

La simulation moléculaire : un outil au service de l'industrie

Application aux opérations de captage et de stockage du CO₂

Véronique Lachet

Résumé

L'application des méthodes de simulation moléculaire aux calculs de propriétés d'équilibre et de transport est un domaine en plein développement, tant sur le plan scientifique que sur celui des applications industrielles. Le but de cet article est de fournir au lecteur un aperçu des potentialités de ces méthodes de simulation à travers la présentation de quelques exemples d'application dans le domaine des opérations de captage et de stockage du dioxyde de carbone. Les différents exemples présentés montrent comment la simulation moléculaire peut permettre de prédire des propriétés thermophysiques du CO₂ ou de mélanges contenant du CO₂, offrant ainsi une voie intermédiaire entre les mesures expérimentales et les modèles thermodynamiques classiques.

Mots-clés

Simulation moléculaire, captage et stockage du CO₂.

Abstract

Molecular simulation: a tool for the industry. Applications to CO₂ capture and storage operations

The use of molecular simulation for the calculation of equilibrium and transport properties is a field in constant development, both from a fundamental and an applied point of view. The purpose of this article is to provide the reader with a brief survey of the possible uses of these simulation techniques through the presentation of a few applications in the field of carbon dioxide capture and storage operations. The different examples proposed here show how molecular simulation allows reliable predictions of thermophysical properties of CO₂ or CO₂ bearing mixtures, providing an intermediate way between experiments and classical thermodynamic models.

Keywords

Molecular simulation, CO₂ capture and storage.

Parmi les différentes mesures proposées pour lutter contre l'effet de serre (économies d'énergies, transports propres, énergies renouvelables...), le recours au captage et au stockage géologique du dioxyde de carbone est une solution de plus en plus étudiée. Cette solution de transition, en attendant l'arrivée de nouvelles formes d'énergie, consiste à remettre dans le sous-sol, sous forme de CO₂, une partie du carbone qui a été extrait sous forme d'hydrocarbures ou de charbon. Une telle opération peut se diviser en trois étapes : le captage du CO₂, son transport, puis son stockage géologique. Ces différentes étapes sont schématisées sur la *figure 1*. Le captage du CO₂ consiste à récupérer ce gaz là où il est produit en quantité importante, comme par exemple en sortie des cheminées des centrales thermiques, des cimenteries ou des aciéries... La principale difficulté est de séparer le CO₂ des autres constituants (vapeur d'eau et azote notamment). Pour transporter le CO₂, depuis le site de captage jusqu'au site de stockage, deux options existent : le transport par bateaux où le CO₂ sera acheminé sous forme liquide et le transport par canalisations où il sera généralement à l'état supercritique. Dans les deux cas, le CO₂ aura été préalablement déshydraté, comprimé et possiblement purifié (la présence d'impuretés diverses pouvant gêner les opérations de transport, de compression et d'injection). Enfin, le CO₂ sera stocké dans des couches géologiques

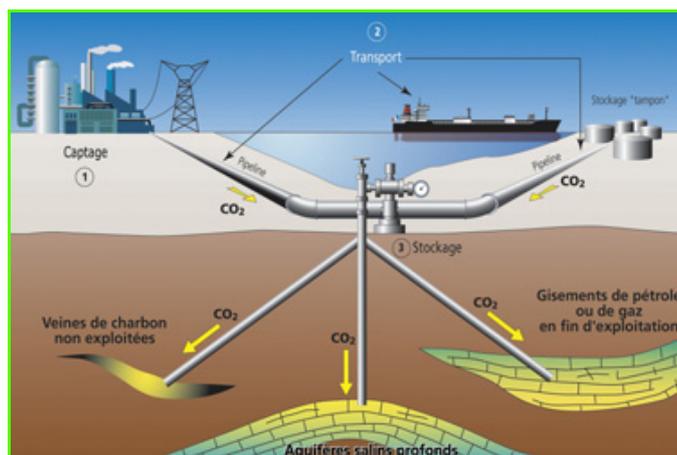


Figure 1 - Les différentes étapes d'une opération de captage-stockage de CO₂. © ADEME-BRGM-IFP.

profondes : aquifères salins profonds, gisements pétroliers et gaziers en voie d'épuisement ou veines de charbon profondes inexploitées. Tout l'enjeu des projets de stockage est de garantir l'absence d'impacts environnementaux, et en particulier l'absence de risques de remontée du CO₂ en surface.

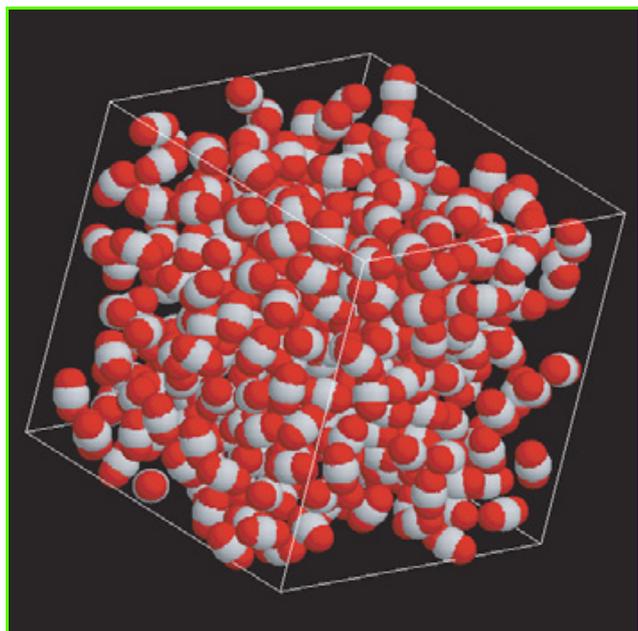


Figure 2 - Exemple de boîte de simulation de CO₂ supercritique à 350 K et 500 bar. Cette boîte de forme cubique fait 32,4 Å de côté et contient 400 molécules de CO₂.

Les atomes de carbone sont représentés en gris et les atomes d'oxygène en rouge. Au cours des simulations, des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace.

Afin de pouvoir dimensionner ces différentes opérations (captage, transport et stockage), il est nécessaire de bien connaître, dans toutes les conditions rencontrées, le comportement thermodynamique et les propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone et de son environnement. Il est ainsi important de connaître avec précision les équilibres de phase des fluides impliqués, ainsi que les propriétés enthalpiques qui vont contrôler le bilan énergétique de l'opération. Les propriétés de transport intervenant également dans la conception des opérations, avec notamment la viscosité qui va contrôler les pertes de charge. L'objectif du présent article est de montrer que la simulation moléculaire peut être un outil pertinent pour répondre à certains de ces besoins.

La simulation moléculaire est une technique qui permet de modéliser un système à l'échelle de quelques nanomètres. La *figure 2* illustre, dans le cas d'une phase CO₂ supercritique, la taille des objets considérés par ces simulations. Grâce à un calcul précis des interactions entre les molécules et une prise en compte de toutes les positions que ces molécules peuvent adopter les unes par rapport aux autres, cette approche permet de calculer les propriétés thermophysiques du fluide considéré. Cette technique est de plus en plus utilisée pour répondre aux besoins de divers secteurs industriels [1-2]. Différentes raisons peuvent expliquer cette utilisation croissante. Premièrement, cette approche, qui se situe entre l'expérience et la théorie, fournit une aide à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques en rendant compte des spécificités du système à l'échelle moléculaire. Deuxièmement, les modèles thermodynamiques classiques, tels les équations d'état, les modèles d'activité, les modèles corrélatifs ou les méthodes de contributions de groupes, manquent souvent de pouvoir prédictif dans les cas où les données expérimentales font défaut. Troisièmement, cet essor se justifie par le fait que les performances des ordinateurs ne cessent de croître, leur rapidité et puissance

de calcul augmentent fortement par rapport à leur prix, alors que les études expérimentales coûtent de plus en plus cher.

Nous allons dans un premier temps donner une très brève introduction aux méthodes de simulation moléculaire classique. Ensuite, nous illustrerons l'emploi de ces techniques à travers différents exemples qui intéressent la problématique du captage, du transport et du stockage géologique du dioxyde de carbone. On verra à travers ces quelques illustrations comment la simulation moléculaire peut aider à répondre à diverses questions, comme : quel est l'état thermodynamique du CO₂ le long de la chaîne captage-transport-stockage ? Quelles sont les capacités d'un matériau ou d'un solvant à séparer sélectivement le CO₂ d'autres composés gazeux ? Les impuretés présentes dans le flux de CO₂ vont-elles entraîner une séparation de phases ? Comment ces impuretés vont-elles modifier les propriétés du CO₂ ?

Introduction aux méthodes de simulation moléculaire classique

La simulation moléculaire est un ensemble de méthodes permettant de calculer les propriétés de la matière à partir d'une description de la structure des molécules qui constituent le système à étudier. Selon la nature du problème, ces structures moléculaires vont être définies de manière plus ou moins fine, avec prise en compte des électrons dans le cas des simulations moléculaires quantiques ou bien à des niveaux plus grossiers dans le cas des simulations moléculaires classiques, où les plus petits objets considérés seront des atomes ou des groupes d'atomes. Dans cet article, nous ne nous intéresserons qu'aux méthodes de simulation moléculaire classique qui permettent de calculer, en des temps de calcul raisonnables, de nombreuses propriétés structurales, physiques, thermodynamiques et dynamiques sur des systèmes réels de plus en plus complexes. La démarche suivie lors de telles simulations peut être schématisée en deux étapes.

La première consiste en l'élaboration de modèles moléculaires décrivant le comportement microscopique de la matière. Pour cela, diverses informations, issues de calculs quantiques ou de mesures spectroscopiques, sont utilisées. Une part importante d'empirisme est également introduite, puisque le choix des fonctions analytiques utilisées pour représenter les différentes interactions ainsi que les valeurs numériques des paramètres associés peut se faire par ajustement sur des données expérimentales macroscopiques. L'établissement de modèles moléculaires précis et fiables est une étape indispensable dont dépendra très largement la qualité des simulations. Toutefois, un éventail assez large de paramétrisations est disponible dans la littérature scientifique.

La seconde étape consiste à calculer les propriétés recherchées. La démarche adoptée pour cela est d'engendrer des collections de configurations possibles du système étudié. Cette étape est généralement conduite de telle façon que les collections engendrées constituent des ensembles statistiques, afin de pouvoir leur appliquer les lois de la thermodynamique statistique et donc de pouvoir calculer des propriétés macroscopiques moyennes. Selon le problème considéré, on devra faire appel pour engendrer ces collections de configurations à l'une ou l'autre des techniques existantes : principalement la dynamique moléculaire ou les méthodes de Monte Carlo (*figure 3*). Pour plus d'informations sur ces techniques de simulation, le lecteur est invité à se

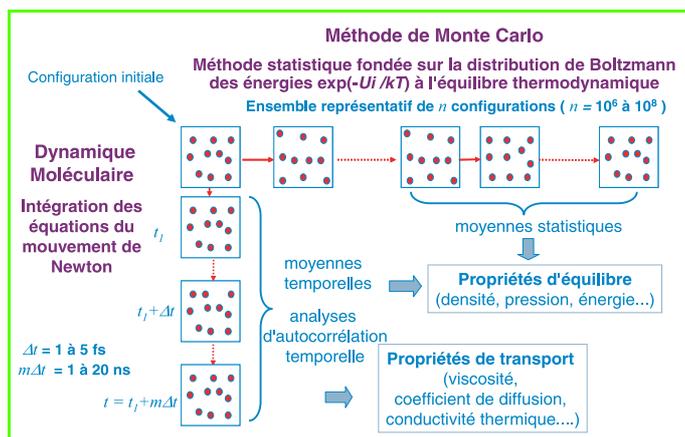


Figure 3 - Deux façons de construire un ensemble statistique : la dynamique moléculaire et le Monte Carlo. Les propriétés moyennes sont déterminées à partir de moyennes temporelles en dynamique moléculaire et à partir de moyennes d'ensemble en Monte Carlo.

référer aux deux principaux ouvrages de référence [3-4]. Dans le présent travail, seules des méthodes de Monte Carlo ont été mises en œuvre. L'outil utilisé est le logiciel de simulation GIBBS, dans lequel un grand nombre d'algorithmes de Monte Carlo et de modèles moléculaires sont disponibles [1]. Nous n'aborderons pas le calcul de propriétés de transport par dynamique moléculaire (viscosité, coefficients de diffusion...) qui fait aussi l'objet d'applications dans plusieurs domaines (voir par exemple les travaux de C. Nieto-Draghi [5]).

Propriétés du CO₂ par simulation moléculaire

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du dioxyde de carbone. Des propriétés volumétriques et enthalpiques du CO₂ ont notamment été calculées par simulation de Monte Carlo dans différentes conditions thermodynamiques : gaz et liquide à saturation ainsi que supercritique. Le modèle moléculaire utilisé pour décrire la molécule de dioxyde de carbone est celui proposé par Harris et Yung [6]. Dans ce modèle, la répulsion entre atomes à courte distance et l'énergie attractive de dispersion sont représentées par un potentiel de type Lennard-Jones, avec trois centres de force placés sur les atomes de carbone et d'oxygène de la molécule. Les interactions électrostatiques sont prises en compte grâce à une distribution de trois charges ponctuelles permettant de reproduire le moment quadripolaire de la molécule.

La figure 4 montre les masses volumiques et les capacités calorifiques à pression constante calculées par simulation moléculaire pour du CO₂ liquide, gazeux ou

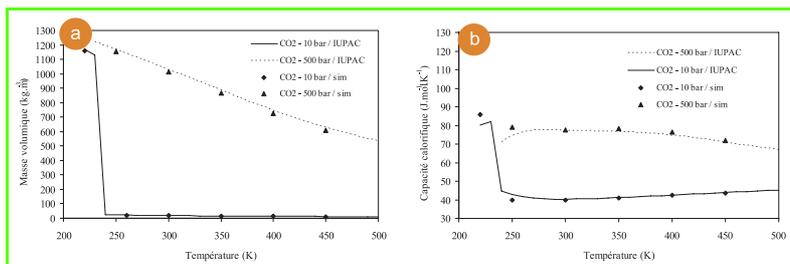


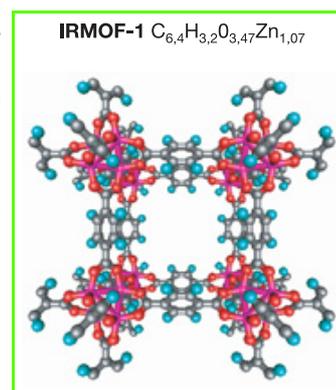
Figure 4 - Masses volumiques (a) et capacités calorifiques à pression constante (b) du CO₂ dans différentes conditions de température et de pression. Comparaison des données calculées par simulation Monte Carlo aux données IUPAC.

supercritique. Ces données simulées sont comparées aux valeurs de référence des tables IUPAC. On observe que la simulation permet de bien reproduire les propriétés du CO₂ dans ces différentes conditions thermodynamiques. Bien entendu dans le cas du CO₂, de nombreuses données expérimentales ainsi que diverses corrélations ajustées sur ces données existent pour une large gamme de pressions, températures, propriétés. Il n'est donc en général pas nécessaire d'avoir recours à la simulation moléculaire pour étudier le comportement thermodynamique de ce gaz. En revanche, dans le cas de systèmes plus complexes, notamment pour des mélanges de gaz, les données expérimentales font parfois défaut et, comme nous le verrons par la suite, la simulation moléculaire peut alors jouer un rôle. Il était toutefois nécessaire de s'assurer que le modèle moléculaire utilisé permet de bien restituer les propriétés du CO₂ pur avant de s'attaquer à des mélanges.

Simulation moléculaire et captage du CO₂

Dans le contexte du captage du CO₂, différentes équipes travaillent sur la possible utilisation de matériaux nanoporeux de type MOF (« metal-organic framework ») afin de capter sélectivement le CO₂ issu des fumées, en sortie des centrales thermiques par exemple. Les MOF sont des matériaux hybrides dans lesquels des sommets métalliques sont reliés ensemble par des ligands organiques plus ou moins flexibles (voir le dossier paru dans *L'Act. Chim.* [7]). Ils présentent de nombreuses analogies avec les zéolites, notamment une structure cristalline et une porosité élevée. Ils offrent cependant une plus grande variété de structures avec la possibilité d'adapter la forme et la taille des pores par le choix du bon système cation/ligand. La variabilité des combinaisons cation/ligand/conditions de synthèse a déjà abouti à la découverte de plus de mille structures différentes, d'où un grand intérêt porté à ces matériaux dans différents domaines comme le stockage de carburants alternatifs (H₂, CH₄) et les procédés de séparation.

La simulation moléculaire peut être mise à profit pour caractériser et prévoir la capacité d'adsorption et de diffusion des gaz à effet de serre dans différentes structures MOF. L'exemple présenté ci-dessous est extrait des travaux de Skoulidas [8] et montre comment la simulation moléculaire peut renseigner sur les propriétés d'adsorption du solide IRMOF-1, qui est un matériau nanoporeux



de la famille des MOF iso-réticulés (cf. [9] et figure 5). Les isothermes d'adsorption de différents gaz calculées par simulation Monte Carlo

Grand Canonique sont présentées sur la figure 6. On constate que le CO₂ est fortement adsorbé dans ce matériau comparativement aux autres gaz étudiés, alors que c'est l'hydrogène qui est le moins adsorbé. Ce résultat laisse présager des propriétés de séparation intéressantes de ce type de matériau pour le captage du CO₂.

Figure 5 - Cavité du solide nanoporeux IRMOF-1, matériau de la famille des MOF iso-réticulés.

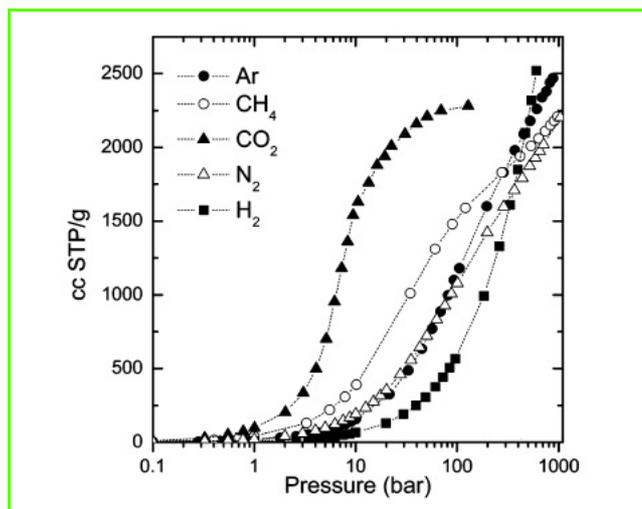


Figure 6 - Isothermes d'adsorption, calculées par simulation Monte Carlo, de différents gaz (Ar, CH₄, CO₂, N₂ et H₂) dans le solide nanoporeux IRMOF-1.

Adaptée de [8] avec permission. © 2005 American Chemical Society.

Simulation moléculaire et transport du CO₂

Nous allons maintenant illustrer l'utilisation de la simulation moléculaire pour répondre à des besoins dans le contexte du transport du dioxyde de carbone depuis le site de captage jusqu'au site de stockage. Cet élément important de la chaîne captage-stockage n'est pas totalement maîtrisé aujourd'hui, en particulier à cause de la présence des diverses impuretés (oxydes d'azote, oxydes de soufre, azote, oxygène...) susceptibles d'être produites pendant les opérations de captage du CO₂ et de modifier le comportement du gaz transporté. Une bonne maîtrise de la thermodynamique du CO₂ en présence de ces impuretés permettra de mieux dimensionner les réseaux de transport en termes de risques d'apparition d'eau libre et donc de corrosion, et aussi d'éviter les risques d'apparition de phases gazeuses, susceptibles de gravement diminuer le rendement des installations.

La simulation moléculaire peut être utilisée afin de compléter les données thermodynamiques disponibles sur ces mélanges CO₂-impureté. Par exemple, des calculs ont été réalisés sur le mélange CO₂-SO₂ pour lequel les seules données expérimentales disponibles dans la littérature datent de plus d'un siècle : Caubet en 1904 [10] et Bluemcke en 1888 [11]. Les enveloppes de phase calculées par simulation Monte Carlo à 273 et 343 K sont présentées sur la figure 7. À 273 K, on constate un très bon accord entre les données simulées et les pressions de bulle expérimentales. En revanche, l'accord est nettement moins bon à 343 K, où les pressions de bulle et de rosée simulées sont systématiquement en dessous des données expérimentales de Caubet. À cette température, le diagramme présente un point critique puisque l'on se situe à une température supérieure à la température critique du CO₂ (T_c = 304,21 K). En revanche, les deux températures étudiées étant inférieures à la température critique du SO₂ (T_c = 430,75 K), les diagrammes de phase viennent se fermer à droite sur les valeurs de pression de vapeur

saturante du SO₂ pur. Or, sur la figure 7b, en extrapolant les mesures expérimentales vers une fraction molaire de SO₂ égale à 1, on observe un décalage par rapport aux données des corps purs. On peut donc s'interroger sur la validité des températures rapportées par Caubet, ce qui pourrait expliquer l'écart entre ces mesures expérimentales et les données simulées.

Dans cet exemple, la simulation moléculaire a donc permis de générer des données thermodynamiques sur un système pour lequel les données expérimentales étaient peu nombreuses et de valider ou contredire certaines de ces données expérimentales.

Simulation moléculaire et stockage du CO₂

Enfin, nous terminerons par un exemple d'application intéressant plus particulièrement l'étape de stockage géologique du dioxyde de carbone. Le succès de telles opérations de stockage dépend en grande partie de la capacité à s'assurer que ce gaz sera bien contenu sous terre. Les principales propriétés influençant le stockage sont les conditions d'injection, les propriétés pétrophysiques de la roche (porosité, perméabilité, etc.), les propriétés thermodynamiques, la pression, la température et les propriétés interfaciales. En effet, pour que le stockage souterrain de CO₂ soit sûr, il est indispensable de s'assurer de la capacité de confinement de la couverture rocheuse qui se trouve au sommet du réservoir et au-dessous de laquelle la phase riche en CO₂ est piégée. Cette couverture, argileuse et imbibée d'eau salée, est très peu poreuse et très peu perméable. La phase riche en CO₂ peut cependant s'échapper si la pression dans le réservoir devient trop élevée : elle déplace l'eau lorsque la pression de la phase riche en CO₂ excède celle dans l'eau d'une valeur égale à la pression de Laplace :

$$P_{CO_2} > P_{H_2O} + P_{ce}$$

$$P_{ce} = \frac{2\gamma_{eau/fluide} \cos\theta}{R}$$

où $\gamma_{eau/fluide}$ est la tension interfaciale entre l'eau et le CO₂, θ l'angle de contact et R la largeur maximale des pores de la roche. Une bonne connaissance des tensions interfaciales entre le CO₂ et l'eau est donc un paramètre clef dans l'estimation des risques de fuite de CO₂ par perçage capillaire dans la couverture.

Diverses méthodes permettent de calculer la tension interfaciale par simulation moléculaire : la voie « mécanique », qui utilise la différence entre composantes normales et

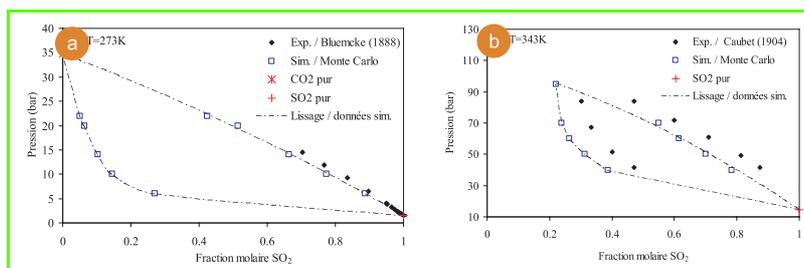


Figure 7 - Diagrammes de phase du mélange CO₂-SO₂ à 273 K (a) et 343 K (b). Les enveloppes de phase calculées par simulation Monte Carlo sont comparées aux données expérimentales de Caubet [10] et de Bluemcke [11].

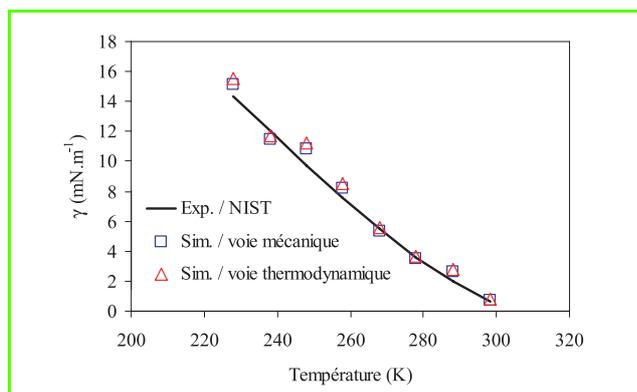


Figure 8 - Tensions interfaciales liquide-vapeur du CO₂ calculées par simulation Monte Carlo et comparées aux données expérimentales (référence [13] issue de la base de données du NIST).

tangentes du tenseur de pression, et la voie « thermodynamique », qui exprime la tension interfaciale comme la dérivée de l'énergie libre par rapport à la surface de l'interface. Ces calculs de tension interfaciale par simulation moléculaire sont illustrés ici dans le cas de la tension interfaciale liquide-vapeur du CO₂ pour des températures comprises entre 228 et 298 K [12]. Les résultats obtenus par simulation Monte Carlo sont comparés sur la figure 8 aux données expérimentales disponibles dans la littérature [13]. La voie « mécanique » comme la voie « thermodynamique » permettent de bien reproduire la diminution de la tension interfaciale à mesure que la température augmente. Les écarts entre données simulées et données expérimentales sont inférieurs à 10 %.

Conclusion

Les potentialités de la simulation moléculaire, et plus précisément des méthodes de Monte Carlo, ont été présentées ici à travers quelques exemples choisis autour de la problématique du captage et du stockage du dioxyde de carbone. Nous nous sommes notamment attachés à montrer que la simulation moléculaire est une technique transverse, bénéficiant à l'ensemble de la chaîne captage-stockage du CO₂, grâce aux données thermodynamiques de base qu'elle apporte et qui sont nécessaires à la conception et l'analyse des opérations industrielles.

Dans de nombreux autres secteurs industriels, comme l'industrie pétrolière et gazière, l'industrie automobile, l'industrie chimique..., la simulation moléculaire peut également être mise à profit. Ses principaux atouts sont résumés ci-après. Premièrement, la simulation moléculaire est largement compétitive en termes de coût et de délai comparativement à l'expérimentation. Deuxièmement, elle n'impose pas de limitations sur les conditions opératoires, contrairement à l'expérience qui est rendue délicate dans bien des cas, voire impossible, en raison de la toxicité éventuelle des produits mis en jeu ou bien des conditions extrêmes de pression ou de température qu'il peut être nécessaire de couvrir. Enfin, la simulation moléculaire offre une unité dans la représentation des fluides, c'est-à-dire qu'un même groupe d'atomes va pouvoir être représenté de la même manière dans des molécules appartenant à des familles chimiques différentes, et ceci pour calculer des propriétés thermophysiques différentes. En d'autres termes, les modèles moléculaires utilisés sont transférables d'une

molécule à une autre ou d'une propriété à une autre, ce qui confère un caractère prédictif à la technique, contrairement à la majorité des modèles thermodynamiques utilisés classiquement dans l'industrie.

Ces différents atouts expliquent l'importance des développements en cours tant sur le plan des méthodes que sur celui des logiciels proposés. En ce qui concerne l'offre de logiciels, différents codes de simulation moléculaire, soit académiques soit commerciaux, sont actuellement disponibles. Le travail qui a été présenté dans cet article a été majoritairement réalisé à l'aide du logiciel de simulation GIBBS développé conjointement par l'IFP et le Laboratoire de chimie-physique d'Orsay (CNRS/Université Paris-Sud) et commercialisé par la société Materials Design. Un programme actif de recherche se poursuit en collaboration avec des laboratoires français et étrangers pour étendre le champ d'application de ces méthodes.

Remerciements

L'auteur remercie Aziz Ghoufi (Université de Rennes 1), Patrice Malfreyt (Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand), Carlos Nieto-Draghi (IFP) et Philippe Ungerer (IFP) pour leurs contributions aux travaux présentés dans cet article.

Références

- [1] Ungerer P., Tavitian B., Boutin A., *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry. Monte Carlo Methods*, Éditions Technip, Paris, **2005**.
- [2] Bourasseau E., La simulation moléculaire : un outil de choix pour prédire les propriétés d'équilibre de phases des hydrocarbures, *L'Act. Chim.*, **2009**, 332, p. 13.
- [3] Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publication, **1987**.
- [4] Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [5] Nieto-Draghi C., de Bruin T., Perez-Pellitero J., Bonet Avalos J., Mackie A.D., Thermodynamic and transport properties of carbon dioxide from molecular simulation, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, p. 064509.
- [6] Harris J.G., Yung K.H., Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 12021.
- [7] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 1.
- [8] Skouliadas A.I., Sholl D.S., Self-diffusion and transport diffusion of light gases in metal-organic framework materials assessed using molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 15760.
- [9] Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keefe M., Yaghi O.M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, **2002**, 295, p. 469.
- [10] Caubert F., Die Verflüssigung von Gasgemischen, *Z. Kompr. Fluess. Gase Pressluft-Ind.*, **1904**, 8, p. 65.
- [11] Bluemcke A., II. Über die Bestimmung der spezifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlsäure, *Ann. Phys. Leipzig*, **1888**, 34, p. 10.
- [12] Ghoufi A., Goujon F., Lachet V., Malfreyt P., Surface tension of water and acid gases from Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, p. 154716.
- [13] Rathjen W., Straub J., *Temperature Dependence of Surface Tension, Coexistence Curve, and Vapor Pressure of CO₂, CClF₃, CBrF₃, and SF₆ in Heat Transfer in Boiling*, Academic Press, New York, **1977**.



Véronique Lachet

est ingénieur de recherche à l'IFP*.

* IFP, 1-4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Courriel : veronique.lachet@ifp.fr