mesurée est supérieure à la température cible, le frottement devient dissipatif.

L'équation du mouvement dans l'algorithme du Verlet-vitesse présentée dans la section (cf section 2.2.4) est modifiée en ajoutant le terme de frottement de telle sorte à obtenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta(t + \Delta t) = \zeta(t + \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \frac{v_i(t + \Delta t/2)^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right] \\ v_i(t + \Delta t) = \frac{\left[v_i(t + \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f_i(t + \Delta t)}{m_i} \right]}{1 + \frac{\Delta t}{2} \zeta(t + \Delta t)} \end{array} \right. \quad (2.27)$$

2.3 Champs de force

Les interactions entre les molécules doivent être prises en compte en utilisant un modèle d'interaction empirique appelé champ de force. Dans ce travail de thèse, on utilise des

champs de force classiques, à l'échelle atomique et au delà, qui ne prennent pas en compte les effets de réactivité chimique, avec une description explicite des atomes ou des molécules. Le traitement simplifié de l'énergie potentielle est réalisé par un champ de force semi-empirique dont les paramètres sont généralement obtenus à partir des calculs de mécanique quantiques et par ajustement des données expérimentales telles que la diffractométrie de rayons X, la diffraction d'électrons ou la RMN [3]. Idéalement, le champ de force doit être assez simple pour être évalué rapidement, mais suffisamment précis pour reproduire les propriétés d'intérêt du système étudié. La forme générale d'un champ de force empirique peut s'écrire comme une somme de deux contributions principales à savoir : les interactions intermoléculaires et les interactions intramoléculaires.

2.3.1 Les interactions intermoléculaires (non liées)

Ces interactions concernent les atomes qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont séparées par plus de trois liaisons covalentes (cf figure 2.6). Elles se décomposent de la façon suivante :

$$U_{\text{inter}} = U_{\text{coul}} + U_{\text{disp}} + U_{\text{rep}} \quad (2.28)$$

Le terme U_{coul} correspond aux interactions électrostatiques coulombiennes entre les charges ponctuelles et les multipôles permanents. Le terme de dispersion U_{disp} correspond à l'interaction entre les dipôles instantanés due aux fluctuations des nuages électroniques. Le terme de répulsion U_{rep} correspond à l'interaction répulsive entre les nuages électroniques (répulsion de Pauli).

2.3.1.1 Les interactions coulombiennes

Lorsque les molécules comportent des charges électriques nettes ions ou dipôle/multipôles permanents, on rajoute au potentiel intermoléculaire une contribution électrostatique. La description la plus simple des interactions électrostatiques consiste à définir la distribution de charges ponctuelles sur les atomes qui composent le système. Le potentiel électrostatique s'exprime alors sous la forme :

$$U_{\text{coul}} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.29)$$

Tel que la sommation se fait sur les charges ponctuelles q_i et q_j , r_{ij} est la distance entre ces charges, et ϵ_0 représente la permittivité du vide.

[3]. RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

2.3.1.2 Les interactions de dispersion-répulsion

Elles sont décrites par deux termes : un terme répulsif et un terme attractif (aussi appelé terme de Van Der Waals) résultant des fluctuations instantanées causées par le mouvement des électrons (voir équation 2.30). L'interaction de répulsion est un terme de très courte portée qui détermine la distance d'équilibre. Plusieurs expressions analytiques sont couramment utilisées, en particulier la forme A/r^n . Généralement, ces interactions sont modélisées en utilisant des modèles d'interactions de paire entre deux centres de force i et j . Les résultats de ces potentiels d'interactions simplifiés servent notamment dans l'élaboration de modèles macroscopiques de prédiction des propriétés thermophysiques. Classiquement, le potentiel le plus utilisé pour décrire ces interactions est le potentiel Lennard-Jones 12-6¹⁵ décrit ci-après :

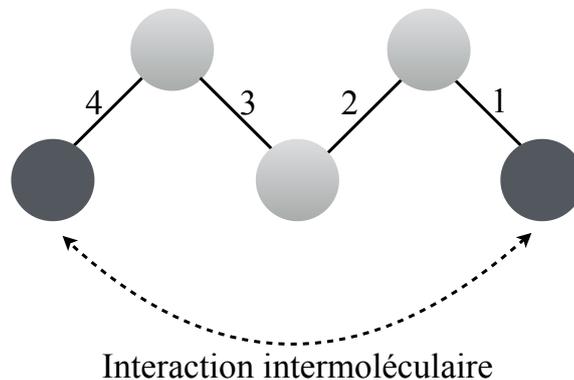


Figure 2.6: Figure représentant les interactions intermoléculaires dont les atomes sont séparés par plus de trois liaisons covalentes.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = U_{\text{répulsion}} + U_{\text{dispersion}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.30)$$

Tel que le terme en r^{-6} représente la dispersion attractive entre deux atomes, il est justifié par la théorie. Le terme en r^{-12} (choisi arbitrairement) représente la répulsion due à l'exclusion de PAULI¹⁶. ϵ et σ sont les paramètres de Lennard-Jones. Où σ correspond à la distance à laquelle l'interaction entre les deux sites est égale à zéro, autrement dit la partie attractive et répulsive du potentiel se compensent. ϵ représente la profondeur du puits de potentiel par rapport à $U_{LJ}(\sigma) = 0$, ces deux paramètres sont généralement obtenus à partir des paramètres critiques telles que la température critique et la densité critique. Dans ce travail, nous avons utilisé le potentiel Lennard-Jones 12-6 dans une approximation sphérique des molécules qui sera décrite dans la section 2.3.2. Le potentiel de Lennard-Jones est bien adapté pour le

comportement de fluides simples et de fluides moléculaires non polaires avec une symétrie sphérique comme le méthane et l'isopentane.

Nous avons également utilisé, au cours de ce travail, une deuxième variante du potentiel de Lennard-Jones à savoir le 9-6 décrit ci-après :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = U_{\text{repulsion}} + U_{\text{dispersion}} = \epsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.31)$$

Le potentiel 9-6 est celui utilisé dans le champ de force PCFF (cf section 2.3.6) utilisé dans ce travail lors de la reconstruction des membranes de kérogène (chapitre 3). Une approximation sphérique (cf section 2.3.2) basée sur des paramètres Lennard-Jones 9-6 est également utilisée dans le chapitre 4 pour la description des interactions intermoléculaires entre des molécules d'alcane légers (C1 au C3) et les atomes composant les molécules de kérogène.

2.3.2 Approximation sphérique

Les fluides simples composés de molécules de petites tailles non polaires, peuvent être modélisés par une approche atome unifié représentée par un seul site de Lennard-Jones (voir figure 2.7). Ceci peut être modélisé par un potentiel Lennard-Jones 12-6 ou par un potentiel 9-6.

Lorsqu'on utilise l'approximation sphérique et que l'on utilise un potentiel effectif de type Lennard-Jones 12-6 ou 9-6, les effets macroscopiques des interactions moléculaires s'expriment en fonction des deux paramètres de Lennard-Jones σ et ϵ , la masse m et deux variables d'état (température et pression). Cette formulation est appelée loi des états correspondants.

Pour bien exploiter la loi des états correspondants, les grandeurs thermodynamiques sont exprimées en unités réduites, indiquées avec un astérisque en exposant. Le passage des unités réelles aux unités réduites est donné dans ce qui suit : Énergie potentielle : $U^* = U\epsilon^{-1}$, Pression : $P^* = P\sigma^3\epsilon^{-1}$, Densité : $\rho^* = \rho\sigma^3$, Température : $T^* = k_B T\epsilon^{-1}$. Ce système d'unité est celui qui a été utilisé dans le chapitre 5.

2.3.3 Lois de combinaisons

Afin de définir les interactions croisées entre atomes de natures différentes, il est nécessaire d'introduire des lois de combinaisons des paramètres de corps purs. Le champ de force

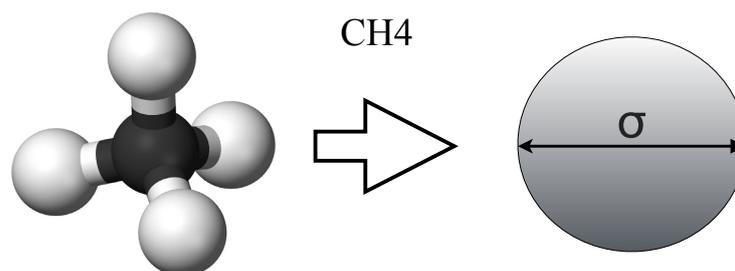


Figure 2.7: Figure représentant une approximation sphérique-atome unifié pour une molécule de méthane

PCFF s'utilise avec des lois de combinaison dites de Waldmann-Hagler¹⁷ pour le potentiel de Lennard-Jones 9-6, elles s'écrivent comme suit :

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2} \right)^{\frac{1}{6}} ; \quad \epsilon = 2\sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \left(\frac{\sigma_i^3 \sigma_j^3}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6} \right) \quad (2.32)$$

Les lois de combinaison arithmétiques dites de Lorentz-Berthelot sont les plus utilisées, notamment pour les potentiels Lennard-Jones 12-6, elles s'écrivent pour un atome i interagissant avec un atome j comme suit :

$$\sigma = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} ; \quad \epsilon = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.33)$$

Les lois de combinaisons de Waldmann-Hagler sont basées sur une valeur moyenne géométrique et sont assez fréquemment utilisées et semblent donner de meilleurs résultats que les règles de Lorentz-Berthelot en ce qui concerne la prédiction des équilibres de phases¹⁸. C'est particulièrement le cas lorsque les sites Lennard-Jones en interaction sont de taille très différente. Dans cette thèse, les lois de combinaisons de Waldmann-Hagler ont été utilisées dans le chapitre 3 et 4 afin de déterminer les interactions croisées entre les atomes de kérogène et également les interactions croisées entre les atomes de kérogène et les molécules de C1, C2, C3 modélisées par une simple sphère de Lennard-Jones.

2.3.4 Rayon de troncature et prise en compte des interactions à longue distance

En pratique, afin d'éviter que la portée du champ d'interaction ne dépasse la moitié de la taille de la boîte de simulation (appelé critère d'image minimum), on utilise un rayon de troncature r_c au delà duquel le potentiel est nul.

$$U^{\text{tronqué}}(r) = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(r) & \text{lorsque } r \leq r_c \\ 0 & \text{lorsque } r > r_c \end{cases} \quad (2.34)$$

Si le potentiel intermoléculaire n'est pas rigoureusement nul pour $r \geq r_c$, la troncature des interactions intermoléculaires à r_c entraînera une erreur systématique en U_{LJ} . Lors de l'utilisation d'un potentiel tronqué, il est nécessaire d'introduire les contributions à l'énergie interne et à la pression des interactions situées au delà de la limite du rayon de coupure r_c . Dans le cas des interactions de dispersion-répulsion 12-6, on peut corriger l'erreur sur la partie au delà du rayon de troncature en ajoutant une contribution à longue distance U_{tail} (voir équation 2.35).

$$U_{\text{tail}} = \frac{8}{3} \pi \rho \epsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (2.35)$$

Tel que ρ représente la densité réduite du système. Cette approche étant suffisamment précise pour les forces de van der Waals, qui tendent suffisamment rapidement vers zéro à mesure que la distance augmente. Cependant, en raison de la longue portée des interactions électrostatiques dont le potentiel décroît plus lentement que le potentiel de dispersion-répulsion, le potentiel électrostatique ne peut être simplement tronqué à une distance inférieure ou égale à la demi taille de la boîte de simulation. Les approches les plus adaptées et les plus utilisées sont les méthodes de sommation dans l'espace de Fourier comme la méthode d'Ewald¹⁹ et Particle Mesh Ewald²⁰ ainsi que la méthode Particle-Particle Particle Mesh (PPPM)^{21,22}. La méthode d'Ewald est recommandée pour des systèmes de quelques centaines de particules par processeur ou moins. Pour les systèmes plus larges, la méthode PPPM est suggérée. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé la méthode PPPM (cf section 2.3.5).

2.3.5 La méthode Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM)

La méthode Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) calcule le potentiel électrostatique à l'aide d'une somme de deux parties : une partie d'interaction directe à courte portée et une contribution d'un maillage au delà du rayon de troncature r_c ^{21,22}.

$$E_i^{\text{coul}} = \sum_{i < j} E_{ij}^{\text{direct}} + E_i^{\text{mesh}} \quad (2.36)$$

Tel que :

$$E_{ij}^{\text{direct}}(r_{ij}) = q_i q_j \left(\frac{1 - E_c^{\text{mesh}}(r_{ij})}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad \text{pour } r_{ij} < r_c \quad \text{sinon } E_{ij}^{\text{direct}}(r_{ij}) = 0 \quad (2.37)$$

Où q_i représente la charge de la particule i et ϵ la permittivité du vide. Le terme E_c^{mesh} représente la partie de l'interaction déjà prise en compte par une contribution de maillage et ce afin d'éviter le double comptage des interactions. La contribution directe devient nulle lorsque la distance est supérieure au rayon de troncature r_c . Le potentiel de maillage "mesh" est obtenu en distribuant les charges sur un maillage, puis en résolvant l'équation de Poisson (2.38) sur cette grille :

$$\nabla^2 \Phi(r) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho(r) \quad (2.38)$$

Où $\rho(r)$ représente la densité de charge et $\Phi(r)$ le potentiel électrostatique au niveau de la maille de position "r". Cette méthode a été utilisée afin de modéliser le potentiel électrostatique lors de la reconstruction des modèles de kérogènes (chapitre 3). L'avantage de modéliser les interactions coulombiennes avec cette méthode est que l'interaction entre les particules dont la distance est inférieure au rayon de coupure est encore calculée essentiellement en utilisant la partie directe et donc de manière précise.

2.3.6 Interactions intramoléculaires prises en compte dans le champ de force PCFF

Dans les chapitres 3 et 4, afin de simuler explicitement la structure atomique du kérogène, nous avons utilisé dans les simulations de trempe/recuit simulé pour la reconstruction des modèles de kérogène microporeux le champ de force PCFF [4] issu de la famille de potentiels connus sous le nom de potentiels de classe II. Le PCFF est basé sur le CFF91²³ raffiné dans le but d'être appliqué aux polymères et aux matériaux organiques mais aussi aux zéolites²⁴. Il a été développé initialement pour les polycarbonates²⁵. Les paramètres intermoléculaires ont été obtenus en minimisant l'énergie de la structure cristalline d'un modèle géométrique d'un cristal organique basé sur une collection de sphères dures²⁶. Il est paramétré en fittant des résultats expérimentaux de composés organiques contenant notamment H, C, S, O, N qui représentent les molécules principales qui composent le kérogène étudié dans le cadre de ce projet. Il est également très utile pour simuler les propriétés mécaniques et les compressibilités des polymères. Dans un souci de reproduction précise du comportement interne des molécules, une introduction d'un ou plusieurs potentiels décrivant les forces intramoléculaires est nécessaire dont la somme représente l'ensemble des comportements intramoléculaires. La forme mathématique des potentiels de classe II se compose d'une somme de paramètres d'énergie intramoléculaire et leurs termes croisés ainsi que de

[4]. PCFF : Polymer Consistent Force Field

paramètres intermoléculaires. Ci-dessous, sont présentés les expressions des énergies intramoléculaires sans les termes croisés utilisés dans les champs de force de classe II :

- **Élongation (bond stretching)** : Le potentiel lié à l'élongation (voir figure 2.8.a) est modélisé par l'équation 2.39 afin de reproduire les interactions de paire.

$$E_{\text{élongation}} = K_2(r - r_0)^2 + K_3(r - r_0)^3 + K_4(r - r_0)^4 \quad (2.39)$$

Où K_2, K_3 et K_4 sont les paramètres de raideur, r est la longueur de liaison et r_0 est la valeur de référence de la longueur de liaison.

- **Pliage (Angle bending)** : Le potentiel lié au pliage (voir figure 2.8.b) est modélisé par l'équation 2.40 avec une variation de l'angle autour de la valeur d'équilibre.

$$E_{\text{angle}} = K_2(\theta - \theta_0)^2 + K_3(\theta - \theta_0)^3 + K_4(\theta - \theta_0)^4 \quad (2.40)$$

Où $(\theta - \theta_0)$ représente la différence entre l'angle de pliage et la valeur de référence.

- **Angle de torsion dièdre** : Le potentiel lié à l'angle de torsion dièdre est modélisé par l'équation 2.41 afin de reproduire les interactions dièdre entre des quadruplets de particules (voir figure 2.8.c)

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{n=1}^3 K(n) * [1 - \cos(n\Phi - \Phi_0(n))] \quad (2.41)$$

Afin de refléter différentes hybridations sur les atomes liés, l'énergie de torsion doit contenir des termes périodiques simple, double et triple. Où Φ représente l'angle de torsion.

- **Angle de torsion impropre** : Le potentiel de l'angle impropre est lié au mouvement d'un atome (l) autour d'un plan formé par trois autres atomes (ijk) (voir figure 2.8.d)

$$E_{\text{impropre}} = K \left[\frac{\chi_{ijkl} + \chi_{kjli} + \chi_{ljik}}{3} - \chi_0 \right]^2 \quad (2.42)$$

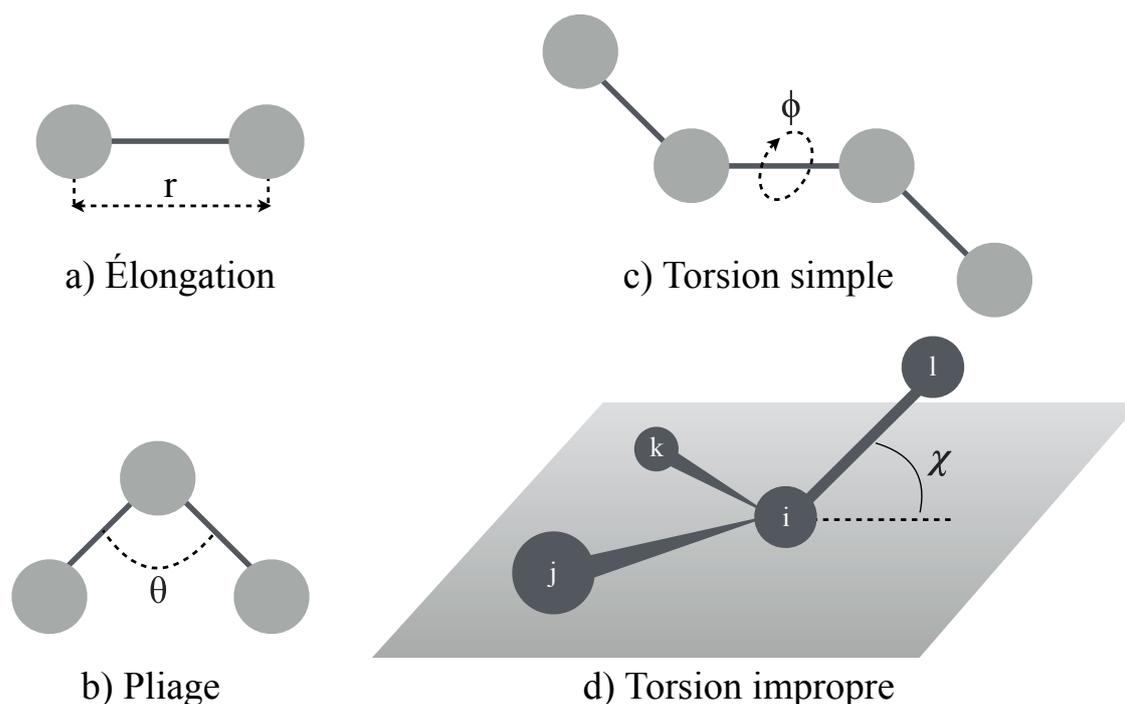


Figure 2.8: Schémas illustratifs des interactions intramoléculaires : la figure (a) représente l'interaction due à l'élongation de la molécule, la figure (b) représente l'interaction due au pliage de la molécule, la figure (c) représente l'interaction due à la torsion simple de l'angle dièdre de la molécule et la figure (d) représente l'interaction due à la torsion impropre.

2.4 Calcul d'énergie libre

2.4.1 Méthode de Widom

La connaissance du potentiel chimique est parfois nécessaire à la simulation des différents phénomènes tels que les équilibres de phase et les processus de transport tels que la diffusion. Ces phénomènes sont importants dans la conception et le design de nombreux processus industriels notamment dans le domaine du transport et adsorption des fluides dans les matériaux microporeux qui font l'objet de ce travail.

Dans le but de maintenir les pressions des réservoirs amont et aval constantes en utilisant la méthode DCV-GCMD (cf section 2.5.1), on contrôle le potentiel chimique des molécules fluides. Pour ce faire, on impose un potentiel chimique constant dans les réservoirs qui bordent les membranes microporeuses via des insertions et délétions dans l'ensemble grand canonique, couplée à un intégrateur de mouvement de dynamique moléculaire. Dans ce travail, le contrôle des pressions des réservoirs de fluide s'est fait en imposant des potentiels chimiques calculés dans l'ensemble NVT. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de Widom²⁷ qui consiste à insérer une particule fictive rejetée à chaque essai d'insertion pour dériver le potentiel chimique en calculant la différentielle de l'énergie libre de Helmholtz

donnée par l'équation 2.10 .

Pour l'insertion d'une particule de Widom, dans l'ensemble NVT le potentiel chimique se déduit comme suit :

$$\mu_i = \frac{\partial A}{\partial N_i} = -k_B T \ln \left(\frac{Z_{N+1}}{Z_N} \right)_{VT} \quad (2.43)$$

L'équation 2.43 devient :

$$\begin{aligned} \mu_i &= -k_B T \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \right) - k_B T \ln \langle \exp(-\Delta U_i / k_B T) \rangle \\ &= \mu_{id} + \mu_{ex} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Où le terme μ_{id} représente le potentiel chimique idéal, tandis que μ_{ex} représente le potentiel chimique d'excès lié à l'insertion de la particule de widom. Le terme ΔU_i représente le changement d'énergie potentielle totale du système de N particules si l'on devait lui ajouter une particule. Au cours de la simulation, aucune particule n'est effectivement ajoutée. La valeur de ΔU_i est calculée en insérant aléatoirement une particule fictive de l'espèce dont on souhaite calculer le potentiel chimique. La valeur moyenne est calculée en faisant une moyenne sur plusieurs essais d'insertion.

Ces simulations ont été réalisées en Monte Carlo grâce au logiciel TOWHEE⁷ pour différentes pressions et températures dans l'ensemble canonique NVT.

Cependant, lorsque le système est très dense ($\rho^* \approx > 0.6$), la contribution à la moyenne de l'énergie potentielle liée à l'insertion sera très faible, car l'énergie de la configuration générée est très élevée et le facteur de Boltzman dans l'équation 2.44 sera négligeable. De ce fait, la précision statistique avec laquelle nous échantillons le potentiel chimique d'excès sera faible. Des techniques de biais sont généralement utilisées pour remédier à ce problème. Shing et al²⁸ ont proposé la méthode restricted umbrella sampling qui consiste à guider la particule fictive de Widom dans les endroits les plus appropriés d'énergies potentielles faibles dans le fluide.

2.4.2 Équation d'état de Lennard-Jones (Kolafa et Nezbeda)

Afin de prédire les potentiels chimiques pour des sphères de Lennard-Jones (cf section 2.3.2) dans des conditions thermodynamiques supercritiques, nous avons utilisé l'équation d'état proposée par Kolafa et Nezbeda²⁹ qui est une équation non cubique, qui décrit le comportement d'un fluide de Lennard-Jones 12-6 (équation 2.30). Le calcul du potentiel

chimique d'excès en utilisant l'équation de Kolafa et Nezbeda obéit à la relation thermodynamique suivante :

$$\mu_{\text{ex}}^* = A^* + \frac{P^*}{\rho^*} - T^* \quad (2.45)$$

Tels que A^* représente l'énergie libre de Helmholtz, μ_{ex}^* le potentiel chimique d'excès, P^* la pression, ρ^* la densité et T^* la température du système.

L'équation de Kolafa et Nezbeda se compose d'un terme répulsif de sphère dure avec un diamètre de collision dépendant de la température et un terme d'attraction empirique. Pour davantage de précisions concernant les expressions des termes de l'équation 2.45, nous renvoyons le lecteur à l'article de Kolafa et Nezbeda²⁹. Cette équation contient moins de paramètres que les autres équations d'état Lennard-Jones qu'on retrouve dans la littérature comme l'équation de Johnson et al³⁰, mais malgré cela, elle couvre une gamme de température beaucoup plus large, allant jusqu'à sept fois la température critique.

La figure 2.9 montre une comparaison entre les données de potentiel chimique d'excès en fonction de la densité obtenues avec l'équation d'état de Kolafa et Nezbeda et les données obtenues avec des simulations GCMC. Les simulations ont été réalisées dans des conditions thermodynamiques supercritiques. La température varie de $T^*=1.5$ et $T^*=4.5$ et la densité varie de $\rho^*=0.1$ à $\rho^*=0.5$.

Un accord parfait est observé entre les résultats des simulations GCMC représentés par les symboles + et les résultats obtenus avec l'équation d'état Kolafa et Nezbeda représentés par les cercles creux.

2.4.3 La méthode Adaptive Biasing Force

Certains systèmes moléculaires, notamment les milieux microporeux tels que les kégrogènes qui font l'objet de ce travail, se caractérisent par la présence de multiples états d'énergie d'intensité faible à intermédiaire séparés par des barrières d'énergie très élevées. La meilleure illustration étant les phénomènes d'activation liés au tamisage moléculaire dans les micropores. De ce fait, la présence de ces barrières d'énergie empêche l'exploration de tout l'espace de phase pendant des échelles de temps relativement courtes accessibles en simulation de dynamique moléculaire classique. Afin de mesurer les barrières d'énergie, des méthodes biaisées ont été développées visant à améliorer l'échantillonnage des régions hautement énergétiques. Plusieurs méthodes biaisées sont fréquemment utilisées en simulations de dynamique moléculaire pour la mesure des barrières d'énergie, comme la méthode Um-

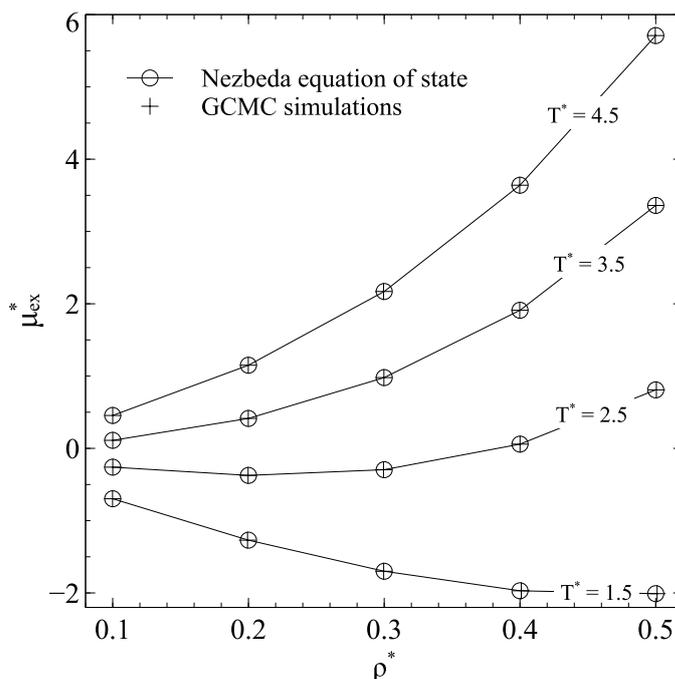


Figure 2.9: Comparaison des potentiels chimiques calculés à partir de l'équation d'état de Kolafa et Nezbeda et les simulations GCMC réalisées pour un fluide de Lennard-Jones pour des températures variant de $T^*=1.5$ jusqu'à $T^*=4.5$ et des densités variant de $\rho^*=0.1$ à $\rho^*=0.5$. Les symboles + représentent les données des simulations GCMC tandis que les cercles creux représentent les données obtenues avec l'équation d'état. Les lignes en trait plein servent de lignes directrices pour les yeux

brella sampling^{31,32} et la méthode ABF [5]^{33,34}. Cette dernière nous a servi à calculer les profils d'énergie libre dans le système modèle présenté dans le chapitre 5. Elle est décrite en détail dans ce qui suit.

2.4.3.1 Description de la méthode ABF

La méthode ABF vise à améliorer l'efficacité des simulations de dynamique moléculaire dans lesquelles les profils d'énergie libre sont mal échantillonnés en raison de la présence des hautes barrières d'énergie. L'idée derrière la méthode ABF est de préserver la plupart des caractéristiques de la dynamique, tout en aplanissant le potentiel de force moyenne pour éliminer les barrières d'énergie libre et accélérer ainsi les transitions entre les états de faible et de haute énergie^{33,34} (voir la figure 2.10). Pour ce faire, on calcule la force instantanée agissant le long de la coordonnée de réaction (ξ) ainsi que sa moyenne dans le temps, fournissant ainsi une estimation du gradient de l'énergie libre à chaque point le long de sa trajectoire. En même temps, un champ de force externe est appliqué, compensant la force réelle exercée par le reste du système qui empêche généralement les particules d'accéder

[5]. ABF : Adaptive Biasing Force

à des zones de hautes énergies libres. Finalement, le champ de force externe converge lorsque les particules ciblées peuvent explorer toutes les valeurs possibles de la coordonnée de réaction avec une probabilité uniforme.

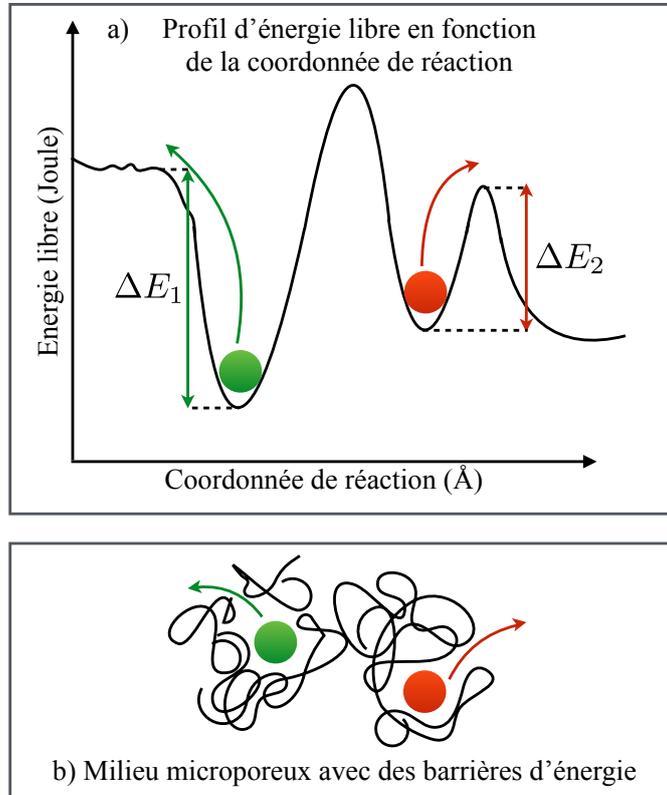


Figure 2.10: Schéma qualitatif décrivant le profil d'énergie libre obtenu par la méthode ABF pour deux particules traversant des barrières d'énergie dans un milieu microporeux

2.4.3.2 Calcul de la force biaisée en utilisant la méthode ABF

On découpe l'intervalle d'intérêt en sous intervalles tel que $\mathcal{N}(N_{\text{step}}, k)$ représente le nombre d'échantillons collectés dans le sous-intervalle k après N_{step} pas de temps. On peut ensuite calculer la force moyenne agissant le long de ξ au niveau de chaque sous-intervalle k dans lequel $F_i(t_i^k)$ représente la force du i ème échantillon dans le sous-intervalle k et t_i^k représente le temps auquel l'échantillon i a été collecté.

$$F_{\xi}(N_{\text{step}}, k) = \frac{1}{\mathcal{N}(N_{\text{step}}, k)} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}(N_{\text{step}}, k)} F_i(t_i^k) \quad (2.46)$$

$F_{\xi}(N_{\text{step}}, k)$ représente la force moyennée sur l'ensemble des échantillons \mathcal{N} . La force $-F_{\xi}(N_{\text{step}}, k)$ est appliquée afin de biaiser la dynamique du système. Pour un nombre d'échantillons assez large, la force de biais converge vers la force moyenne agissant sur le centre de force le long de ξ lorsque le centre de force aura échantillonné tout le système

y compris les régions de haute énergie avec une probabilité uniforme. La force de biais est liée à l'énergie libre par la relation $\vec{F}_\xi = -\vec{\nabla}A_\xi$. le profil de l'énergie libre le long de la coordonnée de réaction ξ s'obtient en intégrant la force de biais F_ξ par rapport à ξ comme suit :

$$A_\xi = - \int F_\xi d\xi \quad (2.47)$$

2.5 Techniques de calculs des coefficients de diffusion par simulations moléculaires

La diffusion moléculaire est un processus irréversible qui tend à rendre uniforme le profil de concentration des espèces chimiques constituant le système. Les simulations MD sont généralement utilisées pour comprendre le comportement de diffusion des molécules de gaz dans des matériaux microporeux. L'auto-diffusion et la diffusion de transport des molécules de fluide peuvent être calculées à partir des trajectoires des particules calculées à l'équilibre. L'autodiffusion est la diffusion qui décrit le mouvement des particules individuelles, tandis que la diffusion de transport réfère à la diffusion du centre de masse du fluide. Cette dernière peut aussi être calculée par simulations moléculaires hors équilibre. Le calcul des coefficients d'auto diffusion et de diffusion de transport reposent donc sur des techniques à l'équilibre et hors équilibre. À l'équilibre, les techniques les plus utilisées sont le déplacement carré moyen et le formalisme de Green Kubo. Ces techniques n'ont pas été utilisées dans ce travail de thèse, elles sont décrites dans l'annexe A.3.1 et A.3.2. Les techniques hors équilibre reposent sur l'application d'un champ de force externe. Nous avons utilisé la technique DCV-GCMD [6] dans ce travail de thèse, la description détaillée de cette méthode est donnée dans la section 2.5.1. Nous avons également utilisé une technique³⁵ que nous avons développée permettant de calculer des coefficients de diffusion de transport à l'équilibre à travers des interfaces planes. Le détail de cette méthode est donné dans la section 2.5.2.

2.5.1 Estimation de la diffusion de transport par les techniques hors équilibre de type DCV-GCMD avec rétroaction du flux

En hors équilibre, une force motrice externe est appliquée sur le système afin de provoquer un flux de masse. La relation entre le flux et la force motrice est déterminée en régime permanent avec l'équation de transport macroscopique appropriée tant que la réponse du système à la perturbation externe reste linéaire. Ces équations peuvent provenir soit de la

[6]. DCV-GCMD : Dual Control Volume Grand Canonical Monte Carlo

thermodynamique des processus irréversibles, soit d'autres lois phénoménologiques. Dans la littérature, il existe différentes manières d'étudier les systèmes moléculaires en hors équilibre en appliquant des forces motrices comme les méthodes EF-NEMD^{36,37} [7] et la méthode DCV-GCMD (voir figure 2.11).

Cette dernière a été utilisée dans ce travail de thèse afin de simuler la perméation et l'adsorption des alcanes C1, C2, C3 au travers des structures de kérogène. Pour les simulations d'adsorption, les réservoirs amont et aval sont maintenus à la même pression. L'utilisation de la méthode DCV-GCMD pour les simulations d'adsorption permet d'échantillonner la porosité accessible du milieu microporeux et ce par processus de diffusion naturelle contrairement aux simulations MC où les molécules de fluide peuvent traverser facilement les barrières d'énergie.

La technique DCV-GCMD³⁸⁻⁴⁰ est une technique hybride combinant des insertions/délétions et des mouvements de dynamique moléculaire. Pour les simulations de perméation en hors équilibre, nous avons amélioré la technique DCV-GCMD classique³⁸⁻⁴⁰, en introduisant une boucle de rétroaction du flux mesuré sur les vitesses moyennes des particules insérées dans les volumes de contrôle (voir figure 2.11) suivant la méthode proposée par Martin et al⁴¹.

Le découpage de la boîte de simulation se fait différemment comparé à la technique DCV-GCMD classique. En effet, le découpage se fait comme suit :

- On définit quatre zones de contrôle constituées de fluide libre dont deux régions amont antisymétriques (haute pression) et deux régions aval (basse pression) comme montré sur la figure 2.11.
- Les zones de contrôle sont en contact avec des régions tampons qui bordent les membranes gauche et droite (cf figure 2.11).
- Ensuite, afin de contrôler les vitesses d'insertion des particules de fluide, la région de contrôle amont doit être séparée en deux zones antisymétriques dont les vitesses d'insertions sont opposées. Cela nécessite donc deux mesures de flux distinctes : une dans la membrane de droite qui asservit les insertions dans les zones amont-droit et aval-droit et une dans la membrane de gauche qui asservit les insertions dans les zones amont-gauche et aval-gauche ainsi qu'une mesure du nombre de particules locales dans chaque zone de contrôle (cf figure 2.11).

Dans le cas du GCMC classique implémenté initialement dans LAMMPS, les particules sont insérées avec un vecteur de vitesse moyenne nul. Ceci a pour effet d'introduire des

[7]. EF-NEMD : External Field- Non-Equilibrium Molecular Dynamics

discontinuités de densité (pression, potentiel chimique) entre les zones d'insertions et les zones tampons qui bordent les membranes lorsqu'il existe une vitesse moyenne d'écoulement. Il en résulte que le gradient réel au bord de la membrane est plus faible que le gradient que l'on désire imposer. Cette différence entre le gradient imposé et le gradient réel mesuré est système dépendant et peut entraîner des différences importantes sur le flux mesuré⁴¹.

Cette technique avec boucle de rétroaction du flux solutionne ce problème. La technique est la même que celle du GCMD i.e. les seuls mouvements acceptés sont les insertions et délétions couplés à un algorithme de dynamique de type Verlet-vitesse. L'amélioration de cette méthode consiste à lui rajouter une mesure de flux qui permet de créer une boucle de rétroaction entre un flux mesuré pendant la simulation et la vitesse moyennes des particules insérées. La vitesse des particules fluides insérées satisfait la distribution de Maxwell Boltzmann¹³ et suit une distribution gaussienne à la température cible. Cette dernière est contrôlée par le moyen d'un thermostat de Nosé-Hoover (cf section 2.2.5).

La méthode DCV-GCMD requiert un bon calage du rapport MC/MD qui représente le rapport entre les insertions et délétions de Monte Carlo et les pas de temps de la dynamique moléculaire. Des valeurs trop petites ou trop grandes fausseraient les calculs des perméances et des quantités adsorbées. Dans nos simulations, nous avons trouvé qu'une valeur du rapport MC/MD de 10 suffit pour obtenir des valeurs de perméance convergentes dans la gamme de température et de pression étudiées (350K-600K) à 50bar et 75 bar.

$$\vec{j}(t) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \quad (2.48)$$

Le flux instantané $\vec{j}(t)$ est calculé avec l'équation 2.48 tel que V représente le volume de la zone où le flux est mesuré (cf zone mesure de flux dans la figure 2.11). Le flux moyen des N particules qui traversent la membrane à l'instant t est relié à la vitesse moyenne de l'écoulement au même instant par l'équation suivante :

$$V_{\text{flux}}(t) = \frac{Vj(t)}{N(t)} \quad (2.49)$$

Où V_{flux} représente la vitesse moyenne de l'écoulement suivant la direction du flux, $N(t)$ représente le nombre de particules dans le volume V à l'instant t . Afin de lisser l'effet de la boucle de rétroaction et éviter une instabilité dans la régulation des vitesses, on calcule une moyenne glissante dans le temps sur V_{flux} . Ensuite, les vitesses des particules fluides insérées sont contrôlées uniquement dans le sens de la direction du flux en rajoutant la valeur de la moyenne glissante obtenue sur la vitesse V_{flux} calculée par l'équation 2.49 tandis que les

composantes moyennes des vitesses dans les directions perpendiculaires à l'écoulement sont nulles.

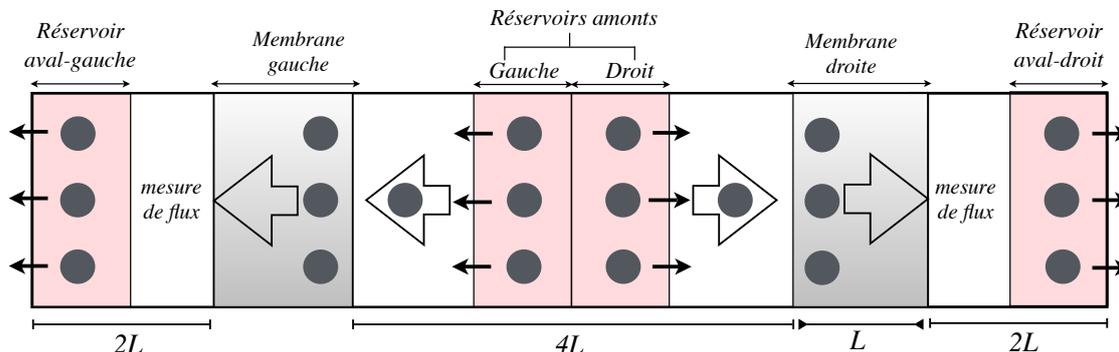


Figure 2.11: Schéma décrivant la technique DCV-GCMD avec rétroaction du flux. Les régions de contrôle en couleur rose se situent loin des membranes et des régions de mesures de flux afin de ne pas perturber la dynamique du système

2.5.1.1 Calcul de la perméabilité à partir du DCV-GCMD

Le calcul de la perméabilité (perméance) se fait une fois que le système ait atteint le régime permanent. La perméabilité est définie comme le rapport de la densité surfacique du flux calculée par l'équation 2.48 au gradient de fugacité par unité d'épaisseur L de la membrane :

$$P_e = \frac{\langle j \rangle L}{\Delta f} \quad (2.50)$$

Où P_e est la perméabilité donnée en Barrer [8]. Δf représente le gradient de fugacité qui est la force motrice de l'écoulement, $\langle j \rangle$ représente la valeur moyenne du flux. Cette formulation tient compte de la non idéalité du fluide. Dans ce travail, nous avons également utilisé une deuxième formulation de la perméabilité (cf équation 2.51) qui est définie par rapport au gradient de pression ΔP comme tel est le cas dans les expériences de transport et séparation à travers les membranes de carbones microporeux^{42,43}.

$$P_e = \frac{\langle j \rangle L}{\Delta P} \quad (2.51)$$

2.5.2 Méthode de calcul des coefficients de transport des fluides purs diffusant à travers des interfaces planes à partir de simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre

2.5.2.1 Introduction

Le calcul des coefficients de diffusion dans les systèmes moléculaires figure parmi les applications les plus utiles des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre. Ce calcul

[8]. 1 Barrer = 3.348×10^{-19} kmol / m.s.Pa

repose généralement sur deux approches classiques, soit la relation d'Einstein (cf section A.3.1) ou le formalisme de Green-Kubo (cf section A.3.2) qui produisent des résultats équivalents. Ces deux méthodes exigent que les particules fluides diffusent pendant un temps suffisamment long dans un volume d'espace bien défini, que ce soit dans un fluide libre, à l'interface entre deux fluides^{44,45}, à proximité des surfaces solides^{46,47} ou à l'intérieur des matériaux poreux⁴⁸⁻⁵⁰.

Toutefois, lorsqu'il s'agit de la diffusion des fluides au travers des interfaces planes infiniment minces, le volume d'espace dans lequel les molécules diffusent est mal défini, hormis pour le cas des fluides incompressibles⁵¹. Le coefficient de diffusion ne peut être déterminé sans ambiguïté à partir des simulations à l'équilibre. Par conséquent, les techniques classiques mentionnées ci-dessus ne sont donc pas applicables. La diffusion à travers les interfaces planes peut être rencontrées dans plusieurs contextes comme :

- la séparation membranaire et le transport de fluide à travers les kérogènes microporeux où les effets d'entrée liés à la taille des pores accessibles et aux effets d'adsorption au niveau de l'interface fluide/solide jouent un rôle important sur les coefficients de transport⁵².
- la diffusion au niveau des interfaces liquide/vapeur⁵³, comme la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air appliquée au séchage des milieux poreux.
- Les membranes mono-couches de type graphène nanoporeux pour la séparation de gaz⁵⁴ et le dessalement des eaux de mer^{55,56} où les interactions au niveau de l'interface nanoporeuse du graphène jouent un rôle important sur la diffusion de ces fluides.

Les études récentes de transfert de masse à travers les interfaces planes, comme les graphènes nanoporeux, recourent aux techniques de calcul hors équilibre (NEMD [9])^{51,54} dans lesquelles le coefficient de transport est exprimé par le ratio entre le flux et la force motrice de l'écoulement. Cependant, le point faible des techniques NEMD réside dans leur incapacité à isoler la contribution des différents mécanismes physiques susceptibles d'influer sur le flux des molécules à savoir la contribution hydrodynamique et la contribution de diffusion moléculaire⁵⁷. Dans ce contexte, nous proposons une méthode³⁵ simple et précise pour calculer le coefficient de transport diffusif d'un fluide pur à travers une interface plane à partir des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre, sous la forme d'un coefficient

[9]. NEMD :Non Equilibrium Molecular dynamics

de diffusion par unité d'épaisseur de l'interface. Dans le régime linéaire, ce coefficient est défini comme le rapport entre la densité de flux molaire et le gradient de concentration de fluide à travers l'interface. Contrairement aux techniques NEMD, les simulations EMD [10] tiennent compte exclusivement des fluctuations thermiques à l'équilibre, ce qui garantit que la diffusion moléculaire est le seul mécanisme de transport qui intervient au cours des simulations. La méthode³⁵ proposée nécessite des données de sortie de la simulation et repose principalement sur un algorithme de post-traitement. Cette méthode est publiée dans le journal "The Journal of Chemical Physics" <http://dx.doi.org/10.1063/1.4997865>.

2.5.2.2 Description de la méthode

Cette nouvelle méthode est appliquée à tout type d'interfaces planes tels qu'un solide poreux, une interface fluide/fluide ou une face d'entrée d'une membrane. la figure 2.12 montre un schéma illustrant deux interfaces planes poreuses au contact de trois réservoirs de fluide.

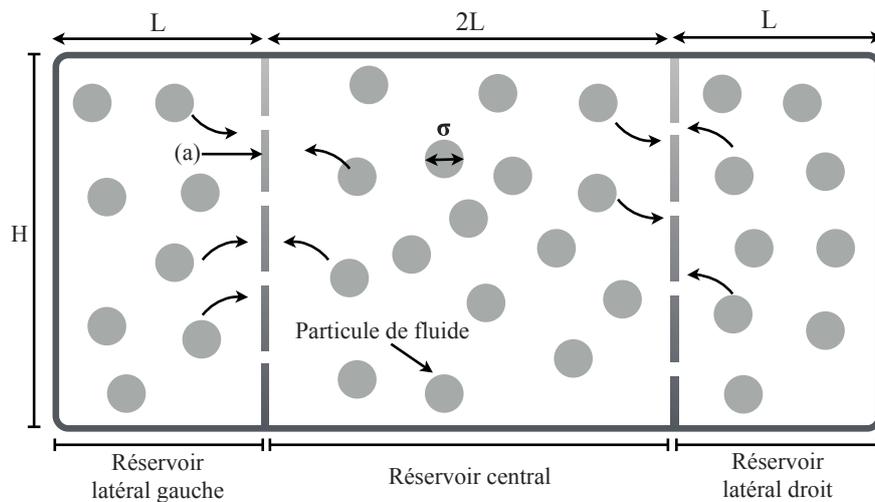


Figure 2.12: Schéma décrivant une interface plane à travers laquelle des particules de fluide de taille σ diffusent. (a) représente l'interface plane. le système contient deux interfaces planes et trois réservoirs de fluide de même espèce. deux réservoirs latéraux de taille L et un réservoir central de taille $2L$. Cette configuration nous permet d'appliquer les conditions aux limites périodiques suivant la direction perpendiculaire à l'interface.

Les deux réservoirs latéraux ont la même taille L et le réservoir central de taille $2L$ contenant des particules de fluide identiques, à l'équilibre thermodynamique. Cette configuration permet d'appliquer les conditions aux limites périodiques suivant la direction perpendiculaire à l'interface. Si toutes les particules fluides dans le réservoir central étaient taguées à

[10]. EMD : Equilibrium Molecular Dynamics

un instant arbitraire, elles diffuseraient dans le système à travers l'interface poreuse et leur concentration deviendrait homogène.

Nous pouvons suivre dans le temps la diminution du nombre de particules taguées dans le réservoir central, puis calculer le temps caractéristique de relaxation τ . Naïvement, on pourrait penser que τ serait uniquement lié au coefficient de diffusion de transport D que nous recherchons. Une telle supposition ne serait correcte que si τ était bien supérieur à τ_{bulk} , où $\tau_{\text{bulk}} = L^2/D_{\text{bulk}}$ est le temps caractéristique de mélange dans les réservoirs. Sinon, le temps de relaxation serait lié à D et D_{bulk} de manière non triviale. En d'autres termes, pour calculer le coefficient de diffusion D directement à partir du temps de relaxation, à chaque pas de temps, la concentration des particules taguées doit être homogène dans chaque réservoir. Toutefois, une telle condition ne peut être facilement satisfaite dans les simulations de dynamique moléculaire, à moins que l'interface plane s'oppose fortement à la diffusion.

Pour cette raison, nous avons développé une méthode de post-traitement qui reproduit parfaitement l'effet d'un mélange instantané dans les réservoirs à chaque pas de temps.

2.5.2.3 Algorithme de post-traitement

Avant de discuter des détails de notre traitement numérique, décrivons l'expression du coefficient de diffusion D dans la limite des réservoirs homogènes $\tau \gg \tau_{\text{bulk}}$.

On suppose que le flux molaire instantané J des particules taguées du réservoir central vers les réservoirs latéraux est donné par la loi classique de Fick, comme :

$$J = -2DS_w(C_{\text{out}} - C_{\text{in}})/\delta \quad (2.52)$$

Où C_{in} et C_{out} représentent les concentrations de particules taguées dans les réservoirs, central et latéraux respectivement, et $S_w = HW$ la section rectangulaire du système.

Étant donné que la différence de concentration est appliquée sur une surface plane très mince, nous approchons le gradient de concentration par différence finie à travers une petite distance δ correspondant à l'épaisseur de la paroi solide. Ce flux molaire alimente le réservoir latéral avec des particules taguées, de sorte que :

$$J(t) = VdC_{\text{out}}/dt \quad (2.53)$$

Où $V = 2LHW$ est le volume d'un réservoir (voir la figure 2.12). En outre, comme le nombre total de particules taguées VC_0 est conservé, la conservation du nombre total de particules

taguées s'exprime par la condition suivante :

$$VdC_{out}/dt = -VdC_{in}/dt \quad (2.54)$$

En combinant les équations 2.52 et 2.53 tout en se servant de la condition 2.54, on obtient l'équation différentielle satisfaite par C_{in} :

$$\frac{dC_{in}}{dt} + \frac{1}{\tau}C_{in} = \frac{1}{\tau} \frac{C_0}{2}, \text{ avec } \tau = \frac{\delta V}{4DS_w} = \frac{L\delta}{2D} \quad (2.55)$$

La solution de l'équation différentielle de premier ordre ci-dessus décrit l'évolution temporelle de la fraction molaire de particules taguées dans le réservoir central, $X_{in} = C_{in}/C_0$, on obtient :

$$X_{in}(t) = \frac{1}{2}(1 + e^{-t/\tau}) \quad (2.56)$$

Où le temps caractéristique de relaxation τ est directement lié au coefficient de transport par unité d'épaisseur de l'interface D/δ qui quantifie la diffusion des particules de fluide à travers l'interface plane en réponse à la différence de concentration molaire entre les réservoirs.

L'algorithme principal de notre procédure de post-traitement est décrit par le schéma de la figure 2.13. Cet algorithme vise à générer des fractions molaires transitoires $X_{in}(t)$ et $X_{out}(t)$ de particules virtuellement taguées, dans les réservoirs central et latéraux, respectivement, de sorte que les concentrations de particules taguées soient uniformes dans chaque réservoir à chaque pas de temps. Notre technique rappelle le schéma de "color diffusion" développé initialement par Holian⁵⁸ qui utilise le régime permanent en imposant un gradient fictif de concentration constant. Toutefois, cette méthode est différente de la notre, dans la mesure où nous exploitons la réponse transitoire du système et ce en imposant une discontinuité initiale de concentration fictive.

Les indices "in" et "out" désignent les réservoirs central et latéraux respectivement, tandis que les exposants "tag" désignent les particules taguées et les exposants "all" désignent toutes les particules de fluide, qu'elles soient taguées ou non. L'algorithme de post-traitement est réparti en quatre étapes successives :

1. On choisit arbitrairement un pas de temps comme origine des temps. Nous importons ensuite le nombre de particules $N_{in}^{all}(1)$ et $N_{out}^{all}(1)$ à partir des résultats des simulations dans le réservoir central et latéraux respectivement. Ensuite, on tague toutes les particules qui se trouvent dans le réservoir central tel que : $N_{in}^{tag}(1) = N_{in}^{all}(1)$ et

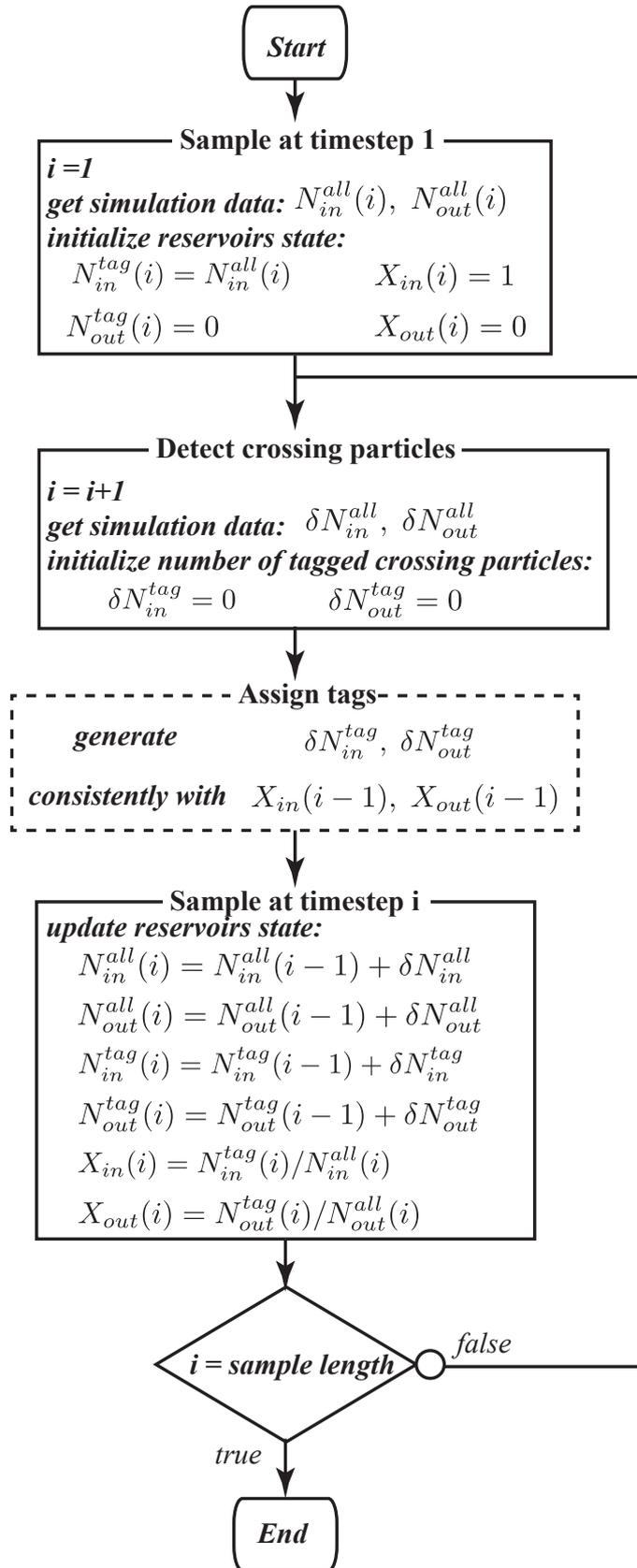


Figure 2.13: Schéma de l'algorithme de post-traitement pour la génération d'un échantillon correspondant à une seule origine des temps. Le traitement dans le bloc en pointillé est détaillé dans la figure 2.14

$N_{out}^{tag}(1) = 0$ qui correspondent aux fractions initiales des particules taguées $X_{in}(1) = 1$ et $X_{out}(1) = 0$.

2. Pour chaque pas de temps $i > 1$, on importe les quantités δN_{in}^{all} et δN_{out}^{all} à partir des données de simulation, ces deux quantités représentent respectivement le nombre de particules qui entrent et qui quittent le réservoir central. Les compteurs de particules taguées traversant les parois poreuses dans chaque direction, δN_{in}^{tag} et δN_{out}^{tag} sont initialisés à zéro.
3. La troisième étape consiste à compter les particules taguées qui entrent et sortent du réservoir central. L'algorithme qui correspond à cette étape est décrit dans la figure 2.14 où le traitement est décrit pour les particules qui entrent dans le réservoir central. Pour chaque δN_{in}^{all} de particules, nous devons déterminer si ces particules sont taguées ou non, pour cela, nous effectuons un test qui compare un nombre aléatoire [$rand()$] compris entre 0 et 1 à la fraction molaire du réservoir d'où provient la particule, i.e., $X_{out(i-1)}$ en l'occurrence. La probabilité qu'une particule taguée traverse l'interface solide est donc égale à la fraction des particules taguées dans le réservoir source (de provenance). Cela suppose que le réservoir source présente une concentration spatialement uniforme de particules taguées. Ce test est répété pour chaque particule traversant l'interface, détectée à l'instant i , et les compteurs δN_{in}^{tag} et δN_{out}^{tag} sont mis à jour en conséquence. Le même algorithme est appliqué d'une manière réciproque pour traiter le cas des particules fluides sortant du réservoir central.
4. La quatrième et dernière étape consiste simplement à mettre à jour le nombre de particules et les fractions molaires des particules taguées dans chaque réservoir. Les étapes 1, 2 et 3 sont répétées jusqu'à ce que le profil de concentration transitoire généré atteigne la durée souhaitée de l'échantillon.

Une fois que nous avons obtenu la fraction molaire transitoire, on effectue un changement de variable $Y_{in} = \ln(2X_{in} - 1) = -t/\tau$ pour calculer le temps caractéristique τ à partir d'une régression linéaire. L'algorithme de la figure 2.13 peut être répété pour plusieurs origines, fournissant ainsi le profil transitoire linéaire moyen $Y_{in}(t)$ avec une pente donnée par $\langle \frac{-1}{\tau} \rangle = \frac{-2\langle \frac{D}{\delta} \rangle}{L}$. La précision de la méthode dépend du nombre d'échantillons générés. Ce dernier doit être réparti sur un temps de simulation qui est largement plus grand que l'ordre de grandeur de τ afin d'obtenir des valeurs représentatives du coefficient de transport. Le temps caractéristique τ représente l'échelle de temps des fluctuations de densité entre les

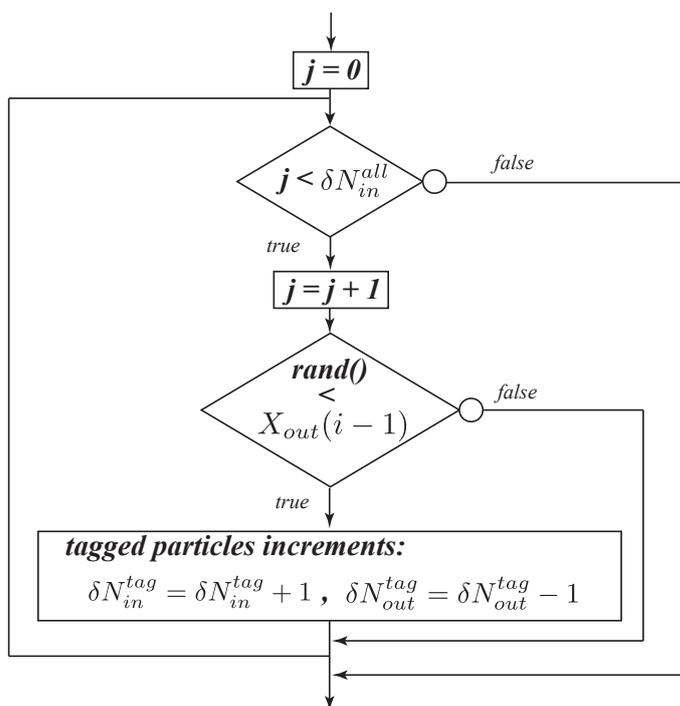


Figure 2.14: Schéma de l'algorithme d'affectation des tags aux particules entrant dans le réservoir central. Nous utilisons un algorithme réciproque pour attribuer les tags aux particules quittant le réservoir central.

deux réservoirs en équilibre. En pratique, les échantillons couvrant un temps supérieur à 5τ produisent des résultats convergents. En outre, si les origines de temps des échantillons successifs $Y_{in}(t)$ ne sont pas séparés par un intervalle de temps suffisamment long, cela pourrait entraîner une corrélation entre les données ainsi que la sous-estimation de l'erreur sur le coefficient de transport.

Afin de calculer le coefficient de transport des particules fluides à travers l'interface plane, nous avons effectué de nombreuses simulations EMD en utilisant le simulateur de dynamique moléculaire LAMMPS⁸, que nous avons étendu à nos propres besoins. Plus précisément, nous avons développé une routine dans LAMMPS qui compte le nombre de particules fluides traversant l'interface plane à chaque pas de temps, ce qui est obligatoire pour le calcul des coefficients de transport.

2.5.2.4 Validation de l'algorithme pour un solide nanoporeux mono-couche

Afin de valider cette méthode, nous présentons dans ce qui suit des résultats de l'algorithme de post-traitement obtenus pour un solide poreux mono-couche faisant office d'une interface plane. Ce système (cf section 5.1) a fait l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre 5. On se réfère donc à ce dernier pour la description du modèle solide et fluide le constituant. La figure 2.15 montre des profils de relaxation $Y_{in}(t)$ générés pour plusieurs

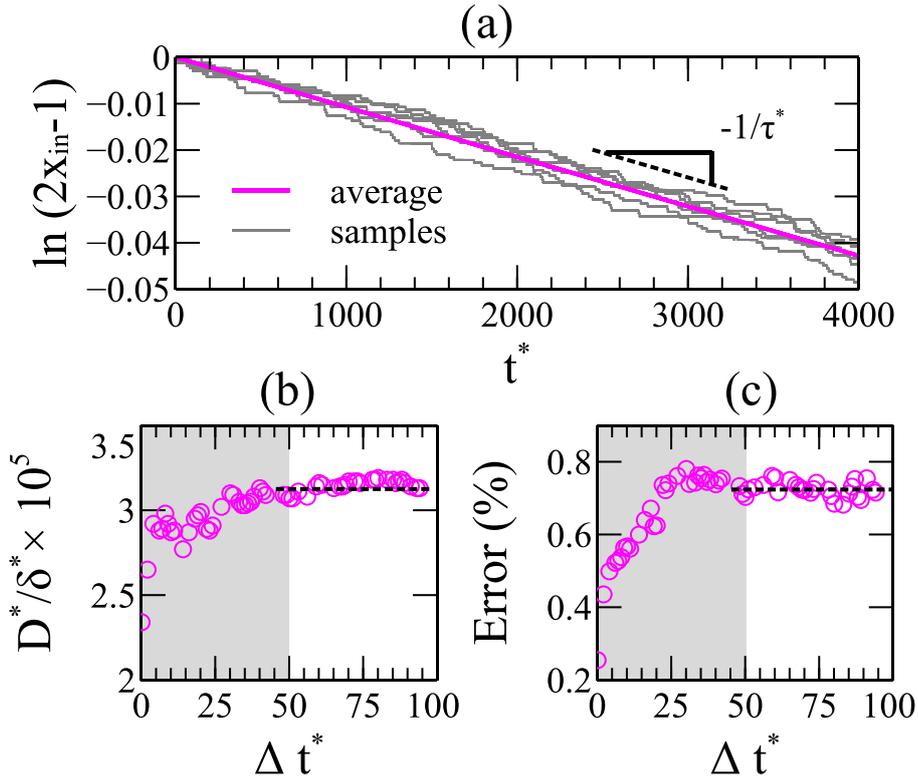


Figure 2.15: Résultats de l'algorithme de post-traitement obtenu pour un pore de largeur $h^*=0.60$ à la température $T^*=1.5$ pour le système solide mono-couche (cf section 5.1). (a) Profils de relaxation transitoires générés. Les lignes grises représentent les données obtenues à partir d'origines uniques des temps. La ligne magenta représente le profil de relaxation moyenné sur 10^3 origines temporelles. [(b) et (c)] Coefficient de transport et erreur relative en fonction de l'intervalle de temps entre deux échantillons successifs générés. Nous avons utilisé un nombre de 500 échantillons, de durée 10×10^6 pas de temps chacun, qui est l'ordre de grandeur de τ dans cette simulation.

origines temporelles et le profil moyen correspondant $Y_{in}(t)$ obtenu pour 10^3 origines temporelles. Les échantillons générés sont en accord parfait avec le modèle de diffusion donné par l'équation 2.56. En comparant le profil de relaxation moyen et les échantillons ayant une seule origine temporelle de la figure 2.15, on constate que notre algorithme aléatoire, combiné au changement de variable de X en Y , entraîne une augmentation de la dispersion des données générées en fonction du temps. Afin d'augmenter la précision de la régression linéaire, nous avons donc utilisé une méthode des moindres carrés pondérée (WLS)^{59,60}. Comme la variance $\sigma_Y^2(t)$ de chaque point de données reconstitué $Y_{in}(t)$ peut être calculée avec précision au cours du post-traitement, nous définissons simplement les poids numériques pour la procédure d'ajustement comme $w(t) = 1/\sigma_Y^2(t)$. Les figures 2.15 (b) et 2.15 (c) montrent comment, pour un nombre constant d'échantillons, le coefficient de transport et l'erreur relative (correspondant à 95% d'intervalle de confiance) augmentent et atteignent un plateau lorsque l'intervalle de temps qui sépare les origines des temps consé-

cutifs augmente. Dans les conditions les moins favorables, on a observé qu'un intervalle de temps minimal de $\delta t^* = 50$ (c'est-à-dire, 5×10^4 pas de temps) entre les origines de temps choisies était nécessaire pour que les échantillons générés soient décorrélés. Dans ce cas, l'erreur maximale sur le coefficient de diffusion calculé résultant de l'ajustement WLS n'a pas dépassé 1%.

2.6 Références

- [1] P. John and D. John, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. prentice-ed., 1986. [22](#)
- [2] S. E. of Philosophy, "Boltzmann ' s Work in Statistical Physics," *Stanford Encyclopedia of Philosophy*, 2014. [23](#)
- [3] D. Frenkel and B. Smit, "Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications (Computational Science)," . . . *principles and practice of Monte Carlo and molecular . . .*, p. 664, 2002. [23](#), [30](#), [32](#)
- [4] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem. Phys*, vol. 1087, 1953. [27](#), [28](#)
- [5] P. Ungerer, V. Lachet, and B. Tavitian, "Applications of Molecular Simulation in Oil and Gas Production and Processing," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 61, no. 3, pp. 387–403, 2006. [27](#)
- [6] A. Z. Panagiotopoulos, "Monte Carlo methods for phase equilibria of fluids," *J.Phys. : Condens. Matter*, vol. 25, 2000. [27](#)
- [7] M. G. Martin, "Mcccs towhee : a tool for monte carlo molecular simulation," *Molecular Simulation*, vol. 39, no. 14-15, pp. 1212–1222, 2013. [27](#), [42](#)
- [8] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1 – 19, 1995. [28](#), [31](#), [32](#), [56](#)
- [9] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017. [30](#)
- [10] D. Dubbeldam, A. Torres-knoop, and K. S. Walton, "Monte Carlo code , tools and algorithms on the inner workings of Monte Carlo codes," 2013. [30](#)
- [11] D. J. Earl and M. W. Deem, *Monte Carlo Simulations*, pp. 25–36. Totowa, NJ : Humana Press, 2008. [30](#)

- [12] A. Boutin, A. H. Fuchs, D. B. Pre, and R. M. Cedex, "Grand canonical Monte Carlo simulations of adsorption of mixtures of xylene molecules in faujasite zeolites Simulation model," 1997. [30](#)
- [13] F. F. Mandl, *Statistical physics*. Chichester [West Sussex]; New York : Wiley, 2nd ed ed., 1988. Includes bibliographical references (pages 374-377) and index. [31](#), [48](#)
- [14] M.P.Allen and D. Tildsley, *Computer Simulation in Chemical Physics*. springer s ed., 1992. [32](#)
- [15] S.Chapman, "The Royal Society is collaborating with JSTOR to digitize, preserve, and extend access to Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. (R) www.jstor.org," *Royal Society of London*, 1924. [35](#)
- [16] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, and P. Weinerl, "A New Force Field for Molecular Mechanical Simulation of Nucleic Acids and Proteins," *J. Am. Chem*, no. 17, pp. 765–784, 1984. [35](#)
- [17] M. Waldman and A. T. Hagler, "New Combining Rules for Rare Gas van der Waals Parameters," no. October 1992, 1993. [37](#)
- [18] J. DELHOMMELLE and P. MILLIÉ, "Inadequacy of the lorentz-berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation," *Molecular Physics*, vol. 99, no. 8, pp. 619–625, 2001. [37](#)
- [19] P. P. Ewald, "Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale," *Annalen der Physik*, vol. 369, no. 3, pp. 253–287, 1921. [38](#)
- [20] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, "Particle mesh ewald : An n.log(n) method for ewald sums in large systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 12, pp. 10089–10092, 1993. [38](#)
- [21] M. Deserno and C. Holm, "How to mesh up ewald sums. ii. an accurate error estimate for the particle–particle–particle-mesh algorithm," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 18, pp. 7694–7701, 1998. [38](#)

- [22] J. V. L. Beckers, C. P. Lowe, and S. W. D. Leeuw, "An iterative ppm method for simulating coulombic systems on distributed memory parallel computers," *Molecular Simulation*, vol. 20, no. 6, pp. 369–383, 1998. [38](#)
- [23] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, and A. T. Hagler, "An ab Initio CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates," no. 3, pp. 2978–2987, 1994. [39](#)
- [24] J.-r. Hill and J. Sauer, "Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 1. Dense and Microporous Silica," pp. 1238–1244, 1994. [39](#)
- [25] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2007. [39](#)
- [26] A. Pertsin and Kitař, *The atom-atom potential method : applications to organic molecular solids*. [39](#)
- [27] B. Widom, "Some Topics in the Theory of Fluids," *J. Chem. Phys*, vol. 2808, no. May 2012, 1963. [41](#)
- [28] K. Shing and K. Gubbins, "The chemical potential in dense fluids and fluid mixtures via computer simulation," *Molecular Physics*, vol. 46, no. 5, pp. 1109–1128, 1982. [42](#)
- [29] J. Kolafa and I. Nezbeda, "The Lennard-Jones fluid : An accurate analytic and theoretically-based equation of state," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 100, 1994. [42](#), [43](#)
- [30] K. Gubbins, "The Lennard-Jones equation of state revisited," *Molecular Physics*, vol. 78, no. 3, pp. 591–618, 1993. [43](#)
- [31] G. Torrie and J. Valleau, "Nonphysical sampling distributions in monte carlo free-energy estimation : Umbrella sampling," *Journal of Computational Physics*, vol. 23, no. 2, pp. 187 – 199, 1977. [44](#)
- [32] J. Kästner, "Umbrella sampling," *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 1, no. 6, pp. 932–942, 2011. [44](#)
- [33] J. Comer, J. C. Gumbart, H. Jérôme, L. Tony, A. Pohorille, and C. Chipot, "The adaptive biasing force method : Everything you always wanted to know but were afraid to ask," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 3, pp. 1129–1151, 2015. PMID : 25247823. [44](#)

- [34] E. Darve, D. Rodriguez-Gomez, and A. Pohorille, "Adaptive biasing force method for scalar and vector free energy calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 14, p. 144120, 2008. [44](#)
- [35] R. Vermorel, F. Oulebsir, and G. Galliero, "Communication : A method to compute the transport coefficient of pure fluids diffusing through planar interfaces from equilibrium molecular dynamics simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, no. 10, p. 101102, 2017. [46](#), [50](#), [51](#)
- [36] A. Botan, B. Rotenberg, V. Marry, P. Turq, and B. Noetinger, "Hydrodynamics in clay nanopores," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 32, pp. 16109–16115, 2011. [47](#)
- [37] H. Frentrup, C. Avendaño, M. Horsch, and E. Müller, "Modelling fluid flow in nanoporous membrane materials via non-equilibrium molecular dynamics," *Procedia Engineering*, vol. 44, pp. 383 – 385, 2012. Euromembrane Conference 2012. [47](#)
- [38] F. V. Swol and G. S. Heffelfinger, "Gradient-Driven Diffusion Using Dual Control Volume Grand Canonical Molecular Dynamics (DCV-GCMD)," vol. 408, pp. 299–304, 1996. [47](#)
- [39] J. M. D. MacElroy, "Nonequilibrium molecular dynamics simulation of diffusion and flow in thin microporous membranes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, no. 6, pp. 5274–5280, 1994.
- [40] R. F. Cracknell, D. Nicholson, and N. Quirke, "Direct molecular dynamics simulation of flow down a chemical potential gradient in a slit-shaped micropore," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 2463–2466, Mar 1995. [47](#)
- [41] M. G. Martin, A. P. Thompson, and T. M. Nenoff, "Effect of pressure, membrane thickness, and placement of control volumes on the flux of methane through thin silicalite membranes : A dual control volume grand canonical molecular dynamics study Effect of pressure, membrane thickness, and placement of," *J. Chem. Phys.*, vol. 7174, 2001. [47](#), [48](#)
- [42] T. A. Centeno and A. B. Fuertes, "Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin," *Journal of Membrane Science*, vol. 160, no. 2, pp. 201 – 211, 1999. [49](#)

- [43] S. Sircar and M. Rao, "Nanoporous carbon membranes for gas separation," in *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes* (N. Kanellopoulos, ed.), vol. 6 of *Membrane Science and Technology*, pp. 473 – 496, Elsevier, 2000. 49
- [44] P. Liu, E. Harder, and B. J. Berne, "On the calculation of diffusion coefficients in confined fluids and interfaces with an application to the liquid-vapor interface of water," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 21, pp. 6595–6602, 2004. 50
- [45] D. Duque, P. Tarazona, and E. Chacón, "Diffusion at the liquid-vapor interface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 13, p. 134704, 2008. 50
- [46] A. Botan, B. Rotenberg, V. Marry, P. Turq, and B. Noetinger, "Hydrodynamics in clay nanopores," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 32, pp. 16109–16115, 2011. 50
- [47] H. Hoang and G. Galliero, "Grand canonical-like molecular dynamics simulations : Application to anisotropic mass diffusion in a nanoporous medium," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 18, p. 184702, 2012. 50
- [48] R. Krishna and J. M. van Baten, "In silico screening of metal-organic frameworks in separation applications," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 10593–10616, 2011. 50
- [49] J. Kärger, D. Ruthven, and D. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*. Wiley, 2012.
- [50] F. Zhu, E. Tajkhorshid, and K. Schulten, "Collective diffusion model for water permeation through microscopic channels," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 224501, Nov 2004. 50
- [51] S. E. Strong and J. D. Eaves, "Atomistic hydrodynamics and the dynamical hydrophobic effect in porous graphene," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 10, pp. 1907–1912, 2016. PMID : 27139634. 50
- [52] S. K. Bhatia, "Characterizing structural complexity in disordered carbons : From the slit pore to atomistic models," *Langmuir*, vol. 33, no. 4, pp. 831–847, 2017. PMID : 27996264. 50

- [53] D. Duque, P. Tarazona, and E. Chacón, "Diffusion at the liquid-vapor interface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 13, p. 134704, 2008. [50](#)
- [54] C. Sun, M. S. H. Boutilier, H. Au, P. Poesio, B. Bai, R. Karnik, and N. G. Hadjiconstantinou, "Mechanisms of molecular permeation through nanoporous graphene membranes," *Langmuir*, vol. 30, no. 2, pp. 675–682, 2014. PMID : 24364726. [50](#)
- [55] D. Cohen-Tanugi and J. C. Grossman, "Water desalination across nanoporous graphene," *Nano Letters*, vol. 12, no. 7, pp. 3602–3608, 2012. PMID : 22668008. [50](#)
- [56] D. Cohen-Tanugi, L.-C. Lin, and J. C. Grossman, "Multilayer nanoporous graphene membranes for water desalination," *Nano Letters*, vol. 16, no. 2, pp. 1027–1033, 2016. PMID : 26806020. [50](#)
- [57] F. Detcheverry and L. Bocquet, "Thermal fluctuations of hydrodynamic flows in nanochannels," *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 012106, Jul 2013. [50](#)
- [58] J. Erpenbeck and W. Wood, "Molecular dynamics techniques for hard-core systems," 1977. [53](#)
- [59] T. Ryan, *Modern regression methods*. No. vol. 1 in Wiley series in probability and mathematical statistics. Probability and mathematical statistics, Wiley, 1997. [57](#)
- [60] D. Montgomery, *Applied Statistics and Probability for Engineers, 6th Edition* .: John Wiley and Sons, Incorporated, 2013. [57](#)

Chapitre 3

Génération des structures de kérogène mature

Sommaire

Introduction	66
3.1 Méthodes de génération des structures de kérogène	67
3.1.1 La méthode HRMC	67
3.1.2 La méthode de trempé ou recuit simulé (simulated quenching/annealing)	69
3.2 Modèle de kérogène II-D	71
3.2.1 Propriétés chimiques du kérogène II-D postmature	71
3.2.2 Discussion et comparaison du II-D aux autres modèles	72
3.3 Composition des structures 3D	74
3.3.1 Approche par conservation de la composition chimique du kéro- gène immature	74
3.3.2 Approche en considérant l'expulsion de la phase fluide	75
3.3.3 Approche sans phase fluide	77
3.4 Protocole de simulation moléculaire	78
3.4.1 Protocole de simulation	78
3.5 Caractérisation des structures	81
3.5.1 Structures avec la phase fluide	81
3.5.2 Caractérisation avancée des structures retenues pour la suite de l'étude	85
3.5.3 Porosité et distribution de tailles de pores	86
Conclusion	88
3.6 Références	90

Introduction

Le kérogène représente la partie la plus abondante de la matière organique dans la roche sédimentaire. Il diffère selon son origine (marine, lacustre ou terrestre) et son niveau de maturité. Il est caractérisé par une structure poreuse amorphe et des pores ayant une taille moyenne inférieure à 2 nanomètres (appelés micropores). Le kérogène est insoluble dans les solvants alcalins et organiques tels que le chloroforme ou le dichlorométhane en raison de son poids moléculaire élevé¹.

Dans les réservoirs de schiste, les hydrocarbures sont considérés comme majoritairement stockés dans le kérogène, qui se trouve sous forme de nodules dispersés dans la matrice minérale et représente généralement moins de 5% de la teneur totale en poids de la roche.

Il existe deux différentes méthodes d'extraction du kérogène organique de la matière minérale à savoir :

- Les méthodes physiques basées sur la différence de densité (sink-float method)² ou par mouillage différentiel du kérogène et des minéraux par deux liquides non miscibles (méthode de Quass)³. L'avantage principal de ces méthodes, c'est qu'aucune altération chimique n'est appliquée à l'échantillon, néanmoins la séparation du kérogène du minéral demeure incomplète.
- Les méthodes chimiques basées sur une acidification de la matière non organique en utilisant des acides chlorhydriques et hydrofluoriques. Le traitement par ces acides conduit à un fractionnement de la matière organique et son altération ainsi que certains résidus de matière minérale⁴ (principalement de la pyrite).

Pour toutes ces raisons, la séparation du kérogène de la matière minérale altère ses propriétés chimiques et entraîne un matériau sous forme de poudre, ce qui empêche la réalisation d'expériences de perméation sur du kérogène pur capables de capturer des conditions de réservoir in situ.

Nous recourons donc aux techniques numériques consistant à reconstruire par le biais de simulations moléculaires de type Monte Carlo et dynamique moléculaires des modèles de kérogène d'origines et de maturités différentes sur lesquels des expériences numériques d'adsorption, de diffusion et de perméation peuvent être réalisées dans des conditions de réservoir typiques des gaz de schistes.

À l'échelle moléculaire, le kérogène est composé principalement de clusters polyaromatiques de carbones réticulés entre eux par des petits groupements alkyles⁵ ainsi que d'une

partie non négligeable d'hétéro-atomes (O, S, N) dont les proportions varient en fonction de la maturité.

Ce chapitre est dédié à la description du modèle de kérogène mature utilisé dans ce travail ainsi qu'à la description détaillée du protocole de génération des membranes de kérogène.

- la première section est consacrée aux méthodes de reconstruction des membranes de matériaux microporeux désordonnés de type kérogène et carbones microporeux .
- La deuxième section décrit le modèle de kérogène utilisé et ses propriétés chimiques.
- La troisième section est dédiée à la description détaillée des simulations moléculaires et du protocole de génération des membranes de kérogène.
- La quatrième section rapporte les résultats de caractérisation des structures de kérogène générées.

3.1 Méthodes de génération des structures de kérogène

Dans le but de reconstruire des modèles 3D de kérogènes réalistes, la composition chimique et la densité du kérogène doivent être reproduites. Pour cela, il existe deux principales méthodes de reconstruction numériques utilisées dans la littérature, à savoir : la méthode HRMC et la méthode de trempe ou recuit simulé.

3.1.1 La méthode HRMC

La méthode HRMC ^[1] a été largement utilisée pour la reconstruction des modèles de carbones microporeux amorphes^{6,7}. À partir d'une configuration initiale d'atomes respectant la composition chimique du matériau dans une boîte de simulation de volume imposé, des mouvements de Monte Carlo des atomes sont réalisés, à travers lesquels certaines propriétés cibles de la structure, mesurées expérimentalement, sont ajustées tout en minimisant l'énergie⁷ de l'ensemble du système en utilisant un champ de force réactif (Airebo, Rebo, Reax FF)⁸⁻¹⁰.

Le volume de la boîte de simulation est choisi de sorte que la densité du système correspond à la densité supposée ou mesurée expérimentalement du matériau. Aucune hypothèse

[1]. HRMC : Hybrid Reverse Monte Carlo

n'est émise sur l'arrangement des atomes et le potentiel réactif doit donc être judicieusement calibré pour obtenir une structure finale plausible.

Le processus de minimisation de l'énergie s'effectue en limitant les configurations moléculaires possibles au moyen de la fonction de distribution radiale expérimentale (RDF). D'autres contraintes, telle que la porosité, peuvent être utilisées en plus de la fonction de distribution radiale. Opletal et al¹¹ ainsi que Farmahini et al¹² ont utilisé cette dernière contrainte. Le contrôle de la porosité du modèle se fait en imitant la porosité expérimentale de l'échantillon. Pour cela, ils ont découpé la boîte de simulation en grilles et ont mesuré le taux d'occupation [$\alpha = 1 - \text{porosité}$] de chaque grille associé à une erreur^{11,12} qui représente l'écart entre la fraction du volume poreux expérimentale et celle obtenue par simulation HRMC.

La contrainte cible la plus utilisée est la fonction de distribution radiale (RDF) expérimentale du matériau, notée $g(r)$. Les pics de $g(r)$ sont liés à la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre atome. Cette fonction est obtenue par transformée de Fourier inverse des données expérimentales du facteur de structuration (FS [2]), noté $S(q)$ et donné par la relation suivante :

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{q} \int r(g(r) - 1) \sin(qr) dr \quad (3.1)$$

Où q représente le vecteur d'onde (scattering vector) et ρ la densité. Le facteur de structuration^{12,13}, $S(q)$, est mesuré par diffusion neutron ou rayon X.

En règle générale, le facteur de structuration devrait être préféré en tant que contrainte cible puisque la fonction de distribution radiale est soumise à des erreurs lors de la transformée de Fourier. Cependant, le calcul du facteur de structuration lors des simulations HRMC est très coûteux en terme de temps de calcul¹⁴ par rapport à la fonction de distribution radiale. De plus, en considérant que le facteur de structuration simulé serait nécessairement affecté par des oscillations dues aux conditions aux limites périodiques du système¹⁴, les $g(r)$ sont de ce fait utilisées comme contraintes cibles pour reconstruire les modèles atomiques du matériau ou de la structure étudiée.

Cette méthode est souvent adoptée dans la reconstruction des structures 3D de kérogènes microporeux amorphes. Dans leurs travaux récents, Bousige et al¹⁵ ont utilisé la méthode HRMC combinée avec la dynamique moléculaire pour la relaxation et ce pour différents types de kérogènes d'origines et de maturités différentes. La combinaison MD-

[2]. FS : Facteur de Structuration

HRMC est au moins un ordre de grandeur plus rapide que la méthode classique HRMC et ce pour obtenir des structures finales aux propriétés comparables¹⁴.

Les auteurs ont généré pour chaque échantillon de composition chimique et de fonction de distribution radiale $g(r)$ expérimentale données, des structures avec des masses volumiques allant de 0,8 à 2,2 g/cm³, dans le but de trouver in fine les échantillons qui correspondent le mieux entre les données expérimentales et les résultats des simulations.

Néanmoins, en employant la méthode HRMC, plusieurs minima d'énergie correspondant à des états métastables peuvent apparaître au cours du processus de minimisation, ce qui peut conduire à un grand nombre de structures finales. Pour remédier à ce problème, Il a été constaté que l'utilisation d'une procédure HRMC multi-étapes (multi-stage) contribue à réduire le nombre de structures finales probables. La première étape conduit à une structure ayant un minimum profond d'énergie potentielle tandis que les étapes suivantes affinent la structure en utilisant des contraintes cibles supplémentaires outre que la $g(r)$ comme la porosité^{11,12} (volume poreux).

3.1.2 La méthode de trempe ou recuit simulé (simulated quenching/annealing)

Les compositions chimiques de certains échantillons de kérogène ont été précisément caractérisées à partir des analyses C13-NMR [3], S-XANES [4] et la spectroscopie XPS [5] et ce grâce aux travaux de chercheurs d'Exxon et d'IFP-EN [6]¹⁶, et d'autres travaux^{17,18}. Des données analytiques sont disponibles pour plusieurs types de kérogènes d'origines différentes et à différents niveaux de maturité. Ces échantillons sont caractérisés en termes de :

- Analyse élémentaire (H, C, N, S, O).
- Analyse des groupes fonctionnels impliquant des atomes N, S et O.
- Structure des atomes de carbone : aromaticité des molécules, pourcentage de carbones aromatiques avec liaison (O, S, N, sp³ C) et longueur de chaîne aliphatique du carbone.

Ces données ont été très utiles pour dériver les modèles moléculaires de kérogène. En effet, Ungerer et al¹⁹ dans leur récents travaux ont sélectionné plusieurs types de kérogènes de maturités et d'origines différentes à savoir des échantillons de type I-A provenant des shales

[3]. C13-NMR :Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance

[4]. S-XANES : Sulfur X-ray Absorption Near Edge Structure

[5]. XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

[6]. IFP-EN : Institut Français de Pétrole-Énergie Nouvelle

de Green River aux états unis, des échantillons II-A, II-B, II-C et II-D provenant du Duvernay (Canada) dont la maturité augmente du II-A (immature) au II-D (postmature) et aussi des échantillons de type III immature typique des environnements de dépôts deltaïques.

Le modèle moléculaire de chaque échantillon est construit en respectant sa composition chimique en terme de composition en atomes de carbones et d'hydrogène ainsi que d'hétéroatomes S (soufre), N (azote) et O (oxygène) et du pourcentage en carbone aromatique. Les modèles de kérogène sont aussi construits d'une manière à ajuster les longueurs de liaison d'équilibre, les angles simples et les angles dièdres.

Afin de construire des modèles de kérogènes 3D à partir des modèles unitaires, plusieurs travaux récents²⁰⁻²² ont utilisé la méthode de la trempe/recuit simulé dont le processus est décrit ci-après :

- Initialement, on place de 5 à 12 molécules de kérogène dans une boîte de dimension $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ dont la masse volumique ne dépasse pas $0,1 \text{ g/cm}^3$. Il est également possible d'inclure les composés générés in situ (hydrocarbures, résines et asphaltènes) dans la boîte initiale de simulation dans le but de modéliser toute la matière organique générée au cours du processus de maturation (cf travaux de Collell et al²⁰).
- Après avoir préparé la boîte de simulation, plusieurs configurations initiales sont générées en effectuant une simulation NVT à haute température (1000 K) et à faible densité ($< 0.1 \text{ g/cm}^3$). Ces dernières correspondent à des états du système séparés par des intervalles de temps suffisamment longs, de sorte que les configurations obtenues soient décorélées.
- Ensuite, pour chaque configuration initiale générée, on effectue des simulations successives de type NPT avec quatre paliers de température décroissante (900 K, 700K, 500 K et 300K) à une pression constante de 200 bar, la matière organique est donc condensée et amenée dans des conditions de réservoir.

Contrairement à la méthode HRMC, la densité de la structure étudiée par la méthode de trempe/recuit simulé est un résultat de la simulation NPT. De plus, aucune contrainte n'est imposée hormis la structure chimique qui est soigneusement préparée en calibrant sa composition sur des données expérimentales de type C13-NMR, S-XANES. Quant au champ de force, la méthode du recuit simulé utilise des potentiels classiques de type PCFF, CVFF, OPLS...etc (cf section 2.3.6), contrairement à la méthode HRMC qui utilise des potentiels réactifs pour la formation et la rupture des liaisons, permettant de modéliser le processus de maturation et formation du kérogène. .

3.2 Modèle de kérogène II-D

Le modèle de kérogène utilisé dans cette étude est le II-D (postmature) d'origine marine correspondant à la fenêtre à gaz (voir figure 3.1) dont les échantillons ont été récoltés dans les schistes du Duvernay au Canada. Ce modèle peut représenter les kérogènes contenus dans les schistes gazeux du Barnett et de Haynesville qu'on retrouve aux États Unis. Il convient de noter que dans tout ce qui suit, les résultats et les discussions sont présentés pour le kérogène de type II-D postmature.

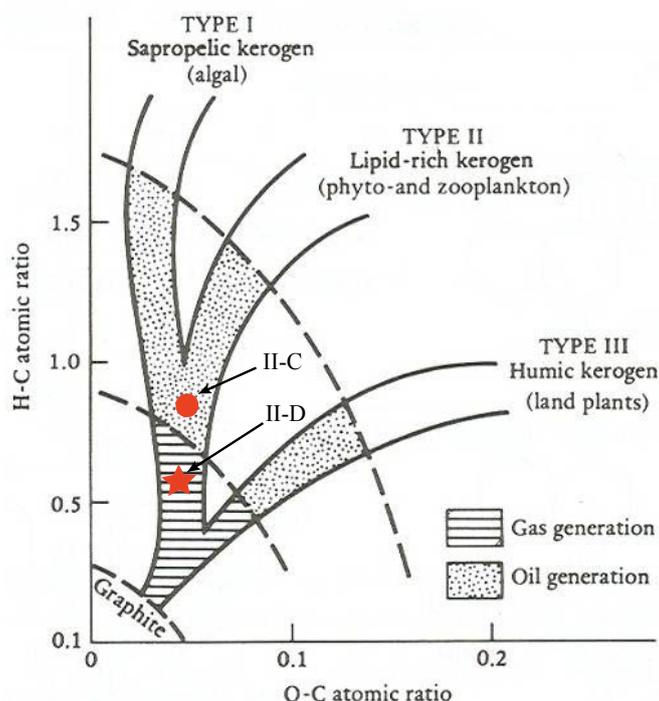


Figure 3.1: Figure représentant le diagramme de Van Krevelen : l'étoile rouge sur le diagramme indique le type de kérogène utilisé dans ce travail se situant dans la fenêtre à gaz (type II-D)

3.2.1 Propriétés chimiques du kérogène II-D postmature

Le modèle conçu pour le kérogène II-D (voir figure 3.2) a pour formule chimique $C_{175}H_{102}O_9N_4S_2$ et une masse moléculaire $M_w = 2468.9$ g/mol.

D'après le tableau 3.1, Les rapports H/C, O/C, N/C et S/C du modèle II-D sont très proches des expériences et présentent un écart aux expériences ne dépassant pas 2%. L'aromaticité moyenne du modèle d'Ungerer et al est de 79% contre 80% pour les données RMN et 72% pour les données XPS).

Un bon accord est également observé pour le pourcentage de carbones aromatiques avec liaisons (N, S, O, sp^3 C), soit 29% pour le modèle et 24% observé à partir de la RMN

du ^{13}C .

En conclusion, le modèle d'Ungerer et al permet une bonne correspondance avec l'analyse élémentaire et l'analyse des groupes fonctionnels.

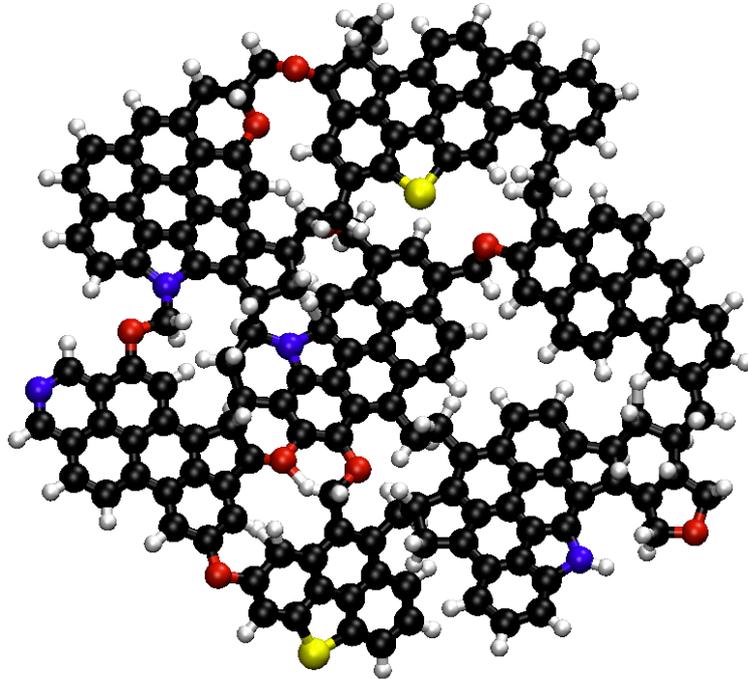


Figure 3.2: Image représentant le modèle moléculaire du kérogène type II-D construit par Ungerer et al¹⁹. Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les blanches correspondent aux atomes d'hydrogène, les rouges aux atomes d'oxygène, les bleus à l'azote et les jaunes indiquent les atomes de soufre

3.2.2 Discussion et comparaison du II-D aux autres modèles

Expérimentalement, l'intérêt d'utiliser les méthodes de caractérisation RMN ^{13}C , X (XPS) et S-XANES est de caractériser les kérogènes de manière non destructive en s'offrant la possibilité de déterminer leurs compositions chimiques sans pour autant les altérer. En ce qui concerne le modèle de kérogène utilisé (II-D postmature), la composition chimique en terme du rapport atomique H/C et du pourcentage de carbones aromatiques est bien respectée, avec des écarts relatifs aux expériences de 2% et 5% respectivement, ce qui est également le cas pour les modèles les moins matures¹⁹. Les écarts sont comparables aux incertitudes des techniques de mesures expérimentales, comme l'illustrent les différences entre l'aromatique XPS et la RMN ^{13}C , qui peut atteindre 8% (voir tableau 3.1). Le rapport atomique H/C est de 0.58 et l'aromaticité de 0.80 pour le modèle II-D postmature. Le kérogène II-D utilisé dans cette étude (correspondant à la métagenèse qui représente la fenêtre de génération des gaz secs) est caractérisé par un rapport H/C et O/C faibles. Ceci

Tableau 3.1: Composition et paramètres structuraux du modèle moléculaire du kérogène de type II-D correspondant à la fenêtre à gaz. La cible correspond aux données de Kelemen et al²³. Le modèle correspond au modèle moléculaire du kérogène II-D développé par Ungerer et al¹⁹

Composition chimique	II-D donnée cible	II-D modèle Ungerer
H/C	0.56	0.58
O/C	0.047	0.051
N/C	0.021	0.023
S/C	0.01	0.011
% du carbone aromatique XPS(a) ou NMR(b)	72 (a) 80(b)	79
nbre d'atomes C par cluster aromatique	20	19.9
Fraction des aromatiques lié (N, O, S, C sp ³)	0.24	0.28
atome O dans C-O par 100 C	4.7	5.1
nbre de O dans le groupe (COOH) par 100 C	0	0
nbre de O dans le groupe (>C=O) per 100 C	0	0
Pyrrolique (% molaire de N)	62	75
Pyridinique (% molaire de N)	15	25
Quaternaire (% molaire de N)	23	0
S aromatique (% de S organique)	80	100
S aliphatique (% de S organique)	20	0

est particulièrement dû à la perte des hétéro-atomes (O, S, N) et à son degré de maturité élevé.

Le rapport atomique H/C est de 1.5 pour le modèle immature I-A. Les différences de carbones aromatiques sont importantes, l'aromaticité varie de 0.25 pour l'échantillon I-A le moins mature à 0.80 pour l'échantillon II-D. L'augmentation de la maturité dans les échantillons de type II (du II-A le moins mature au II-D le postmature) entraîne une fraction croissante du carbone aromatique protoné et une fraction décroissante de carbones aromatiques avec liaisons (S, O, N, C sp³), et cette tendance est correctement reproduite dans les modèles moléculaires d'Ungerer et al.

3.3 Composition des structures 3D

Dans notre travail, nous avons généré des structures 3D en utilisant trois différents protocoles, à savoir :

- Approche par conservation de la composition chimique du kérogène immature.
- Approche en considérant l'expulsion de la phase fluide.
- Approche sans phase fluide.

3.3.1 Approche par conservation de la composition chimique du kérogène immature

Tissot et welte⁴ ont émis l'hypothèse qu'au cours du processus de maturation du kérogène, la composition chimique reste conservée et aucun composé chimique (alcane, CO₂, résine et asphaltène) n'est expulsé. Dans leur récente étude, Collell et al²⁰ ont généré des structures de kérogène II-C (voir figure 3.1) propice à la formation de gaz humide correspondant à la phase de catagenèse. Pour cela, ils ont rajouté aux molécules de kérogène les composés générés au cours du processus de maturation allant du début de la diagénèse jusqu'aux composés légers, notamment le méthane, créés à la fin de la catagenèse par crackage thermique.

Dans un premier temps, nous avons adopté cette méthode afin de générer nos structures de kérogène II-D en incluant une composition de fluide correspondant au début de la phase de métagenèse (alcane légers, certaines longues chaînes cycliques et aromatiques, eau, CO₂) dont la composition détaillée ne peut être rapportée, car il s'agit de données confidentielles qui nous ont été fournies par TOTAL. Le tableau 3.2 représente la composition (fractions

massiques) des composés organiques utilisés dans cette approche.

Tableau 3.2: Composition de la matière organique avec inclusion de la phase fluide (Hydrocarbures+eau+CO₂)

Type de molécule	Nombre	Fraction massique (%)
Kérogène II-D	12	71.87
C1-C10	-	20.25
C14 et Toluène	-	8.87

Tableau 3.3: Comparaison de la composition et bilan atomique du modèle de matière organique utilisé dans cette étude et le modèle de référence pour le kérogène II-A (immature) donné par Kelemen et al²³

Phase	Rapport H/C	Rapport O/C
Kérogène II-D	0.58	0.051
Hydrocarbures+CO ₂ +H ₂ O	2.63	0.195
Ce modèle	1.171	0.093
Kérogène II-A immature	1.17	0.097

L'objectif étant d'avoir une composition initiale globale (kérogène+hydrocarbures+CO₂+eau) qui correspond au mieux à la composition du kérogène de type II immature ayant un rapport H/C=1.17 et un rapport O/C=0.097 afin de satisfaire l'hypothèse de Tissot et Welte⁴ de conservation de la masse atomique du kérogène immature (voir tableau 3.3). On remarque que les bilans atomiques H/C et O/C de notre modèle de matière organique sont en très bon accord avec les résultats des bilans atomiques du kérogène immature type II-A publiés par Kelemen et al²³.

3.3.2 Approche en considérant l'expulsion de la phase fluide

La deuxième approche utilisée dans ce travail pour générer les structures de kérogène II-D vise à considérer une très petite fraction de fluide principalement du méthane (voir tableau 3.4).

Le gaz généré en fin de catagénèse et au cours de la métagenèse est produit par craquage thermique des huiles déjà générées durant le processus de maturation. Des études

récentes^{24,25} indiquent qu'au stade de la conversion du kérogène en huile correspondant à la phase de catagenèse, la pression des pores ne peut s'approcher de la pression lithostatique que dans des conditions de perméabilité exceptionnellement faibles. Toutefois, lors de la transformation des hydrocarbures pétroliers lourds en gaz par crackage thermique (phase de métagenèse), la pression des pores augmente rapidement jusqu'à la pression lithostatique^{26,27}. Lorsque la pression des pores avoisine la pression lithostatique, des microfuitures apparaissent, puis se développent et s'inter-connectent. À ce stade, les fluides contenus dans la matière organique solide commencent à migrer à travers le réseau de microfuitures. Les gaz générés durant la phase de métagenèse se caractérisent par une forte pression²⁸ dissolvant ainsi les huiles (légères) déjà produites par crackage et les entraînant par diffusion à travers la matière organique microporeuse solide puis dans le réseau de microfuitures.

Les analyses de Rock-Eval²⁹ consistent à donner des informations sur le contenu organique des roches et sont utilisées habituellement pour l'évaluation des ressources en hydrocarbures en place, par les géochimistes du pétrole (voir figure 3.3).

La figure 3.3 montre une courbe typique d'une pyrolyse Rock-Eval. Le pic S1 représente la fraction massique des hydrocarbures libres présents dans l'échantillon avant la pyrolyse Rock-Eval. Le pic S2 représente la fraction des hydrocarbures générés par crackage thermique du kérogène entre 300°C et 550°C. Le pic S3 représente la fraction de CO₂ produite pendant la dégradation thermique du kérogène. T_{max} donne une indication sur la maturité de l'échantillon : plus l'échantillon est mature et plus la température maximale liée au crackage thermique est élevée.

Tableau 3.4: Composition de la matière organique en considérant une expulsion quasi-totale des hydrocarbures

Type de molécule	Nombre de molécules	Fraction massique (%)
Kérogène II-D	5	96.86
CH ₄	25	3.14

Des analyses géochimiques ont été menées sur une large gamme d'échantillons de schiste du Barnett, de différentes maturités, pouvant être représentés par les kérogènes de type II développés par Ungerer et al.

Jarvie et al³⁰ ont réalisé des analyses de pyrolyse Rock-Eval sur des échantillons de

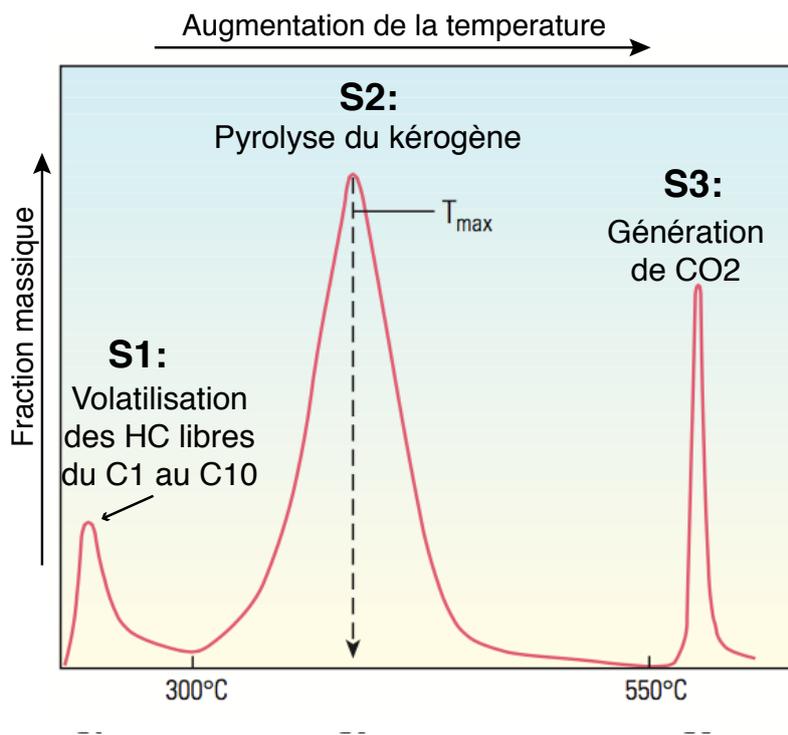


Figure 3.3: Analyse de la pyrolyse Rock-Eval : Les échantillons sont pyrolysés en deux étapes. Le pic S1 représente la fraction massique des hydrocarbures libres présents dans l'échantillon avant la pyrolyse Rock-Eval. Le pic S2 représente la fraction des hydrocarbures générés par crackage thermique du kérogène entre 300°C et 550°C. Le pic S3 représente la fraction de CO₂ produite pendant la dégradation thermique du kérogène. T_{max} donne une indication sur la maturité de l'échantillon

différentes maturités.

Les kérogènes les plus matures (propices à la formation des gaz) présentent des pics S1 [7] de l'ordre de 2%, ce qui est du même ordre de grandeur que la fraction de méthane (~ 3%) choisie dans notre modèle de reconstruction.

3.3.3 Approche sans phase fluide

Nous avons également reconstruit des structures 3D de kérogène II-D en utilisant la même approche que Ungerer et al¹⁹ et ce en ne considérant que des molécules de kérogène, sans présence de fluide dans la boîte de simulation.

[7]. Pic S1 : La fraction massique des hydrocarbures libres présents dans l'échantillon avant l'analyse de pyrolyse Rock-Eval

3.4 Protocole de simulation moléculaire

3.4.1 Protocole de simulation

Pour les trois approches, nous avons utilisé la dynamique moléculaire afin de simuler la matière organique dans des conditions typiques d'un réservoir de gaz de schiste (température=300K et pression= 200bars).

Initialement, la matière organique est placée dans une boîte de simulation d'une taille de $100\text{\AA} \times 100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$ avec une densité inférieure à 0.1 g/cm^3 , une illustration d'un état initial des molécules de kérogène II-D à 1000K est représentée dans la figure 3.4) Les simulations

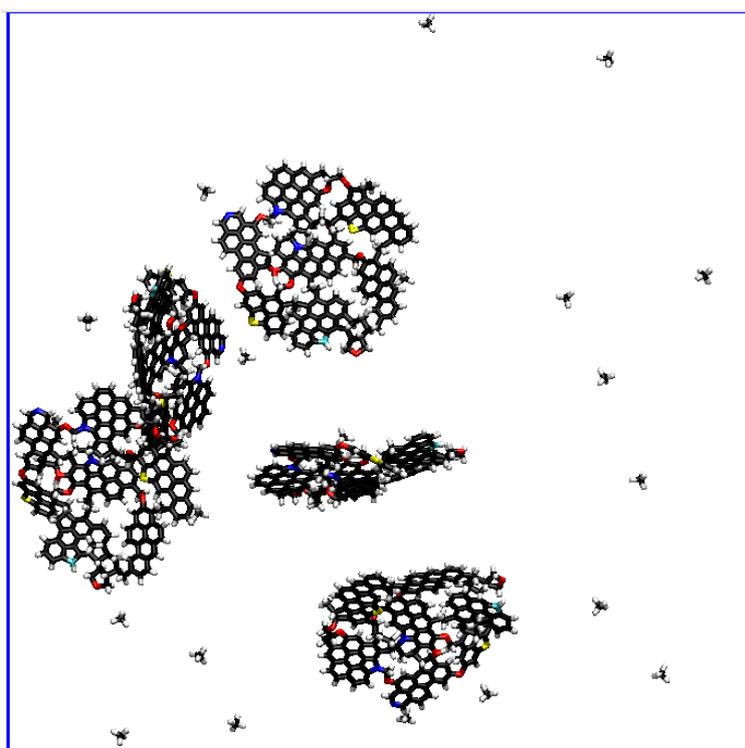


Figure 3.4: État initial des molécules de kérogène II-D+CH4 dispersées dans une boîte de simulation de taille $100\text{\AA} \times 100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$

ont été réalisées avec le logiciel de dynamique moléculaire LAMMPS/Scienomics, le champ de force tout atomes PCFF (cf section 2.3.6) a été utilisé pour décrire les interactions moléculaires, prenant en compte les interactions intermoléculaires et intramoléculaires. Les interactions de Van der Waals sont modélisées par un potentiel Lennard-Jones 9-6. Les règles de combinaisons de Waldmann-Hagler ont été utilisées dans ces simulations, et nous avons imposé un rayon de coupure de 12\AA pour évaluer les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques. Des corrections longues distances ont été utilisées pour évaluer les interactions 9-6 de Van der Waals au delà du rayon de coupure dans les simulations

NPT et la méthode PPPM (cf section 2.3.5) pour évaluer les interactions électrostatiques à longue distance.

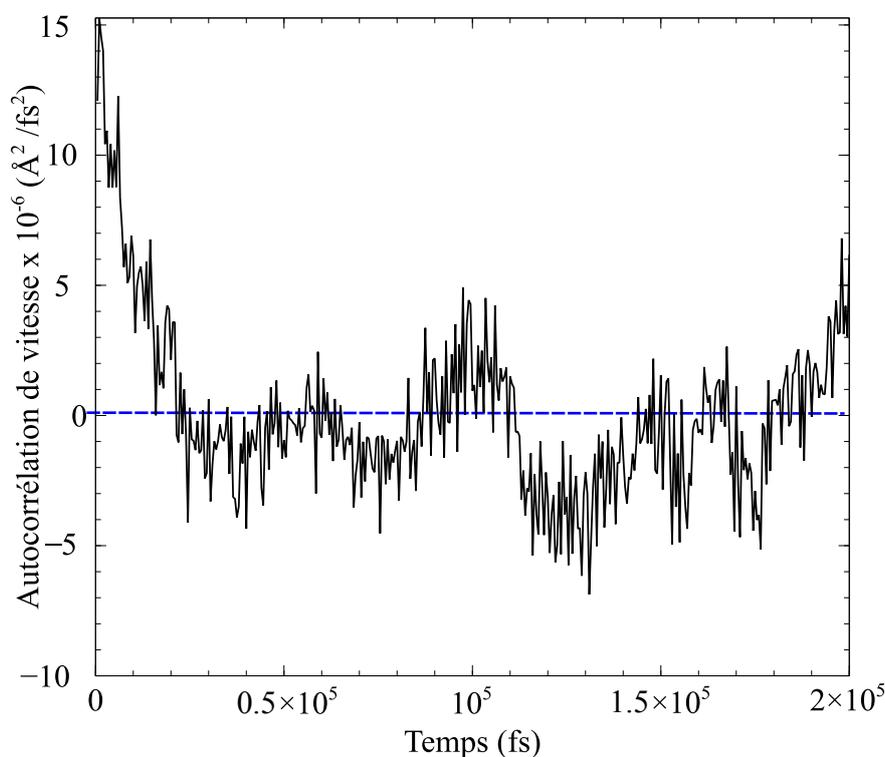


Figure 3.5: courbe représentant la fonction de décorrélation de la vitesse des molécules de kérogène II-D à T=1000K

Plusieurs structures ont été créées, et ce en rallongeant la simulation de relaxation initiale dans l'ensemble NVT à une température T=1000 K en utilisant le thermostat de Nosé-Hoover. Il a été trouvé que les vitesses des molécules de kérogène se décorrélaient au bout de 100 picosecondes (ps) (voir figure 3.5). Ainsi, à 1000K, toutes les 100 ps, on enregistre une configuration initiale qui constitue un point de départ pour une structure 3D.

Les configurations initiales collectées à T=1000K ont ensuite été comprimées dans l'ensemble NPT. Pendant ce processus, la pression a été maintenue à 200 bar et la température a été réduite progressivement de 900, 700, 500 jusqu'à 300 K (voir tableau 3.5 et figure 3.6). Le pas de temps utilisé dans ces simulations est de 1fs.

Le temps de simulation de chaque palier NPT a été choisi d'une manière à être suffisamment long pour assurer la convergence de la densité de la boîte de simulation et son énergie potentielle à leurs valeurs d'équilibre.

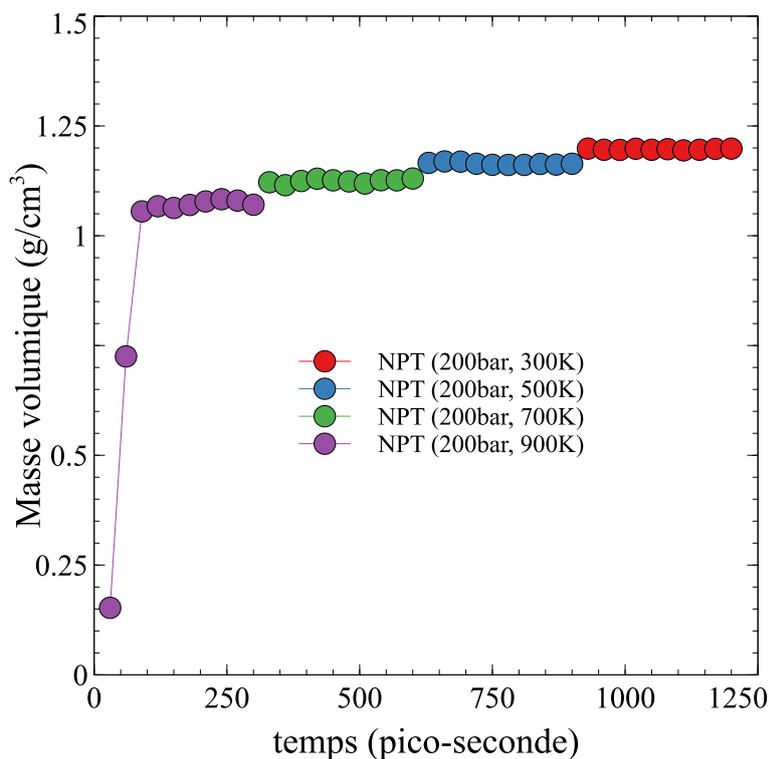


Figure 3.6: exemple de l'évolution de la densité des molécules de kérogène en fonction de la diminution de la température de 900K à 300K et en fonction du temps pour l'une des structures générée

Tableau 3.5: (a) :Protocole de relaxation de la matière organique fluide+kérogène II-D (première approche) correspondant au début de la fenêtre à gaz, (b) :Protocole de relaxation de la matière organique CH₄+kérogène II-D (deuxième approche avec la composition correspondant au pic S1)

Ensemble	Temperature (K)	Temps (ps)	Pression (bars)
NVT	1000	200(a,b)	-
NPT	900	200(a,b)	200
NPT	700	400 (a),300 (b)	200
NPT	500	400 (a),300 (b)	200
NPT	300	400 (a),300 (b)	200

3.5 Caractérisation des structures

3.5.1 Structures avec la phase fluide

Lorsqu'on considère la première approche (cf section 3.3.1) satisfaisant l'hypothèse de Tissot et Welte, l'inclusion de la composition fluide complète (hydrocarbures générés tout au long du processus de maturation+CO₂ et eau) conduit à une densité moyenne du système final de $\rho_{\text{simulée}}=0.89 \pm \text{g/cm}^3$. La fraction massique du kérogène pur représente $X_k=66.21\%$ de la masse totale du système tandis que la phase fluide représente une fraction massique $X_f=33.79\%$.

Afin de comparer les densités du kérogène pur construit sans considération de la phase fluide et celles des kérogènes générés avec fluide, on procède comme suit :

- On met 12 molécules de kérogène II-D dans une grande boîte de simulation et on suit le protocole décrit dans le tableau 3.5 et la section 3.4.1. La densité moyenne finale calculée aux conditions réservoirs ($T=300\text{K}$ et $P=200 \text{ bar}$) est de $\rho_k=1.22\pm 0.028 \text{ g/cm}^3$.
- Ensuite, la même composition de fluide contenant (hydrocarbures+eau+CO₂) en phase libre, c'est à dire sans inclure de molécules de kérogène, a été simulée en suivant le même protocole (tableau 3.5) et la densité finale du système de fluide calculée dans les mêmes conditions ($T=300\text{K}$ et $P=200 \text{ bar}$) est de $\rho_f=0.442\pm 0.004 \text{ g/cm}^3$.
- Finalement, on calcule la densité de mélange des deux composés purs $\rho_{\text{mélange}} = X_f\rho_f+X_k\rho_k=0.957 \text{ g/cm}^3$. Ce résultat est supérieur à la densité $\rho_{\text{simulée}}=0.89$ calculée lors de l'inclusion de la phase fluide. Cette diminution de densité traduit une forme d'immiscibilité des deux phases.

La figure (3.7) montre la distribution des molécules de kérogène et celle de la phase fluide. Par souci de clarté, on représente les molécules de kérogène en noir, celles de la phase fluide allant du C1 au C10 ainsi que l'eau et le CO₂ en cyan et celles du composé lourd et aromatique (C14 et toluène) en jaune. On remarque que les molécules de kérogène s'entassent sous forme de feuillets parallèles (π -stacking) ayant une affinité les uns pour les autres et créent des clusters formant une phase solide séparée. Le composé lourd (C14) et le toluène ont plus d'affinité pour les molécules de kérogène tandis que la phase fluide légère forme des poches nettement séparées.

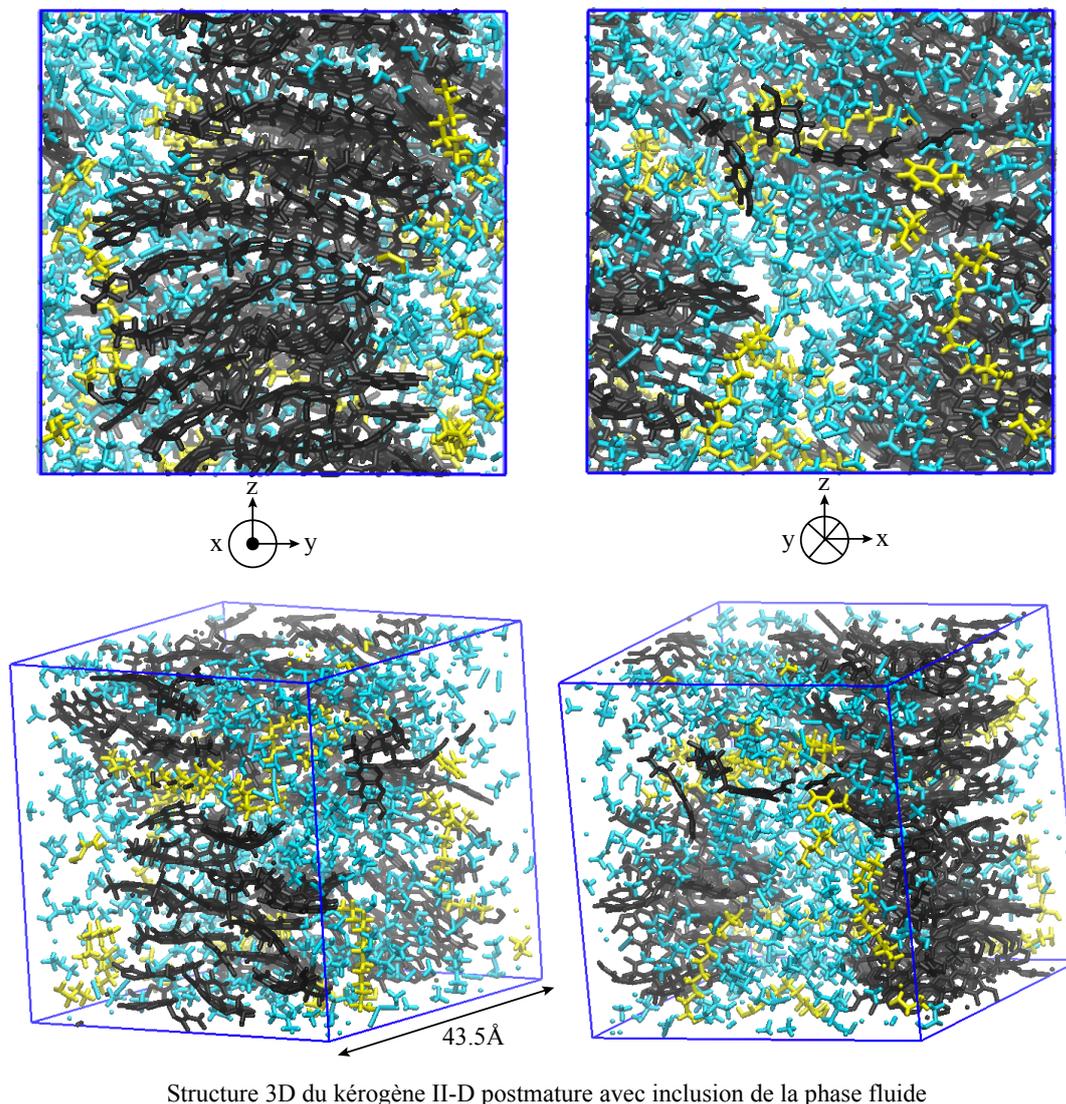


Figure 3.7: Structure 3D du kérogène II-D postmature avec inclusion de la phase fluide à 200 bar et 1000K. Le noir représente les molécules de kérogène, le cyan représente la phase fluide légère (du C1 au C10), le jaune représente le toluène et le C14

Afin de créer la porosité dans les structures 3D de ces systèmes, nous devons éliminer la phase fluide. Pour cela, on procède de deux manières différentes.

- La première méthode consiste à enlever toute la phase fluide en considérant une expulsion totale des hydrocarbures y compris les composés lourds, comme le montre la figure (3.8(c,d)). La structure de kérogène générée est représentée par une distribution de molécules de kérogène sous forme de clusters empilés (π -stacking) sous forme de feuillets parallèles, avec un pore au centre de la structure d'une taille comparable à celle de la boîte de simulation. La distribution de tailles de pores (déterminée

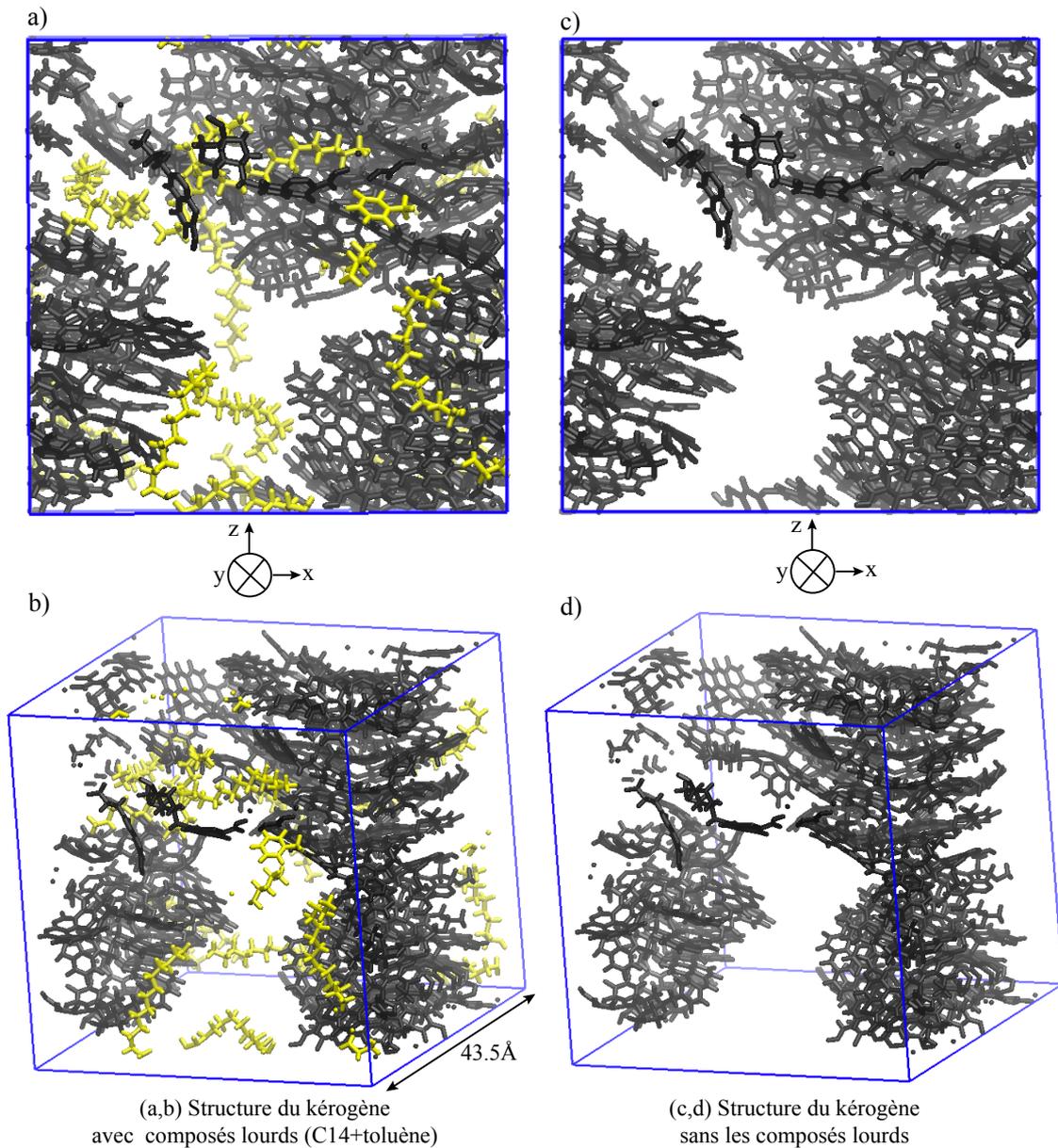


Figure 3.8: Structure 3D du kérogène II-D postmature. Le noir représente les molécules de kérogène tandis que le jaune indique le C14 et le toluène. (a,b) représente la structure 3D du kérogène avec inclusion du composé lourd C14+toluène, (c,d) représente la structure du kérogène avec expulsion totale de la phase fluide

par la méthode de Bhattacharya et Gubbins présentée en annexe A.1.1) associée à ce système est présentée dans la figure 3.9 en couleur rouge. On remarque qu'il existe trois catégories de pores pour cette structure. La première catégorie représente les ultra-micropores dont la taille est inférieure à 1nm, Ils résultent généralement de l'espace vide laissé entre les molécules de kerogène stackées dans la phase de kérogène dense (clusters). La deuxième catégorie de micropores ont une taille entre 1 nm et 2 nm et résultent de l'espace occupée par la phase fluide notamment les fluides légers. La troisième catégorie qui apparait sur cette structure a une taille de 2.1 nm

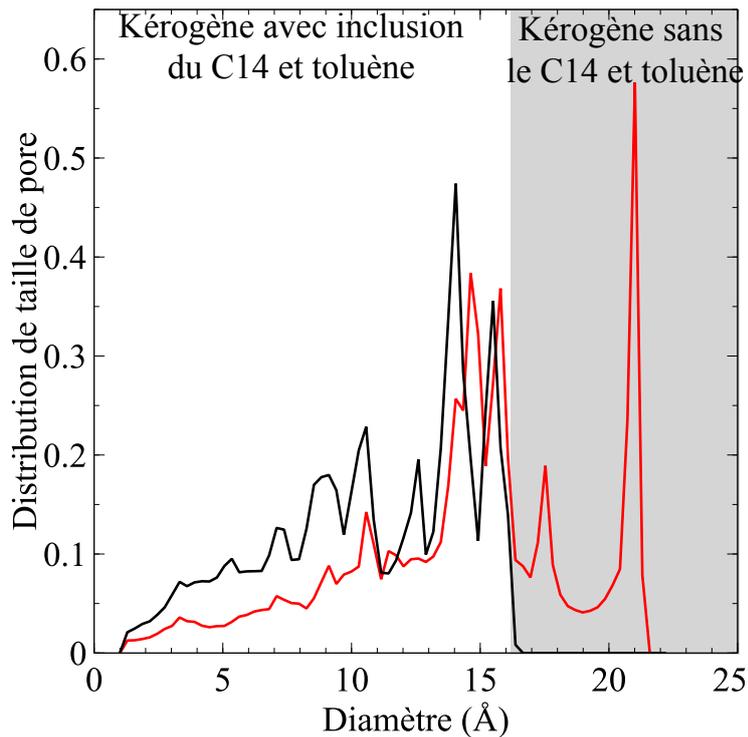


Figure 3.9: Distributions de tailles de pores associées aux structures de kérogènes créées avec inclusion de fluide. La courbe noire représente la distribution de tailles de pores associée à la structure de kérogène avec composé lourd C14 et toluène. La courbe rouge représente la distribution de tailles de pores associée à la structure de kérogène après élimination de toute la phase fluide.

et correspond à l'espace occupé par le C14 et le toluène. Cela reflète peut-être une tendance observée dans les kérogènes matures qui présentent une grande proportion de mésopores³¹. Afin d'avoir une idée claire sur la structure du réseau poreux de ces kérogènes, il conviendrait d'étudier ces kérogènes avec des systèmes de tailles beaucoup plus grandes.

- La deuxième méthode a consisté à considérer une perte par évaporation des hydrocarbures gazeux et légers (du C1 au C10). Dans le domaine de la géochimie Rock-Eval, cela correspond au pic S1³² préalablement défini. En pratique, l'évaporation des composés légers peut se produire lors de la collecte des échantillons et au cours de l'analyse expérimentale correspondant à la première étape de pyrolyse à températures modérées. la figure (3.8(a,b)) représente la structure du kérogène après évaporation de la phase fluide légère (C1-C10). Le C14 et le toluène ont plus d'affinité pour les molécules de kérogène. En analysant la PSD^[8] (voir figure 3.9 en trait noir), on se rend compte que le pic à 2.1 nm a été éliminé par l'inclusion du C14 et toluène, ne

[8]. PSD : Pore Size Distribution (Distribution de tailles de pores)

formant ainsi que des micropores et ultra-micropores.

Finalement, les structures générées avec la phase fluide ne sont pas retenues pour la suite de l'étude car leurs densités ne sont pas en accord avec les densités expérimentales qui sont de l'ordre de $1.28 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$ ³³.

3.5.2 Caractérisation avancée des structures retenues pour la suite de l'étude

3.5.2.1 Analyse des structures générées avec expulsion initiale du fluide

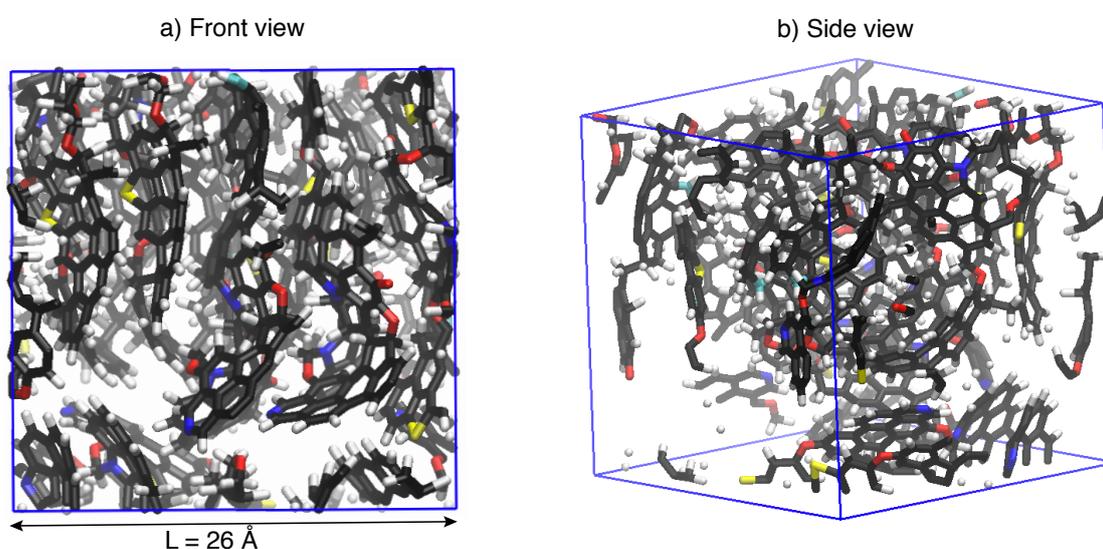


Figure 3.10: Structure 3D du kérogène II-D. (a) représente la vue de face de la structure 3D composée de 5 molécules de kérogène II-D, (b) représente la vue de profil

Lors de la reconstruction des membranes de kérogène en utilisant la deuxième approche (cf section 3.3.2 et tableau 3.5) protocole (b)), on prend une composition de matière organique réduite à 5 molécules de kérogène et 25 molécules de méthane typique des pics S1 des kérogènes matures (voir tableau 3.4). On obtient des structures de kérogène avec une densité moyenne de $1.17 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (à $T=300\text{K}$ et $P=200 \text{ bar}$) ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux qu'on retrouve dans la littérature dont la densité des kérogènes est de $1.28 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$ ³³. La structure 3D du kérogène II-D est représentée dans la figure 3.10.

On remarque que les molécules de kérogène s'empilent sous forme de feuillets parallèles formant ainsi une structure anisotrope. Cet empilement est d'autant plus marqué que la molécule de kérogène est mature et aromatique la rendant ainsi moins flexible. Ceci est attendu car les atomes non carbonés (S, N) et les carbonés sp^3 empêchent l'empilement

d'être régulier dans le kérogène, or pour le kérogène II-D, la proportion de ces atomes est petite ce qui explique l'arrangement des molécules de kérogène sous cette forme.

3.5.2.2 Analyse des structures générées sans phase fluide

La densité moyenne des systèmes contenant 5 molécules de kérogène est de $1.185 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, qui est quasi-équivalente avec la densité moyenne des structures générées avec inclusion de méthane. Les structures générées sont très similaires à celle présentée dans la figure 3.10. Nous avons également généré une série de structures contenant huit molécules de kérogène dont la densité moyenne est de $1.191 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (voir tableau 3.6). Cette petite différence de densité peut témoigner d'éventuels effets de taille finie.

3.5.3 Porosité et distribution de tailles de pores

Le tableau 3.6 représente un récapitulatif des structures de kérogène générées. La porosité des structures a été déterminée en utilisant la méthode proposée par Herrera et al³⁴ en utilisant le méthane (approximation sphérique de Lennard-Jones) comme particule sonde dont les détails de la méthode sont présentés dans l'annexe A.1.2. Les surfaces spécifiques des structures ont également été déterminées pour du méthane en utilisant la méthode proposée par Duren et al³⁵ (détaillée en annexe A.1.3). Les résultats des porosités et des surfaces spécifiques sont équivalents pour les kérogènes purs dans la barre d'erreur (erreur statistique). Les structures générées avec l'inclusion de méthane nous serviront de membranes pour les simulations d'adsorption et de transport d'alcane dans le prochain chapitre car ces structures présentent les porosités les plus proches des résultats expérimentaux³⁰.

Tableau 3.6: Récapitulatif des propriétés des structures de kérogène à T=300K et P=200 bar.

Les structures considérées sont générées en considérant l'approche 2 et 3, c'est à dire des structures générées sans inclusion de fluide et d'autres générées avec inclusion de méthane. Les porosités et les surfaces spécifiques sont déterminées en utilisant le méthane comme molécule sonde. [a] représente le nombre de molécules de kérogène.

Structure [a]	Densité (g/cm^3)	Porosité (%)	Surface spécifique (m^2/g)
Kérogène pur [8]	1.191 ± 0.0085	1.29 ± 0.3	18.74 ± 3.3
Kérogène pur [5]	1.185 ± 0.01	1.51 ± 0.24	19.362 ± 2.45
Kérogène[5]+méthane	1.17 ± 0.01	3.17 ± 0.3	39.57 ± 2.6

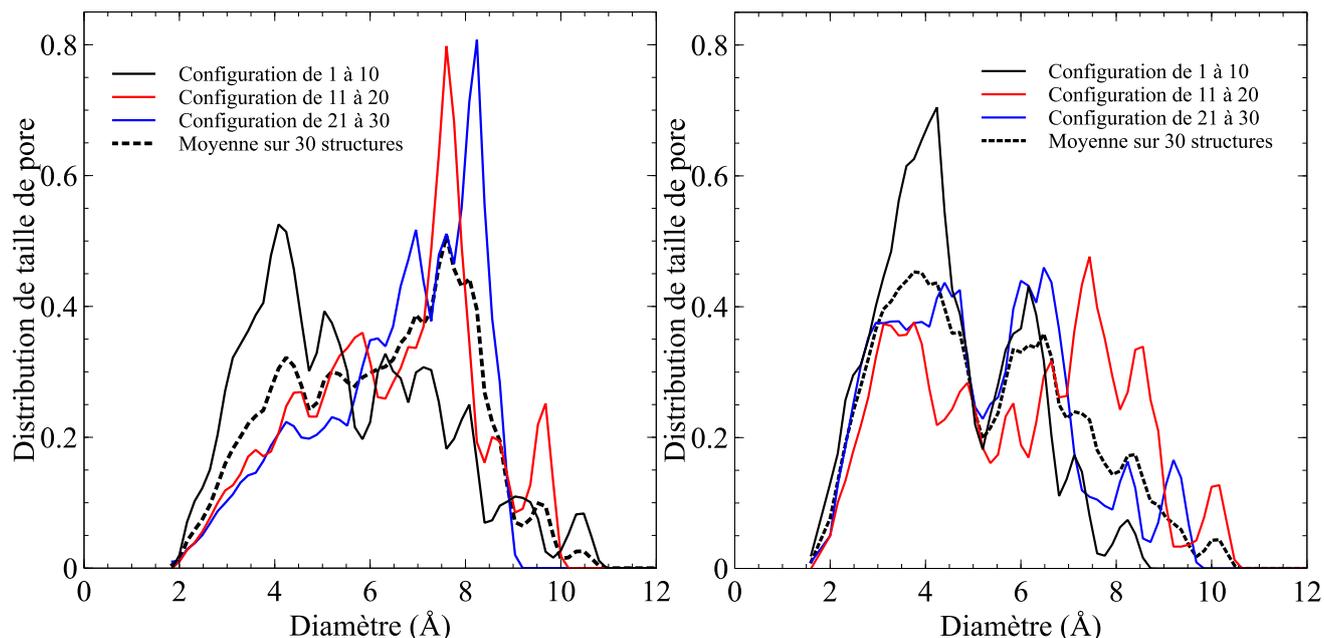


Figure 3.11: Distributions de tailles de pores. La figure de gauche représente la PSD des systèmes générés avec inclusion de méthane (pic S1). La figure de droite représente les PSD des systèmes générés sans inclusion de la phase fluide. Pour les deux modes de reconstruction, 30 différentes structures ont été générées. Les courbes noires en trait plein, les courbes rouges et les courbes bleues représentent la PSD moyenne sur 10 différentes structures chacune. Les courbes noires en traits pointillés représentent la PSD moyenne sur l'ensemble des 30 structures pour chaque mode de reconstruction.

La figure 3.11 représente les distributions de tailles de pores calculées pour les structures générées avec inclusion de méthane et les structures de kérogène pur (contenant 5 molécules de kérogène).

Les courbes de gauche représentent les PSD calculées pour les systèmes générés avec l'inclusion de méthane tandis que les courbes de droite représentent les PSD calculées pour les systèmes de kérogène pur contenant 5 molécules de kérogène II-D.

Pour le cas du kérogène pur, les pics de PSD moyenne (en trait pointillé) sont répartis entre 0.4 et 1 nm avec une concentration de pores importante autour de 0.4 nm apparaissant sur les 10 premières structures.

Pour le cas du kérogène avec inclusion du méthane, on remarque que la PSD moyenne présente des pores plus larges avec une concentration importante entre 0.7 nm et 0.9 nm, La différence entre les pics de PSD des deux types de structures correspond à la taille de la molécule de méthane (environ 0.369 nm). À ce stade élevé de maturité, la grande aromaticité du kérogène se traduit par une structure qui favorise la superposition sous forme de feuillets empilés (π -stacking). Ce phénomène est également observé dans les charbons actifs^{36,37} ayant une structure constituée de feuillets très aromatiques et empilés dans des couches non

polaires. Les couches empilées de cycles polyaromatiques³⁸ sont séparées d'environ 0.34 à 0.80 nm ce qui correspond aux tailles de pores retrouvées dans nos systèmes qui sont classés dans la gamme des micropores³⁹ (Diamètre < 2 nm) et qui contribuent grandement à la surface spécifique du kérogène^{40,41}. Néanmoins, dans nos systèmes, la proportion des ultra-micropores (diamètre < 1nm) est plus grande. La comparaison entre cette microporosité et celle des carbones microporeux⁴² est donc valable.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons reconstruit des structures de kérogène II-D postmature d'origine marine dont le modèle moléculaire a été proposé par Ungerer et al¹⁹.

Nous avons reconstruit nos structures en suivant trois différents protocoles à savoir :

- Une reconstruction prenant en compte la phase fluide dont la composition correspond à celle d'un gaz de schiste dans des conditions de réservoir dans la phase de catagénèse. Les structures obtenues présentent une large gamme de micropores (taille < 2 nm) et quelques pores dont la taille est légèrement supérieure à 2 nm qui sont de l'ordre de la taille de la boîte de simulation ce qui éventuellement reflète les tendances observées dans les kérogènes matures qui présentent une grande proportion de mesopores³¹ (IUPAC³⁹). Néanmoins, on observe une séparation de phase entre la phase solide (kérogène) et la phase fluide qui est due au π stacking des molécules de kérogène qui empêche l'inclusion du fluide entre ces dernières. Ce stacking est particulièrement dû à l'aromaticité élevée du kérogène étudié dont l'arrangement est semblable à celui des structures de charbons actifs^{36,37}. Afin de bien caractériser le réseau poreux de ces kérogènes, il conviendrait d'étudier des systèmes de tailles plus grandes afin de pouvoir confirmer ou réfuter la capacité de ces systèmes à capter les tendances observées dans les kérogènes matures.
- Le deuxième protocole a consisté à générer des structures de kérogène en prenant en compte une petite fraction de méthane, les densités obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux et les porosités obtenues sont plus importantes (voir tableau 3.6 et figure 3.11).
- Le troisième protocole a consisté à générer des structures en ne considérant que des molécules de kérogène. Le résultat est tel que les molécules de kérogène s'entassent sous forme de feuillets empilés très denses avec des porosités très infimes.

CHAPITRE 3. GÉNÉRATION DES STRUCTURES DE KÉROGÈNE MATURE

Les structures générées avec le deuxième protocole seront étudiées dans le prochain chapitre afin de caractériser leur capacité d'adsorption au méthane et de ce fait évaluer et pouvoir isoler la contribution des micropores (qui est la seule gamme de pore observée dans ces structures) à la surface spécifique d'adsorption des kérogène post-matures.

Dans un second temps, des propriétés de transport d'alcane purs (C1, C2, C3) vont être investiguées.

3.6 Références

- [1] B. Durand, *Kerogen : insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris : Editions technip, 1980. English or French. [66](#)
- [2] P. Mallick, *Composites Engineering Handbook*. Materials Engineering, Taylor & Francis, 1997. [66](#)
- [3] T. F. Yen and G. V. C. (Eds.), *Oil Shale*. Developments in petroleum science 5, Elsevier Scientific Pub. Co, 1976. [66](#)
- [4] B. Tissot and D. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, 1984. [66](#), [74](#), [75](#)
- [5] M. Vandenbroucke and C. Largeau, "Kerogen origin, evolution and structure," *Organic Geochemistry*, vol. 38, no. 5, pp. 719 – 833, 2007. [66](#)
- [6] S. K. Jain, R. J.-M. Pellenq, J. P. Pikunic, and K. E. Gubbins, "Molecular modeling of porous carbons using the hybrid reverse monte carlo method," *Langmuir*, vol. 22, no. 24, pp. 9942–9948, 2006. PMID : 17106983. [67](#)
- [7] G. Opletal, T. Petersen, B. O'Malley, I. Snook, D. G. McCulloch, N. A. Marks, and I. Yarovsky, "Hybrid approach for generating realistic amorphous carbon structure using metropolis and reverse monte carlo," *Molecular Simulation*, vol. 28, no. 10-11, pp. 927–938, 2002. [67](#)
- [8] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 14, pp. 6472–6486, 2000. [67](#)
- [9] B. Ni, K.-H. Lee, and S. B. Sinnott, "A reactive empirical bond order (rebo) potential for hydrocarbon-oxygen interactions," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, no. 41, p. 7261, 2004.
- [10] T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, T. Verstraelen, A. Grama, and A. C. T. van Duin, "The reaxff reactive force-field : development, applications and future directions," vol. 2, pp. 15011 EP –, 03 2016. [67](#)

- [11] G. Opletal, T. Petersen, I. Snook, and S. Russo, "Hrnc 2.0 : Hybrid reverse monte carlo method with silicon, carbon and germanium potentials," *Computer Physics Communications*, vol. 184, no. 8, pp. 1946 – 1957, 2013. [68](#), [69](#)
- [12] A. H. Farmahini and S. K. Bhatia, "Hybrid reverse monte carlo simulation of amorphous carbon : Distinguishing between competing structures obtained using different modeling protocols," *Carbon*, vol. 83, pp. 53 – 70, 2015. [68](#), [69](#)
- [13] A. H. Farmahini and S. K. Bhatia, "Effect of structural anisotropy and pore-network accessibility on fluid transport in nanoporous Ti_3SiC_2 carbide-derived carbon," *Carbon*, vol. 103, pp. 16 – 27, 2016. [68](#)
- [14] C. Bousige, A. Botan, F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, and B. Coasne, "Optimized molecular reconstruction procedure combining hybrid reverse monte carlo and molecular dynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 11, p. 114112, 2015. [68](#), [69](#)
- [15] C. Bousige, C. M. Ghimbeu, C. Vix-Guterl, A. E. Pomerantz, A. Suleimenova, G. Vaughan, G. Garbarino, M. Feygenson, C. Wildgruber, F.-J. Ulm, R. J. M. Pellenq, and B. Coasne, "Realistic molecular model of kerogen's nanostructure," *Nat Mater*, vol. 15, pp. 576–582, 05 2016. [68](#)
- [16] S. R. Kelemen, M. Afeworki, M. L. Gorbaty, M. Sansone, P. J. Kwiatek, C. C. Walters, H. Freund, M. Siskin, A. E. Bence, D. J. Curry, M. Solum, R. J. Pugmire, M. Vandembroucke, M. Leblond, and F. Behar, "Direct characterization of kerogen by x-ray and solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance methods," *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1548–1561, 2007. [69](#)
- [17] J. Mao, X. Fang, Y. Lan, A. Schimmelmann, M. Mastalerz, L. Xu, and K. Schmidt-Rohr, "Chemical and nanometer-scale structure of kerogen and its change during thermal maturation investigated by advanced solid-state ^{13}C nmr spectroscopy," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, no. 7, pp. 2110 – 2127, 2010. [69](#)
- [18] M. S. Solum, C. L. Mayne, A. M. Orendt, R. J. Pugmire, J. Adams, and T. H. Fletcher, "Characterization of macromolecular structure elements from a green river oil shale, i. extracts," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 1, pp. 453–465, 2014. [69](#)

- [19] P. Ungerer, J. Collell, and M. Yiannourakou, "Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen : Influence of organic type and maturity," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 1, pp. 91–105, 2015. [69](#), [72](#), [73](#), [77](#), [88](#)
- [20] J. Collell, P. Ungerer, G. Galliero, M. Yiannourakou, F. Montel, and M. Pujol, "Molecular simulation of bulk organic matter in type ii shales in the middle of the oil formation window," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 12, pp. 7457–7466, 2014. [70](#), [74](#)
- [21] L. Michalec and M. Lisal, "Molecular simulation of shale gas adsorption onto overmature type ii model kerogen with control microporosity," *Molecular Physics*, vol. 115, no. 9-12, pp. 1086–1103, 2017.
- [22] T. A. Ho, L. J. Criscenti, and Y. Wang, "Nanostructural control of methane release in kerogen and its implications to wellbore production decline," vol. 6, pp. 28053 EP –, 06 2016. [70](#)
- [23] S. R. Kelemen, M. Afeworki, M. L. Gorbaty, M. Sansone, P. J. Kwiatek, C. C. Walters, H. Freund, M. Siskin, A. E. Bence, D. J. Curry, M. Solum, R. J. Pugmire, M. Vandembroucke, M. Leblond, and F. Behar, "Direct characterization of kerogen by x-ray and solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance methods," *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1548–1561, 2007. [73](#), [75](#)
- [24] J. D. Bredehoeft, J. B. Wesley, and T. D. Fouch, "Simulations of the origin of fluid pressure, fracture generation, and the movement of fluids in the Uinta basin, Utah," vol. 78, no. 11, pp. 1729–1747, 1994. [76](#)
- [25] X. Guo, S. He, K. Liu, and L. Zheng, "Quantitative estimation of overpressure caused by oil generation in petroliferous basins," *Organic Geochemistry*, vol. 42, no. 11, pp. 1343–1350, 2011. [76](#)
- [26] C. Barker, "Calculated volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs," vol. 74, no. 11, pp. 1254–1261, 1990. [76](#)
- [27] X. Luo and G. Vasseur, "Geopressuring mechanism of organic matter cracking ; numerical modeling," *AAPG Bulletin*, vol. 80, no. 6, pp. 856–874, 1996. [76](#)
- [28] O. Batalin and N. Vafina, "Condensation mechanism of hydrocarbon field formation," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 10253, 2017. [76](#)

- [29] J. Espitalie, G. Deroo, and F. Marquis, "Rock-eval pyrolysis and its applications (part two)," vol. 40, no. 6, pp. 755 – 784, 1986. [76](#)
- [30] D. M. Jarvie, R. J. Hill, T. E. Ruble, and R. M. Pollastro, "Unconventional shale-gas systems : The mississippian barnett shale of north-central texas as one model for thermogenic shale-gas assessment," vol. 91, no. 4, pp. 475–499, 2007. [76](#), [86](#)
- [31] M.-F. Romero-Sarmiento, J.-N. Rouzaud, S. Bernard, D. Deldicque, M. Thomas, and R. Littke, "Evolution of barnett shale organic carbon structure and nanostructure with increasing maturation," *Organic Geochemistry*, vol. 71, pp. 7 – 16, 2014. [84](#), [88](#)
- [32] C. Jiang, Z. Chen, A. Mort, M. Milovic, R. Robinson, R. Stewart, and D. Lavoie, "Hydrocarbon evaporative loss from shale core samples as revealed by rock-eval and thermal desorption-gas chromatography analysis : Its geochemical and geological implications," *Marine and Petroleum Geology*, vol. 70, pp. 294 – 303, 2016. [84](#)
- [33] A. Stankiewicz, B. Bennett, O. Wint, N. Ionkina, B. Motherwell, and M. Mastalerz, *Kerogen Density Revisited â Lessons From the Duvernay Shale*, pp. 864–874. 2015. [85](#)
- [34] L. Herrera, D. Do, and D. Nicholson, "A monte carlo integration method to determine accessible volume, accessible surface area and its fractal dimension," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 348, no. 2, pp. 529 – 536, 2010. [86](#)
- [35] T. Duren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, and R. Q. Snurr, "Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal organic frameworks," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 42, pp. 15350–15356, 2007. [86](#)
- [36] H. Marsh and F. Reinoso, *Activated Carbon*. Elsevier Science, 2006. [87](#), [88](#)
- [37] R. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, 2005. [87](#), [88](#)
- [38] J. L. B. Oberlin, A. and M. Villey 1980, in B. Durand, ed., *Kerogen : Insoluble organic matter from sedimentary rocks* : Paris, Editions Technip, p. 191–241. [88](#)
- [39] A. D. Mcnaught and A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. WileyBlackwell ; 2nd Revised edition edition, Aug. [88](#)

- [40] C. Clarkson, N. Solano, R. Bustin, A. Bustin, G. Chalmers, L. He, Y. Melnichenko, A. Radlinski, and T. Blach, "Pore structure characterization of north american shale gas reservoirs using usans/sans, gas adsorption, and mercury intrusion," *Fuel*, vol. 103, pp. 606–616, January 2013. [88](#)
- [41] D. J. Ross and R. M. Bustin, "Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs," *Fuel*, vol. 86, no. 17, pp. 2696 – 2706, 2007. [88](#)
- [42] J. Pikunic, P. Llewellyn, R. Pellenq, and K. E. Gubbins, "Argon and nitrogen adsorption in disordered nanoporous carbons : Simulation and experiment," *Langmuir*, vol. 21, no. 10, pp. 4431–4440, 2005. PMID : 16032857. [88](#)

Chapitre 4

Adsorption et transport des alcanes dans les kérogènes matures

Sommaire

Introduction	96
4.1 Structures de kérogène et modèle de fluide utilisés	97
4.1.1 Structures de kérogène	97
4.1.2 Modèle de fluide et de solide	97
4.1.3 Direction du flux	99
4.2 Adsorption de méthane	102
4.2.1 Méthode	102
4.2.2 Résultats et discussion	103
4.2.3 Ajustement des isothermes d'excès sur les expériences	107
4.3 Transport des alcanes purs dans le kérogène	110
4.3.1 Méthode	111
4.3.2 Résultats et discussion	112
Conclusion	116
4.4 Références	118

Introduction

Durant le processus de production des gaz de schiste, les hydrocarbures produits s'écoulent à différentes échelles de pores avant leur arrivée dans les puits de production et ensuite dans les séparateurs de surface. À l'échelle des micropores (taille de pore < 2 nm), les molécules de gaz se désorbent de la matrice du kérogène et diffusent dans le réseau de micropores. En effet, il est admis que plus de la moitié des hydrocarbures présents dans les schistes sont adsorbés dans la matière organique^{1,2} (kérogène). Ainsi, la compréhension des phénomènes d'adsorption/désorption, de la diffusion et de l'écoulement des gaz dans les micropores du kérogène est d'une importance cruciale pour l'optimisation de la durabilité de production des réservoirs de gaz de schiste.

Premièrement, ce chapitre vise à étudier les propriétés d'adsorption du méthane sur les modèles de kérogène post-mature (présentés dans le chapitre 3) en conditions supercritiques typiques des réservoirs de gaz de schiste où des effets de non idéalité des fluides et de confinement peuvent être extrêmement importants.

En outre, le deuxième objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés de transport dans les kérogènes microporeux. La compréhension des propriétés de transport de fluides dans ces matériaux, en particulier leur dépendance aux conditions thermodynamiques et aux propriétés structurales des matériaux, revêt une importance cruciale pour la production pétrolière notamment pour les modèles de kérogène post-mature microporeux (propice à la formation des gaz secs) qui font l'objet de cette étude. Afin de répondre à ces deux problématiques, nous avons organisé ce chapitre en trois parties principales.

- La première section est dédiée à la description des structures de kérogène utilisées ainsi que leurs propriétés structurales. Le modèle fluide utilisé sera également décrit en détail.
- La deuxième section est dédiée à la description des simulations d'adsorption de méthane dans les kérogènes post-matures et leurs comparaisons aux résultats expérimentaux
- La troisième section traite les simulations de perméation des alcanes légers C1, C2, C3 au travers des structures de kérogène.

4.1 Structures de kérogène et modèle de fluide utilisés

4.1.1 Structures de kérogène

Pour cette étude, nous avons sélectionné quatre structures de kérogène reconstruites en utilisant la méthode décrite dans la section 3.3.2. Les propriétés structurales de ces structures sont présentées en détail dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1: Propriétés des structures de kérogène sélectionnées pour réaliser des simulations d'adsorption et de perméation d'alcane purs

Structure	Porosité (%)	surface spécifique(m ² /g)	Densité (g/cm ³)	taille de boite (Å)
1	1.11	21.12	1.18	26.1
2	6.5	66.98	1.05	27.1
3	1.8	34.535	1.21	26
4	3.3	52.13	1.16	26.4

La figure 4.1 représente des captures 3D des structures 1, 2, 3 et 4 considérées pour cette étude. Les structures sont générées en suivant le protocole décrit dans la section 3.3.2. Il est apparent que les molécules de kérogène poly-aromatiques s'arrangent sous forme de feuillets empilés connu sous le nom de π -stacking) dû à la haute aromaticité de ces feuillets de kérogène.

Les porosités des structures sont calculées en utilisant la méthode de Herrera et al décrite en détail dans l'annexe A.1.2 . Les porosités calculées varient de 1.1% à 6.5%.

La figure 4.2 représente les distributions de tailles de pores des quatre structures sélectionnées calculées en utilisant la méthode de Bitchara et al décrite en détail dans l'annexe A.1.1. Les traits pointillés représentent le diamètre moléculaire des molécules de méthane, éthane et propane diffusant à travers les structures de kérogène. Nous avons adopté la représentation sphérique 2.3.2 avec des paramètres de Lennard-Jones 9-6³.

4.1.2 Modèle de fluide et de solide

Dans cette partie, on calcule les propriétés d'adsorption du méthane sur les structures de kérogène sélectionnées et on fait une comparaison avec les propriétés de stockage mesurées expérimentalement sur des échantillons de schiste et de charbon qui sont rapportées dans la littérature^{4,5} ainsi qu'avec des résultats de simulations d'adsorption de méthane sur

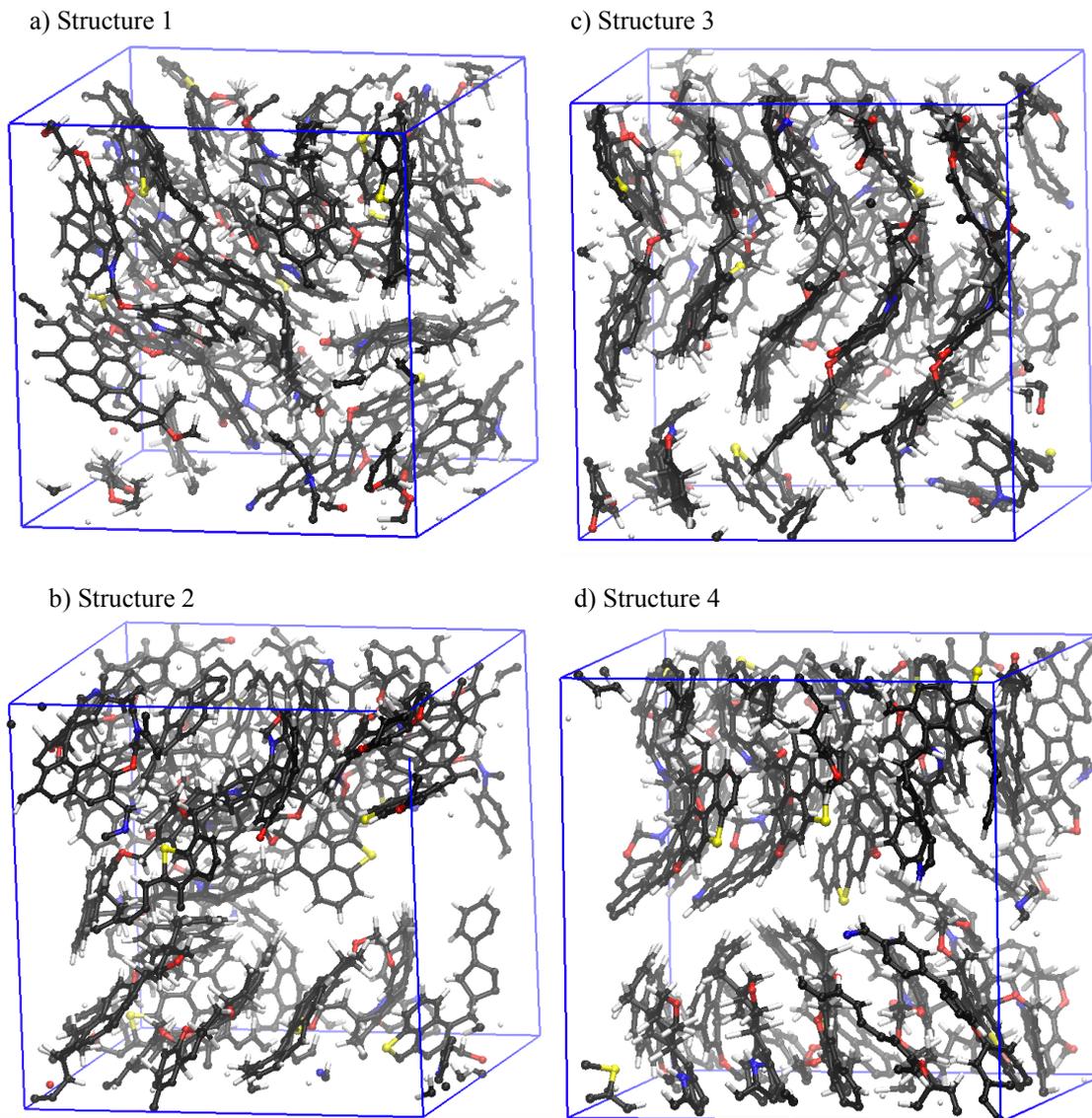


Figure 4.1: représentation 3D des quatre structures de kérogène étudiées

des modèles de carbones microporeux⁶. Pour ce faire, la molécule du méthane CH_4 est modélisée en utilisant un modèle atome unifié de type approximation sphérique. En outre, les atomes qui composent la matrice de kérogène sont décrits comme des sites d'interaction simples dont les paramètres de Lennard-Jones 9-6 sont ceux obtenus en utilisant le champ de force PCFF (cf section 2.3.6). Le potentiel d'interaction est donné par l'équation 2.31. Les paramètres de Lennard-Jones des alcanes ont été obtenus en utilisant un potentiel de MIE 9-6^{3,7} à travers lequel la température et la densité critique ont été ajustées afin de déterminer les paramètres ϵ et σ qui sont présentés dans le tableau 4.2. En ce qui concerne la molécule de méthane, l'approximation sphérique (un seul site de Lennard Jones) est justifiée par sa symétrie et sa non polarité. Ce même modèle de fluide est appliqué aux molécules d'éthane et de propane afin d'étudier leur transport dans les structures de kérogène. Leurs

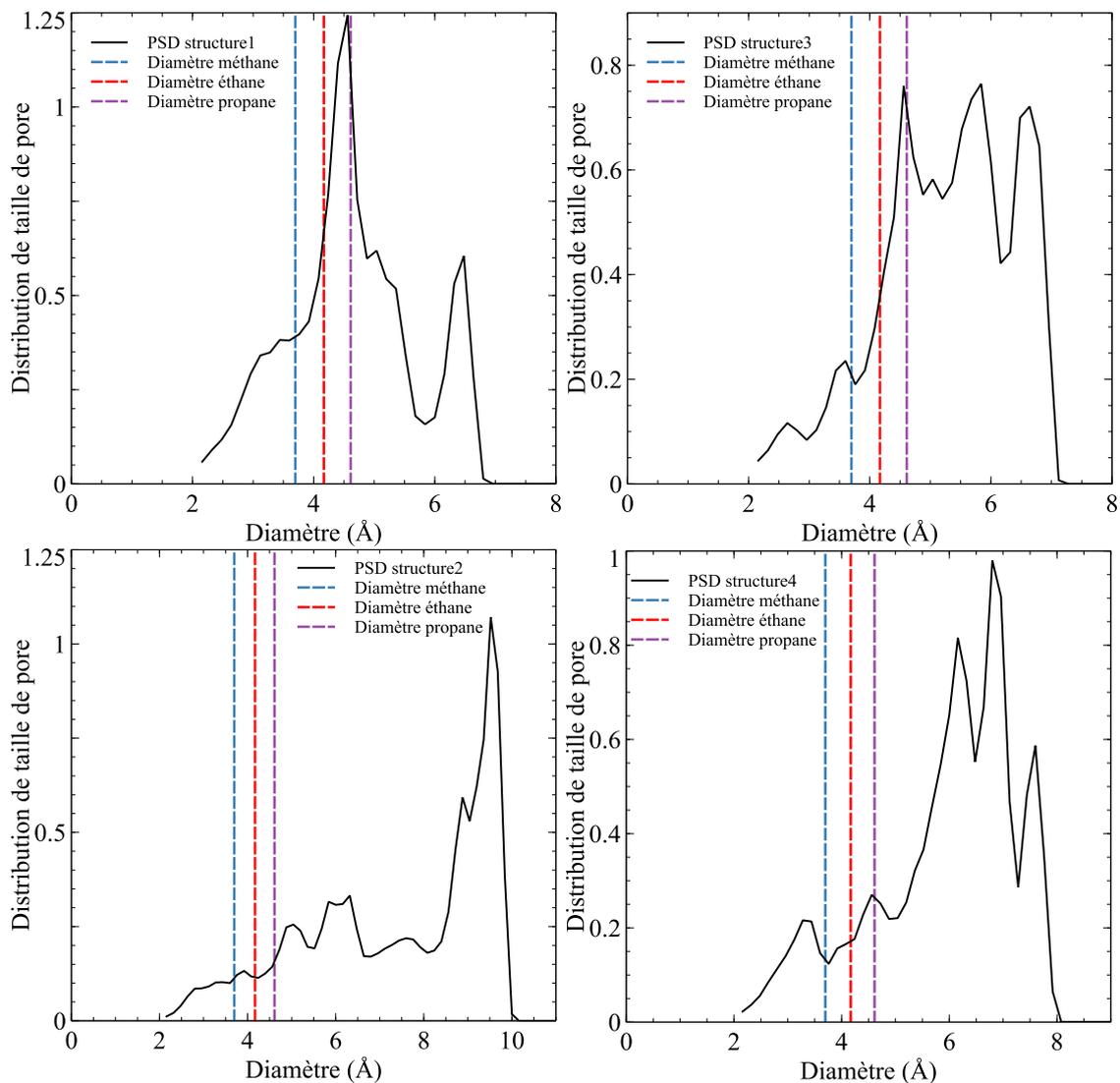


Figure 4.2: Distribution de tailles de pores des structures étudiées

paramètres Lennard-Jones 9-6 sont également donnés dans le tableau 4.2.

4.1.3 Direction du flux

L'ensemble des figures 4.3 et 4.4 montrent les directions des flux des particules de fluide au travers des quatre structures étudiées. Le phénomène de stacking des molécules de kérogène observé dans toutes nos structures fait qu'elles sont anisotropes et la diffusion de fluide ne peut survenir ou peu entre les feuillets de kérogène, par conséquent, la direction du flux est choisie suivant le pore percolant de chaque structure (encadré en trait rouge dans chacune des structures). Ces pores percolants constituent les chemins les plus favorables à l'écoulement.

Tableau 4.2: Paramètres Lennard-Jones 9-6 à un site des alcanes C1, C2 et C3 (approximation sphérique)

Espèces	σ (Å)	ϵ (J/mol)
CH ₄	3.6971	985.74
C ₂ H ₆	4.168	1579.371
C ₃ H ₈	4.611	1913.381

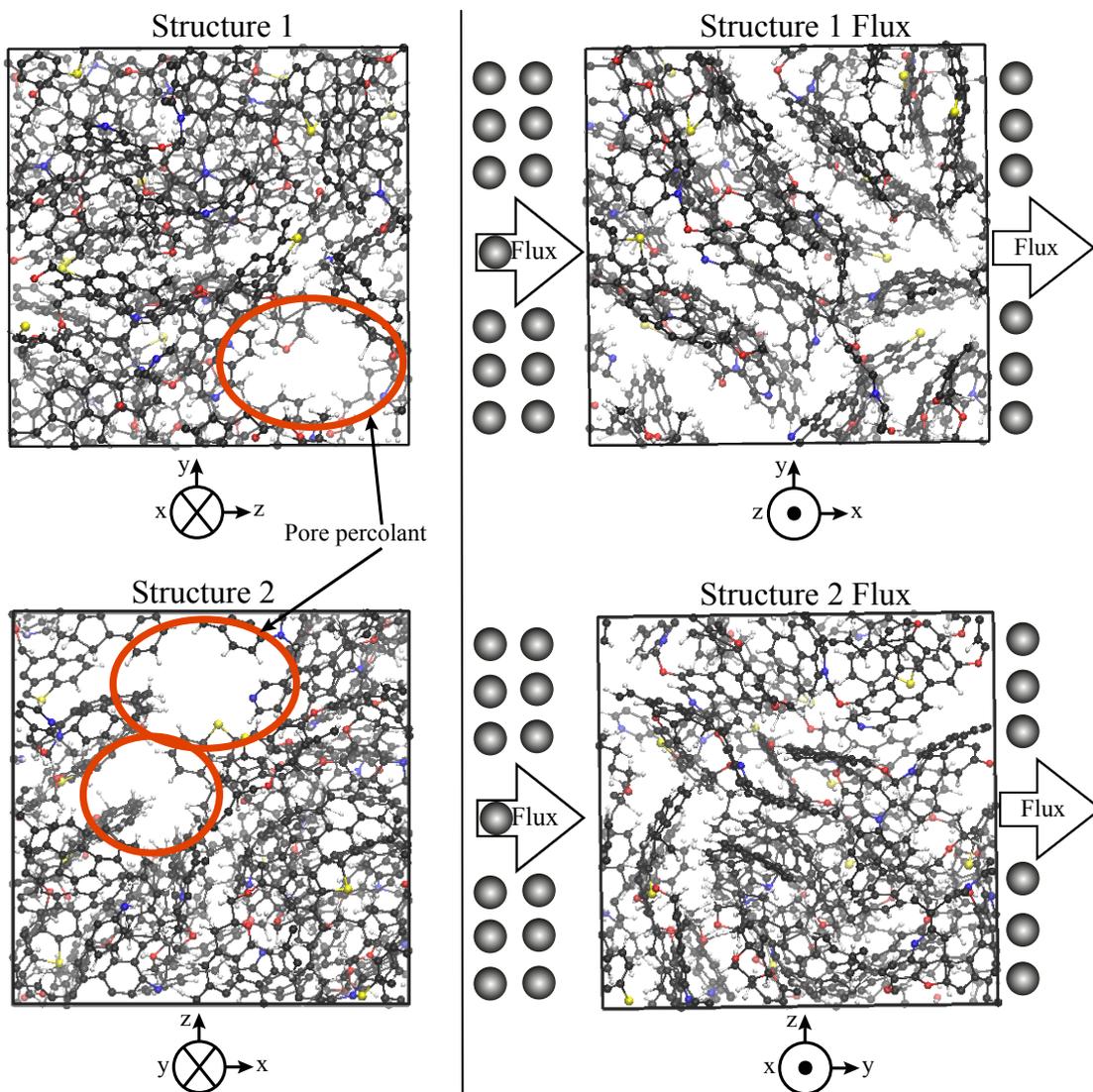


Figure 4.3: Figures montrant les directions des flux dans la structure 1 et 2 : Le flux des particules fluides survient suivant un chemin percolant dans les structures de kérogène. Les pores percolants sont encerclés en trait rouge. Le flux survient suivant la direction x dans la structure 1 et suivant la direction y dans la structure 2.

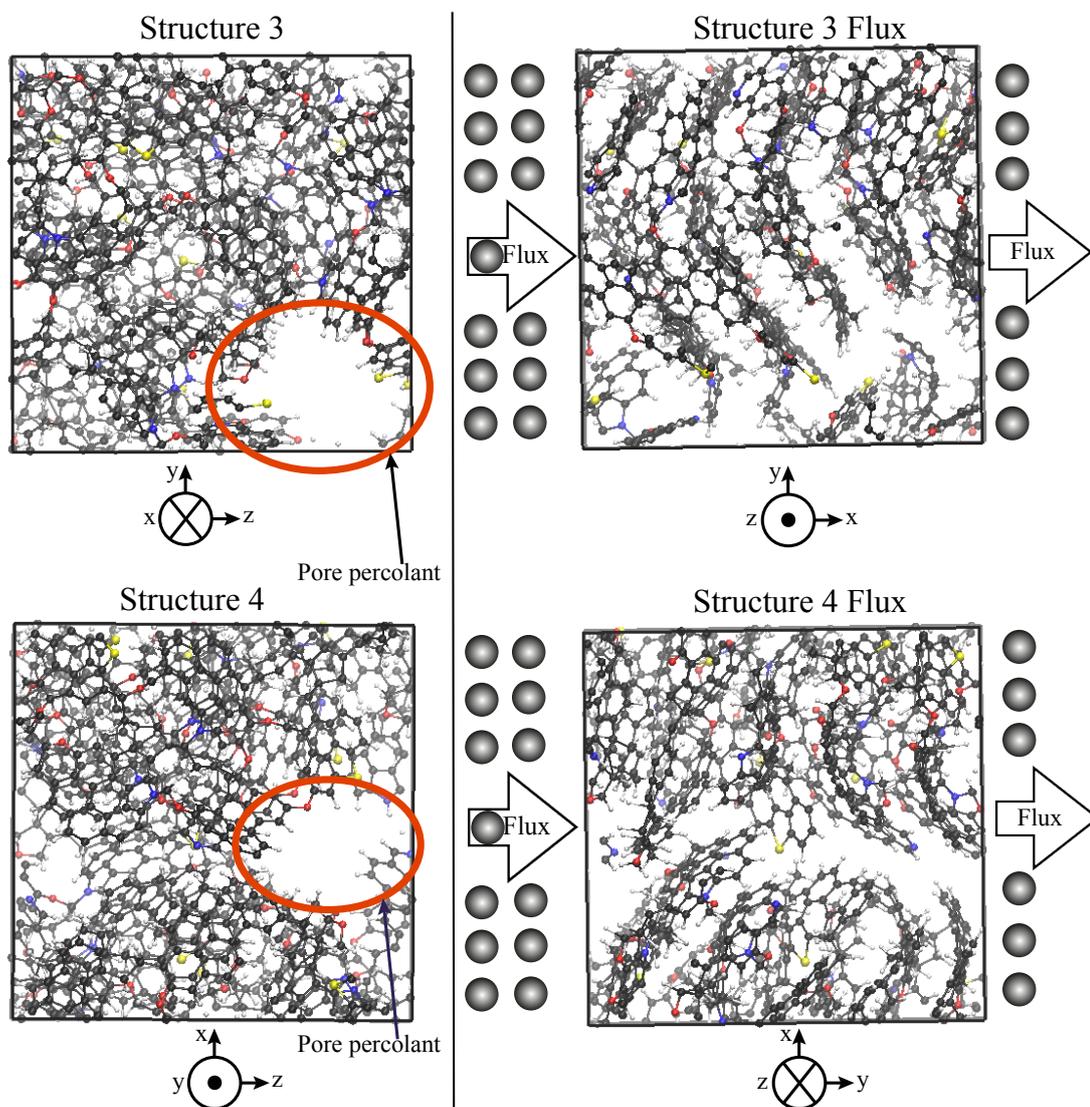


Figure 4.4: Figures montrant les directions des flux dans la structure 3 et 4 : Le flux des particules fluides survient suivant un chemin percolant dans les structures de kérogène. Les pores percolants sont encerclés en trait rouge. Le flux survient suivant la direction x dans la structure 3 et suivant la direction y dans la structure 4.

4.2 Adsorption de méthane

4.2.1 Méthode

Afin de calculer les quantités totales adsorbées de méthane sur les structures de kérogène, nous avons utilisé deux types de simulation à savoir la méthode GCMC et la méthode GCMD à l'équilibre dans lesquelles les structures de kérogènes sont infiniment rigides. La méthode GCMC permet d'accéder à la totalité du volume poreux y compris les pores non connectés, tandis que la méthode GCMD permet de seulement accéder à la proportion de pores connectés et ce en suivant un chemin naturel de diffusion mimant ainsi une expérience réelle d'adsorption. Pour les deux méthodes GCMC et GCMD, le contrôle de la pression se fait par le biais du potentiel chimique et ce en réalisant des mouvements d'insertion et de déletion de particules dans les réservoirs de fluide en contact avec les membranes pour la méthode GCMD, et dans l'ensemble du système pour la méthode GCMC. Une comparaison entre les isothermes calculées par la méthode GCMD et GCMC est donnée en annexe A.2. Les potentiels chimiques sont calculés en conditions thermodynamiques supercritiques en phase de fluide libre i.e. sans contact avec le kérogène et ce en utilisant la technique de Widom dans l'ensemble NVT (cf section 2.4.1).

Au cours des simulations d'adsorption, on mesure le nombre de molécules de méthane contenues dans la structure de kérogène. L'équilibre est atteint lorsque le nombre de molécules contenues dans la structure est constant, ce qui correspond à la quantité totale adsorbée. Néanmoins, dans les expériences, les auteurs utilisent la quantité d'excès⁸ pour exprimer l'adsorption des espèces. La quantité d'excès adsorbée représente la différence entre le nombre total de molécules adsorbées et le nombre de molécules qui peuvent exister dans le même volume en l'absence d'interaction gaz-solide, elle est donnée par l'équation suivante :

$$N_{\text{excès}} = N_{\text{total}} - \rho_{\text{libre}} \cdot V_p \quad (4.1)$$

Où $N_{\text{excès}}$ représente la quantité d'excès, N_{total} représente la quantité totale adsorbée, ρ_{libre} représente la densité du fluide libre et V_p représente le volume du vide (volume poreux) dans la structure de kérogène. Dans notre étude le volume poreux est estimé en considérant l'insertion d'une molécule sonde (méthane) dont la méthode est détaillée en (annexe A.1.2).

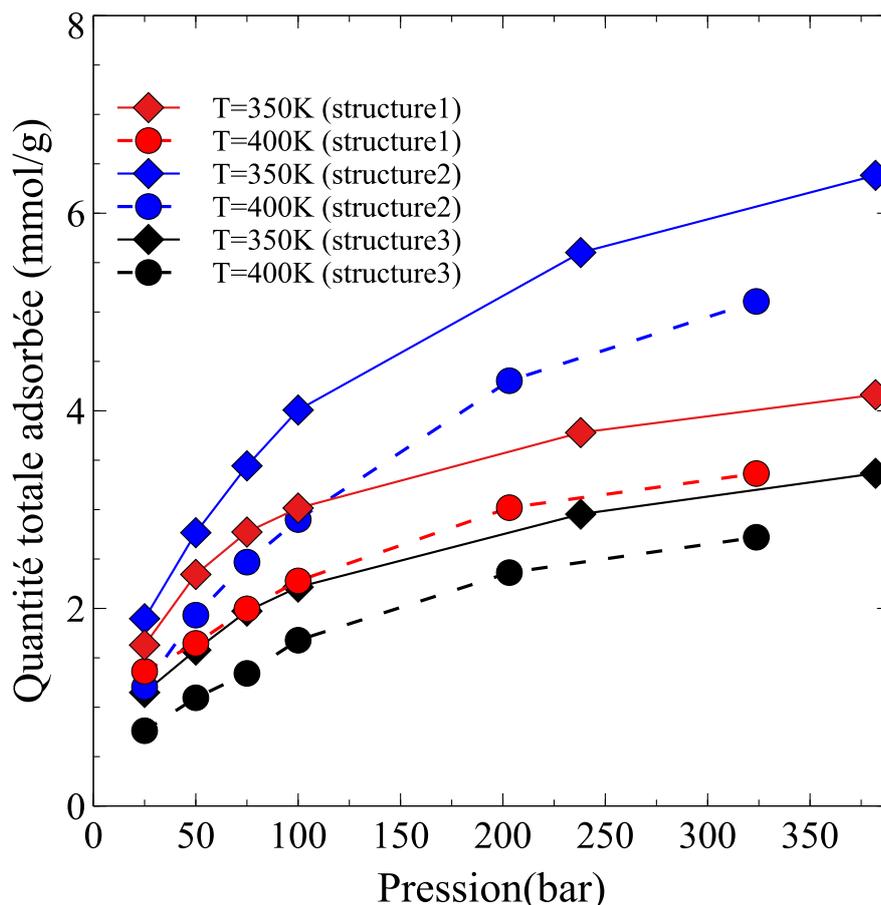


Figure 4.5: Quantité totale adsorbée de méthane en fonction de la pression à T=350K et T=400K pour les structures 1, 2 et 3.

4.2.2 Résultats et discussion

La figure 4.5 représente la quantité totale adsorbée de méthane obtenue pour trois des structures sélectionnées en utilisant la technique GCMD. Les résultats indiquent que lorsque la pression augmente, l'adsorption totale augmente rapidement à basse pression et lentement à haute pression et décroît en fonction de la température pour la même pression. Ici, l'erreur statistique sur les valeurs simulées ne dépasse pas 0.1%.

L'adsorption dans les kérogènes peut être décrite par des isothermes de type I typiques d'une adsorption en monocouche qui correspondent au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les kérogènes. On remarque que cette tendance est bien reproduite dans nos simulations. Néanmoins, le profil des isothermes n'atteint pas un plateau franc, ce qui signifie que le volume poreux continue de se remplir.

La figure 4.6 représente le profil de densité du méthane lors des simulations d'adsorption en utilisant la technique GCMD. On remarque que le pic d'adsorption continue de s'alimenter

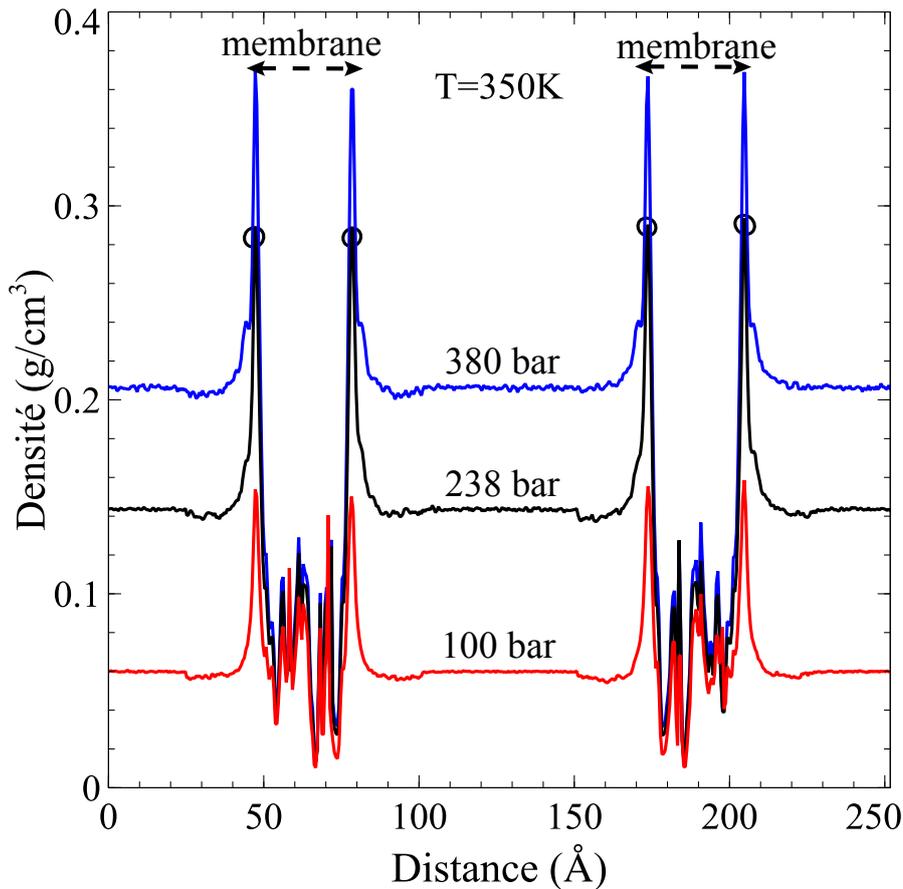


Figure 4.6: Profil de densité du méthane obtenu pour la structure 3 en utilisant la méthode GCMD

même à très haute pression ce qui signifie que le volume poreux n'est pas complètement saturé.

Maintenant, afin de comparer nos résultats aux expériences, nous avons exprimé les quantités adsorbées en terme de quantité d'excès données par l'équation 4.1.

La figure 4.7 représente les isothermes d'excès obtenues pour les quatre structures étudiées. L'allure des isothermes d'excès n'atteint pas un maximum franc contrairement à ce qui est généralement observé dans les expériences et les simulations sur ce type de matériaux^{4,9}.

La figure 4.8 représente une comparaison des quantités d'excès adsorbées calculées par la méthode GCMD pour les quatre structures à $T=338.15\text{K}$ avec des résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons de schiste mature à la même température. Gasparik et al⁴ ont réalisé des expériences d'adsorption sur des échantillons de schiste mature. Le premier échantillon est collecté dans les schistes du Barnett et le deuxième dans les schistes de Haynesville. Leur indices de maturité et leur teneurs en matière organique sont donnés dans le tableau 4.3. Les échantillons du Barnett et de Haynesville sont riches en matière organique

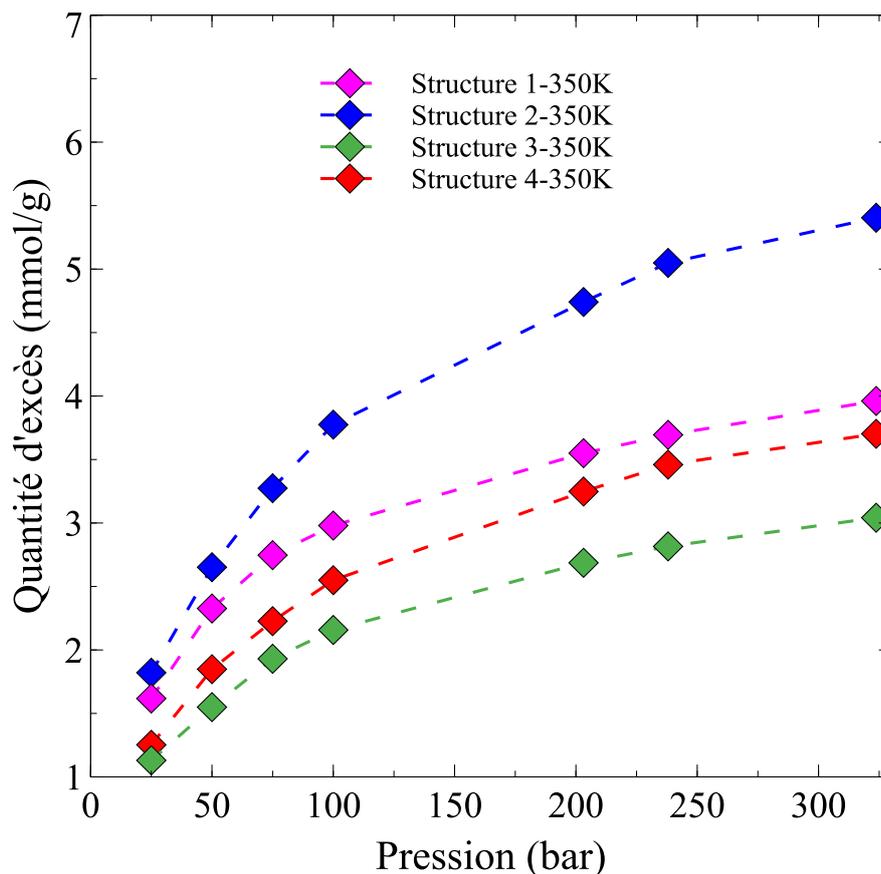


Figure 4.7: Isothermes d'adsorption d'excès du méthane pour les quatre structures obtenues à 350K

de type II et ont une maturité similaire à notre modèle de kérogène propice à la formation des gaz secs.

Tableau 4.3: Indices de maturité et teneur en carbone des échantillons analysés par Gasparik et al⁴

Échantillon	Réfléctance de la vétrinite VR (%)	TOC (%)
Barnett	2.2	3.5
Haynesville	2.1	3.3

Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons de schiste complets, c'est à dire avec prise en compte de la phase minérale. Ensuite les résultats ont été normalisés par le Total Organic Carbon (TOC) correspondant à la teneur du carbone organique dans le schiste. Il convient donc de comparer les résultats de nos simulations d'adsorption à ces expériences. La figure 4.8 montre que les quantités d'excès calculées dans nos structures de kérogène sont de l'ordre des quantités mesurées pour les schistes matures du Barnett et Haynesville qui encadrent les valeurs des quantités d'excès simulées pour les structures 1,3

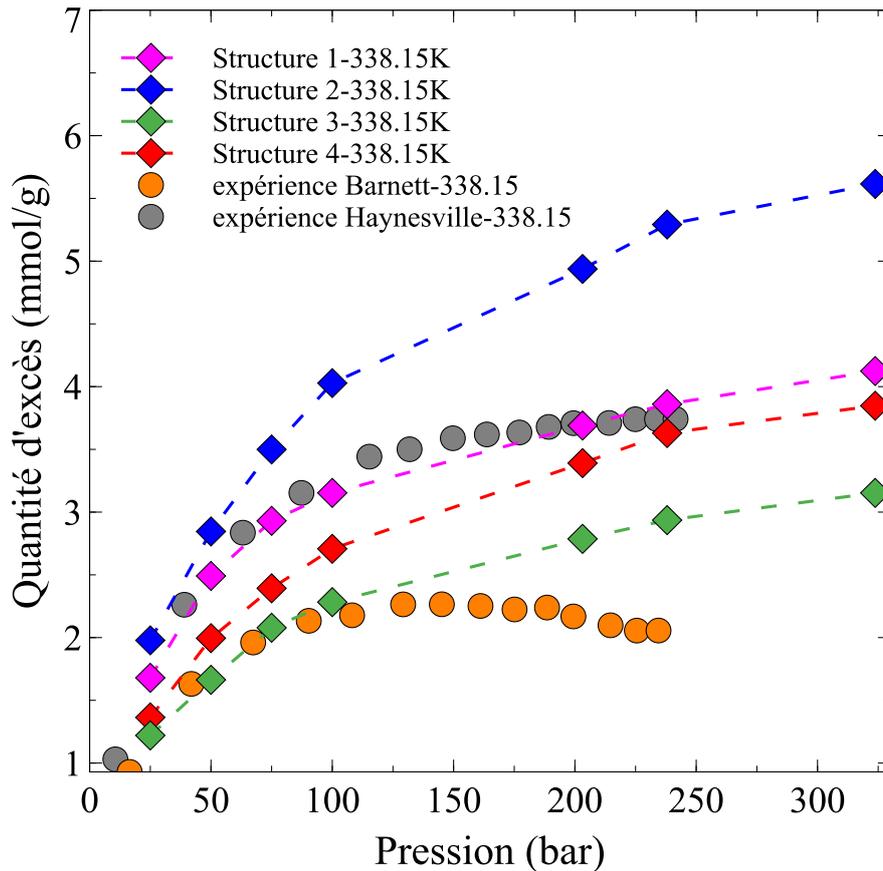


Figure 4.8: Comparaison des isothermes d'excès simulées et des isothermes expérimentales sur des schistes matures⁴

et 4. Toutefois, l'allure des isothermes d'excès n'a pas tout à fait le même comportement que les isothermes expérimentales notamment à haute pression, ceci peut être dû à diverses raisons.

- Ceci peut être attribué à la non inclusion des pores de taille supérieure à 1 nm et des mésopores (au delà de 2 nm) dans notre modèle de kérogène.
- Toutefois, il est également possible que l'adsorption sur les schistes complets⁴ soit plus complexe que l'adsorption sur le kérogène pur, car les minéraux présentent une surface importante dans ces échantillons.
- En outre, le modèle de kérogène utilisé dans cette étude construit sur la base de la composition chimique des schistes fournies par des études expérimentales sur les schistes du Duvernay (Canada) peut avoir des différences en terme de propriétés physiques d'équilibre par rapport aux échantillons du Barnett et Haynesville publiés par Gasparik et al⁴.

Par ailleurs, il convient également de comparer les résultats des simulations aux résultats expérimentaux obtenus sur les charbons⁵ où les quantités d'excès sont trois fois inférieures

aux quantités mesurées sur les échantillons de schiste mature. Le modèle de carbone microporeux amorphe de type CS1000^{6,10} présente des quantités adsorbées de méthane 3 fois inférieures à celles des schistes matures. Les quantités adsorbées dans les charbons actifs¹¹ sont trois fois supérieures aux quantités calculées dans nos simulations et à celles des expériences sur les schistes matures⁴. Ces différences soulèvent des questions quant à l'utilisation des modèles carbone microporeux comme analogues pour la description des propriétés et des mécanismes physiques dans les kérogènes.

4.2.3 Ajustement des isothermes d'excès sur les expériences

Afin de mimer les isothermes d'excès expérimentales des schistes du Barnett et Haynesville et de remonter à une structure de kérogène ayant une porosité et une distribution de tailles de pores susceptible de représenter ces échantillons, nous avons effectué un ajustement des résultats de simulations des quatre structures étudiées sur les isothermes d'excès expérimentales présentées par Gasparik et al⁴.

L'ajustement des valeurs des isothermes se fait en deux étapes par rapport à chacune des expériences.

Dans un premier temps, on effectue un ajustement des isothermes d'excès à basse pression correspondant à la gamme de remplissage des micropores comme suggéré par plusieurs études d'adsorption¹². Pour ce faire, on utilise une méthode de pondération et ce en allouant à chacune des quatre structures un facteur de poids. W1, W2, W3 et W4 représentent les facteurs de poids attribués aux structures 1, 2, 3 et 4 respectivement, telle que la somme de ces quatre facteurs est égale à 1. Ensuite on mesure la quantité d'excès pondérée des quatre structures après initialisation des facteurs de poids. L'étape suivante consiste à mesurer l'écart absolu de chaque point de l'isotherme pondérée par rapport à l'expérience (Barnett et Haynesville). La moyenne des écarts est ensuite minimisée en utilisant l'algorithme du solveur évolutionnaire dans excel en ajustant les facteurs W1, W2 et W3, le facteur W4 est égal à $1 - (W1 + W2 + W3)$. On a imposé des contraintes de sorte que W1, W2 et W3 soient inférieurs à 1 et $W4 \geq 0$. Les valeurs des facteurs de poids obtenues après l'ajustement sont présentées dans le tableau 4.4.

D'après les résultats présentés dans le tableau 4.4, La structure1 représente 82.2 % de l'échantillon de Haynesville qui est donc la structure la plus probable, tandis que la structure 2 représente une probabilité de 17.7 %. Les probabilités des autres structures étant nulles. Quant à l'échantillon du Barnett, il est représenté à 100 % par la structure 3.

Tableau 4.4: Valeurs des facteurs d'ajustements des isothermes d'excès simulées par rapport aux valeurs expérimentale

Facteur de poids	Schiste du Barnett	Schiste de Haynesville
W1	0	0.823
W2	0	0.177
W3	1	0
W4=1-W1-W2-W3	0	0

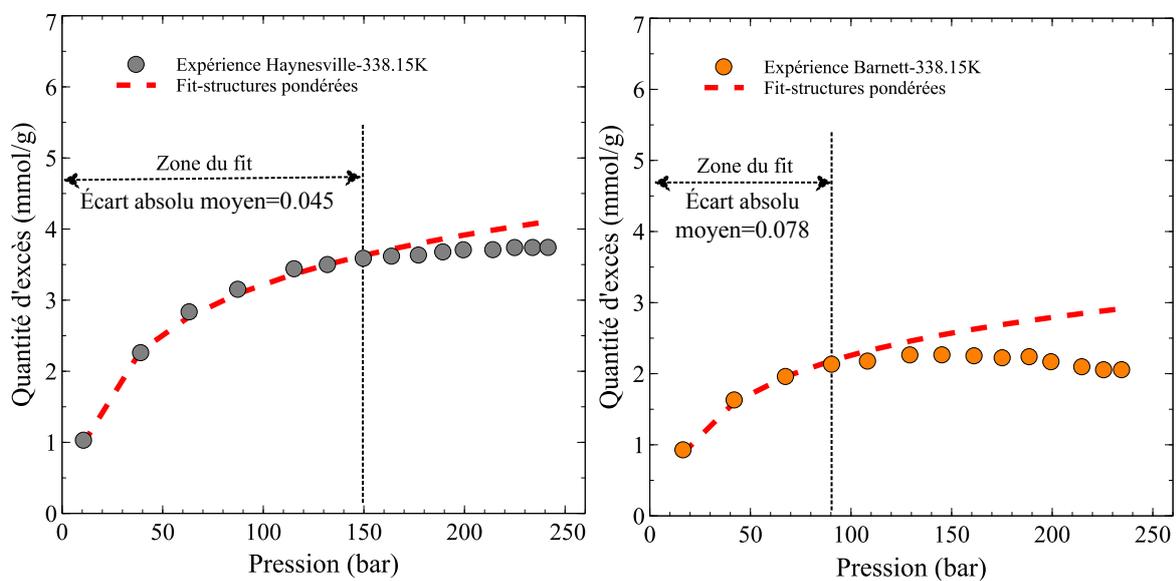


Figure 4.9: Courbes représentant l'isotherme d'excès simulée et pondérée par les facteurs W1, W2, W3 et W4 donnés dans le tableau 4.4 ajustées à basse pression par rapport aux deux isothermes d'excès expérimentales du Barnett et de Haynesville donnés par Gasparik et al⁴. La figure de gauche représente l'ajustement de l'isotherme simulée par rapport à l'échantillon de Haynesville tandis que celle de droite représente l'ajustement par rapport à l'échantillon du Barnett

La figure 4.9 représente les courbes d'ajustement de l'isotherme pondérée par W1, W2, W3 et W4 par rapport aux isothermes d'excès expérimentales de Haynesville et du Barnett. l'écart absolu moyen optimal entre la simulation et l'expérience de Haynesville est de 0.045 mmol/g. L'ajustement par rapport à l'expérience de Haynesville représenté par la figure de gauche s'est fait à hauteur d'une pression de P=150 bars et on suppose que la porosité pondérée déduite est caractéristique des micropores. Quant à l'expérience du Barnett, la pression maximale d'ajustement est de 90 bar avec un écart absolu moyen optimal de 0.078 mmol/g. Cette porosité est déduite en utilisant les facteurs de poids obtenus après l'ajustement, et on obtient donc une porosité et une distribution de tailles de pores pondérée

représentative des micropores de chacun des échantillons expérimentaux . La porosité de la structure pondérée représentant l'échantillon de Haynesville dans la gamme microporeuse est $\Phi_{\text{Haynesville}} = W1.\Phi_{\text{struc1}} + W2.\Phi_{\text{struc2}} = 2.07\%$ et celle du Barnett est $\Phi_{\text{Barnett}} = W3.\Phi_{\text{struc3}} = 1.8\%$ tels que, $\Phi_{\text{Haynesville}}$ et Φ_{Barnett} représentent les porosités microporeuses ajustées par rapport à l'expérience de Haynesville et du Barnett respectivement. La distribution de tailles de pores pondérée qui en découle est représentée dans la figure 4.10.

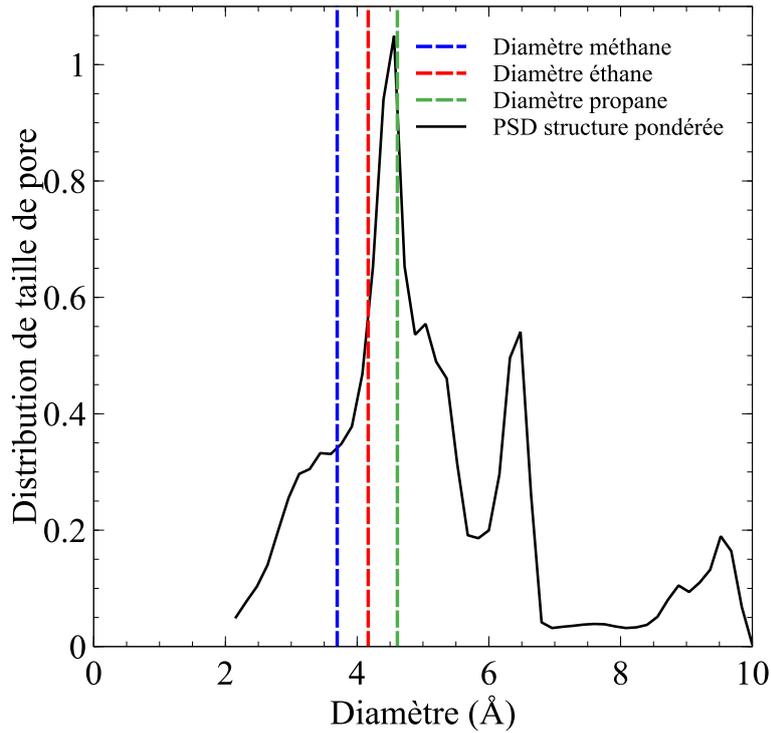


Figure 4.10: Distribution de tailles de pores (PSD) pondérée par les facteurs de poids W1, W2, W3 et W4 obtenus par ajustement des isothermes d'excès simulées sur l'isotherme d'excès expérimentale de Haynesville

La prochaine étape a consisté à utiliser l'isotherme d'excès pondérée obtenue après ajustement de la partie basse pression afin de réajuster la partie de l'isotherme au delà de la première limite d'ajustement.

$$N_{\text{exces}} = N_{\text{total}} - \rho_{\text{libre}} (\Phi_{\text{micro}} + \Phi_{\text{meso}}) V \quad (4.2)$$

Tel que : Φ_{micro} représente la porosité des micropores ajustée à basse pression et Φ_{meso} représente la porosité des mésopores qui est le paramètre ajustable dans la gamme des hautes pressions. V représente le volume de la structure de kérogène pondérée.

L'équation 4.2 est utilisée pour le calcul de la quantité d'excès. Cette fois-ci, le seul paramètre ajustable est la porosité qui correspond dans cette gamme à la proportion de micropores ayant une taille supérieure à 1 nm et aux mésopores notée Φ_{meso} dans l'équation

4.2. Ainsi, on pourra déterminer le volume des mésopores qui manque à notre structure pondérée afin qu'elle soit représentative des échantillons expérimentaux.

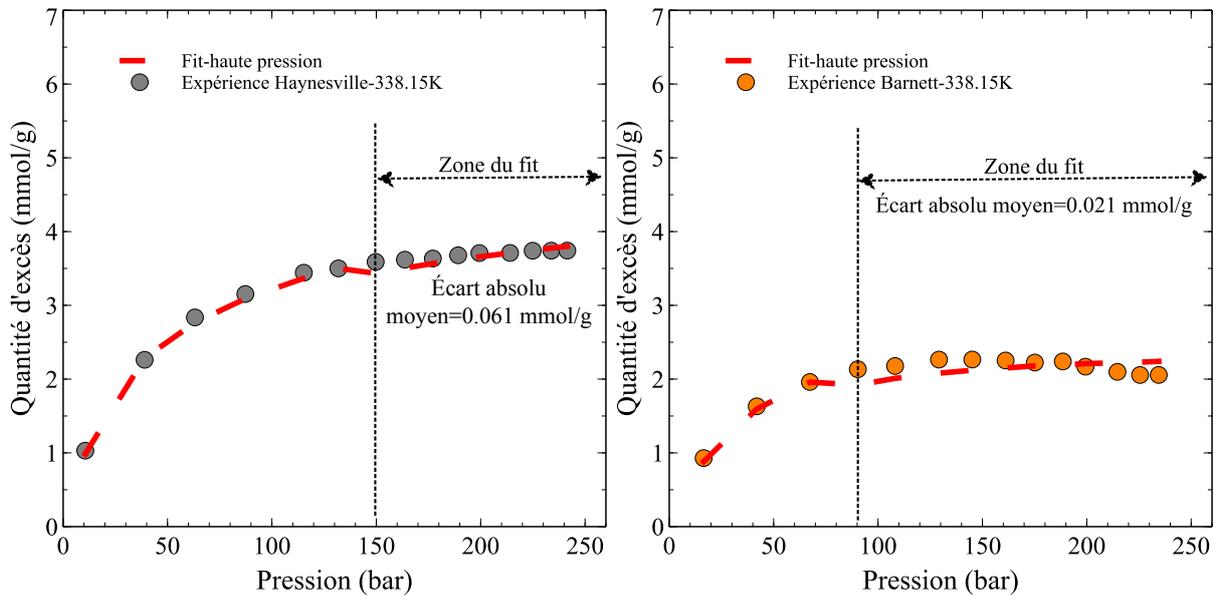


Figure 4.11: Courbes représentant l'isotherme d'excès simulée et pondérée par les facteurs W1, W2, W3 et W4 donnés dans le tableau 4.4 ajustées par rapport aux deux isothermes d'excès expérimentales du Barnett et de Haynesville dans la gamme des hautes pressions. La figure de gauche représente l'ajustement de l'isotherme simulée par rapport à l'échantillon de Haynesville tandis que celle de droite représente l'ajustement par rapport à l'échantillon du Barnett

La figure 4.11 de gauche représente l'ajustement de l'isotherme simulée pondérée par les facteurs W1, W2, W3 et W4 par rapport à l'isotherme d'excès expérimentale de Haynesville, la figure 4.11 de droite représente l'ajustement par rapport à l'isotherme d'excès expérimentale du Barnett. Le seul paramètre ajusté est la porosité. Pour l'isotherme de Haynesville, la porosité ajustée est de $\Phi_{\text{més0}} = 3.68\%$ tandis que la porosité ajustée pour l'isotherme du Barnett est de $\Phi_{\text{més0}} = 8.6\%$. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux¹³, notamment pour les schistes de Haynesville.

4.3 Transport des alcanes purs dans le kérogène

La compréhension des phénomènes de transport d'hydrocarbures dans les kérogènes microporeux revêt une importance cruciale dans le contexte de la production pétrolière. Gardant à l'esprit que de grandes quantités d'hydrocarbures sont piégées dans la matrice microporeuse de ces matériaux et que la perméabilité de ces matériaux constitue un facteur limitant à la diffusion des fluides. Dans ce contexte, Falk et al¹⁴ ont utilisé des simulations de dynamique moléculaire pour étudier le flux d'hydrocarbures à travers des milieux microporeux. Ils ont utilisé un modèle de carbone microporeux (CS1000a) réaliste à base

de saccharose pyrolysé à 1000°C reconstruit par Jain et al¹⁵ en utilisant la méthode Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC) (cf section 3.1.1) comme modèle de kérogène. Ils ont utilisé des simulations moléculaires et la mécanique statistique pour montrer que l'hypothèse de continuité basée sur la loi de Darcy ne permet pas de prédire le transport dans la matrice microporeuse du kérogène. Le comportement non-Darcéen provient d'une forte adsorption dans le kérogène et de la non applicabilité de l'hypothèse hydrodynamique à l'échelle de micropores où le fluide se retrouve confiné et où les interactions fluide/solide deviennent prédominantes. À cette échelle, dans le contexte des membranes microporeuses en carbone amorphe, de nombreuses études expérimentales telles que celle de Centeno et al¹⁶ ont rapporté la dépendance des propriétés de perméation et de séparation aux conditions thermodynamiques (pression, température) et aux propriétés du système (espèces fluides, propriétés structurales de la membrane, etc.). Récemment, Botan et al¹⁷ ont effectué des simulations moléculaires qui ont reproduit certaines caractéristiques typiques des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature. Plus précisément, ces auteurs ont mis en évidence que les effets stériques inhérents à la perméation des fluides au travers des constriction microporeuses de taille moléculaire pilotent les propriétés de transport des fluides au travers de ces membranes.

En accord avec les observations expérimentales et les travaux de simulations cités ci-dessus, nous allons dans ce qui suit présenter une étude qualitative de perméation des alcanes légers CH₄, C₂H₆ et C₃H₈ supercritiques au travers de trois des structures de kérogène mature présentées dans la figure 4.1.

4.3.1 Méthode

Dans le but de calculer les coefficients de perméation des alcanes, nous avons utilisé la méthode DCV-GCMD avec boucle de rétroaction du flux présentée dans la section 2.5.1. les modèles de fluide et de solide utilisés dans ces simulations sont ceux présentés dans la section 4.1.2. La figure 4.12 montre une expérience de perméation au travers d'une membrane de kérogène microporeux. Afin d'appliquer la méthode DCV-GCMD le système de la figure 4.12 est répliqué par une symétrie par rapport au plan $[x, y_{\max}, z]$ et des conditions aux limites périodiques ont été ensuite appliquées dans les trois directions. Pendant les simulations de perméation, le gradient de pression est maintenu à 25 bar (50 bar dans le réservoir aval et 75 bar dans le réservoir amont) et ce en maintenant le potentiel chimique de ces réservoirs constant à température et pression constante et ce avec des mouvements d'insertion et

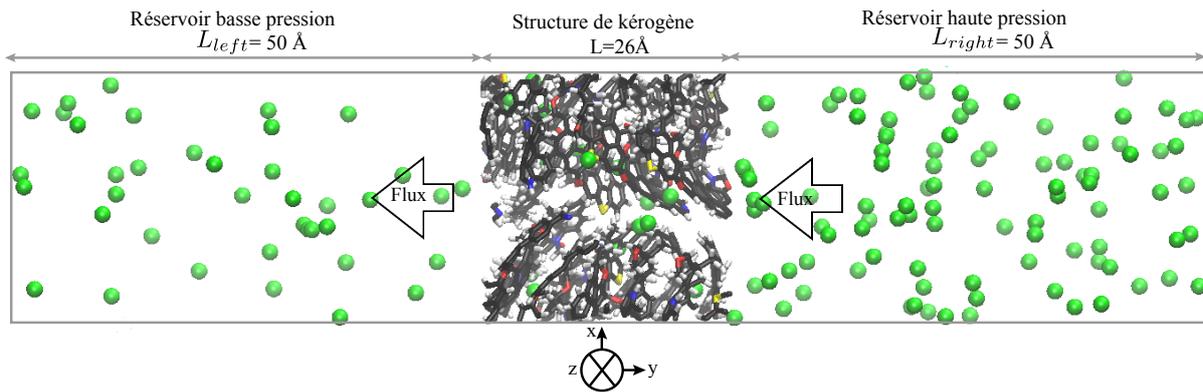


Figure 4.12: Expérience numérique de perméation des alcanes purs sur une structure de kérogène. Le système est répliqué par une symétrie par rapport au plan $[x, y_{\max}, z]$. Ensuite, des conditions aux limites périodiques lui sont appliquées dans les trois directions. Les sphères vertes représentent les molécules d'alcanes purs.

déletion dans les réservoirs de fluide. La structure de kérogène est infiniment rigide, nous avons imposé un rayon de troncature de 12 \AA pour les interactions de dispersion-répulsion et un pas de temps de simulation de 1 fs . Dans nos simulations, les coefficients de perméabilité sont calculés en considérant la définition théorique comme décrit dans la section 2.5.1.1. En effet, on définit la perméabilité comme le coefficient de transport reliant le flux molaire à la force motrice qui est le gradient de fugacité, tel qu'il est suggéré par les études de simulation^{17,18}. Ceci permettra de prendre en compte les effets de non-idéalité du fluide à haute pression. Par ailleurs, dans les protocoles expérimentaux de mesure de perméance au travers des membranes de carbones microporeux^{16,19}, les mesures de perméabilité se font à des pressions modérées proches de la pression atmosphérique, il est donc évident que la fugacité du fluide dans ce cas est égale à la pression du fluide idéal. Les perméabilités sont donc définies comme le rapport du flux molaire au gradient de pression défini comme donné par l'équation 2.51. Il convient donc aussi de présenter nos résultats de simulation sous cette dernière forme où les perméances sont définies comme le rapport du flux au gradient de pression (l'interprétation des résultats est donnée dans la section 4.3.2). Le régime transitoire correspond à un temps de simulation de 20 ns pour le méthane et l'éthane et 30 ns pour le propane. Le temps de production de résultats correspondant au régime permanent est le même que le régime transitoire pour chaque espèce.

4.3.2 Résultats et discussion

Les figures 4.13 (a,b,c) montrent les coefficients de perméation des alcanes purs C1, C2 et C3 dans les structures 2, 3 et 4 dont le gradient de fugacité représente la force motrice de

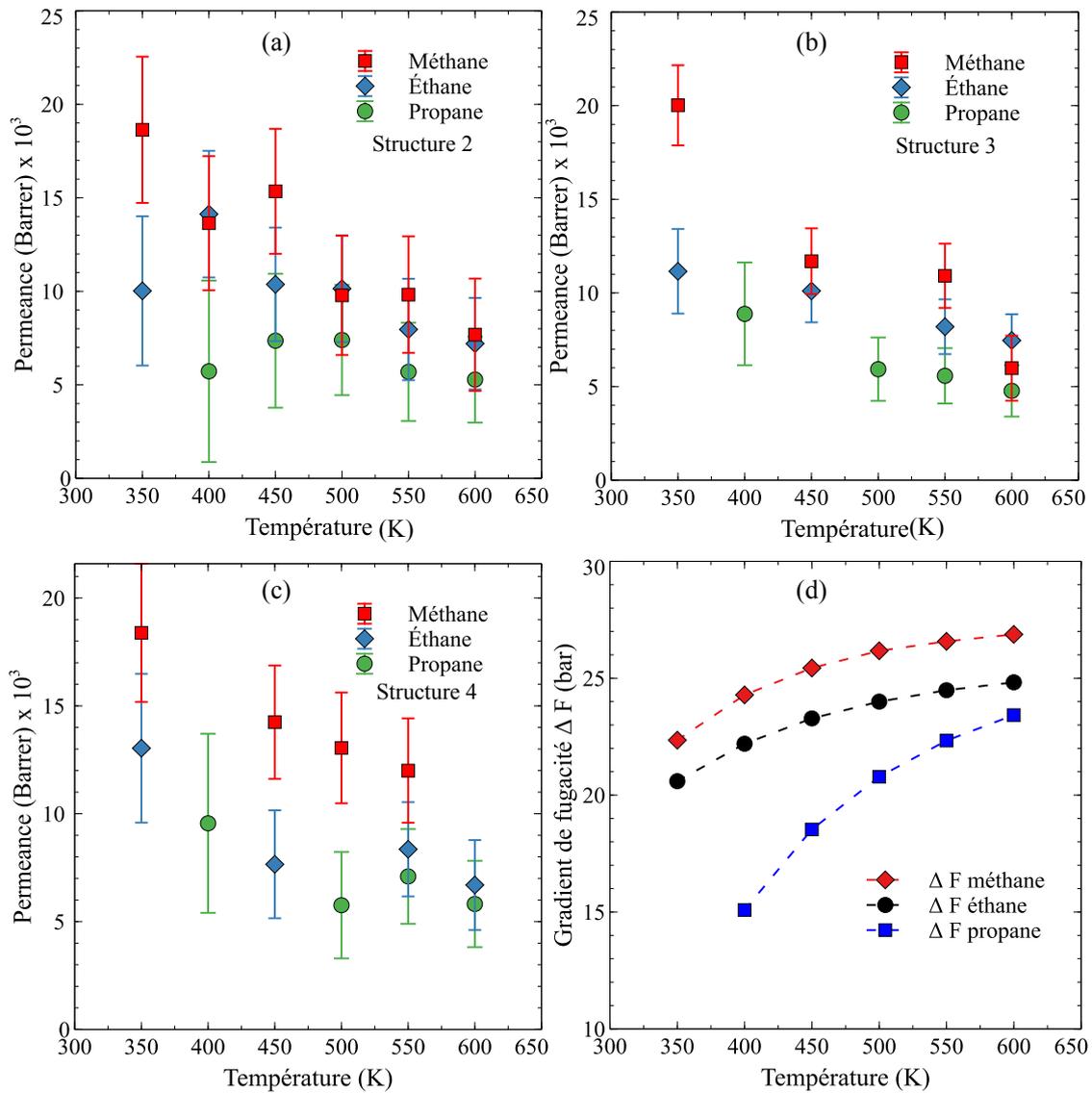


Figure 4.13: Coefficients de perméation des alcanes C1, C2 et C3 dans les structures de kérogène en fonction de la température et évolution du gradient de fugacité en fonction de la température (sous-figure (d)). Le gradient de fugacité représente la vraie force motrice de l'écoulement.

l'écoulement. La figure 4.13 (d) représente l'évolution du gradient de fugacité en fonction de la température pour les trois alcanes. Les figures (a, b, c) montrent une tendance globale décroissante des coefficients de perméation en fonction de la température. Le coefficient de perméation diminue avec l'augmentation de la taille de l'espèce fluide considérée et en fonction de l'augmentation du gradient de fugacité (sous-figure 4.13 (d)).

Les figures 4.14 (a,b,c) montrent les coefficients de perméation des alcanes C1, C2, C3 en fonction de la température définis par rapport au gradient de pression imposé. Les tendances des perméances du C1 et C2 restent décroissantes avec un léger aplatissement pour l'éthane. La tendance du coefficient de perméation du propane tend à s'inverser et à augmenter en fonction de la température notamment pour la structure 2. Quant aux

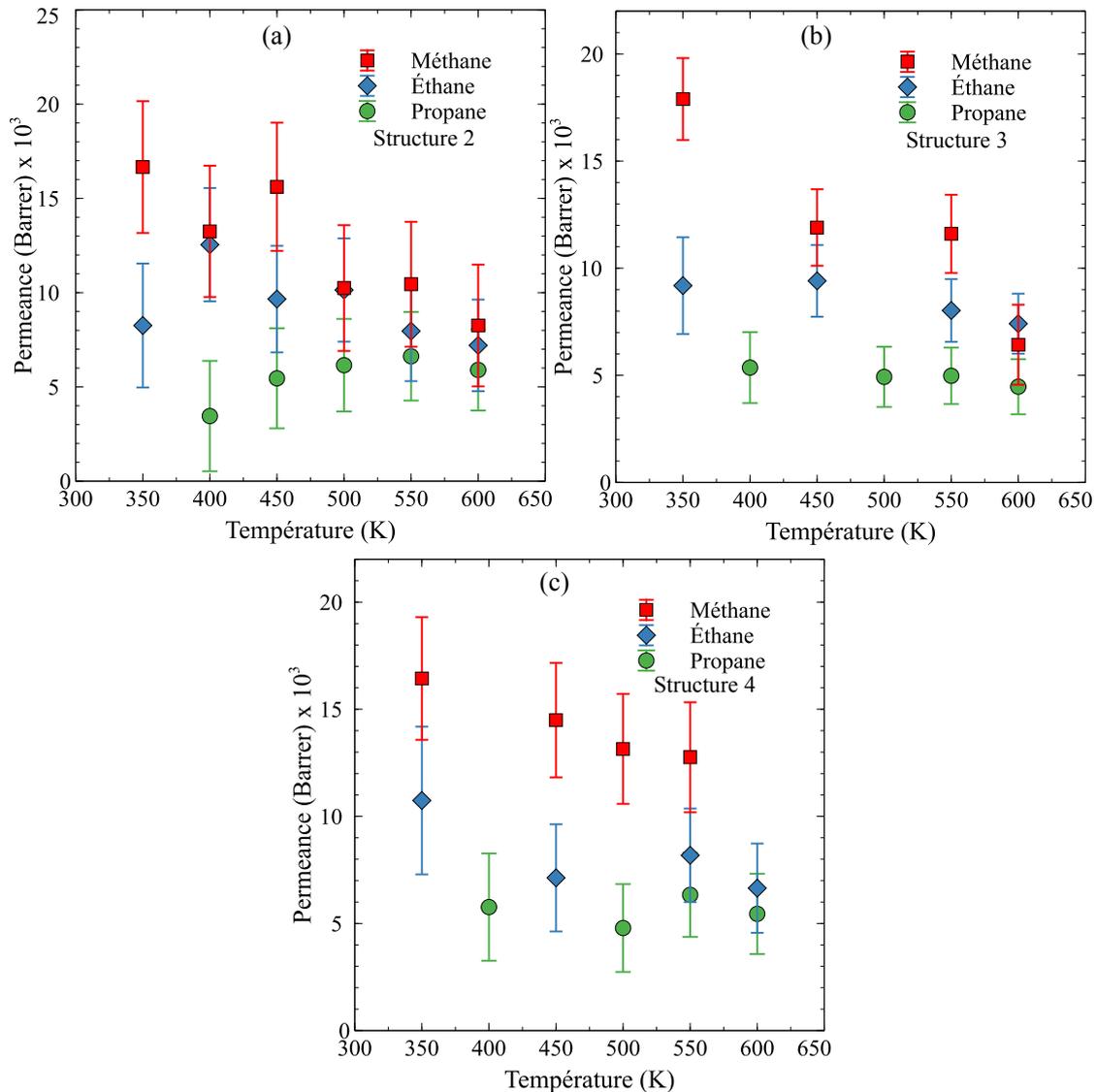


Figure 4.14: Coefficients de perméation des alcanes C1, C2 et C3 dans les structures de kérogène en fonction de la température définis par rapport au gradient de pression imposé entre les deux réservoirs de fluide.

structures 3 et 4, on remarque que le coefficient de perméation du propane est constant dans la barre d'erreur. Cette inversion de tendance est simplement due à la non idéalité du fluide qui n'est pas prise en compte lorsque le coefficient de perméation est calculé par rapport au gradient de pression.

Dans leur étude, Botan et al¹⁷ ont étudié la perméation du méthane au travers des modèles de CS1000 et CS1000a à base de saccharose pyrolysé qui sont deux modèles de carbone microporeux amorphes reconstruits par Jain et al¹⁵. Ces modèles sont souvent utilisés comme substituts du kérogène par les auteurs afin d'étudier les propriétés de transport et d'équilibre et ce en raison de leurs propriétés structurales proches de celles des kérogènes. Botan et al¹⁷ ont montré que les coefficients de perméation du méthane au travers

du CS1000¹⁵ augmentent en fonction de la température, ceci est particulièrement dû à la structure parfaitement amorphe du CS1000 dans lequel les tailles de pores sont comprises entre 3.1 Å et 5.7Å formant des cages donnant lieu à des phénomènes de tamisage moléculaire des molécules de méthane. Le deuxième modèle CS1000a présente une taille de pore entre 3Å et 13Å dont le plus grand pore est percolant. Pour ce dernier modèle, ils ont observé une diminution systématique de la perméabilité en fonction de la température due à l'absence des phénomènes de piégeage et tamisage des molécules de méthane. Ainsi l'adsorption est le mécanisme qui pilote la diffusion du méthane dans ce matériau. La tendance observée dans les CS1000a est similaire à celle des structures poreuses idéalisées (slit pore)²⁰⁻²² dans lesquelles l'adsorption n'empêche pas les molécules fluides de diffuser dans tout le volume poreux. Il en résulte une diminution du coefficient de perméation avec la température.

Les coefficients de perméation du méthane obtenus pour les trois structures étudiées dans ce travail sont du même ordre de grandeur que le CS1000 et un ordre de grandeur inférieur à ceux du CS1000a. Les distributions de tailles de pores des structures 2, 3 et 4 de kérogène mature étudiées varient de 4 Å à 9.5 Å. La tendance des coefficients de perméation (calculés par rapport au gradient de fugacité) observée dans nos simulations est décroissante contrairement à ce qui est observé dans les CS1000 et en accord avec les CS1000a. Nos structures de kérogène se rapprochent donc davantage du CS1000a car ils présentent des pores percolants. Toutefois, la différence des ordres de grandeur des perméances entre nos structures et les CS1000a (13 Å) provient en partie de la différence entre les diamètres des pores percolants (dont la taille est supérieure à la taille des molécules fluides) à travers lesquels survient l'écoulement. En outre les mêmes résultats sont observés lorsqu'on définit la perméance comme le rapport du flux au gradient de pression, hormis pour le cas du propane où on observe une inversion de tendance de la perméance en fonction de la température. La comparaison des ordres de grandeur des coefficients de perméation entre nos modèles de kérogène et les modèle de carbones microporeux CS1000 est pertinente.

Cette différence de comportement des coefficients de transport en fonction des conditions thermodynamiques entre les modèles de kérogène microporeux et les modèles de carbones microporeux amorphes de type CS1000 permet de comprendre quels sont les aspects impactant le comportement de la perméance à travers les structures de kérogène notamment la distribution de tailles de pores et la structure du réseau poreux en terme de connectivité des chemins percolants.

L'information la plus importante consiste à connaître la taille de pores la plus petite se trouvant sur le chemin percolant et la comparer à la taille des molécules de fluide pour savoir si des effets de tamisage moléculaire peuvent survenir à travers cette structure. Pour une meilleure caractérisation des structures et une compréhension des mécanismes physiques (tamisage moléculaire, adsorption) qui surviennent dans la matrice microporeuse du kérogène, il est nécessaire de combiner les distributions de tailles de pores à une caractérisation du réseau poreux en terme de connectivité des pores à travers les chemins de percolation. Mais à ce stade, cette information sur la PSD combinée à la connectivité des pores des structures ne nous est pas disponible, bien que de très récentes études²³ ont été menées dans ce sens afin d'étudier la percolation des pores mais cela reste insuffisant. Afin d'étudier les effets de tamisage moléculaire qui surviennent à l'échelle des kérogènes microporeux, nous avons réalisé une étude à l'échelle d'une seule constriction microporeuse, représentée par une interface poreuse plane dont on peut contrôler la taille de pore et ainsi étudier le rapport d'aspect taille de pore/taille de fluide en fonction de la variation des conditions thermodynamiques. L'étude détaillée de ce système ayant différentes applications est présentée dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons qualitativement étudié l'adsorption de méthane sur quatre structures de kérogène mature II-D et également la perméation des alcanes C1, C2, C3 à travers trois de ces structures (2, 3 et 4) tandis que l'étude de perméation sur la structure 1, susceptible de donner lieu à des effets de tamisage moléculaire, est en cours d'étude.

Premièrement, les isothermes d'adsorption obtenues pour nos structures sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux obtenus par Gasparik et al⁴ sur les schistes matures du Barnett et de Haynesville. Ensuite, nous avons observé une non saturation de l'isotherme d'adsorption d'excès dans nos structures que nous avons attribué à la non prise en compte des mésopores et des micropores de tailles $> 1\text{nm}$ dans nos structures de kérogène. En outre, l'adsorption dans les schistes est réalisée sur des échantillons complets contenant la phase minérale ce qui est probablement plus complexe que l'adsorption sur du kérogène pur. De ce fait, nous avons ajusté les isothermes d'adsorption de méthane calculées pour nos structures sur les isothermes expérimentales afin de remonter qualitativement à la mésoporosité qui manque à nos structures pour qu'elles soient représentatives des kérogènes du Barnett et Haynesville en terme de propriétés d'adsorption.

Dans la deuxième section de ce chapitre, nous avons calculé les perméances des alcanes purs C1, C2, C3 au travers de trois des structures présentées dans la figure 4.1. Nous avons observé que la tendance globale des perméances calculées par rapport au gradient de fugacité décroît avec la température. Le même comportement est observé lorsqu'on considère le gradient de pression comme force motrice, hormis pour le cas du propane dont la perméance augmente en fonction de la température. Ce comportement est dû à la non idéalité du fluide qui n'est pas prise en compte. Pour cela, il conviendrait d'étudier les perméances à pressions modérées afin de pouvoir négliger les effets de non idéalité du fluide comme il est suggéré par les expériences de perméation sur les carbones microporeux^{16,19}. Nous avons comparé nos résultats aux résultats des simulations de perméation de méthane obtenus par Botan et al¹⁷ sur des modèles de carbone microporeux amorphes CS1000 et CS1000a. Pour le CS1000, les auteurs ont observé une tendance croissante de la perméance en fonction de la température contrairement à nos résultats, tandis que pour le CS1000a, l'évolution de la perméation en fonction de la température est en bon accord avec nos résultats de simulation. Toutefois, les perméations dans les CS1000a sont d'un ordre de grandeur plus élevées que les résultats de nos simulations.

La différence d'ordre de grandeur entre les perméances calculées dans nos structures et les CS1000a est attribuée en partie à la différence entre les diamètres des pores percolants entre les deux modèles respectifs. En outre, nous n'observons pas de phénomènes de tamisage dans nos structures contrairement au CS1000. Ceci s'explique par la taille des pores qui est largement supérieure à la taille des molécules fluides et à l'arrangement des ces feuillets de kérogène sous forme de feuillets parallèles (π -stacking) qui pourrait également avoir un effet sur le comportement des propriétés de transport. Afin de pouvoir anticiper les mécanismes physiques (tamisage moléculaire, adsorption) qui surviennent dans la matrice microporeuse du kérogène, il serait pertinent de développer une méthode de caractérisation des structures de kérogène en terme connectivité des pores et de chemin de percolation et pouvoir ainsi les relier aux distributions de tailles de pores.

4.4 Références

- [1] F. P. Wang and R. M. Reed, "Pore networks and fluid flow in gas shales," *Society of Petroleum Engineers*, 2009. [96](#)
- [2] T. F. Rexer, E. J. Mathia, A. C. Aplin, and K. M. Thomas, "High-pressure methane adsorption and characterization of pores in posidonia shales and isolated kerogens," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 2886–2901, 2014. [96](#)
- [3] H. Hoang, S. Delage-Santacreu, and G. Galliero, "Simultaneous description of equilibrium, interfacial, and transport properties of fluids using a mie chain coarse-grained force field," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 32, pp. 9213–9226, 2017. [97](#), [98](#)
- [4] M. Gasparik, P. Bertier, Y. Gensterblum, A. Ghanizadeh, B. M. Krooss, and R. Littke, "Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales," *International Journal of Coal Geology*, vol. 123, no. Supplement C, pp. 34 – 51, 2014. Special issue : Adsorption and fluid transport phenomena in gas shales and their effects on production and storage. [97](#), [104](#), [105](#), [106](#), [107](#), [108](#), [116](#)
- [5] S. Ottiger, R. Pini, G. Storti, and M. Mazzotti, "Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal," *Adsorption*, vol. 14, pp. 539–556, Oct 2008. [97](#), [106](#)
- [6] L. Brochard, M. Vandamme, R. J.-M. Pellenq, and T. Fen-Chong, "Adsorption-induced deformation of microporous materials : Coal swelling induced by CO₂/CH₄ competitive adsorption," *Langmuir*, vol. 28, no. 5, pp. 2659–2670, 2012. PMID : 22185459. [98](#), [107](#)
- [7] A. Mejia, C. Herdes, and E. A. Müller, "Force fields for coarse-grained molecular simulations from a corresponding states correlation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 10, pp. 4131–4141, 2014. [98](#)
- [8] S. Brandani, E. Mangano, and L. Sarkisov, "Net, excess and absolute adsorption and adsorption of helium," *Adsorption*, vol. 22, pp. 261–276, Feb 2016. [102](#)
- [9] M. Yiannourakou, P. Ungerer, B. Leblanc, X. Rozanska, P. Saxe, S. Vidal-Gilbert, F. Gouth, and F. Montel, "Molecular Simulation of Adsorption in Microporous Materials," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 68, no. 6, pp. 977–994, 2013. [104](#)

- [10] S. K. Jain, J. P. Pikunic, R. J.-M. Pellenq, and K. E. Gubbins, "Effects of activation on the structure and adsorption properties of a nanoporous carbon using molecular simulation," *Adsorption*, vol. 11, pp. 355–360, Jul 2005. [107](#)
- [11] A. Herbst and P. Harting, "Thermodynamic description of excess isotherms in high-pressure adsorption of methane, argon and nitrogen," *Adsorption*, vol. 8, pp. 111–123, Aug 2002. [107](#)
- [12] Y. Sawa, Y. Liang, S. Murata, T. Matsuoka, T. Akai, and S. Takagi, "Pore-filling nature of CH₄ adsorption behavior in kerogen nanopores : A molecular view based on full-atom kerogen models," [107](#)
- [13] C. Clarkson, N. Solano, R. Bustin, A. Bustin, G. Chalmers, L. He, Y. Melnichenko, A. Radliński, and T. Blach, "Pore structure characterization of north american shale gas reservoirs using usans/sans, gas adsorption, and mercury intrusion," *Fuel*, vol. 103, no. Supplement C, pp. 606 – 616, 2013. [110](#)
- [14] K. Falk, B. Coasne, R. Pellenq, F.-J. Ulm, and L. Bocquet, "Subcontinuum mass transport of condensed hydrocarbons in nanoporous media," vol. 6, pp. 6949 EP –, 04 2015. [110](#)
- [15] S. K. Jain, R. J.-M. Pellenq, J. P. Pikunic, and K. E. Gubbins, "Molecular modeling of porous carbons using the hybrid reverse monte carlo method," *Langmuir*, vol. 22, no. 24, pp. 9942–9948, 2006. PMID : 17106983. [111](#), [114](#), [115](#)
- [16] T. A. Centeno and A. B. Fuertes, "Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin," *Journal of Membrane Science*, vol. 160, no. 2, pp. 201 – 211, 1999. [111](#), [112](#), [117](#)
- [17] A. Botan, R. Vermorel, F.-J. Ulm, and R. J.-M. Pellenq, "Molecular simulations of supercritical fluid permeation through disordered microporous carbons," *Langmuir*, vol. 29, no. 32, pp. 9985–9990, 2013. PMID : 23886335. [111](#), [112](#), [114](#), [117](#)
- [18] K. Makrodimitris, G. K. Papadopoulos, and D. N. Theodorou, "Prediction of permeation properties of CO₂ and N₂ through silicalite via molecular simulations," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 4, pp. 777–788, 2001. [112](#)

- [19] S. Sircar and M. Rao, "Nanoporous carbon membranes for gas separation," in *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes* (N. Kanellopoulos, ed.), vol. 6 of *Membrane Science and Technology*, pp. 473 – 496, Elsevier, 2000. [112](#), [117](#)
- [20] K. P. TRAVIS, "Computer simulation investigation of diffusion selectivity in graphite slit pores," *Molecular Physics*, vol. 100, no. 14, pp. 2317–2329, 2002. [115](#)
- [21] Y.-I. Lim, S. K. Bhatia, T. X. Nguyen, and D. Nicholson, "Prediction of carbon dioxide permeability in carbon slit pores," *Journal of Membrane Science*, vol. 355, no. 1, pp. 186 – 199, 2010.
- [22] M. Firouzi and J. Wilcox, "Molecular modeling of carbon dioxide transport and storage in porous carbon-based materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 158, no. Supplement C, pp. 195 – 203, 2012. [115](#)
- [23] M. Vasileiadis, L. D. Peristeras, K. D. Papavasileiou, and I. G. Economou, "Modeling of bulk kerogen porosity : Methods for control and characterization," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 6, pp. 6004–6018, 2017. [116](#)

Chapitre 5

Diffusion des fluides supercritiques à travers un solide microporeux mono-couche : théorie et simulation

Sommaire

Introduction	122
5.1 Modèles moléculaires de fluide et de solide	124
5.2 Simulation moléculaire	126
5.3 Approche théorique de la diffusion du gaz à travers une paroi solide mono-couche poreuse	128
5.3.1 Limite des grandes largeurs de pores (approximation géométrique)	129
5.3.2 Prise en compte des interactions fluide/solide	130
5.4 Validation de la méthode de calcul du coefficient de diffusion et du modèle	133
5.4.1 Validation de la méthode de calcul de diffusion à travers les interfaces planes	133
5.4.2 Calcul de la porosité accessible pour le cas du mur répulsif et du fluide infiniment dilué	134
5.5 Résultats et discussion	135
5.5.1 Effet de la taille des pores	135
5.5.2 Effet de la température	137
5.5.3 Effet du chargement de fluide	138
5.6 Conclusion de l'étude	143
5.7 Comparaison aux kérogènes microporeux	144
5.8 Références	146

Introduction

Les matériaux microporeux sont inhérents à une variété d'applications, dont la production pétrolière (notamment à partir des schistes gazeux/huileux), les charbons, les procédés industriels tels que le traitement, la purification et le stockage des gaz¹⁻³. Par des milieux microporeux, nous nous référons à des matériaux dont la taille des pores est comparable à celle des molécules fluides susceptible de diffuser à travers leurs pores. L'étude des propriétés de transport et d'adsorption dans le kérogène (cf chapitre 3 et 4) est nécessaire à l'optimisation des techniques de production des réservoirs de roches mères. Comme discuté dans les chapitres précédents, ces matériaux se caractérisent par une texture amorphe très complexe. Dans ce contexte, les paramètres tels que le rapport d'aspect entre la taille des pores de ce matériau et celle des molécules fluides susceptibles de diffuser à travers, les conditions thermodynamiques ainsi que les propriétés structurales du matériau impactent d'une manière directe les propriétés de transport de fluides dans ces milieux poreux. De ce point de vue, de nombreux auteurs ont œuvré à la documentation des propriétés de transport des fluides supercritiques à travers une large gamme de matériaux microporeux⁴. Pour avoir une description précise de la dépendance des propriétés de transport aux paramètres cités ci-dessus, l'étude de ces propriétés à l'échelle d'une constriction microporeuse (cf figure 5.1) constitue une alternative plus simple que l'étude directe sur les modèles de kérogène. Les équations de diffusion phénoménologiques basées sur les formalismes de Maxwell-Stefan ou d'Onsager semblent bien adaptées pour la description du flux d'espèces moléculaires diffusant dans les systèmes microporeux très peu perméable⁵⁻⁷. Ce formalisme théorique devrait également s'appliquer à notre système modèle (cf figure 5.1). Cependant, la manière dont les paramètres tels que le chargement en fluide, la température ou bien la taille des pores affectent les propriétés de transport constitue une ligne d'étude très importante pour une meilleure description de ces propriétés dont la compréhension n'est pas universelle. Classiquement, la diffusion dans les matériaux microporeux est considérée comme un processus activé⁸ et plusieurs études traitant la perméation des gaz rapportent des énergies d'activation dépendantes de la nature du fluide pour caractériser le matériau⁹⁻¹². Le système modèle étudié dans ce chapitre (cf figure 5.1) présente les mêmes caractéristiques à l'égard de la perméation des fluides, en l'occurrence, ce dernier se rapproche beaucoup des système réels comme le graphène nanoporeux. En effet, depuis les travaux pionniers de Ford et Glandt¹³, la même hypothèse a été au cœur de plusieurs théories traitant de la perméation des gaz à travers

des solides microporeux mono-couches. Dans ce sens, Draushuk et Strano¹⁴ ont proposé un modèle basé sur les mécanismes activés et la théorie de l'état de transition (TST) pour décrire la perméation des gaz à travers le graphène nanoporeux. Ils ont supposé que les molécules de fluide pouvaient passer à travers le pore grâce à deux processus parallèles : une partie du flux est due aux molécules de gaz qui traversent directement les seuils de pore provenant de la masse de la phase gazeuse ; l'autre partie résulte des molécules de gaz qui s'adsorbent d'abord à la surface de la paroi solide avant d'atteindre l'entrée des pores. Dans leur modèle, la description des étapes successives qui conduisent les molécules de fluide de la masse de la phase gazeuse à l'autre côté de la membrane nécessite la définition de plusieurs énergies d'activation, supposées indépendantes de la température.

Plus récemment, Sun et al¹⁵ ont utilisé des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD) afin de documenter la perméation de plusieurs espèces de gaz à travers les graphènes nanoporeux. Afin de prédire le flux dit direct provenant de la phase gazeuse, ils ont proposé un modèle basé sur la théorie cinétique dans lequel ils considéraient les molécules de gaz et les atomes de carbone comme des sphères dures. Si cette approche s'écarte des modèles basés sur la loi d'Arrhenius, leurs calculs basés exclusivement sur des paramètres géométriques sont susceptibles de sous-estimer le flux molaire.

D'un point de vue fondamental, la définition de l'énergie d'activation nécessaire pour une molécule fluide pour traverser un seuil de pore est ambiguë. Considérons par exemple une molécule de gaz sphérique qui interagit avec les atomes solides délimitant l'espace poreux. Si cette molécule de gaz ne se comporte pas comme une sphère dure, elle peut subir des interactions répulsives de plus en plus fortes avec les molécules solides lorsque la température augmente. En conséquence, l'augmentation de la température n'augmente pas seulement la fréquence des événements de perméation, elle élargit également le paysage d'énergie potentielle accessible aux molécules de fluide qui diffusent. Un changement de température devrait donc affecter simultanément la surface du pore accessible au fluide et la barrière d'énergie libre opposée à l'écoulement par le seuil de pore. Nguyen et Bhatia^{16,17} ont tenu compte de cet effet dans leur travail sur l'accessibilité des pores dans les matériaux microporeux désordonnés de structures comparables aux kérogènes post-matures. Les modèles basés sur la loi d'Arrhenius et les modèles géométriques sont donc discutables.

Dans ce chapitre, nous étudions la perméation des fluides supercritiques à travers un modèle simple de solide microporeux mono-couche. Nous avons utilisé des simulations MD pour documenter les mécanismes de diffusion. Plus précisément, nous rapportons les valeurs

des coefficients de transport calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre (EMD) pour une gamme de températures, de densités de fluide et de tailles de pores. Ce coefficient de transport peut être exprimé sous la forme d'un coefficient de diffusion D par unité d'épaisseur de l'interface solide notée δ , car il relie la densité du flux molaire à la différence de densité apparente à travers la membrane mince dans le régime linéaire. Afin de prédire sa valeur, nous proposons une équation constitutive basée sur la théorie cinétique des gaz et la mécanique statistique classique. Ce modèle théorique tient compte du potentiel fluide/solide et de l'effet complexe de la température via la définition d'une porosité de surface accessible. En outre, nous tenons également compte de l'inhomogénéité du fluide au niveau de l'entrée des pores en introduisant un facteur thermodynamique correctif qui ne dépend que de l'interaction fluide/solide dans la limite de gaz dilué. Ce modèle simple permet de faire un lien avec les matériaux microporeux amorphes comme le kérogène. Même si le fluide n'est pas confiné dans un micropore, ce système modèle peut nous permettre de mieux comprendre les mécanismes impliqués lors du franchissement d'un seuil de pore. Ces mécanismes ne devraient pas être fondamentalement différents dans les kérogènes. Le travail rapporté dans ce chapitre est soumis pour publication dans le journal "Langmuir".

5.1 Modèles moléculaires de fluide et de solide

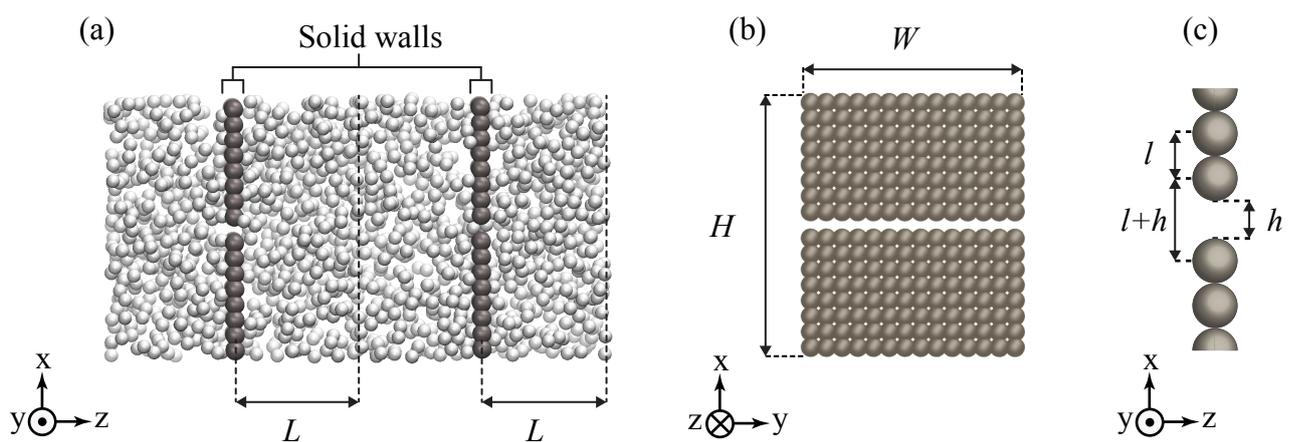


Figure 5.1: Snapshot illustrant les caractéristiques du système modèle étudié. (a) figure montrant la boîte de simulation dans le plan xz . Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions. (b) Snapshot d'un mur solide dans le plan xy . (c) mur solide avec ouverture de fente h dans le plan xz

Le système étudié est représenté dans la figure 5.1. Il se compose de trois réservoirs de

molécules fluides sphériques [sphères blanches de la figure 5.1 (a)] séparés par deux interfaces poreuses constituées de molécules sphériques solides immobiles [sphères grises de la figure 5.1 (a)]. Dans nos simulations, nous avons appliqué les conditions aux limites périodiques dans toutes les directions afin que les deux réservoirs latéraux soient effectivement connectés à travers leurs images périodiques le long de l'axe z . Les réservoirs centraux et latéraux, d'autre part, ne peuvent échanger des molécules de fluide qu'au travers des deux parois solides poreuses séparées par une distance « $2L$ ». La structure des murs solides est représentée par la figure 5.1 (b).

La structure du solide microporeux mono-couche (figure 5.1) est comparable au système étudié par Ford et Glandt¹³. L'interface microporeuse est constituée de deux feuilles mono-couches de molécules sphériques avec une fente horizontale centrée autour de $x = 0$. Dans chaque paroi solide, les molécules sont disposées selon un motif carré avec un espacement de réseau ℓ . La largeur « h » de l'ouverture de fente est définie comme la distance verticale entre les bords des atomes solides en opposition qui forment la fente [voir figure 5.1 (c)]. La hauteur et la largeur des parois solides, notées H et W respectivement, coïncident avec les dimensions de la boîte de simulation dans le plan xy . Les molécules fluides et solides sont décrites comme des sphères simples de Lennard-Jones (LJ) avec une troncature des interactions à $r_{ij} = r_c = 2.5\sigma$ dont le potentiel d'interaction est donné par l'équation 2.30.

Pour la validation de la méthode de calcul du coefficient de diffusion à travers des interfaces planes que nous avons développée et décrite en détail dans la section 2.5.2, nous avons utilisé la composante répulsive du potentiel Weeks-Chandler-Andersen¹⁸ (WCA) dans certaines de nos simulations pour étudier le cas des interactions purement répulsives entre les molécules fluides et solides. Les interactions fluide/solide sont donc modélisées par un potentiel répulsif mou donné par l'équation 5.1 :

$$U_{\text{rep}}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(r_{ij}) + \epsilon & r_{ij} \leq 2^{1/6}\sigma \\ 0 & r_{ij} > 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (5.1)$$

Nos résultats de simulation sont exprimés en unités réduites de Lennard-Jones, les variables réduites sont représentées avec un astérisque en exposant. L'espacement du réseau a été fixé à $\ell^* = 2^{1/6}$ et nous avons étudié des largeurs de pores allant de $h^* = 0.55$ à $h^* = 10$. Nous avons défini la largeur des pores $h^* = h/\sigma$ de telle sorte que les deux feuilles solides forment une surface cristalline parfaite avec l'espacement du réseau ℓ pour $h^* = 0$ [voir figure 5.1 (c)]. Les températures imposées dans nos simulations varient de $T^* = 1.5$ à $T^* = 4.5$, qui sont supérieures à la température critique du fluide L-J ($T_c^* = 1.1875$ pour $r_c^* =$

2.5¹⁹). Nous avons donc étudié des fluides supercritiques sans observer aucune transition de phase. Les densités de fluide varient de $\rho^* = 0.1$ à $\rho^* = 0.5$.

Afin de valider la méthode proposée dans la section 2.5.2 et le modèle décrit par l'équation 5.10, nous avons exploré la limite infiniment diluée et ce en supprimant les interactions entre les molécules de fluide, de sorte que chaque molécule fluide n'interagisse qu'avec la phase solide. Typiquement, la paroi solide poreuse est constituée de deux feuilles monocouches, chacune d'elles comporte 8 et 14 couches de particules solides dans les directions x et y respectivement, ce qui donne des dimensions transversales minimales supérieures à $H^* = 18$ et $W^* = 16$. La demi-distance entre les parois solides a été fixée à $L^* = 12$. Le nombre de couches et la distance L^* ont été maintenus constants pour la gamme investiguée des largeurs de pores h^* .

5.2 Simulation moléculaire

Les simulations présentées dans cette étude ont été réalisées avec le logiciel de simulations de dynamique moléculaire LAMMPS²⁰. Afin de calculer les coefficients de diffusion de transport à travers la paroi solide microporeuse à partir de simulations EMD, nous avons utilisé la méthode²¹ développée récemment dans notre groupe (cf section 2.5.2). Contrairement aux techniques hors équilibre, cette nouvelle méthode garantit que la diffusion moléculaire est le seul mécanisme de perméation qui intervient dans nos simulations. Les coefficients de diffusion de transport sont calculés sous forme de coefficients de diffusion D par unité d'épaisseur de l'interface solide δ . Dans le régime linéaire, ce coefficient de transport relie la densité de flux moléculaire, J , à la différence de densité à travers la paroi poreuse qui fait office d'une membrane très mince, $\Delta\rho$, par la loi de Fick :

$$J = \left(\frac{D}{\delta} \right) \Delta\rho \quad (5.2)$$

Dans toutes nos simulations, la trajectoire des particules de fluide est calculée avec l'intégrateur de dynamique moléculaire Verlet-vitesse (cf section 2.2.4) en utilisant un pas de temps $dt^* = 0.001$, tandis que la phase solide a été maintenue immobile. Nous avons d'abord équilibré la phase fluide à la température cible dans l'ensemble NVT pendant 2×10^6 pas de temps en utilisant le thermostat de Nose-Hoover (cf 2.2.5) avec une constante d'amortissement de 100 pas de temps appliqués uniquement aux particules fluides. Nous avons ensuite produit les résultats dans l'ensemble NVE pour au moins 3×10^6 pas de temps.

En fonction de la valeur du coefficient de transport, nous avons dû augmenter la durée des simulations NVE afin d'obtenir des résultats convergents. Par exemple, dans le cas de la plus petite largeur de pore étudiée ($h^* = 0.55$), nous avons dû réaliser des simulations NVE pour 50×10^6 pas de temps en raison de la faible valeur du coefficient de transport.

Lorsque la largeur de pore h devient suffisamment petite, les molécules de fluide ne peuvent pas diffuser à travers la surface poreuse sans chevaucher des molécules de la phase solide. Pour notre système, cela se produit approximativement pour les largeurs de pores $h^* \approx 0.82$. Dans de telles conditions, les molécules de fluide doivent donc surmonter des barrières d'énergie libre pour traverser le seuil de pore. Dans la limite des gaz dilués, le calcul de ces barrières d'énergie libre est simple car il ne nécessite que la connaissance du potentiel d'interaction fluide/solide donné par [l'équation 2.30 ou 5.1] et de la structure de la paroi solide.

Cependant, le paysage de l'énergie libre est influencé par les interactions fluide/fluide, et son calcul nécessite généralement des techniques de dynamique moléculaire biaisées capables de calculer des profils d'énergie libre, ou PMF (Potentiel de force moyenne). Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode Adaptive Biasing Force (ABF) (cf section 2.4.3) implémentée dans le package LAMMPS/colvars²². Nous avons défini la coordonnée de réaction comme la distance entre le centre d'un pore et une molécule fluide choisie dans le réservoir, dont le mouvement était limité à une ligne perpendiculaire au plan xy de la paroi solide passant par le centre du pore [voir la sphère rouge de la figure 5.2]. Ici, le seuil de pore correspond au barycentre des quatre molécules solides adjacentes situées sur le bord de la fente [voir les sphères orange sur la figure 5.2].

Pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire biaisées, nous avons d'abord équilibré le système en utilisant des simulations de dynamique moléculaire classique dans l'ensemble NVT pendant 2×10^6 pas de temps avec un thermostat de Nosé-Hoover et une constante d'amortissement de 100 pas de temps. Au cours des 10^5 derniers pas de temps de la procédure d'équilibration, nous avons guidé quatre différentes molécules fluides vers l'entrée de quatre pores distincts en appliquant une force externe constante d'amplitude 10 en unités réduites.

Afin de s'assurer que le déplacement des molécules biaisées n'était pas couplé, les pores choisis ont été séparés d'une distance le long d'une direction y supérieure à deux fois le rayon de troncature. Nous avons ensuite réalisé des simulations ABF pour 20×10^6 pas de temps avec un thermostat de Nosé-Hoover. Le mouvement des molécules sélectionnées a

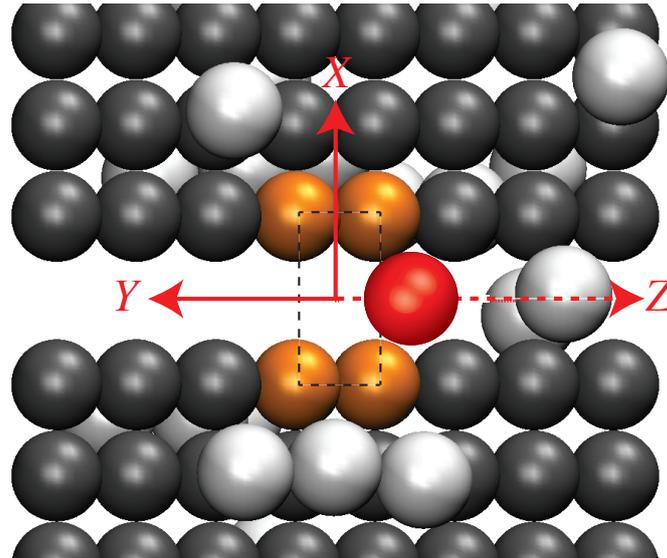


Figure 5.2: Vue rapprochée du seuil de pore associé au système modèle. Les sphères blanches et grises représentent respectivement les molécules fluides et solides. Les sphères oranges représentent quatre molécules solides qui forment le motif des pores, représenté par les lignes noires en pointillés. Pendant les simulations ABF, le mouvement d'une molécule fluide sélectionnée (sphère rouge) est limité à l'axe z (ligne rouge pointillée) perpendiculaire au plan xy et passant par le centre du pore

été limité à l'axe des coordonnées de réaction au moyen d'un potentiel harmonique avec une constante d'énergie de 900 en unités réduites. Le champ de force externe de biais a été accumulé dans des tranches de largeur 0.1 répartis le long des coordonnées de réaction. En faisant la moyenne des données des quatre molécules sélectionnées, l'histogramme de la force de biais a accumulé environ 2×10^6 échantillons dans chaque tranche. Nous avons ensuite effectué une intégration numérique du champ de force de biais par rapport à la coordonnée de réaction pour calculer le PMF (potentiel de force moyenne).

5.3 Approche théorique de la diffusion du gaz à travers une paroi solide mono-couche poreuse

Ci-après, nous présentons un modèle théorique visant à prédire la valeur du coefficient de diffusion, D , par unité d'épaisseur d'interface, δ , du solide poreux mono-couche. Notre approche est basée sur la théorie cinétique des gaz et la mécanique statistique classique, elle devrait donc être valide dans la limite de gaz dilué.

5.3.1 Limite des grandes largeurs de pores (approximation géométrique)

Considérons d'abord le problème classique d'un gaz dilué enfermé dans un récipient. Plus spécifiquement, nous nous intéressons au mouvement des molécules de gaz au voisinage de la paroi du récipient dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Si nous considérons la paroi solide comme une surface plane, la distribution des vitesses moléculaires de Maxwell-Boltzmann donne le nombre de molécules de gaz arrivant d'un côté du mur et frappant sa surface par unité de surface par unité de temps comme $n = \rho \frac{\bar{v}}{4}$, où $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ est la vitesse thermique²³.

On considère que la paroi du récipient est une surface solide poreuse, comme celle de la figure 5.1, de sorte que certaines des molécules de gaz qui heurtent la surface peuvent la traverser. Si la largeur des pores h est suffisamment grande par rapport à la taille moléculaire σ , la plupart des particules de gaz qui traversent l'interface interagissent faiblement avec les atomes du solide. Dans la limite des grandes largeurs de pores (c'est-à-dire $h^* = h/\sigma \gg 1$), le paradigme est équivalent à celui du problème classique d'effusion de molécules de gaz à travers un petit trou²⁴. Dans une juste approximation, le nombre de molécules de gaz par unité de surface par unité de temps arrivant d'un côté du mur et le traversant peut ainsi être simplement exprimé par $j = \rho \bar{v} h / 4H$, où le rapport h/H correspond à la porosité de surface géométrique de la paroi solide. On peut alors obtenir la densité de flux net des molécules de gaz traversant la surface par une différenciation finie des densités de flux locaux à travers l'épaisseur δ de la paroi solide comme suit :

$$\begin{aligned} J &= j(z - \delta/2) - j(z + \delta/2) \\ &= \frac{h\bar{v}}{4H} [\rho(z - \delta/2) - \rho(z + \delta/2)] \\ &\approx -\frac{h\bar{v}}{4H} \frac{\partial \rho}{\partial z} \delta \end{aligned} \quad (5.3)$$

La comparaison directe avec l'équation 5.2 donne l'expression suivante pour le coefficient de diffusion par unité d'épaisseur d'interface :

$$\frac{D}{\delta} = \frac{h\bar{v}}{4H} \quad (5.4)$$

L'équation 5.4 n'est valide que dans la limite de $h^* \gg 1$, pour laquelle les interactions entre les molécules de gaz et la paroi solide sont négligeables.

5.3.2 Prise en compte des interactions fluide/solide

Pour des largeurs de pores du même ordre de grandeur que σ , les interactions avec les molécules solides influent sur le mécanisme de perméation des molécules fluides. Ceci est particulièrement dû à la répulsion stérique avec les molécules solides situées sur les bords du pore qui devient importante lorsque la largeur des pores diminue. La porosité de surface accessible aux molécules de gaz est donc inférieure à l'approximation géométrique h/H . De plus, en raison de leur proximité avec les atomes solides, les molécules de gaz qui sont susceptibles de traverser le pore sont soumises à un potentiel externe de force moyenne. En conséquence, la densité du gaz au voisinage de l'entrée des pores ne peut plus être considérée comme uniforme. Le profil du potentiel de force moyenne PMF typique ressenti par une molécule fluide dans la limite de gaz dilué est montré sur la figure 5.3(a). Ceci correspond au profil d'énergie libre le long de la droite perpendiculaire au mur et passant par le centre du pore, calculé à partir du potentiel d'interaction LJ de l'équation 2.30. On définit ici $U(x, y, z)$ comme la différence d'énergie libre mesurée au point de coordonnées (x, y, z) par rapport au minimum du PMF à $(0, 0, z_{\min})$ (voir figure 5.3(a)).

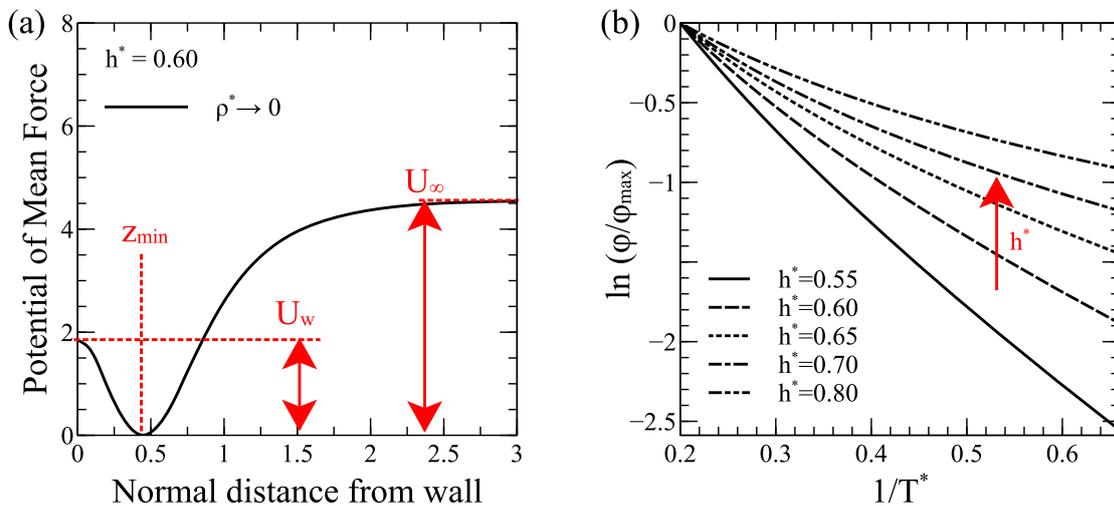


Figure 5.3: Potentiel de force moyennes PMF calculé à partir d'interactions solide/fluide seulement, pour une largeur de pore $h^*=0.6$. Le PMF est calculé le long de la ligne droite $(0, 0, z)$ perpendiculaire à la surface solide et passant par le centre du pore. Seules les molécules solides à l'intérieur de la distance de troncature ont été prises en compte dans le calcul.

Cependant, l'effet de la troncature a été corrigé pour lisser la courbe du PMF. (b) Courbe d'Arrhenius de la porosité accessible ϕ normalisée par sa valeur maximale ϕ_{\max} pour des pores de largeur allant de 0.55 à 0.80.

La porosité de surface accessible aux molécules de gaz peut être obtenue par intégration

du facteur de Boltzmann sur la surface de la paroi solide :

$$\varphi = \frac{1}{S_w} \int_0^W \int_0^H \exp \left[\frac{-U(x,y,0)}{kT} \right] dx dy \quad (5.5)$$

Pour calculer la porosité de surface accessible, nous avons effectué une double intégration numérique des facteurs de Boltzmann suivant l'équation 5.5. La figure 5.4 montre les paysages d'énergie dans le plan xy représentés par le facteur de Boltzmann dans l'intégrale de l'équation 5.5 pour deux largeurs de pores différentes et une gamme de températures. La quantité $e^{-U(x,y,0)/kT} dx dy / S_w$ peut être interprétée comme la probabilité qu'une molécule de gaz passe par des points situés à $(x \pm dx, y \pm dy, 0)$. La figure 5.4 montre clairement que la porosité accessible devient significativement plus petite que la porosité géométrique lorsque la taille des pores est réduite.

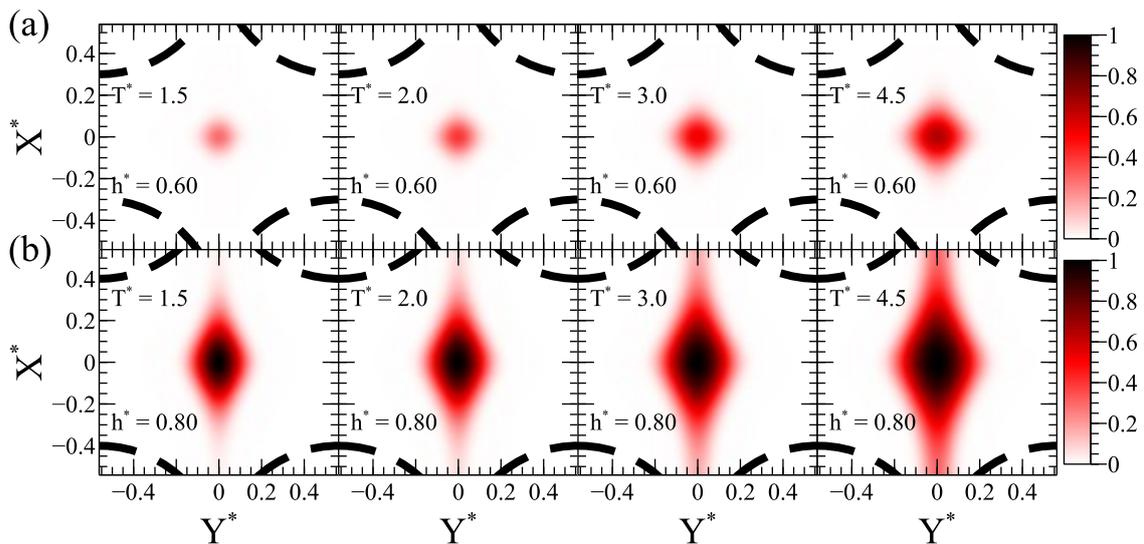


Figure 5.4: Paysage d'énergie dans le plan xy représentée par les facteurs de Boltzmann dans le plan de la paroi solide $z = 0$, (a) taille de pores $h^* = 0.60$, (b) taille de pores $h^* = 0.80$. Les graphiques de gauche à droite montrent l'effet de l'augmentation des températures allant de $T^* = 1.5$ à $T^* = 4.5$. Les lignes pointillées représentent les bords des quatre molécules solides formant le motif des pores.

Le maximum de la distribution du facteur de Boltzmann est observé au centre des pores, où $U(0,0,0) = U_w$ (voir figure 5.3 (a)) et qui correspond au chemin le plus favorable. Dans le cas des pores les plus étroits, la distribution présente un pic marqué au centre du pore (voir figure 5.4 (a)), qui s'élargit de manière significative avec l'augmentation de la largeur des pores (voir 5.4 (b)). L'effet de la température apparaît clairement sur la figure 5.4 : l'augmentation de la température n'augmente pas seulement la valeur du facteur de Boltzmann mais elle étend également les limites de la distribution vers les bords

du pore. Les courbes d'Arrhenius de la porosité accessible présentent donc une courbure significative, comme le montre la figure 5.3 (b). En conséquence, il faudrait définir une énergie d'activation dépendant de la température pour ajuster l'équation 5.5 avec une relation d'Arrhenius classique^{16,17}.

Dans le cas d'un gaz non homogène, la densité de gaz impliquée dans l'expression du flux local des molécules traversant la paroi n'est pas la densité apparente du réservoir ρ . Dans ce qui suit, nous supposons que la densité locale des molécules de gaz susceptibles de traverser le pore est $\rho_{z_{\min}}$, mesurée au minimum du PMF. De même que l'équation 5.2, on peut ainsi exprimer la densité de flux net des molécules de gaz traversant la paroi solide en réponse à un gradient de densité apparente comme :

$$J \approx -\frac{\phi\bar{v}}{4} \frac{\partial \rho_{z_{\min}}}{\partial z} \delta \approx -\frac{\phi\bar{v}}{4} \left(\frac{\partial \rho_{z_{\min}}}{\partial \rho} \right)_T \frac{\partial \rho}{\partial z} \delta \quad (5.6)$$

Où le facteur thermodynamique isotherme $\left(\frac{\partial \rho_{z_{\min}}}{\partial \rho} \right)_T$ est introduit pour corriger l'inhomogénéité de la phase gazeuse. Ce terme supplémentaire est analogue au facteur de Darken classiquement utilisé dans le contexte de la science des membranes pour tenir compte de l'effet d'adsorption^{4,25}. Là encore, la comparaison avec l'équation 5.2 donne l'expression générale du coefficient de diffusion par unité d'épaisseur d'interface qui prend en compte les interactions fluide/solide :

$$\frac{D}{\delta} = \frac{\phi\bar{v}}{4} \left(\frac{\partial \rho_{z_{\min}}}{\partial \rho} \right)_T \quad (5.7)$$

Dans la limite des gaz dilués, le facteur thermodynamique isotherme doit être indépendant de la densité du fluide ρ . Dans de telles conditions, le facteur thermodynamique est égal au rapport de la densité locale à la densité apparente du fluide de réservoir, c'est-à-dire $\left(\frac{\partial \rho_{z_{\min}}}{\partial \rho} \right)_T = \frac{\rho_{z_{\min}}}{\rho}$. Ce rapport de densité est simplement le rapport entre les fonctions de partition d'une molécule de gaz située à $(0, 0, z_{\min})$ et celle d'une molécule située dans le bulk du fluide. Si on définit $U_{\infty} = U(x, y, z \rightarrow \infty)$ (voir figure 5.3 (a)), le rapport des densités s'écrit comme suit :

$$\frac{\rho_{z_{\min}}}{\rho} = \exp\left(\frac{U_{\infty}}{kT}\right) \quad (5.8)$$

On remplace le facteur thermodynamique dans l'équation 5.7, le coefficient de diffusion par unité d'épaisseur dans la limite de gaz dilué est exprimé comme suit :

$$\frac{D}{\delta} = \frac{\phi\bar{v}}{4} \exp\left(\frac{U_{\infty}}{kT}\right) \quad (5.9)$$

Dans la suite de l'étude, nous supposons que le minimum du PMF ne varie pas et est localisé à $(0, 0, z_{\min})$, et U_{∞} est donc défini comme illustré sur la figure 5.3 (a). Ces approximations sont correctes dans la limite des tailles de pores étroites $h^* \lesssim 1$. L'équation 5.9 n'est pas équivalente aux équations constitutives classiques basées sur la loi d'Arrhenius⁹ en raison de l'effet non trivial de la température sur la porosité accessible φ . À partir des équations 5.5 et 5.9, on peut directement calculer le coefficient de transport car les paramètres φ et U_{∞} ne dépendent que du potentiel d'interaction fluide/solide qui est connu a priori. Cette équation constitutive représente la limite asymptotique des gaz dilués et devrait donc être d'autant plus précise que la densité du fluide est faible.

En outre, dans le cas d'un gaz dilué traversant une paroi répulsive (équation 5.1), il n'y a pas de puits de potentiel proche du mur et donc U_{∞} tend vers zéro. Le calcul de D/δ devrait donc se résumer à celui de φ , car le coefficient de transport, en l'absence d'interactions attractives entre molécules fluides et solides se simplifie et devient :

$$\frac{D}{\delta} = \frac{\varphi \bar{v}}{4} \quad (5.10)$$

L'équation 5.10 est utilisée afin de valider le calcul de la porosité accessible en la comparant aux résultats des simulations.

5.4 Validation de la méthode de calcul du coefficient de diffusion et du modèle

5.4.1 Validation de la méthode de calcul de diffusion à travers les interfaces planes

Dans le but de valider la méthode de calcul du coefficient de diffusion à travers une interface plane sur le système de la figure 5.1, nous avons effectué des simulations en utilisant le potentiel d'interaction décrit dans l'équation 5.1 pour décrire les interactions répulsives du mur solide. Nous avons ensuite comparé nos résultats de simulation aux prédictions du modèle géométrique, donné par l'équation 5.10, dans la limite des larges tailles de pores où les interactions fluide/solide peuvent être négligées. La figure 5.5 montre l'évolution du coefficient de transport avec la largeur des pores. Dans la limite des grandes tailles de pores, les résultats de la simulation sont en parfait accord avec les prévisions de la théorie classique discutée ci-dessus, ce qui témoigne de la validité de la méthode proposée. L'insert de la figure 5.5 rapporte les résultats obtenus pour une interface plane fictive située dans

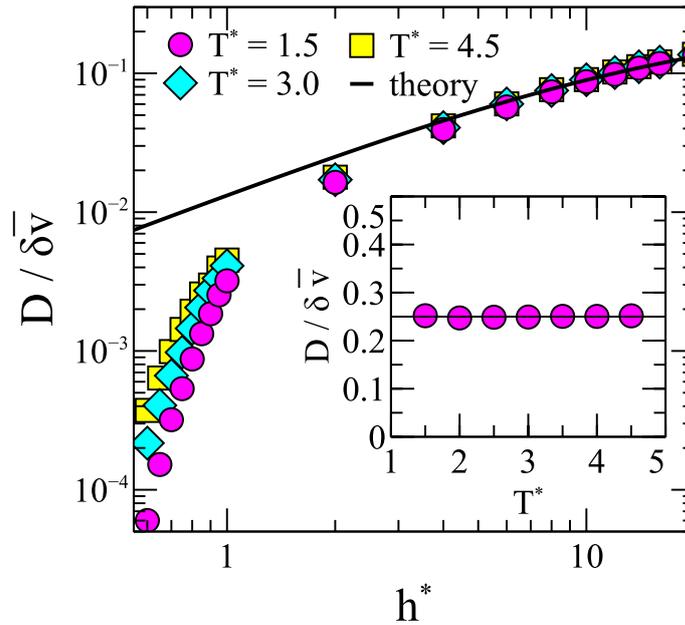


Figure 5.5: Résultats de simulations obtenus pour des parois répulsives dans la limite de gaz dilué. Evolution de $D/\delta\bar{v}$ en fonction de la largeur des pores en échelle logarithmique pour une gamme de températures. Insert : évolution de $D/\delta\bar{v}$ avec la température pour une interface plane arbitraire dans le bulk de la phase gazeuse. Pour les deux figures, les symboles représentent les données de simulation et les lignes en trait plein montrent la prédiction de la mécanique statistique classique.

le bulk du fluide. Comme prévu par la distribution de Maxwell-Boltzmann, le coefficient de transport calculé équivaut à $\bar{v}/4$. En réduisant la largeur des pores jusqu'à une taille moléculaire et en dessous, on observe une forte diminution du coefficient de transport. De toute évidence, cette baisse résulte de la répulsion stérique que les particules de fluide doivent vaincre pour passer à travers l'interface poreuse très peu perméable.

5.4.2 Calcul de la porosité accessible pour le cas du mur répulsif et du fluide infiniment dilué

Nous avons étudié le cas de parois répulsives combinées à une phase fluide dans un état infiniment dilué. Comme discuté précédemment, nous avons utilisé le potentiel d'interaction fluide/solide de l'équation 5.1 et nous nous attendons donc à ce que le coefficient de transport satisfasse l'équation 5.10. Les interactions entre les molécules de fluide ont été mises à zéro afin d'imiter les conditions de dilution infinie. La figure 5.6 montre l'évolution du coefficient de diffusion avec la largeur des pores et les courbes d'Arrhenius de la quantité $\frac{D}{\delta\bar{v}}$, supposée proportionnelle à la porosité de surface accessible φ selon l'équation 5.10.

Les résultats des simulations sont en parfait accord avec les prédictions du modèle. Ceci valide l'expression de la porosité de surface accessible donnée par l'équation 5.5 et le

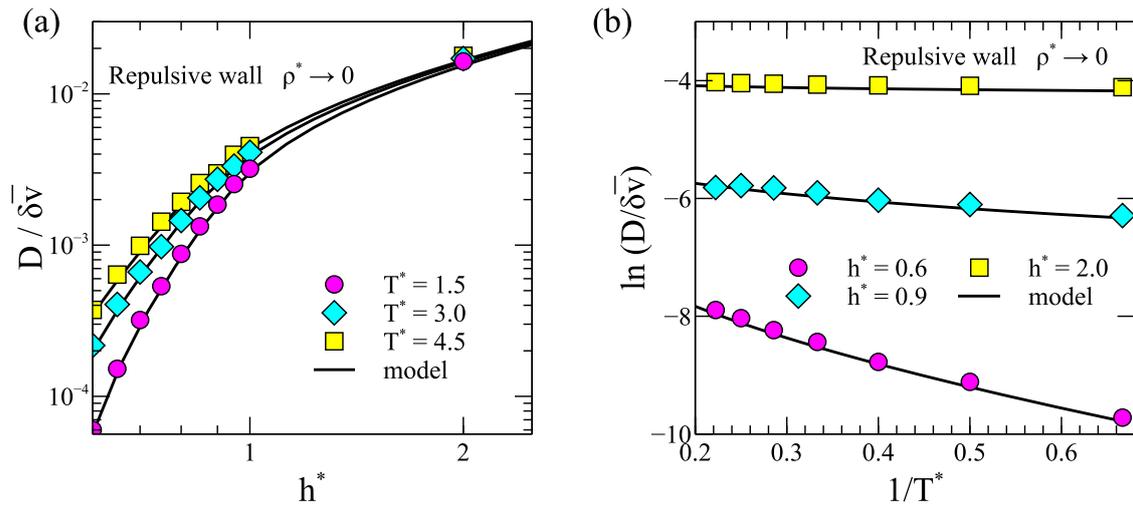


Figure 5.6: Résultats de simulation obtenus pour des parois répulsives dans la limite de gaz dilué. Figure (a) : tracé de la quantité $\frac{D}{\delta\bar{v}}$ en fonction de la largeur des pores, pour une gamme de température et une gamme de largeurs de pores. Dans les deux figures, les lignes pleines représentent les prédictions du modèle [voir équation 5.5 et 5.10] sans paramètre ajustable

calcul numérique de ce paramètre. Le courbe d'Arrhenius (figure 5.6 (b)) pour la largeur de pore $h^*=0.6$ présente une courbure significative sur toute la gamme de température, ce qui confirme que la relation d'Arrhenius est discutable dans ce cas. Nos résultats montrent également comment les courbes d'Arrhenius s'aplatissent pour des largeurs de pores de plus en plus grandes car l'encombrement stérique tend à diminuer rapidement.

5.5 Résultats et discussion

Dans cette section, on compare les résultats des simulations de dynamique moléculaire au modèle théorique décrit ci-dessus.

5.5.1 Effet de la taille des pores

La figure 5.7 montre les résultats obtenus dans le cas des parois solides adsorbantes, correspondant au potentiel d'interaction fluide/solide de l'équation 2.30. Pour toutes les températures et les densités de fluides étudiées, l'évolution du coefficient de diffusion avec la largeur de pores suit deux régimes distincts. Dans la limite des grandes tailles de pores ($h^* \gtrsim 2$), l'effet des interactions fluide/solide devient négligeable et le modèle géométrique de l'équation 5.4 est en accord avec nos données de simulation. Dans de telles conditions, les données obtenues pour les différentes densités s'alignent sur la même courbe. Ceci signifie que la plupart des molécules de fluide traversant la paroi interagissent très peu avec les molécules solides. En conséquence, les molécules qui traversent les pores sont dans le même

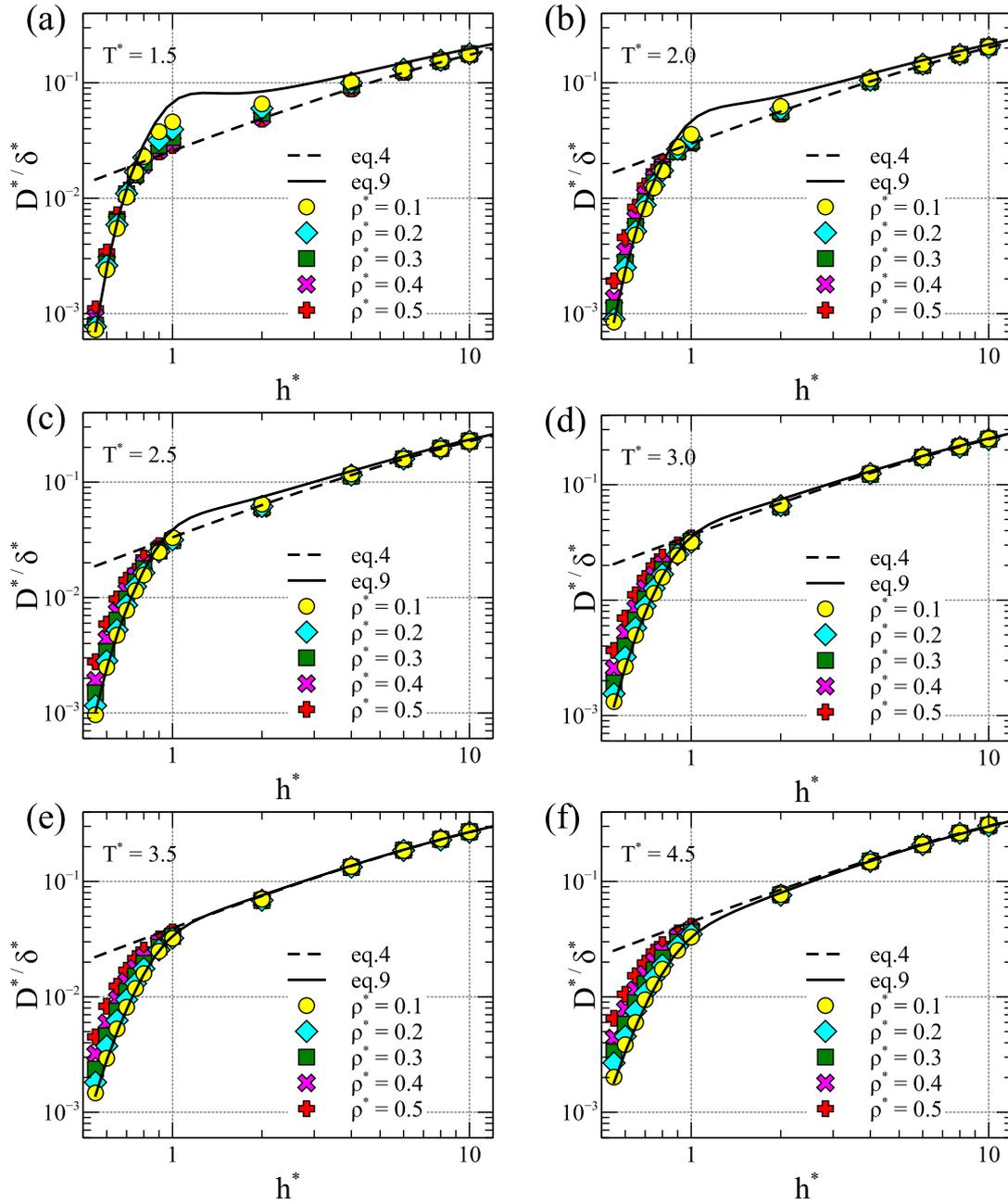


Figure 5.7: Coefficient de diffusion par unité d'épaisseur de la membrane en fonction de la largeur des pores en échelle logarithmique. Nous avons obtenu ces résultats de simulation pour les parois solides adsorbantes et les densités de fluides varient de $\rho^*=0.1$ à $\rho^*=0.5$. (a), (b), (c), (d), (e) et (f) représentent respectivement les températures $T^*=1.5$, $T^*=2.0$, $T^*=2.5$, $T^*=3.0$, $T^*=3.5$ et $T^*=4.5$. Les lignes en pointillés représentent les prédictions du modèle géométrique de l'équation 5.4 et les lignes en trait plein représentent la prédiction de l'équation 5.9, sans paramètre ajustable.

état thermodynamique que le fluide du réservoir. Dans ce cas, le facteur thermodynamique $(\partial\rho_{z_{\min}}/\partial\rho)_T$ s'approche de l'unité. En présence de pores de plus petites tailles ($h^* \lesssim 1$), le coefficient de diffusion diminue de façon rapide en raison des interactions stériques entre les molécules de fluide traversant les pores et les molécules solides situées aux bords du pore.

La prédiction théorique de l'équation 5.9 relative à la limite gaz dilué capture cette forte diminution du coefficient de diffusion et présente un bon accord global avec les données de simulation. Évidemment, plus la densité du fluide est faible, plus ce modèle simplifié est précis. Dans la région de transition entre les deux régimes ($h^* \approx 1$), les données de simulation présentent une bosse qui est notamment visible à basse température [voir figure 5.7 (a) et (b)], pour lesquelles les données de simulation peuvent même dépasser les valeurs prédites par le modèle géométrique.

Nous attribuons ce comportement au fait que la barrière d'énergie libre minimale au niveau de l'entrée du pore U_w diminue plus rapidement avec la largeur du pore que la différence d'énergie libre U_∞ entre le fluide du réservoir et le minimum du PMF, ce qui augmente la fréquence de perméation des molécules de fluide. De plus, les écarts entre la prédiction de l'équation 5.9 et les résultats de simulation observés dans la région de transition ($h^* \approx 1$) et pour des largeurs de pore plus grandes ($h^* \gtrsim 2$), peuvent être expliqués simplement. En effet, nous avons déduit l'équation 5.9 et plus spécifiquement la différence d'énergie libre U_∞ , à partir de la projection du PMF selon une ligne perpendiculaire à la paroi solide et passant par le centre du pore, ce qui correspond au chemin le plus favorable. Cependant, en augmentant la taille des pores, la probabilité de traverser la paroi passe progressivement d'un pic marqué situé au centre du pore à une distribution plus large s'étendant vers les bords du pore (voir figure 5.4 (b) par exemple). Par conséquent, l'hypothèse 1D devient inexacte et il faudrait tenir compte du paysage tridimensionnel de l'énergie libre pour prédire avec précision les coefficients de transport sur toute la gamme des tailles de pores. Comme attendu, lorsqu'on abaisse la température, on accentue ces imprécisions comme le facteur de Boltzmann dans l'équation 5.9 devient plus sensible à la valeur de U_∞ . Les calculs basés sur une représentation 3D du PMF n'ont pas été considérés dans ce travail.

5.5.2 Effet de la température

Dans la figure 5.8 (a) et (b), nous rapportons les courbes d'Arrhenius de la quantité $\frac{D}{\delta v}$ pour deux parois poreuses, avec des largeurs de pores de 0.60 et 0.80, représentant respectivement les régimes des petits pores et de transition. Si le processus de perméation était un simple mécanisme activé, les courbes suivraient une tendance linéaire avec une pente négative. Dans le cas de petites largeurs de pores (voir figure 5.8 (a)), les courbes d'Arrhenius présentent une tendance décroissante, presque linéaire pour une gamme limitée de températures supercritiques. Cependant, lorsque la température diminue, les courbes

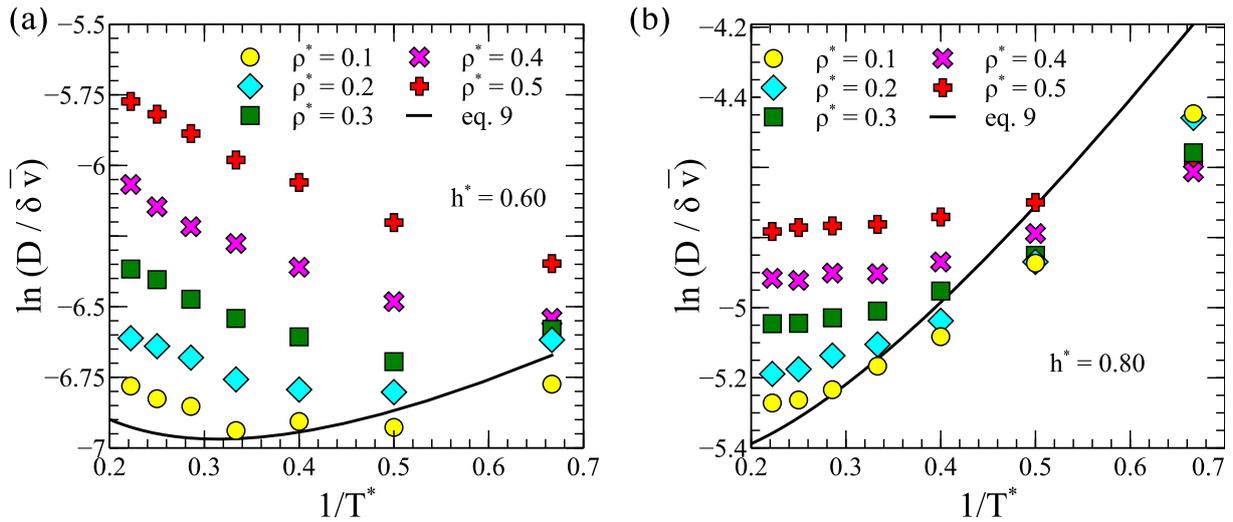


Figure 5.8: Courbes d'Arrhenius de la quantité $\frac{D}{\delta v}$ obtenue à partir des simulations EMD pour les largeurs de pore $h^*=0.6$ (sous-figure (a)) et $h^*=0.8$ (sous-figure (b)). Les symboles représentent des données de simulation pour des densités de fluide allant de 0.1 à 0.5. La courbe noire en trait plein représente le modèle simplifié de l'équation 5.9

présentent des courbures importantes et peuvent même passer par un minimum pour les plus faibles densités de fluide.

Le modèle simplifié de l'équation 5.9 capte cette tendance typique qui résulte de la compétition entre les variations opposées de la porosité accessible et celle du facteur thermodynamique. L'augmentation de la température aide les molécules de fluide à accéder à des zones de plus en plus grandes du pore, conduisant ainsi à l'augmentation de la porosité accessible. Ceci a également comme effet la désorption des molécules de fluide et donc la probabilité de trouver des molécules au voisinage de l'entrée des pores tend à diminuer. En ce qui concerne les pores de largeur intermédiaire, le processus de perméation est dominé par l'adsorption car U_w diminue plus rapidement avec la largeur des pores que U_∞ . En conséquence, les courbes d'Arrhenius correspondantes (voir figure 5.8 (b)) montrent une tendance croissante monotone. Un mécanisme similaire a été décrit par Botan et al⁷ dans le contexte de la perméation des gaz à travers des carbones microporeux amorphes.

5.5.3 Effet du chargement de fluide

L'analyse de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la densité du fluide de réservoir est importante pour une bonne description du mécanisme de diffusion. Dans le cas des petites tailles de pores, l'augmentation de la densité des réservoirs de fluide amplifie le processus de diffusion. Cet effet est clairement visible sur la figure 5.9 (a) : pour une largeur de pores de $h^*=0.60$ à une température réduite de $T^*=4.5$, le coefficient de

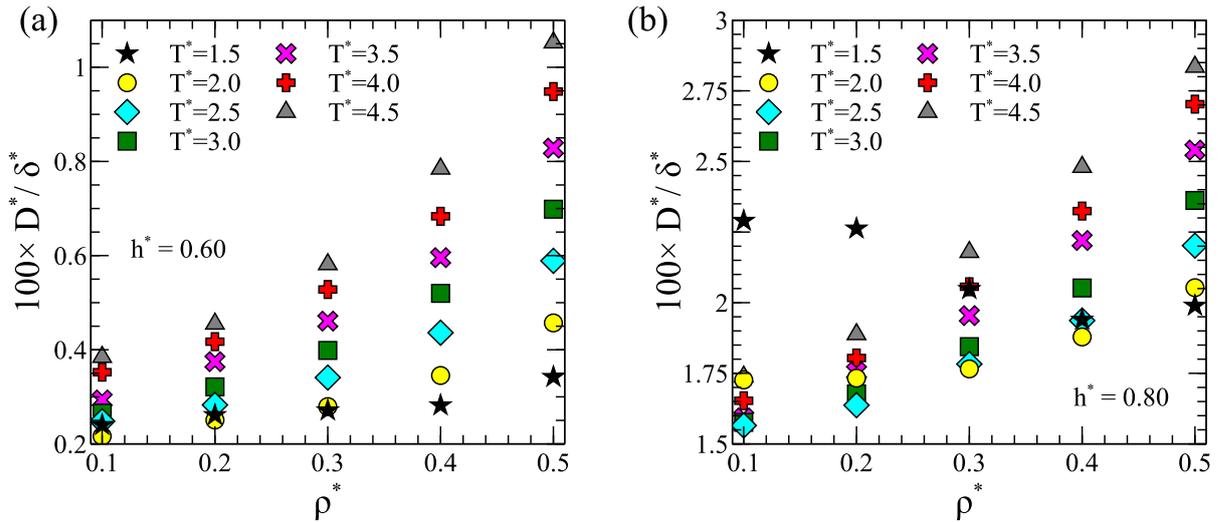


Figure 5.9: Coefficient de diffusion par unité d'épaisseur de membrane en fonction de la densité du fluide pour les largeurs de pore $h^*=0.6$ (sous-figure (a)) et $h^*=0.8$ (sous-figure (b)). Les symboles représentent des données de simulation pour des températures réduites allant de 1.5 à 4.5.

transport est multiplié par un facteur 3 lorsque la densité passe de $\rho^* = 0.1$ à $\rho^* = 0.5$. Plus la largeur de pores est petite, plus cet effet est important. D'autre part, pour les largeurs de pores se situant dans la région de transition ($h^* \approx 1$), le coefficient de transport peut présenter une évolution non monotone en fonction du chargement en fluide et en fonction de la température imposée. Par exemple, la figure 5.9 (b) montre les résultats obtenus pour un pore de taille $h^* = 0.8$.

À une température $T^* = 1.5$, le coefficient de diffusion diminue pour des densités de fluide allant de 0.1 à 0.4, puis augmente pour les valeurs de densité de fluide supérieure à 0.4. Il est intéressant de noter que d'autres études MD sur les zéolites rapportent une évolution comparable du coefficient de diffusion avec la densité du fluide^{26,27}. Cependant, dans la limite des grandes tailles de pores, les résultats obtenus pour les différentes densités de fluide s'alignent sur une même courbe (voir figure 5.7). Ceci indique que l'effet de la densité du fluide sur la diffusion réside dans le couplage entre les interactions fluide/solide et fluide/fluide qui se produit près de l'entrée des pores. Une analyse des profils de PMF dans les différentes conditions thermodynamiques investiguées fournit des informations sur la façon dont la densité du fluide influence le mécanisme de diffusion. Nous rapportons dans la figure 5.10 Les profils de PMF et de densité obtenus à $T^* = 3.0$ pour deux largeurs de pores différentes, respectivement $h^* = 0.60$ et $h^* = 0.80$, et les densités de fluide de réservoir allant de la limite gaz dilué ($\rho^* \rightarrow 0$) jusqu'à $\rho^* = 0.5$.

Les histogrammes de densité locale ont été calculés à partir des simulations de dyna-

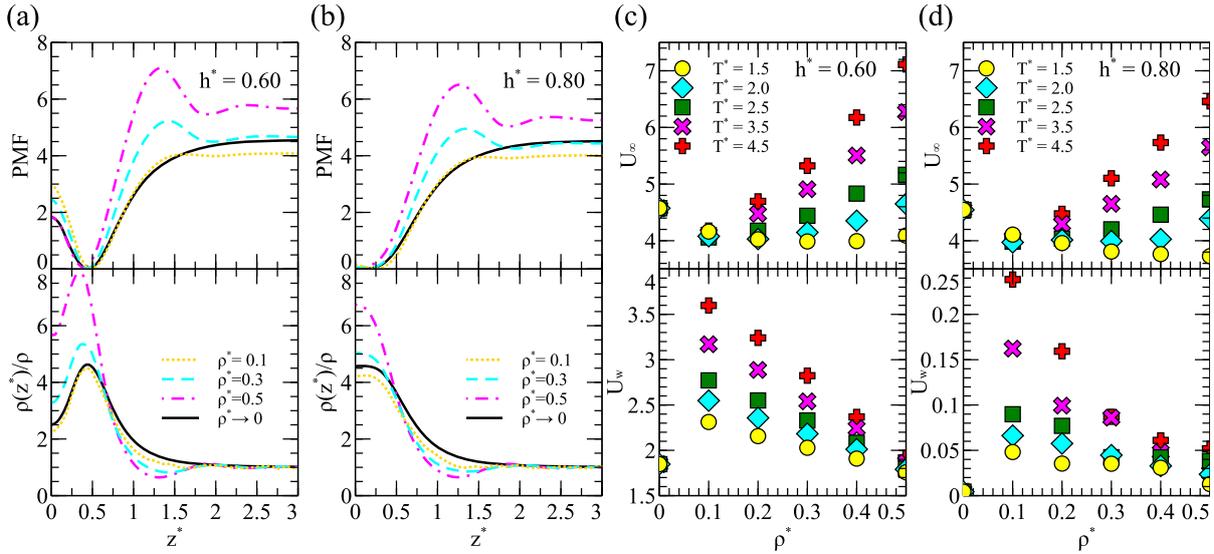


Figure 5.10: (a) et (b) : Profils de PMF (en haut) et de densité réduite (en bas) obtenus à la température réduite $T^* = 3.0$ pour les largeurs de pores $h^* = 0.60$ et $h^* = 0.80$. Le PMF et les densités ont été calculés le long de la ligne droite perpendiculaire à la paroi solide et passant par le centre des pores. Les lignes en traits pointillés représentent les données de simulation obtenues pour les densités de fluide $\rho^* = 0.1, 0.3$ et 0.5 . Les lignes noires en traits pleins représentent les prédictions de la limite de gaz dilué calculées à partir du potentiel d'interaction fluide/solide. (c) et (d) : représentent l'évolution des barrières d'énergie U_∞ (en haut) et U_w (en bas) en fonction du chargement (densité) en fluide pour les largeurs de pores $h^* = 0.6$ et $h^* = 0.8$ respectivement. Les symboles représentent les données de simulation obtenues pour des températures comprises entre 1.5 et 4.5.

mique moléculaire non biaisées en comptant les molécules de fluide dans des "bins" cubiques centrées autour de la même ligne droite que le PMF comme montré sur la figure 5.2. Les valeurs de densité que nous avons obtenues convergent pour des tailles de "bins" inférieures à 0.1σ . Nos résultats montrent une structuration importante de la phase fluide au voisinage de l'entrée des pores où la densité atteint un maximum. Comme on pouvait s'y attendre, la position du pic de densité coïncide avec le minimum de PMF, même si nous remarquons de légères différences dues très certainement au biais introduit lors du calcul du PMF au moyen des simulations ABF (cf section 2.4.3).

Les figures 5.10 (c) et (d) montrent l'évolution des barrières d'énergie libre et illustrent comment la densité de fluide affecte la forme globale des profils d'énergie libre à différentes températures. Le premier effet notable est la diminution de la barrière d'énergie libre U_w [telle que définie dans la figure 5.10 (a)] pour des valeurs finies de densité du fluide. À partir de la limite des gaz dilués, la première conséquence de l'introduction d'une densité de fluide finie réside dans la contribution des interactions répulsives fluide/fluide, ce qui provoque un encombrement stérique supplémentaire au niveau de l'entrée des pores. En

conséquence, la valeur de U_w obtenue à partir des simulations effectuées pour les densités de fluide les plus faibles dépasse celle de la prédiction de la limite gaz dilué. En augmentant la densité du fluide, cette répulsion stérique est compensée par les interactions attractives résultant de la croissance d'une couche adsorbée sur la surface de la paroi solide, ce qui provoque une diminution de la barrière d'énergie libre. Le deuxième effet marquant réside dans la modification de la différence d'énergie U_∞ (telle que définie dans la figure 5.3 (a)) simultanément avec l'évolution du pic de densité à z_{\min} . L'évolution de U_∞ avec la densité de fluide est presque antisymétrique à celle de U_w et résulte du même mécanisme d'adsorption. Là encore, à partir de la limite de gaz dilué, la première conséquence visible de la prise en compte d'une densité de fluide de réservoir finie réside dans la répulsion stérique fluide/fluide. Cela conduit à une diminution de U_∞ qui se traduit par une diminution du pic de densité, qu'on peut voir sur la figure (a) et (b) entre $\rho^* \rightarrow 0$ et $\rho^* = 0.1$. Pour des densités de fluide suffisamment élevées, les interactions attractives dues aux couches adsorbées dominent, conduisant à l'augmentation de la différence d'énergie libre. Par conséquent, à la fois U_∞ et la densité de fluide présentent un minimum. La position de ce dernier dépend de la température, ce qui est clairement visible dans le cas d'une largeur de pore de $h^* = 0.80$ [voir figure 5.10 (d)]. Nous observons en effet que le minimum se produit à une densité supérieure à $\rho^* = 0.5$ à une température de $T^* = 1.5$, alors qu'il se déplace vers des densités plus basses lorsque la température augmente.

Comme discuté dans les paragraphes précédents, les deux différences d'énergie caractéristiques U_w et U_∞ pilotent le processus de diffusion. La première concerne la porosité accessible, tandis que la seconde est étroitement liée au facteur thermodynamique (cf équation 5.7). Traitons d'abord l'exemple du pore de largeur $h^* = 0.60$. La figure 5.10 (c) montre que pour les températures $T^* \geq 2.0$ et des densités comprises entre 0.1 et 0.5, la barrière d'énergie libre U_∞ est une fonction croissante de la densité. De plus, l'évolution de U_∞ avec la densité à la température $T^* = 1.5$ est non monotone et présente une tendance plus ou moins plate. D'autre part, la barrière d'énergie répulsive U_w diminue avec les densités de fluide de réservoir dans les mêmes conditions thermodynamiques. Les évolutions des deux barrières d'énergie sont donc propices à l'augmentation du coefficient de diffusion avec le chargement en fluide dans la plage de températures étudiée, ce qui est cohérent avec nos résultats de simulation (voir figure 5.8 c). Ensuite, quand on traite des pores de largeurs $h^* \approx 1$ (zone de transition), la situation diffère de manière significative. Dans de telles conditions, la barrière d'énergie répulsive U_w devient négligeable par rapport à U_∞ , de sorte que

cette dernière domine le processus de diffusion. Les résultats rapportés dans la figure 5.10 (d) pour un pore de largeur $h^*=0.80$ illustrent ce mécanisme. Pour les densités de fluides de réservoir se situant dans la gamme $\rho^* = [0.1-0.5]$, la barrière d'énergie libre U_∞ augmente avec le chargement de fluide pour la température $T^* > 2.0$, mais décroît régulièrement avec la densité de fluide lorsque la température est maintenue à $T^* = 1.5$. Ceci indique que le coefficient de diffusion devrait augmenter avec la densité de fluide pour $T^* > 2.0$, alors qu'il devrait diminuer pour une température de $T^* = 1.5$, ce qui est en accord avec les résultats de simulations rapportés dans la figure 5.8 (d).

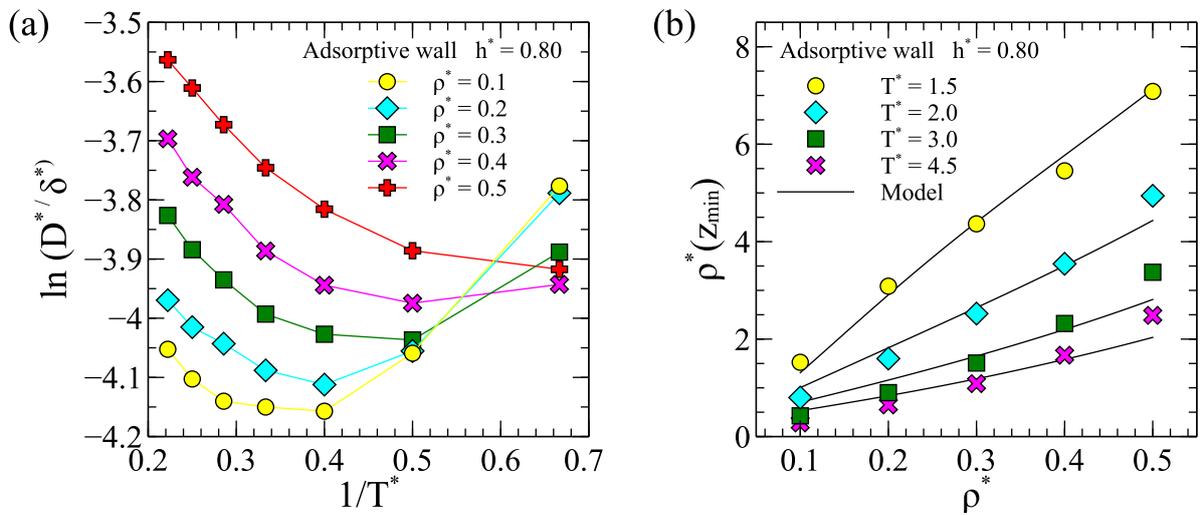


Figure 5.11: La sous-figure (a) montre l'évolution du logarithme du coefficient de diffusion de transport par unité d'épaisseur d'interface en fonction de l'inverse de la température pour une tailles de pore $h^*=0.8$. Les symboles représentent les données de simulations pour une densité allant de $\rho^*=0.1$ à $\rho^*=0.5$. Les lignes en traits pleins nous servent de guide pour les yeux. La sous-figure (b) montre les densités de fluide au minimum de PMF en fonction de la densité apparente du fluide, obtenues à partir des simulations EMD pour la même taille de pore $h^*=0.8$. Les symboles représentent des données de simulation pour des températures réduites allant de 1.5 à 4.5. Les lignes en traits pleins représentent les isothermes reconstituées à partir des données de simulations de la sous-figure (a) au moyen de l'équation 5.7. Le seul paramètre ajustable est la valeur de $\rho_{z_{\min}}^*$ à $\rho^* = 0.1$, Les courbes ajustées ont été lissées en utilisant une fonction cubique.

Tant que $U_w \ll U_\infty$ dans le régime de transition, la porosité accessible ϕ dans l'équation 5.7 est moins sensible aux variations de densité du fluide que le facteur thermodynamique $(\partial \rho_{z_{\min}} / \partial \rho)_T$. Afin de tester la validité de l'équation constitutive proposée, nous avons déduit les valeurs de la densité locale au pic $\rho_{z_{\min}}$ en substituant dans l'équation 5.7 les coefficients de diffusion calculés à partir des simulations.

La figure 5.11 (b) montre les isothermes de densité locale pour une largeur de pore $h^* = 0.80$. Les isothermes reconstruites à partir des coefficients de transport simulés (figure 5.11 (a)) et de l'équation 5.7 sont en bon accord avec les densités locales calculées dans nos

simulations. Ce résultat démontre que la forme générale de l'équation 5.7 est bien adaptée à la description de la diffusion à travers des solides microporeux mono-couches.

5.6 Conclusion de l'étude

Dans cette étude, nous avons utilisé les simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre EMD pour étudier la diffusion des fluides de Lennard-Jones supercritiques à travers des modèles de solides microporeux mono-couche dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Nous avons observé différents comportements en fonction du rapport d'aspect entre la taille des pores et le diamètre moléculaire du fluide. Pour des pores significativement plus grands que la taille moléculaire, nous avons observé une relation linéaire entre le coefficient de transport et la largeur des pores. Dans de telles conditions, la plupart des molécules de fluide interagissent faiblement avec les atomes de la membrane mono-couche et le paradigme est donc équivalent au problème classique de l'effusion à travers un petit trou²⁴. La situation est clairement différente pour les pores de largeurs comparables à la taille moléculaire et en dessous, car l'interaction entre les molécules de fluide qui diffusent et les atomes solides devient importante. Afin d'étudier ce régime spécifique, nous avons proposé un modèle théorique pour prédire la valeur du coefficient de diffusion par unité de d'épaisseur de membrane pour les molécules sphériques. En plus de la vitesse thermique des molécules diffusantes, notre modèle nécessite deux entrées principales pour calculer les coefficients de transport à savoir la porosité de surface accessible de la membrane mono-couche et un facteur thermodynamique correctif qui prend en compte l'effet d'adsorption locale au voisinage de l'entrée des pores. Les deux quantités dépendent du potentiel de force moyenne (PMF) entre les molécules de fluide diffusantes et le solide poreux. Dans la limite des gaz dilués, le potentiel de force moyenne PMF ne dépend que du potentiel d'interaction fluide/solide et une simplification du modèle est donc possible. La confrontation entre les prédictions de notre modèle théorique et les données de simulations donne des résultats satisfaisants pour une gamme de largeurs de pores, de température et de densité.

Il est important de noter que nos résultats démontrent que l'équation d'Arrhenius classique n'est pas suffisante pour capter l'influence de la température sur les coefficients de diffusion. Cela est dû à plusieurs facteurs. Le premier réside dans la dépendance complexe de la porosité accessible à la température. Le deuxième facteur est lié à la compétition entre la porosité accessible et le facteur correctif thermodynamique, qui présentent des tendances opposées en fonction de la température. En conséquence, on ne peut pas définir une énergie

d'activation sur une large gamme de températures sans ambiguïté.

De plus, nous avons étudié l'effet de chargement en fluide (effet de densité) sur le mécanisme diffusionnel. Nos simulations illustrent comment le chargement en fluide affecte le PMF ressenti par les molécules de fluide diffusantes, ce qui conduit à un comportement non trivial du coefficient de diffusion en fonction de la densité apparente du fluide de réservoir. En outre, nous soulignons que le modèle théorique proposé dans cette étude ne divise pas le flux diffusif en plusieurs contributions selon les trajectoires des molécules qui diffusent, contrairement à d'autres travaux trouvés dans la littérature^{13,15,28}. En dehors du cas particulier des écoulements transitoires, nous pensons que la description des mécanismes physiques impliqués à l'entrée des pores est suffisante pour prédire correctement les coefficients de transport diffusifs, comme le prouvent d'autres modèles de diffusion de l'eau (en phase liquide) à travers les graphènes nanoporeux²⁹. Dans l'ensemble, les prédictions de notre modèle théorique sont en bon accord avec les résultats de nos simulations ce qui montre que notre approche est bien cohérente.

Nous soulignons que nos simulations ne reposent sur l'application d'aucune force motrice externe, par conséquent, nos résultats ne tiennent compte que de la seule contribution de la diffusion moléculaire résultant des fluctuations thermiques. Nous avons donc ignoré les mécanismes de diffusion supplémentaires qui pourraient découler de l'application de gradients de pression tels que les écoulements hydrodynamiques, qui peuvent survenir pour des tailles de pores allant jusqu'à l'échelle nanométrique³⁰.

5.7 Comparaison aux kérogènes microporeux

Il est intéressant de comparer la dépendance des propriétés de transport de ce modèle simple aux conditions thermodynamiques et aux tailles de pores à celle observée dans les matériaux microporeux amorphes, notamment les kérogènes. Dans le chapitre 4, nous avons étudié la dépendance des perméances à la température et à la PSD. Le facteur limitant de la perméance est la taille du plus petit pore suivant le chemin percolant de diffusion ramenée à la taille de la molécule de fluide diffusante. Pour des rapports d'aspect entre la taille de pore et celle de la molécule fluide inférieurs à l'unité, la perméance à travers le réseau microporeux est un phénomène activé se traduisant par une augmentation de cette dernière avec la température comme observé par Botan et al⁷ sur le CS1000 qui est un modèle de carbone microporeux amorphe. Cette tendance est bien reproduite dans ce modèle simple notamment pour des tailles de pores h^* inférieures à 0.8. Cet effet est d'autant plus

marqué que le chargement en fluide est grand car lorsqu'on augmente la densité de fluide, l'encombrement stérique augmente dans le voisinage du seuil de pore, ce qui se rapproche des conditions de confinement rencontrées dans les matériaux microporeux. Cependant, dans nos structures de kérogène, nous n'avons pas observé ce comportement car la taille moyenne des pores est supérieure à celle des molécules diffusantes. Le modèle simple montre en effet que pour des tailles de pores supérieures au diamètre moléculaire, le coefficient de transport diminue avec la température. Ce comportement est dû à l'adsorption et a également été observé par Botan et al⁷ dans le cas du CS1000a.

Contrairement à l'effet de la température et de la taille des pores, le modèle simple ne retranscrit pas l'effet du chargement en fluide tel qu'observé dans les membranes amorphes. En effet, dans les kérogènes microporeux, les coefficients de perméation de transport diminuent en fonction du chargement en fluide comme rapporté par Collell et al⁶ et Botan et al⁷ et nous même dans le travail rapporté dans le chapitre 4. Dans le système modèle étudié dans ce chapitre, le coefficient de diffusion de transport augmente avec la densité apparente du réservoir de fluide. Cette différence est attribuée avec certitude à l'état du fluide qui est différent pour les deux systèmes (système modèle et kérogène microporeux). En effet dans les systèmes microporeux, lorsque la densité des fluides augmente, de plus en plus de molécules se retrouvent piégées dans les plus petits pores augmentant ainsi l'encombrement stérique, ce qui diminue leur mobilité. Quant au système modèle, le calcul du coefficient de diffusion se fait à travers un seul pore, ne considérant pas d'effet de confinement contrairement aux kérogènes. Le fluide dans le système modèle se retrouve dans deux états différents : sous forme adsorbée au voisinage de la paroi solide et à l'état libre dans le réservoir. On néglige donc l'effet du confinement qui est susceptible de modifier la manière dont évolue le coefficient de transport diffusif avec le chargement en fluide.

5.8 Références

- [1] A. Ismail, D. Rana, T. Matsuura, and H. Foley, *Carbon-based Membranes for Separation Processes*. SpringerLink : Bücher, Springer New York, 2011. [122](#)
- [2] R. Morris and P. Wheatley, "Gas storage in nanoporous materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 27, pp. 4966–4981, 2008.
- [3] A. U. Czaja, N. Trukhan, and U. Muller, "Industrial applications of metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 1284–1293, 2009. [122](#)
- [4] J. Kärger, D. Ruthven, and D. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*. Wiley, 2012. [122](#), [132](#)
- [5] R. Krishna and J. van Baten, "Unified maxwell stefan description of binary mixture diffusion in micro- and meso-porous materials," *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no. 13, pp. 3159 – 3178, 2009. [122](#)
- [6] J. Collell, G. Galliero, R. Vermorel, P. Ungerer, M. Yiannourakou, F. Montel, and M. Pujol, "Transport of multicomponent hydrocarbon mixtures in shale organic matter by molecular simulations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 39, pp. 22587–22595, 2015. [145](#)
- [7] A. Botan, R. Vermorel, F.-J. Ulm, and R. J.-M. Pellenq, "Molecular simulations of supercritical fluid permeation through disordered microporous carbons," *Langmuir*, vol. 29, no. 32, pp. 9985–9990, 2013. PMID : 23886335. [122](#), [138](#), [144](#), [145](#)
- [8] R. M. Barrer and E. K. Rideal, "Activated diffusion in membranes," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 35, pp. 644–656, 1939. [122](#)
- [9] J. Xiao and J. Wei, "Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites i. theory," *Chemical Engineering Science*, vol. 47, no. 5, pp. 1123 – 1141, 1992. [122](#), [133](#)
- [10] T. A. Centeno and A. B. Fuertes, "Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin," *Journal of Membrane Science*, vol. 160, no. 2, pp. 201 – 211, 1999.
- [11] M. Rao and S. Sircar, "Nanoporous carbon membrane for gas separation," *Gas Separation Purification*, vol. 7, no. 4, pp. 279 – 284, 1993.

- [12] M. Rao and S. Sircar, "Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 110, no. 1, pp. 109 – 118, 1996. [122](#)
- [13] D. M. Ford and E. D. Glandt, "Molecular simulation study of the surface barrier effect. dilute gas limit," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 29, pp. 11543–11549, 1995. [122](#), [125](#), [144](#)
- [14] L. W. Drahushuk and M. S. Strano, "Mechanisms of gas permeation through single layer graphene membranes," *Langmuir*, vol. 28, no. 48, pp. 16671–16678, 2012. PMID : 23101879. [123](#)
- [15] C. Sun, M. S. H. Boutilier, H. Au, P. Poesio, B. Bai, R. Karnik, and N. G. Hadjiconstantinou, "Mechanisms of molecular permeation through nanoporous graphene membranes," *Langmuir*, vol. 30, no. 2, pp. 675–682, 2014. PMID : 24364726. [123](#), [144](#)
- [16] T. X. Nguyen and S. K. Bhatia, "Pore accessibility of n₂ and ar in disordered nanoporous solids : theory and experiment," *Adsorption*, vol. 13, pp. 307–314, Aug 2007. [123](#), [132](#)
- [17] T. X. Nguyen and S. K. Bhatia, "Determination of pore accessibility in disordered nanoporous materials," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 5, pp. 2212–2222, 2007. [123](#), [132](#)
- [18] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, "Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 12, pp. 5237–5247, 1971. [125](#)
- [19] E. S. Loscar, C. G. Ferrara, and T. S. Grigera, "Spinodals and critical point using short-time dynamics for a simple model of liquid," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, no. 13, p. 134501, 2016. [126](#)
- [20] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1 – 19, 1995. [126](#)
- [21] R. Vermorel, F. Oulebsir, and G. Galliero, "Communication : A method to compute the transport coefficient of pure fluids diffusing through planar interfaces from equilibrium molecular dynamics simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, no. 10, p. 101102, 2017. [126](#)

- [22] G. Fiorin, M. L. Klein, and J. Hénin, "Using collective variables to drive molecular dynamics simulations," *Molecular Physics*, vol. 111, no. 22-23, pp. 3345–3362, 2013. [127](#)
- [23] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* :. Waveland Press, 2009. [129](#)
- [24] H. Colburn and R. Bentley., *T. Graham, Quarterly Journal of Science*, vol. 2. London, 1829. [129](#), [143](#)
- [25] K. Gubbins and K. Travis, *Computer simulation of isothermal mass transport in graphite slit pores*. CRC Press, 2017/10/10 2005. [132](#)
- [26] D. Dubbeldam, E. Beerdsen, T. J. H. Vlught, and B. Smit, "Molecular simulation of loading-dependent diffusion in nanoporous materials using extended dynamically corrected transition state theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 22, p. 224712, 2005. [139](#)
- [27] E. Beerdsen, B. Smit, and D. Dubbeldam, "Molecular simulation of loading dependent slow diffusion in confined systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 248301, Dec 2004. [139](#)
- [28] L. W. Drahushuk and M. S. Strano, "Mechanisms of gas permeation through single layer graphene membranes," *Langmuir*, vol. 28, no. 48, pp. 16671–16678, 2012. PMID : 23101879. [144](#)
- [29] S. E. Strong and J. D. Eaves, "Atomistic hydrodynamics and the dynamical hydrophobic effect in porous graphene," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 10, pp. 1907–1912, 2016. PMID : 27139634. [144](#)
- [30] A. Botan, B. Rotenberg, V. Marry, P. Turq, and B. Noetinger, "Hydrodynamics in clay nanopores," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 32, pp. 16109–16115, 2011. [144](#)

Chapitre 6

Conclusions générales et perspectives

Dans cette partie, nous rapportons les conclusions générales et les perspectives à développer liées au travail de cette thèse. Les conclusions générales sont rapportées par chapitres et idem pour les perspectives.

6.1 Conclusions générales

Concernant la reconstruction des structures de kérogène étudiées dans le chapitre 3, nous avons reconstruit des structures de kérogène de type II-D suivant le modèle moléculaire proposé par Ungerer et al¹. La méthode de reconstruction adoptée est la méthode de trempe/recuit simulé qui consiste à ramener les molécules de kérogène diluées et relaxées initialement dans une large boîte de simulation. Les molécules de kérogène sont ensuite ramenées dans des conditions de réservoir (pression=200 bar, température=300K) en suivant le protocole de trempe/recuit simulé qui consiste à réduire la température en maintenant la pression fixe. La densité des structures générées est un résultat des simulations et la porosité des structures n'est pas contrôlée. Ces deux paramètres dépendent uniquement des conditions initiales des simulations. Dans le processus de reconstruction des structures, nous avons utilisé trois compositions différentes de matière organique. La première composition était représentative d'un réservoir de gaz de schiste dans la fenêtre à gaz en considérant une conservation du fluide dans le kérogène. Sur les structures résultantes, nous avons remarqué une immiscibilité de la phase fluide et du kérogène qui est principalement due au π -stacking (empilement de feuillets) des molécules de kérogène résultant de l'aromaticité élevée du kérogène étudié dont l'arrangement est semblable à celui des structures de charbons actifs. Sur ces structures, nous avons aussi observé l'apparition d'un pore percolant de taille supérieur à 2 nm. Les densités obtenues pour ces structures ne sont pas en accord avec les densités expérimentales obtenues sur les kérogènes de type II matures. Par conséquent, ces

structures n'ont pas été retenues pour la suite de l'étude. La deuxième composition utilisée comporte 5 molécules de kérogène et 25 molécules de méthane de manière cohérente avec le pic S1 des gaz de schiste mature se situant dans la fenêtre à gaz. La troisième composition comporte uniquement des molécules de kérogène (5 molécules). Les densités résultant des simulations sont en accord avec les densités expérimentales. Les distributions de tailles de pores résultantes associées couvrent exclusivement la gamme des ultra-micropores i.e. des pores d'une largeur inférieure à 1 nm. Les structures obtenues avec l'inclusion du méthane ont fait l'objet d'une étude des propriétés de transport et d'adsorption des alcanes dans le chapitre 4.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié les propriétés d'adsorption du CH₄ et de perméation des alcanes CH₄, C₂H₆, C₃H₈ à travers les structures microporeuses de kérogène II-D reconstruites avec inclusion de méthane. Concernant les propriétés d'adsorption, nous avons calculé des isothermes d'adsorption d'excès dont les quantités sont compatibles avec les résultats expérimentaux² sur les schistes matures du Barnett et de Haynesville. Cependant, nous avons observé une non saturation des isothermes d'adsorption d'excès dans nos structures. Nous avons attribué cela à la non prise en compte des mésopores et des micropores de tailles > 1nm dans nos structures de kérogène. Afin de déterminer la proportion des mésopores qui manque à nos structures pour qu'elles soient représentatives des kérogènes du Barnett et Haynesville, nous avons ajusté les isothermes d'adsorption de méthane calculées pour nos structures sur les isothermes expérimentales.

Concernant le transport des alcanes, nous avons calculé les perméances du C1, C2, C3 au travers de trois des structures étudiées, de PSD différentes pour une gamme de température à gradient de pression fixe de 25 bar en utilisant des simulations moléculaires hors équilibre. Les perméances ont été calculées par rapport au gradient de fugacité qui représente la vraie force motrice de l'écoulement. Elles ont aussi été calculées par rapport au gradient de pression où les effets de non idéalité des fluides ne sont pas pris en compte. La tendance globale des perméances calculées par rapport au gradient de fugacité est une décroissance avec la température. Le même comportement est observé lorsqu'on considère le gradient de pression comme force motrice, hormis pour le cas du propane dont la perméance augmente en fonction de la température. Ce comportement est dû à la non idéalité du propane.

Nos résultats ont ensuite été comparés aux résultats de simulation de perméation de CH₄ obtenus sur deux types de modèles de carbones microporeux amorphes³. Le premier

modèle qui est le CS1000 présente une structure et une PSD propices aux effets de tamisage moléculaires. Le deuxième modèle qui est le CS1000a présente une structure effectivement amorphe mais contient un pore percolant de largeur supérieure à la taille des molécules de C1. Concernant nos structures nous n'avons pas observé de phénomènes de tamisage moléculaire contrairement au CS1000 et en accord avec le CS1000a. Ceci s'est traduit par une diminution de la perméance avec la température. La raison principale de la non survenue des phénomènes de tamisage moléculaire dans nos structures est attribuée à la taille des pores percolants de nos structures qui est supérieure à la taille des molécules fluides transportées. En outre, l'effet de l'arrangement des feuillets de kérogène sous forme π -stacking pourrait également avoir un effet sur le comportement des propriétés de transport. Nous avons également observé une différence notable entre l'ordre de grandeur des perméances de méthane sur nos structures et celles calculées sur les CS1000a, celles du CS1000a étant plus élevées d'un ordre de grandeur. Les valeurs de perméance de méthane sur le CS1000a sont de $[9.10^4 - 3.10^4]$ Barrer pour une gamme de température de $[350K - 600K]$, tandis que les perméances de la même espèce sur nos structures sont de $[2.10^4 - 5.10^3]$ Barrer sur la même gamme de température. Cette différence d'ordre de grandeur est en partie attribuée à la différence entre les diamètres des pores percolants entre les CS1000a et nos structures.

Dans l'étude du système modèle présenté dans le chapitre 5, nous avons utilisé les simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre EMD afin d'étudier la diffusion des fluides de Lennard-Jones supercritiques à travers des modèles de solides nanoporeux mono-couche dans des conditions d'équilibre thermodynamique et ce en utilisant une nouvelle technique de calcul des coefficients de diffusion à l'équilibre que nous avons proposée (cf section 2.5.2). Dans ces simulations, on tient compte exclusivement des fluctuations thermiques ce qui garantit que la diffusion moléculaire est le seul mécanisme de transport qui intervient au cours des simulations. En fonction du rapport d'aspect entre la taille des pores et le diamètre moléculaire du fluide, nous avons observé des régimes différents de l'évolution du coefficient de diffusion de transport.

1. Pour les pores significativement plus grands que la taille moléculaire, nous avons observé une relation linéaire entre le coefficient de transport et la taille des pores. En l'occurrence, la plupart des molécules de fluide interagissent faiblement avec les atomes de la membrane de solide mono-couche ;

2. Pour les pores de largeurs comparables à la taille moléculaire et en dessous, l'évolution du coefficient de diffusion suit un comportement différent avec la taille des pores à cause des interactions entre les molécules de fluide diffusantes et les atomes solides qui deviennent importantes.

Afin d'étudier ce régime spécifique, nous avons proposé un modèle théorique décrivant la valeur du coefficient de diffusion par unité d'épaisseur de la membrane pour des molécules sphériques. Le modèle utilise trois entrées principales qui sont : la vitesse thermique des molécules de fluide, la porosité de surface accessible aux molécules de fluide diffusantes ainsi qu'un facteur thermodynamique qui prend en compte les effets d'adsorption à l'entrée du pore. Ces deux derniers paramètres dépendent du potentiel de force moyenne entre les particules de fluide diffusantes et le solides poreux. Dans la limite des gaz dilués, le potentiel de force moyenne ne dépend que du potentiel d'interaction fluide/solide et le modèle est donc simplifié. La comparaison entre les prédictions de notre modèle théorique et les données de simulations donne des résultats satisfaisants pour une large gamme de largeurs de pores, de température et de densité. On peut en déduire que :

1. Effet de la température : notre modèle a montré que l'équation d'Arrhénius classique utilisée pour décrire les phénomènes d'activation dans les matériaux microporeux n'est pas suffisante pour capter l'influence de la température sur les coefficients de diffusion de transport. Cela est dû à la dépendance complexe de la porosité accessible en fonction de la température. De plus, il existe une compétition entre la porosité accessible et le facteur correctif thermodynamique, qui présentent des tendances opposées en fonction de la température. En conséquence, on ne peut pas définir une énergie d'activation sur une large gamme de températures sans ambiguïté.
2. Effet du chargement en fluide : Outre l'effet de la température, nous avons étudié l'effet du chargement en fluide (effet de densité) sur la diffusion. Nous avons observé un comportement non trivial du coefficient de diffusion en fonction de la densité apparente du fluide qui est dû à la sensibilité du potentiel de force moyenne ressenti par les molécules de fluide diffusantes au chargement en fluide.

6.1.1 Comparaison entre le modèle simple et le kérogène

Ainsi si l'on compare les comportements obtenus à l'échelle d'une constriction microporeuse et dans un modèle de kérogène, on peut noter que :

1. *Vis-à-vis des effets de la température* : l'étude de transport des alcanes que nous avons effectuée sur les kérogènes matures a révélé l'absence des phénomènes d'activation qui s'est traduit par une diminution systématique de la perméance en fonction de la température en accord avec les résultats obtenus sur le système modèle pour des tailles de pores h^* supérieures à 0.8. Ces résultats sont corroborés par l'étude de Botan et al³ dans le cas du CS1000a. Ce comportement est dû au fait que la taille moyenne des pores percolants de nos structures est plus grande que la taille des molécules des alcanes transportés. Pour des tailles de pores inférieures à la taille des molécules de fluide, on s'attend à ce que la perméance augmente avec la température. Cette tendance est bien reproduite par notre système modèle notamment pour des tailles de pores h^* inférieures à 0.8. Cet effet est d'autant plus marqué que le chargement en fluide est grand car lorsqu'on augmente la densité de fluide, l'encombrement stérique augmente dans le voisinage du seuil de pore, ce qui se rapproche des conditions de confinement rencontrées dans les matériaux microporeux. Le même comportement a été observé par Botan et al³ sur les CS1000.
2. *Vis-à-vis des effets du chargement en fluide* : cet effet n'est pas capté par le modèle simple tel qu'observé dans les membranes amorphes. En effet, dans les kérogènes microporeux, cet effet traduit une diminution des coefficients de transport avec le chargement en fluide comme rapporté par Collell et al⁴ et Botan et al³ et nous même dans le travail décrit dans le chapitre 4. En effet, dans le système modèle, nous rapportons une augmentation du coefficient de diffusion avec le chargement en fluide pour la plupart des conditions étudiées. Cette différence est due à l'état du fluide qui est différent pour les deux systèmes. En effet dans les systèmes microporeux, l'augmentation du chargement en fluide favorise davantage le piégeage dans les micropores augmentant ainsi l'encombrement stérique et se traduisant par une réduction de la mobilité du fluide. Cependant, dans le cas du système modèle, le calcul du coefficient de diffusion se fait à travers un seul pore, négligeant ainsi l'effet du confinement qui est susceptible de modifier la manière dont évolue le coefficient de transport diffusif avec le chargement en fluide.

6.2 Perspectives

Les perspectives de cette thèse sont multiples pour le cas des kérogènes matures ainsi que pour le système modèle étudiés dans le cadre de ce travail. Ces perspectives sont déclinées ci-dessous.

Concernant la reconstruction des structures de kérogène, afin de s'affranchir des éventuels effets de taille finie, nous recommandons de reconstruire des systèmes de tailles plus grandes. En effet les kérogènes réels, notamment les matures, contiennent une grande proportion de mésopores ($2\text{nm} < \text{taille de pore} < 50\text{nm}$). Pour cela, il conviendrait d'utiliser une technique de reconstruction avec contrôle de la porosité et ce en insérant des particules fictives de tailles représentatives des pores des kérogènes réels. Par ailleurs, on peut utiliser une composition de matière organique qui prend en compte la composition du fluide de réservoir. Cela permettrait de confirmer ou réfuter la capacité de ces systèmes à capter les tendances observées dans les kérogènes mature en terme de proportions de mésopores et de micropores (cf section 3.5.1). L'intérêt d'étudier des systèmes de kérogène contenant de la mésoporosité réside dans l'étude de leurs propriétés de transport qui sont différentes des systèmes contenant exclusivement des micropores. En effet, dans les mésopores contenant des mélanges de fluides, des changements de phase peuvent survenir notamment par condensation capillaire. En outre, pour les gaz secs, les régimes de diffusion peuvent varier considérablement entre les mésopores et les micropores en fonction des conditions thermodynamiques. En effet, à basse pression, les gaz obéissent à un régime de diffusion de type Knudsen dans les mésopores qui est différent de la diffusion moléculaire dans les micropores.

En ce qui concerne les propriétés de transport à travers les structures microporeuses, il serait intéressant de disposer d'une technique de caractérisation du réseau poreux afin de pouvoir anticiper les mécanismes physiques qui surviennent à l'échelle microporeuse des kérogènes réels, notamment la diffusion moléculaire. Il serait donc pertinent de développer une méthode de caractérisation qui puisse rétablir la connectivité des chemins de percolation. Dans ce sens, des travaux existent déjà dans la littérature⁵ visant à caractériser la topologie du réseau de pores à grande échelle à partir des images tomographiques 3D segmentées. Les chemins de percolation sont reliés à des descripteurs topologiques pour caractériser leurs connectivités. Cependant, pour le cas des kérogènes microporeux, où les phénomènes d'activation prédominent, il serait intéressant de caractériser le réseau poreux

d'un point de vue énergétique en reconstruisant un champ d'énergie 3D à partir des positions des atomes composant les molécules de kérogène et du champ de force utilisé. Nous remonterions ainsi à un champ énergétique caractéristique qui pourrait nous renseigner sur les chemins favorables énergétiquement à l'écoulement. En effet, la géométrie du réseau microporeux peut être modifiée au cours du transport de fluide et de la variation des conditions thermodynamiques en terme de volume de pores accessibles et de connectivité. De ce fait, il serait intéressant d'investiguer les propriétés de transport des fluides à travers les structures microporeuses de kérogène couplées avec une déformation du matériau. Ceci contribuerait à la documentation de ces mécanismes.

Finalement, en ce qui concerne le système modèle, une étude des propriétés de transport hors équilibre en utilisant la méthode DCV-GCMD est en cours afin de comparer les résultats à ceux obtenus par simulations moléculaires à l'équilibre. L'étude vise à déterminer à partir de quelle taille de pore ou conditions thermodynamiques, de nouvelles contributions viennent s'ajouter à la diffusion moléculaire, notamment les effets hydrodynamiques, lorsqu'on applique un gradient de force motrice externe. Il est aussi recommandé d'explorer les effets de couplage entre la déformation du solide et le transport des fluides à travers la constriction microporeuse. En outre, l'étude du système modèle va être étendue au cas des mélanges multi-constituants afin d'étudier la séparation d'espèces. L'intérêt de cette étude réside dans le fait que les caractéristiques de notre système modèle sont très proches de celles des graphènes nanoporeux qui sont des matériaux manufacturés très prometteurs pour les procédés de séparation, comme le dessalement des eaux de mer et la séparation des gaz.

6.3 Références

- [1] P. Ungerer, J. Collell, and M. Yiannourakou, "Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen : Influence of organic type and maturity," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 1, pp. 91–105, 2015. [149](#)
- [2] M. Gasparik, P. Bertier, Y. Gensterblum, A. Ghanizadeh, B. M. Krooss, and R. Littke, "Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales," *International Journal of Coal Geology*, vol. 123, no. Supplement C, pp. 34 – 51, 2014. Special

issue : Adsorption and fluid transport phenomena in gas shales and their effects on production and storage. [150](#)

- [3] A. Botan, R. Vermorel, F.-J. Ulm, and R. J.-M. Pellenq, "Molecular simulations of supercritical fluid permeation through disordered microporous carbons," *Langmuir*, vol. 29, no. 32, pp. 9985–9990, 2013. PMID : 23886335. [150](#), [153](#)
- [4] J. Collell, G. Galliero, R. Vermorel, P. Ungerer, M. Yiannourakou, F. Montel, and M. Pujo, "Transport of multicomponent hydrocarbon mixtures in shale organic matter by molecular simulations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 39, pp. 22587–22595, 2015. [153](#)
- [5] Levitz, P., Tariel, V., Stampanoni, M., and Gallucci, E., "Topology of evolving pore networks," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 2, p. 24202, 2012. [154](#)

Annexe A

A.1 Caractérisation de la structure poreuse du kérogène mature

A.1.1 Distribution de la taille de pores

Les distributions des tailles de pores (PSD) des structures de kérogène sont obtenues en utilisant la méthode proposée par Bhattacharya et Gubbins¹. La méthode consiste à choisir des points répartis aléatoirement dans la matrice de kérogène que l'on fait ensuite gonfler sous forme de sphère et dont on évalue le rayon de la plus grande sphère qui englobe le point choisi sans qu'il y ait chevauchement avec les atomes des molécules du kérogène (voir figure A.1) de sorte que :

$$r_{ij} \geq \frac{\sigma_i}{2} + R \quad (\text{A.1})$$

Où r_{ij} représente la distance entre le centre de la plus grande sphère et le centre de la particule solide la plus proche, σ_i représente le diamètre Lennard-Jones de la particule solide et R le rayon de la sphère.

La distribution de tailles de pores est normalisée de sorte que :

$$\int_0^{\infty} P(R) dR = 1 \quad (\text{A.2})$$

A.1.2 Porosité(volume de pores)

La porosité des structures de kérogène est déterminée en utilisant la méthode proposée par Herrera et al². La méthode consiste à insérer une molécule sonde, en l'occurrence le méthane. Dans le cas où la molécule de méthane ne chevauche pas l'une des molécules du solide (kérogène), l'insertion est donc acceptée. Le critère de distance utilisé pour l'acceptation est le suivant :

$$r_{mi} \geq \frac{\sigma_m + \sigma_i}{2} \quad (\text{A.3})$$

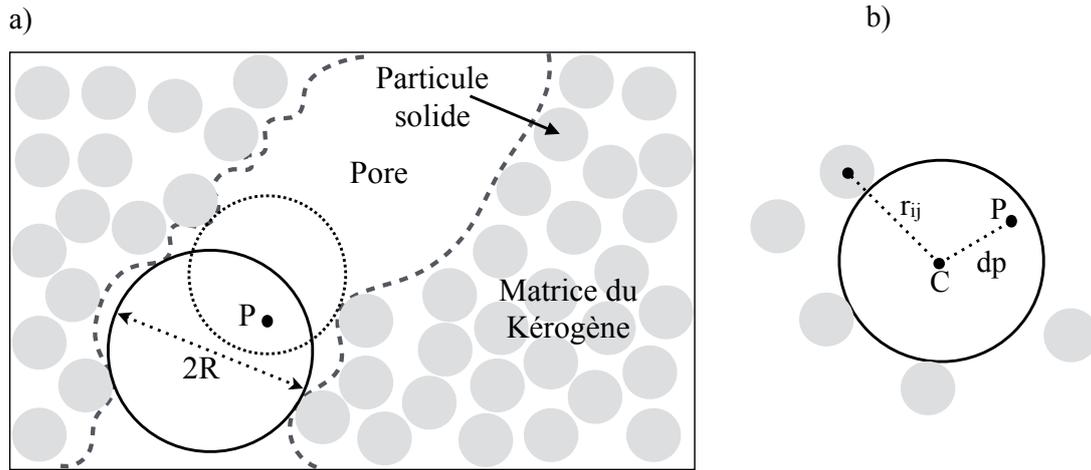


Figure A.1: calcul de la distribution de taille de pores en utilisant la méthode de Bhattacharya et Gubbins¹. Le canal au centre de la figure (a) représente la cavité des pores, les sphères grises représentent les particules du solide. P représente le point auquel la taille des pores est calculé. D représente le diamètre de la plus grosse sphère. la figure (b) est un zoom sur le contact entre la sphère matérialisée en trait plein et les particules du solide

Où r_{mi} représente la distance entre la molécule sonde (méthane) et la molécule solide la plus proche. $\sigma_m=3.69 \text{ \AA}$ représente le diamètre Lennard-Jones de la molécule de méthane, σ_i représente le diamètre de la molécule solide la plus proche. Le volume poreux est donné par l'expression suivante :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{N_{\text{accepté}}}{N_{\text{total}}} \quad (\text{A.4})$$

tels que : $N_{\text{accepté}}$ représente le nombre d'essais d'insertion acceptés et N_{total} le nombre total d'essais.

A.1.3 Surface spécifique

Les surfaces spécifiques accessibles à l'adsorption ont été calculées en utilisant la méthode proposée par Duren et al³ à partir d'une simple technique d'intégration de Monte Carlo où la molécule sonde est "roulée" sur la surface des pores. Pour cela, une molécule sonde (méthane) est insérée de façon aléatoire sur la surface du solide. La fraction des molécules sonde qui ne se chevauchent pas avec les atomes du solide sont utilisés pour calculer la surface spécifique accessible.

A.2 Adsorption GCMC et GCMD

La figure A.2 montre que la quantité adsorbée obtenue avec la méthode GCMC est supérieure à la quantité adsorbée obtenue avec la méthode GCMD. Ceci s'explique par le

fait que l'utilisation de la méthode GCMC permet d'accéder à toute la porosité du système dont la porosité non connectée contrairement à la méthode GCMD qui par diffusion naturelle ne permet d'accéder qu'à la porosité connectée.

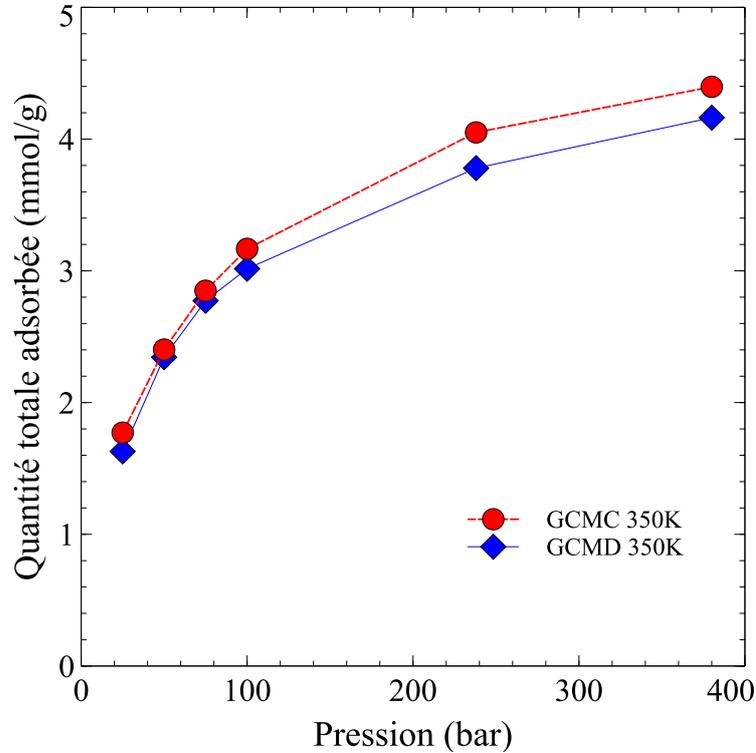


Figure A.2: Isotherme d'adsorption de méthane sur le kérogène à 350K en utilisant deux différentes méthodes. La courbe rouge représente l'isotherme obtenu en employant la méthode GCMC tandis que la courbe bleue représente l'isotherme obtenue en utilisant la méthode GCMD

A.3 Calcul des coefficients de diffusion à l'équilibre

A.3.1 Le déplacement carré moyen

L'auto-diffusion est liée au déplacement carré moyen (MSD) des particules individuelles par la relation d'Einstein.

$$\langle \Delta^2_{\mathbf{r}}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \left[\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0) \right]^2 \right\rangle \quad (\text{A.5})$$

Où $\vec{R}_i(t)$ est la position de la molécule « i » à l'instant « t ». les crochets $\langle \rangle$ représentent la moyenne sur l'ensemble des états initiaux en temps. La quantité entre crochet représente le déplacement carré d'une molécule « i » effectué durant un temps « t ». La somme sur l'ensemble des molécules donne la moyenne du déplacement carré moyen. Einstein⁴ avait étudié le mouvement brownien des molécules dû aux collisions intermoléculaires et a démontré que le déplacement carré moyen (Mean Square Displacement MSD) (équation A.5) des

molécules ayant suivi des mouvements aléatoires est proportionnel au temps écoulé lorsque le temps est supérieur au temps de décorrélation t_c . Cette relation est donnée par :

$$\langle \Delta^2 r(t) \rangle \sim d.D.t \quad t \gg t_c \quad (\text{A.6})$$

Tel que le facteur de proportionnalité « D » représente le coefficient d'auto diffusion des molécules fluides. le facteur d représente la dimensionnalité du système, tel que $d=2$ pour un système unidimensionnel, $d=4$ pour un système bidimensionnel et $d=6$ pour un système tridimensionnel.

A.3.2 Le formalisme de Green Kubo

Une alternative pour calculer le coefficient d'auto-diffusion à l'échelle moléculaire consiste à utiliser le formalisme de Green Kubo en intégrant la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Le déplacement d'une particule dans un système périodique est simplement l'intégrale temporelle de sa vitesse :

$$\Delta r_i(t) = \int_0^t dt' v_i(t') \quad (\text{A.7})$$

En fait, il existe une relation qui exprime le coefficient de diffusion directement en termes de vitesses des particules. Nous commençons par la relation d'Einstein :

$$2D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial \langle x^2(t) \rangle}{\partial t} \quad (\text{A.8})$$

pour la démonstration, nous considérons seulement une composante cartésienne du déplacement carré-carré. Si on écrit $x(t)$ comme l'intégrale dans le temps de la composante x de la vitesse de la particule individuelle, on obtient :

$$\langle x^2(t) \rangle = \left\langle \left(\int_0^t dt' v_x(t') \right)^2 \right\rangle = \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \langle v_x(t') v_x(t'') \rangle = 2 \int_0^t \int_0^{t'} dt' dt'' \langle v_x(t') v_x(t'') \rangle \quad (\text{A.9})$$

Le terme $\langle v_x(t') v_x(t'') \rangle$ s'appelle la fonction d'auto-corrélation de la vitesse. Il mesure la corrélation entre la vitesse d'une particule à l'instant t' et t'' . La fonction d'auto-corrélation de la vitesse (VACF) est une propriété d'équilibre du système, car elle décrit les corrélations entre les vitesses aux différents temps le long d'une trajectoire d'équilibre. Comme les propriétés d'équilibre sont invariantes sous un changement de l'origine du temps, le VACF dépend uniquement de la différence entre t' et t'' . Par conséquent,

$$\langle v_x(t') v_x(t'') \rangle = \langle v_x(t' - t'') v_x(0) \rangle \quad (\text{A.10})$$

En insérant l'équation A.9 dans A.7 On obtient :

$$2D = \lim_{t \rightarrow \infty} 2 \int_0^t dt'' \langle v_x(t-t'') v_x(0) \rangle \quad (\text{A.11})$$

En réalisant le changement de variable $\tau = t - t''$, on peut relier l'intégrale de l'auto-corrélation des vitesses au coefficient de diffusion comme suit :

$$D = \int_0^\infty d\tau \langle v_x(\tau) v_x(0) \rangle \quad (\text{A.12})$$

Théoriquement, le coefficient d'auto-diffusion D ne peut être calculé de manière précise que lorsque le temps « t » tend vers l'infini (le temps de simulation est largement supérieur au temps de décorrélation). Lorsque cette condition est vérifiée, les coefficients de diffusion calculés par la relation d'Einstein et ceux calculés par intégration de la fonction d'auto-corrélation des vitesses sont équivalents. En pratique, on peut calculer la moyenne sur l'ensemble des déplacements carrés moyens MSD de toutes les molécules se trouvant dans la boîte de simulation et pour plusieurs origines des temps différentes afin d'améliorer la statistique.

A.3.3 Extension à la diffusion de transport et aux mélanges

Dans l'hypothèse d'un équilibre local, le postulat de base de la thermodynamique irréversible^{5,6} est que les flux de chaleur et de matière sont linéairement liés aux forces motrices thermodynamiques tels que :

$$\vec{J}_i = - \sum_{k=1}^N L_{ik} \vec{F}_k \quad (\text{A.13})$$

\vec{J}_i et \vec{F}_k sont respectivement le flux (chaleur, masse) et la force. L_{ik} représente les coefficients phénoménologiques d'Onsager tels que : $L_{ik} = L_{ki}$. Ceci est connu sous le nom de relation de réciprocité d'Onsager et est dérivée en utilisant le principe de la réversibilité microscopique⁷. Dans le cas d'un mélange multi-constituant, L'équation ci-dessus fait apparaître un terme croisé ($k \neq j$) qui traduit que, en raison du frottement entre les espèces différentes, une force motrice exercée sur les espèces k induit un flux sur les espèces i . Dans le cas des matériaux poreux solides, on se met dans l'approximation isotherme, le coefficient de diffusion pour chaque constituant est donné par :

$$\vec{J}_i = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \frac{c_k}{RT} \vec{\nabla} \mu_k \quad (\text{A.14})$$

Tels que :

- $\vec{\nabla} \mu_k$: représente le gradient de potentiel chimique.
- J_i : le flux diffusif d'un constituant i dans un mélange de n constituants.
- L_{ik} représentent les coefficients d'Onsager et c_k représente la concentration de l'espèce k dans le mélange.

Les éléments L_{ik} de la matrice d'Onsager peuvent être calculés à partir des simulations moléculaires à l'équilibre en utilisant la relation d'Einstein :

$$L_{ik} = \frac{1}{6N_k dt} \lim_{dt \rightarrow \infty} \left\langle \left(\sum_{l=1}^{N_i} (r_{l,i}(t+dt)) - r_{l,i}(t) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_k} (r_{j,k}(t+dt)) - r_{j,k}(t) \right) \right\rangle \quad (\text{A.15})$$

où : L_{ik} représente le coefficient de diffusion de transport de l'espèce i dû à $\vec{\nabla} \mu_k$, $r_{l,i}(t)$ est la position du centre de masse de la molécule $l=1 \dots N_i$ à l'instant t et $r_{j,k}$ la position du centre de masse de la molécule $j= 1 \dots N_k$

[L] est la matrice d'Onsager dont les termes diagonaux représentent les coefficients d'autocorrélation et les termes hors diagonaux représentent les termes d'interaction croisées.

Pour un fluide pur, la matrice des coefficients d'Onsager se réduit simplement à une valeur scalaire $L_{ii} = L$, donnée par :

$$L = \frac{1}{6N dt} \lim_{dt \rightarrow \infty} \left\langle \left(\sum_{l=1}^{N_i} (r_l(t+dt)) - r_l(t) \right)^2 \right\rangle \quad (\text{A.16})$$

Les termes diagonaux de la matrice d'Onsager sont exprimés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{ii} = D_s^i + C_{ii}^* \\ D_s^i = \frac{1}{6N_i dt} \lim_{dt \rightarrow \infty} \left\langle \sum_{l=1}^{N_i} (\vec{r}_{l,i}(t+dt) - \vec{r}_{l,i}(t))^2 \right\rangle \\ C_{ii}^* = \frac{1}{6N_i dt} \lim_{dt \rightarrow \infty} \left\langle \left(\sum_{l=1}^{N_i} (\vec{r}_{l,i}(t+dt)) - \vec{r}_{l,i}(t) \right) \cdot \left(\sum_{k=1, k \neq l}^{N_i} (\vec{r}_{k,i}(t+dt)) - \vec{r}_{k,i}(t) \right) \right\rangle \end{array} \right. \quad (\text{A.17})$$

Où D_s^i représente l'auto-diffusion , c'est-à-dire les coefficients de diffusion d'une seule molécule taguée d'espèces i dans le mélange, et C_{ii}^* un terme collectif, qui prend en compte la corrélation entre deux molécules k et l différentes de la même espèce i . Dans la limite très diluée, C_{ii}^* tend vers zéro et les coefficients d'auto-diffusion D_s^i deviennent égaux aux coefficients d'auto-corrélation⁸ L_{ii} .

A.4 Références

- [1] S. Bhattacharya and K. E. Gubbins, "Fast method for computing pore size distributions of model materials," *Langmuir*, vol. 22, no. 18, pp. 7726–7731, 2006. PMID : 16922556. [I](#), [II](#)
- [2] L. Herrera, D. Do, and D. Nicholson, "A monte carlo integration method to determine accessible volume, accessible surface area and its fractal dimension," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 348, no. 2, pp. 529 – 536, 2010. [I](#)
- [3] T. Duren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, and R. Q. Snurr, "Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 42, pp. 15350–15356, 2007. [II](#)
- [4] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen," *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905. [III](#)
- [5] S. Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*. dover publ ed., 2013. [V](#)
- [6] I. Prigogine, *Thermodynamics Of Irreversible Processes*. interscien ed., 1961. [V](#)
- [7] L. Onsager, "Reciprocal Relations In Irreversible Processes. II," *Physical Review*, vol. 38, 1931. [V](#)
- [8] D. Nicholson, "The transport of adsorbate mixtures in porous materials : Basic equations for pores with simple geometry," *Journal of Membrane Science*, vol. 129, no. 2, pp. 209 – 219, 1997. [VI](#)

