

# La modélisation moléculaire s'invite dans l'industrie

## Exemples de recherches pour le développement de matériaux, procédés et produits chimiques dans le domaine de l'énergie et de l'environnement

Frédéric Biscay, Céline Chizallet, Benoît Creton, Antoine Fecant, Nicolas Ferrando, Patrice Malfreyt, Carlos Nieto-Draghi, Pascal Raybaud, Bernard Rousseau et Philippe Ungerer

- Résumé** La modélisation moléculaire permet aujourd'hui de simuler les matériaux ou les fluides à l'échelle du nanomètre, voire de l'ångström, en s'appuyant sur les lois les plus fondamentales de la mécanique quantique ou de la mécanique statistique. Cette discipline de la chimie physique bénéficie des avancées importantes en matière de puissances de calcul à coût modéré, de l'amélioration des algorithmes, de paramétrisations plus précises et de la disponibilité de logiciels simples d'utilisation. Elle répond au besoin de l'interprétation des phénomènes et des expériences à un niveau microscopique. Il n'est donc pas étonnant qu'elle trouve des applications industrielles de plus en plus nombreuses dans des domaines variés. Le domaine de l'énergie et de l'environnement en fournit ici une illustration sur la base d'exemples diversifiés : la structure de surfaces amorphes en catalyse hétérogène, la synthèse de nouvelles structures zéolithiques pour l'adsorption et la catalyse, l'utilisation de l'hydrogène pour les carburants et la chimie, la thermodynamique des composés organiques oxygénés, les propriétés interfaciales du CO<sub>2</sub> supercritique, ou encore la viscosité des carburants. Ces exemples permettent de prendre la mesure de la diversité des méthodes employées et des contributions de cette nouvelle discipline.
- Mots-clés** **Modélisation moléculaire, chimie quantique, thermodynamique statistique, catalyse, zéolithes, dynamique moléculaire, Monte Carlo, biocarburants, hydrogène, captage et stockage de CO<sub>2</sub>.**
- Abstract** **Molecular modeling finds its place in the industry: examples of research aiming at the development of new materials, processes and chemical products in the field of energy and environment**  
Molecular modeling allows today the simulation of materials and fluids at the nanometer scale, if not at the ångström scale. It is based on the most fundamental laws of quantum mechanics and statistical mechanics. In physical chemistry, this field takes advantage of the important advances in computer speed at moderate cost, of improved algorithms, of more accurate parametrizations and of the availability of user friendly software. It answers the need for explaining phenomena and experiments at the microscopic level. It is therefore not surprising that it finds increasing industrial applications. The field of energy and environment is selected here to illustrate this approach with several examples: structure of amorphous surfaces in heterogeneous catalysis, synthesis of new zeolitic structures for adsorption and catalysis, the use of hydrogen for fuels and chemistry, the thermodynamic of oxygenated organic compounds, interfacial properties of supercritical CO<sub>2</sub>, and the viscosity of fuels. These examples allow to consider the diversity of the available methods and of the contributions of this new domain.
- Keywords** **Molecular modeling, quantum chemistry, statistical thermodynamics, molecular dynamics, Monte Carlo, catalysis, zeolites, biofuels, hydrogen, CO<sub>2</sub> capture and storage.**

On peut définir la modélisation moléculaire comme une discipline qui s'appuie sur les lois fondamentales de la mécanique quantique ou de la mécanique statistique pour décrire le comportement ou les propriétés d'un système en représentant explicitement sa géométrie à l'échelle moléculaire ou atomique (*figure 1*). Le développement de moyens de calcul puissants à coût modéré permet à cette jeune discipline de prendre en compte des systèmes de

plus en plus réalistes. Elle aide ainsi à comprendre le comportement ou la structure de nombreux systèmes, et souvent à prédire des propriétés pertinentes pour les chercheurs et ingénieurs. L'évolution des calculateurs n'est pas la seule explication de l'essor de la modélisation moléculaire : le développement d'algorithmes rapides, la disponibilité de codes de calcul distribués mondialement et la commercialisation d'environnements logiciels facilitant

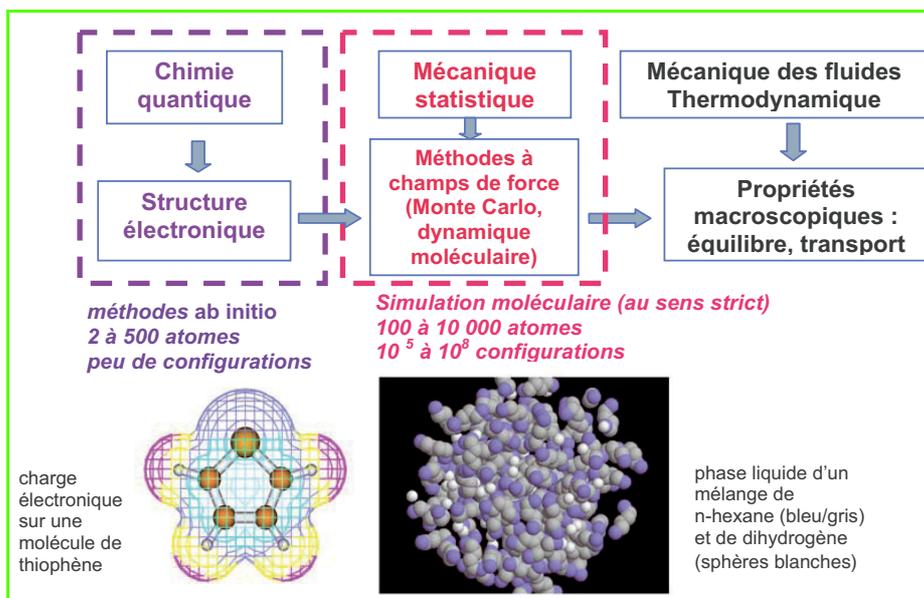


Figure 1 - Position des différentes méthodes de modélisation moléculaire par rapport aux disciplines scientifiques en chimie.

l'utilisation dans l'industrie y contribuent également. À l'échelle mondiale, ces outils sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la chimie et des matériaux par les laboratoires des grands groupes industriels. Plusieurs sociétés de services se sont déployées en France, en Europe et en Asie pour fournir les logiciels et l'assistance à l'utilisation de ces technologies encore peu connues des ingénieurs en génie chimique.

En quoi la modélisation moléculaire peut-elle contribuer à une problématique aussi vaste que l'énergie et l'environnement, où l'on parle plutôt d'augmenter l'efficacité énergétique dans les transports et les bâtiments, de développer les énergies renouvelables (biocarburants, hydraulique, éolien, solaire), de capter et stocker le  $\text{CO}_2$ , entre autres ?

Ces évolutions demanderont des efforts soutenus pendant plusieurs décennies pour développer de nouveaux matériaux (catalyseurs, adsorbants, matériaux isolants, matériaux élaborés à base de ressources renouvelables, matériaux pour la conversion ou le stockage de l'énergie...), de nouveaux procédés (conversion de la biomasse en carburants, cogénération, séparations économes, stockage de l'énergie...) ou de nouveaux produits chimiques (solvants pour la séparation du  $\text{CO}_2$ , additifs pour la récupération assistée des hydrocarbures, remplacement de produits chimiques dangereux...). Dans ces développements, les techniques de simulation moléculaire auront de plus en plus leur place, comme l'illustrent les exemples qui suivent. Ces exemples, déjà publiés dans des revues spécialisées, seront abordés en se plaçant du point de vue de l'application, les bases des méthodes considérées étant expliquées dans des ouvrages de référence [1].

## Structure des surfaces de silice-alumine amorphes

La catalyse hétérogène intervient à de multiples étapes de la production d'énergie et de la dépollution des effluents gazeux ou liquides. En particulier, des catalyseurs ou supports acides sont très largement employés en raffinage, pétrochimie et conversion de la biomasse. Outre les zéolithes (dont il sera question plus loin), à la base de catalyseurs

de craquage, et les alumines chlorées, support de catalyseurs métalliques d'isomérisation ou de reformage catalytique (pour lesquels la modélisation moléculaire quantique a permis de proposer un modèle de surface [2]), les silice-alumines amorphes constituent une classe de solides polyvalents, largement utilisés en catalyse hétérogène pour leurs propriétés acides de Brønsted (donneur de protons) et de Lewis [3].

Les surfaces amorphes de silice-alumines (ASA) peuvent être obtenues par des méthodes de synthèse très diverses. Certaines d'entre elles consistent à déposer des précurseurs siliciques sur de l'alumine gamma. Ces surfaces présentent des propriétés acides intéressantes par leur variabilité, notamment selon les conditions de prétraitement appliquées avant la mise en contact avec la molécule à transformer. À la différence des zéolithes, la structure de surface des ASA (longueurs et angles

de liaison) ne peut pas être caractérisée directement en diffraction X du fait de leur caractère amorphe. L'apport attendu de la modélisation moléculaire est de mieux caractériser cette structure, c'est-à-dire de proposer une géométrie de la surface en accord avec les observations expérimentales (infrarouge, RMN, mesures d'acidité par adsorption de molécules sondes et tests catalytiques...), d'expliquer en quoi consistent les sites d'acidité intermédiaire et d'en déterminer l'origine.

Dans ce but, un faisceau de techniques complémentaires de simulations a été mis en œuvre récemment à l'IFP Énergies Nouvelles [4] (figure 2) :

- des calculs menés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) (voir encadré p. 68), sur une base d'ondes planes, à l'aide du code VASP [5], dont l'objet est de résoudre de façon approchée mais avec suffisamment de précision l'équation de Schrödinger électronique pour des solides cristallins ;
- des calculs de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT [6], au moyen du code GULP [7], en décrivant la formation et la rupture de liaisons de façon simplifiée à l'aide d'un champ de forces adapté [8] ;
- la simulation quantique des spectres RMN au moyen du code CASTEP [9].

Les calculs de DFT permettent une étude plus précise (à l'échelle électronique) du système que les calculs en champs de force, puisqu'ils se fondent sur la résolution approchée de l'équation de Schrödinger pour déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une structure atomique donnée. Toutefois, les simulations quantiques sont limitées à quelques centaines d'atomes (typiquement 500) avec les ressources actuelles en calcul haute performance. L'approche DFT permet de modéliser finement la structure initiale et finale des surfaces de silice-alumines, mais elle ne permet pas encore de simuler sur une échelle de temps suffisante l'évolution structurale complexe et dynamique d'une telle surface en présence de silice sous l'effet d'un traitement thermique. Les calculs en champs de force de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT, plus rapides, sont donc utilisés pour simuler ces étapes de reconstruction de la surface avant leur résolution électronique par l'approche DFT.

Parmi les résultats originaux issus de ces simulations, on peut notamment citer la mise en évidence de groupes silanols pseudo-pontants (PBS pour « pseudo-bridging silanols », figure 2), en interaction électrostatique avec des atomes d'aluminium, dans lesquels les angles  $\text{Al}\cdots\text{O}\cdots\text{Si}$  se répartissent sur un large intervalle et sont intermédiaires entre ceux de silanols isolés et ceux de sites pontés  $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$  de type zéolithe. Ces calculs ont aussi expliqué le mode d'action d'une base comme la lutidine (2,6-diméthylpyridine, employée très couramment en catalyse pour la caractérisation de sites acides de Brønsted, l'adsorption étant suivie par infrarouge) qui déprotone le PBS en aboutissant de manière concomitante à la création d'une liaison covalente entre l'oxygène et l'atome d'aluminium le plus proche. Cette démarche d'étude rationnelle des supports vise à leur meilleure compréhension. Au-delà, une telle approche permettra de fournir des guides aux expérimentateurs pour optimiser la conception de catalyseurs, notamment au niveau du choix des conditions de prétraitement.

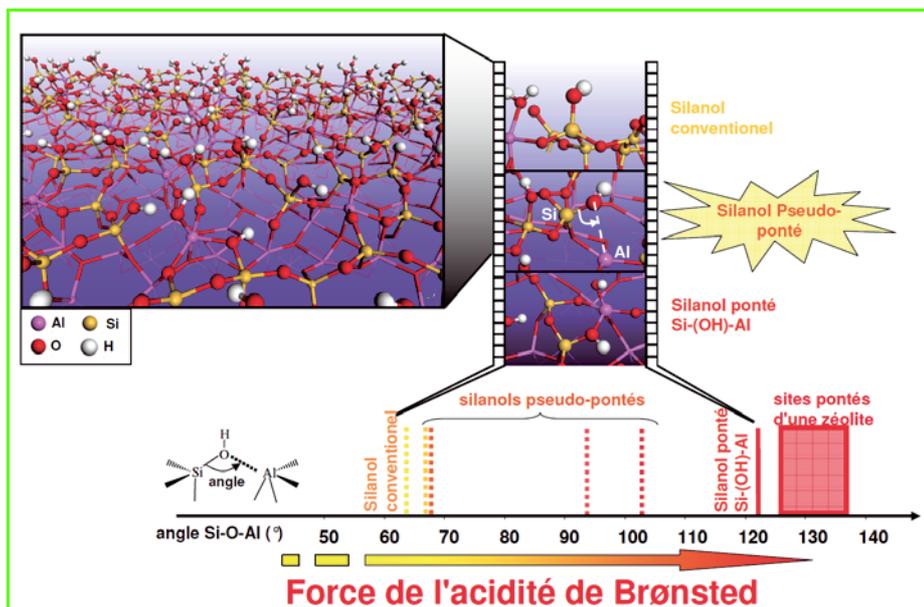


Figure 2 - Sites acides de Brønsted en surface d'une silice amorphe déposée sur alumine gamma : mise en évidence des groupes silanols pseudo-pontants (PBS) présentant des angles  $\text{Si-O}\cdots\text{Al}$  intermédiaires entre ceux des silanols classiques (de l'ordre de 60°) et ceux des sites acides des zéolithes protoniques (de l'ordre de 130°).

Les atomes représentés en boules et bâtons sont situés sur la partie la plus externe de la surface ; ceux représentés en bâtons seulement sont situés dans la couche inférieure (d'après [4b]).

## Sélection d'agents structurants pour la synthèse de zéolithes

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallins dont les formes naturelles sont le plus souvent silicatées ou aluminosilicatées. Sous forme synthétique, les zéolithes sont utilisées dans de nombreux procédés industriels pour leurs propriétés catalytiques ou séparatives : isomérisation et séparation des aromatiques, séparation entre alcanes linéaires et ramifiés, purification des gaz, déshydratation, etc. La géométrie des pores (cages de 0,5 à 1,2 nm) explique les propriétés d'adsorption et de transport, tandis que la présence des sites acides dans certaines zéolithes explique leur activité en catalyse. Il existe une grande variété de structures possibles pour cette famille de solides, selon la composition du milieu de synthèse et les conditions de cristallisation (synthèse hydrothermale ou solvothermale, durée de synthèse, température, etc.). En outre, les agents structurants [10] (habituellement des amines ou des sels d'ammonium quaternaires) jouent un rôle prépondérant dans l'obtention de telle ou telle forme cristallisée. Les différentes structures donnent lieu à une grande variété de comportements en ce qui concerne les interactions fluide-solide. Cela permet souvent d'optimiser le choix de la zéolithe pour une réaction ou une séparation donnée.

Trouver de nouvelles structures stables de zéolithes est un enjeu essentiel pour l'industrie. En effet, il est important d'enrichir la base des solides sur lesquels on peut s'appuyer, et c'est un domaine où les brevets constituent une part significative de la littérature. À cet égard, il ne suffit pas de trouver une nouvelle structure stable, mais aussi de savoir la synthétiser. C'est dans ce domaine que la modélisation moléculaire fait l'objet d'applications particulièrement spectaculaires aujourd'hui, à la suite des travaux précurseurs menés dès les années 1990 dans l'industrie [11] comme dans les laboratoires académiques [12]. De même que dans l'exemple précédent, il ne s'agit pas de modéliser à l'échelle

### La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

À l'échelle électronique, la physique et la chimie des systèmes est régie par l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$ , fondatrice de la mécanique quantique. Cette équation n'admet de solution exacte que dans le cas d'un atome d'hydrogène, qui ne présente qu'un seul électron. L'enjeu du calcul quantique de propriétés d'ensembles d'atomes, constituant donc des systèmes poly-électroniques, consiste alors en la résolution approchée de l'équation de Schrödinger. Cela donne accès à l'énergie totale du système  $E$  (résultant des interactions électrons/électrons, électrons/noyaux et noyaux/noyaux) et à la fonction d'onde  $\Psi$  qui décrit le comportement quantique des électrons et renferme ainsi les données sur les propriétés électroniques du système.

Le choix des approximations – et de la méthode de résolution – détermine la précision du calcul et sa fidélité par rapport au système réel. Dans le champ des calculs *ab initio*, on s'abstient de tout paramétrage par rapport à l'expérience, en choisissant des modèles plus ou moins raffinés d'interaction inter-électronique. En particulier, un enjeu réside dans le calcul du terme dit « d'échange », résultant du caractère indiscernable des électrons, et du terme de « corrélation », qui résulte du fait que les probabilités de présence spatiale des électrons sont corrélées entre électrons. Au sein des calculs *ab initio*, les méthodes Hartree-Fock calculent de manière exacte le terme d'échange, mais elles négligent le terme de corrélation. Les méthodes DFT (« density functional theory ») consistent à résoudre l'équation de Schrödinger en calculant la densité électronique en tout point du système (selon une grille discrétisée choisie) et en utilisant des modèles approchés pour l'échange et la corrélation. À géométrie fixe du système, des algorithmes itératifs permettent de déterminer la densité électronique, dont chacun des termes  $H$ ,  $\Psi$  et  $E$  dépendent. Ceci étant fait, les forces exercées sur chacun des atomes constitutifs du système peuvent être évaluées. L'objectif est alors de les minimiser afin d'accéder à la géométrie optimale de l'ensemble polyatomique correspondant à une énergie minimale. Ce calcul constitue une optimisation de géométrie. Diverses méthodes permettent ensuite de déduire les caractéristiques vibrationnelles (pour comparaison avec les expériences d'infrarouge), nucléaires (pour comparaison avec les expériences de RMN), etc. du système considéré. Il est également possible de simuler des interactions entre molécules et surfaces de manière à quantifier des énergies d'adsorption, et de proposer des chemins réactionnels avec les énergies d'activation associées.

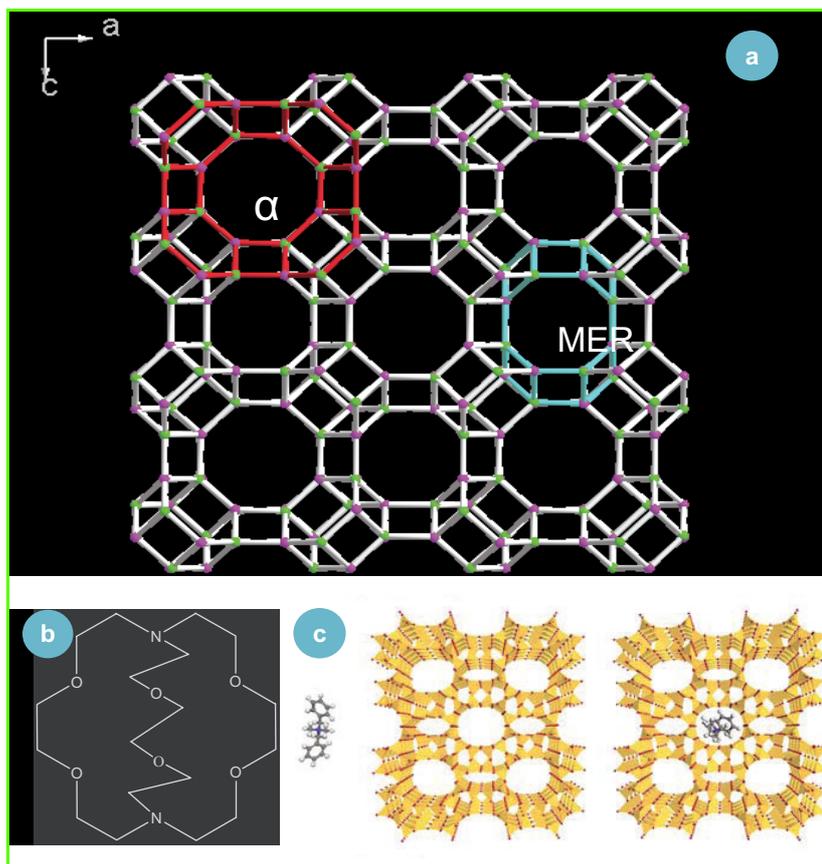


Figure 3 - a) Structure de la zéolithe LTA dont on cherche une forme aluminophosphatée, montrant les cages alpha et MER ; b) molécule utilisée comme template principal (Kryptofix®) ; c) schéma illustrant le calcul de l'énergie d'interaction entre un agent co-structurant (co-template) par différence entre les énergies du réseau vide et de la molécule isolée (à gauche) et du réseau comprenant la molécule (à droite).

moléculaire l'ensemble du processus de synthèse, qui se déroule sur une échelle de temps trop longue pour qu'on puisse le simuler explicitement en dynamique moléculaire. Par contre, on peut s'appuyer sur une démarche simplifiée pour expliquer le rôle des agents structurants dans les synthèses connues et pour examiner la stabilité de structures tridimensionnelles que l'on aimerait synthétiser. Plus récemment, une étape supplémentaire a été franchie en déterminant quel agent structurant permettrait de synthétiser une nouvelle zéolithe [13].

Dans cet exemple, il s'agit de synthétiser une nouvelle zéolithe aluminophosphatée dont la structure est similaire à celle d'une zéolithe aluminosilicatée connue, la zéolithe KFI [14]. Cette dernière comprend des cages alpha, identiques à celles de la zéolithe A (structure LTA), et des cages plus petites comme dans la merlinoïte (structure MER) (figure 3a). L'objectif était donc de synthétiser ce type de structure avec des atomes de silicium tétraédriques au lieu d'atomes de phosphore. L'agent structurant pour obtenir des cages aluminophosphatées alpha était connu (Kryptofix®, voir figure 3b). En revanche, on ne connaissait pas d'agent structurant pour les petites cages MER sous forme aluminophosphatée. La stratégie de recherche choisie consistait à trouver un agent structurant les cages MER que l'on utiliserait en complément du Kryptofix®. Il s'agissait donc de chercher un agent co-structurant.

Une première étape a consisté à étudier la stabilité et la géométrie de la structure aluminophosphatée envisagée. Ceci a été fait par minimisation de l'énergie au moyen du code

Discover et du champ de force Universal (UFF). Une fois cette géométrie obtenue, le calcul de l'énergie d'interaction entre la charpente zéolithique (considérée comme fixe) et un agent structurant peut se faire en recherchant la configuration qui minimise l'énergie d'interaction (figure 3c). Dans cette deuxième étape, c'est une méthode de dynamique moléculaire complétée par une méthode de recuit simulé qui a été appliquée pour avoir les meilleures chances de trouver le minimum de l'énergie d'interaction pour chaque molécule testée. À ce stade, il est important de tester plusieurs conformations différentes d'une même molécule flexible, en tenant compte de l'énergie de déformation. De nombreuses molécules candidates ont ainsi été testées, dont une vingtaine ont montré une énergie d'interaction négative avec la structure, signe qu'elles ne présentaient pas de recouvrement majeur avec la charpente et qu'elles constituaient de bons candidats. La molécule la mieux classée est la tétraéthylamine (TEA) qui montre une énergie d'interaction de l'ordre de - 180 kJ/mole. Au contraire, la TPA (tétra-propylamine) est ici mal classée avec environ - 40 kJ/mole. Deux autres molécules, la diisopropylamine (DIPA) et la diisopropyléthylamine (DIPEA), montrent des énergies d'interaction de l'ordre de - 150 kJ/mole, légèrement moins favorables que la TEA.

Les essais réalisés avec le Kryptofix® et quatre co-templates (TPA, DIPA, DIPEA, TEA) ont effectivement permis de synthétiser la zéolithe aluminophosphatée recherchée, qui a été identifiée par diffraction X. Ces travaux ont aussi confirmé le classement des agents co-structurants obtenu par modélisation moléculaire : la TEA permet de synthétiser la zéolithe de structure KFI, les agents DIPA et DIPEA aboutissent surtout à la structure LTA et l'agent TPA n'aboutit qu'à la structure LTA.

## L'hydrogène pour les carburants et pour la chimie

L'industrie du raffinage consomme des quantités importantes d'hydrogène pour la production de carburants (essence et gazole). L'hydrogène est en effet indispensable dans les procédés d'hydrotraitements où un catalyseur (sulfure de métaux de transition) permet de convertir sélectivement les composés soufrés du pétrole brut (mercaptans, sulfures, dérivés thiophéniques). Des modélisations DFT (analogues à celles décrites plus haut) ont notamment permis de progresser dans la compréhension du mécanisme d'activation de l'hydrogène par le catalyseur [15]. L'hydrogène est aussi nécessaire pour les procédés d'hydrocraquage dans lesquels on cherche à obtenir un rendement maximum en carburants de bonne qualité. On utilise dans ce but l'hydrogène obtenu comme sous-produit de certains procédés (craquage catalytique, reformage) ou par vaporeformage de gaz naturel.

Certains de ces procédés impliquent des températures élevées, auxquelles les hydrocarbures se dégradent rapidement par pyrolyse, et des pressions élevées (jusqu'à 15 MPa). Pour connaître la solubilité de l'hydrogène, qui est un paramètre important pour le génie des procédés, il est donc difficile de réaliser des mesures fiables dans des conditions représentatives. La modélisation moléculaire peut alors être utilisée pour obtenir une extrapolation plus fiable que les

équations d'état ou corrélations classiquement utilisées en génie des procédés. À cette fin, on emploie une technique spécifiquement développée pour les calculs d'équilibres de phase, à savoir la simulation de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs. Cette méthode statistique recherche les configurations qui respectent la distribution de Boltzmann des énergies du système global. Elle recourt à un champ de forces empirique, élaboré sur la base des propriétés des corps purs exclusivement. Quand on applique cette méthode aux mélanges binaires dihydrogène-alcanes [16], l'efficacité de l'échantillonnage permet de calculer des moyennes statistiques avec une incertitude maîtrisée. On peut donc comparer quantitativement les solubilités obtenues avec les mesures disponibles (figure 4) et valider ainsi le champ de forces. Pour apprécier le pouvoir prédictif de ces calculs, on peut préciser que les paramètres du champ de forces n'ont pas été déterminés pour les besoins de cette étude mais tirés de la littérature, et que les solubilités de l'hydrogène sont bien décrites dans d'autres familles chimiques.

S'agissant de l'hydrogène comme vecteur d'énergie pour les transports, la modélisation moléculaire est aussi utilisée intensivement dans de nombreux projets de recherche menés en France et à l'étranger :

- simulation moléculaire de l'adsorption dans les zéolithes ou dans des structures hybrides pour la séparation de l'hydrogène des autres gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...) résultant de la gazéification de la biomasse ou de combustibles fossiles : on utilise aussi les méthodes de Monte Carlo, mais dans l'ensemble grand-canonique [17] ;
- utilisation de calculs de DFT pour l'exploration rationnelle de nouveaux matériaux hydrures permettant le stockage de l'hydrogène à bord des véhicules [18].

## Équilibres de phase de composés oxygénés issus de la conversion de la biomasse

Par rapport aux combustibles fossiles, la biomasse lignocellulosique comprend beaucoup plus de fonctions oxygénées et son traitement thermique (pyrolyse) aboutit à une grande variété de composés (éthers, phénols, furanes, acides carboxyliques...). Pour concevoir les procédés de conversion, il est nécessaire de bien connaître les propriétés de ces composés et de leurs mélanges. Le nombre d'isomères est tel que nombre de ces composés font l'objet de peu de mesures de propriétés thermodynamiques, parfois d'aucune. Du fait de leur polarité, ils montrent souvent des comportements (azéotropes, association, liaisons hydrogène) délicats à prendre en compte avec les méthodes classiques (équations d'état, contributions de groupes, états correspondants...).

L'apport de la modélisation moléculaire dans un domaine comme celui-ci est de pouvoir introduire de façon rigoureuse l'influence de divers facteurs : géométrie des molécules, forces de dispersion et de répulsion, forces électrostatiques intermoléculaires et intramoléculaires, flexibilité de la molécule. La technique employée est la modélisation de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs, qui n'inclut pas d'interface explicite entre les phases liquide et vapeur en équilibre. La modélisation moléculaire permet en particulier de prédire les propriétés de phase et à saturation des

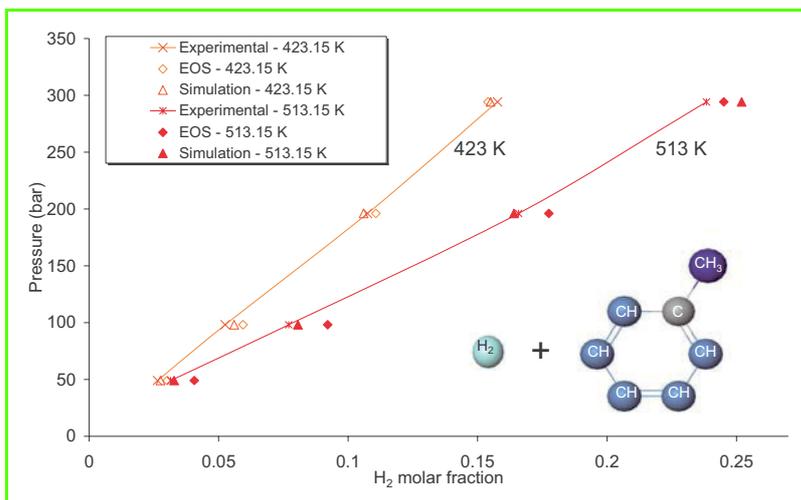


Figure 4 - Solubilité du dihydrogène dans le toluène à deux températures en fonction de la pression [16].

L'équation d'état (EOS) a été ajustée pour rendre compte des données de solubilité, au contraire des paramètres de simulation.

composés oxygénés purs. Par exemple, les figures 5a et 5b montrent comment varie la pression de saturation entre un alcan-1-ol et un alcan-2-ol à partir de la seule topologie de la molécule dans un large intervalle de température [19]. Par ailleurs, à partir d'un champ de forces ajusté uniquement sur des corps purs, la modélisation moléculaire permet également de prédire qualitativement et quantitativement le comportement azéotropique de mélanges binaires comportant des molécules oxygénées, comme par exemple le mélange méthanol + *n*-butane illustré sur la figure 5c.

## Équilibres de phase et propriétés interfaciales de $\text{CO}_2$ et de ses impuretés

Le transport et le stockage souterrain de  $\text{CO}_2$  ne pourront se faire que si l'on maîtrise parfaitement les propriétés d'équilibre et de transport du fluide injecté. Si les propriétés de  $\text{CO}_2$  pur sont bien connues, on en sait beaucoup moins sur l'influence des impuretés qu'il contiendra à des teneurs globales de 5 à 20 % (azote, argon, oxygène, oxyde de soufre, oxydes d'azote...). S'agissant d'un fluide qui sera souvent stocké ou transporté dans des conditions proches de son point critique, les modèles thermodynamiques classiques ont des défauts systématiques bien répertoriés puisqu'ils ne représentent pas le bon comportement d'échelle au voisinage du point critique, qu'il s'agisse de corps purs ou de mélanges. Si la modélisation moléculaire ne peut pas simuler directement la région critique en raison des fluctuations importantes qui s'y manifestent [20], elle présente l'avantage de pouvoir s'en approcher et de déterminer plus rigoureusement la position du point critique d'un mélange. Dans l'exemple du mélange  $\text{CO}_2$ - $\text{SO}_2$  illustré par la figure 6, cette technique a été utilisée pour obtenir le diagramme de phases du système binaire  $\text{CO}_2$ - $\text{SO}_2$  à une température où le  $\text{CO}_2$  pur est supercritique et où le  $\text{SO}_2$  pur montre une transition liquide-vapeur. Le diagramme montre donc un point critique (liquide = vapeur). Par rapport aux données initialement disponibles en 1904 [21], les résultats montrent un écart systématique qui a laissé croire, dans un premier temps, à une paramétrisation trop approximative du champ de forces [22]. Les mesures réalisées par la suite au

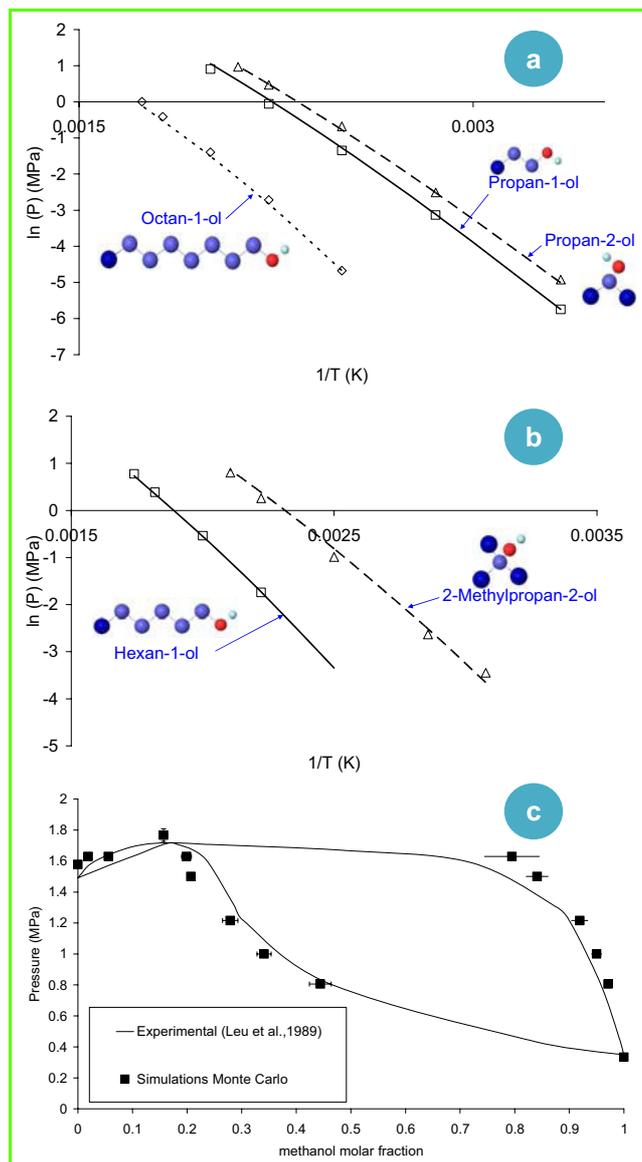


Figure 5 - a et b) Pressions de vapeur saturante de composés oxygénés, calculées par simulation de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs au moyen d'un champ de forces prenant en compte les interactions électrostatiques [19]. Les symboles sont les résultats des simulations, les lignes les données expérimentales. c) Diagramme d'équilibre expérimental (lignes) et prédit par des simulations Monte Carlo (symboles) du mélange méthanol + *n*-butane à 373,15 K.

Centre Énergétique et Procédés de Mines ParisTech ont permis de réhabiliter les résultats de modélisation moléculaire. Elle fournit une enveloppe de phases fiable, de sorte que l'extrapolation à d'autres températures est moins risquée.

Un autre domaine d'application des méthodes de Monte Carlo est le calcul de la tension interfaciale, domaine dans lequel les travaux menés ces dernières années ont montré que la modélisation moléculaire fournit une prédiction quantitative de la tension interfaciale de corps purs et de mélanges, pour peu que l'on utilise un champ de forces validé par des données d'équilibre liquide-vapeur. La figure 7 en donne un exemple dans le cas du système eau-CO<sub>2</sub>. La simulation de Monte Carlo utilise ici plusieurs définitions (mécanique et thermodynamique) pour le calcul de la tension interfaciale, qui donnent toutes des résultats cohérents

[23]. La simulation décrit quantitativement comment la tension interfaciale décroît de 45 mN/m à basse pression quand CO<sub>2</sub> est gazeux, pour atteindre des valeurs de l'ordre de 25 mN/m à haute pression quand CO<sub>2</sub> est un gaz supercritique dense.

Pour une bonne part, les champs de forces utilisés dans ces deux exemples doivent leur pouvoir prédictif à la prise en compte des interactions électrostatiques entre les moments multipolaires de CO<sub>2</sub> et des autres molécules impliquées (H<sub>2</sub>O ou SO<sub>2</sub>).

## Influence de la pression sur la viscosité d'un carburant

L'un des principaux moyens employés dans les moteurs à combustion interne pour améliorer la combustion et réduire le taux d'imbrûlés est d'injecter le carburant à très haute pression pour mieux le nébuliser. Aujourd'hui, on porte jusqu'à 250 MPa la pression dans les injecteurs diesel. Quelle est la viscosité d'un gazole constitué d'hydrocarbures dans ces conditions ? Reste-t-on dans un régime newtonien ou non ?

De manière générale, les propriétés de transport des fluides sont beaucoup moins bien connues que les propriétés d'équilibre : les données en sont moins abondantes et les théories sont souvent prises en défaut quand on considère des mélanges complexes (suspensions de polymères, mélanges fortement asymétriques...) ou des conditions extrêmes de pression ou de température. Le calcul des coefficients de transport (coefficient de diffusion, viscosité, conductivité thermique) peut se faire par dynamique moléculaire en analysant la trajectoire des molécules. Toutefois, ces calculs sont plus exigeants à l'égard du champ de forces que les calculs de propriétés d'équilibre. Pour peu que le champ de forces ne rende pas bien compte de la « rugosité » de la molécule, elle va se frayer un chemin plus rapidement entre les autres molécules du mélange, d'où une surestimation des coefficients de diffusion et une sous-estimation de la viscosité. C'est dans ce sens que de nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années pour développer un champ de forces restituant à la fois les propriétés d'équilibre et de transport des hydrocarbures tout en restreignant le coût en ressources informatiques. Au terme d'un projet mené en collaboration avec plusieurs partenaires académiques, il s'est avéré possible de décrire quantitativement la viscosité des mélanges d'hydrocarbures dans les conditions d'injection [24]. Il en ressort notamment

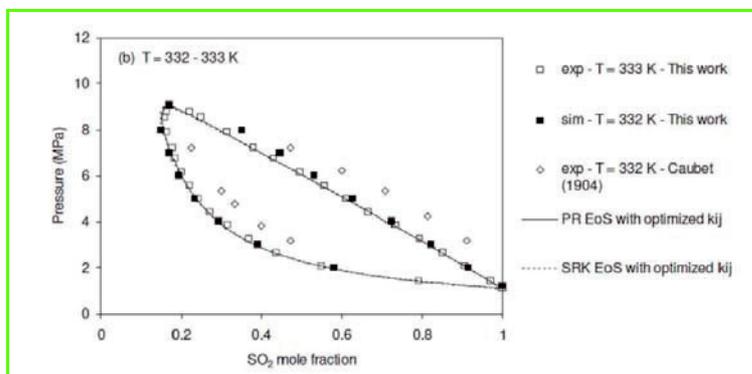


Figure 6 - Diagramme d'équilibre de phases liquide-vapeur du système CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> à 332-333 K calculé par simulation de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs [22]. Le point critique du mélange à cette température (9 MPa, x(SO<sub>2</sub>) = 0,2) est obtenu par extrapolation au moyen d'une loi respectant le comportement d'échelle non classique [31].

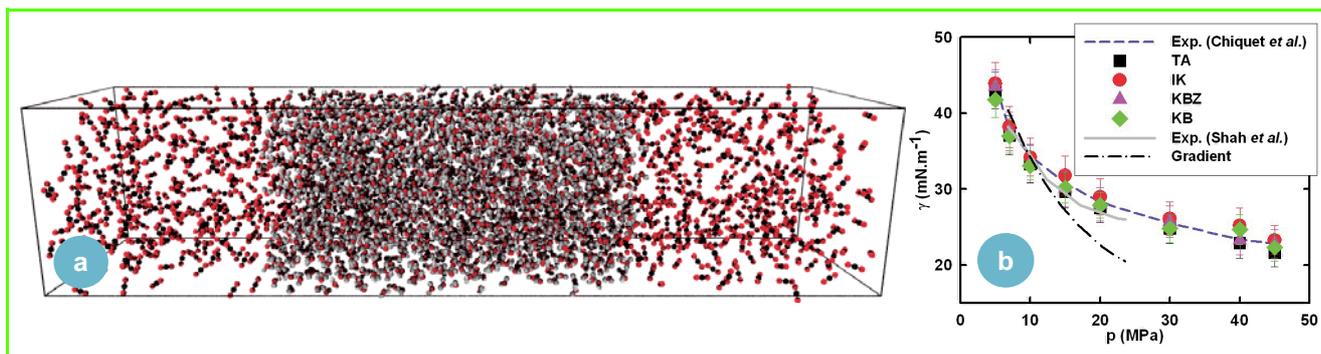


Figure 7 - a) Exemple de simulation d'une interface eau-CO<sub>2</sub> (l'eau est au centre de la boîte) à T = 383 K et P = 30 MPa ; b) prédiction par simulation de Monte Carlo de la tension interfaciale liquide-vapeur du système eau-CO<sub>2</sub> à 383 K en fonction de la pression (d'après [23]). Dans la limite des incertitudes statistiques, les différents algorithmes testés (TA, IK, KBZ et KB) donnent des résultats identiques. Les expériences ont été réalisées à l'Université de Pau (Chiquet et coll., Shah et coll.).

que la viscosité d'un carburant peut augmenter d'un ordre de grandeur entre la pression atmosphérique et 250 MPa (figure 8). D'autres aspects peuvent aussi être étudiés, comme l'influence de l'ajout d'un composé oxygéné (ester, alcool) ou la délimitation du domaine de comportement newtonien. Cette technique est maintenant utilisée dans un projet impliquant des partenaires industriels (constructeurs et équipementiers) et pour élaborer des méthodes corrélatives rapides à mettre en œuvre.

## Conclusion

Les quelques exemples brièvement évoqués dans cet article sont loin de balayer exhaustivement les applications de la modélisation moléculaire dans le domaine de l'énergie et de l'environnement. Par exemple, d'autres sous-domaines très actifs sont l'application de la DFT à l'étude des propriétés catalytiques des nano-agrégats de phases actives supportés en catalyse [25], l'application de la DPD [26] à l'étude des propriétés dynamiques de systèmes complexes (matériaux polymères, tensio-actifs, protéines), le calcul de coefficients d'activité par chimie théorique selon la méthode COSMO-RS [27] pour le calcul des équilibres de phase, la modélisation de l'adsorption dans les solides microporeux hybrides [28], la modélisation moléculaire des liquides ioniques pour la catalyse, le captage de CO<sub>2</sub> ou le stockage de l'énergie [29]... entre autres !

La modélisation moléculaire est maintenant une discipline à part entière de la chimie avec ses propres congrès, ses revues, ses sociétés de service spécialisées. Elle ne concerne pas seulement les milieux académiques, et se répand progressivement dans l'industrie qui se fait à l'idée de ces expérimentations numériques à l'échelle moléculaire [31]. La modélisation moléculaire restera certes une discipline exigeante en temps calcul : les exemples évoqués dans cet article ont demandé typiquement quelques heures à quelques semaines de calcul par simulation. Les processus complexes impliquant des structures supérieures à quelques nanomètres (ex. micelles) ou des temps de relaxation longs (au-delà de la microseconde) resteront encore longtemps difficiles à simuler explicitement à l'échelle moléculaire. A

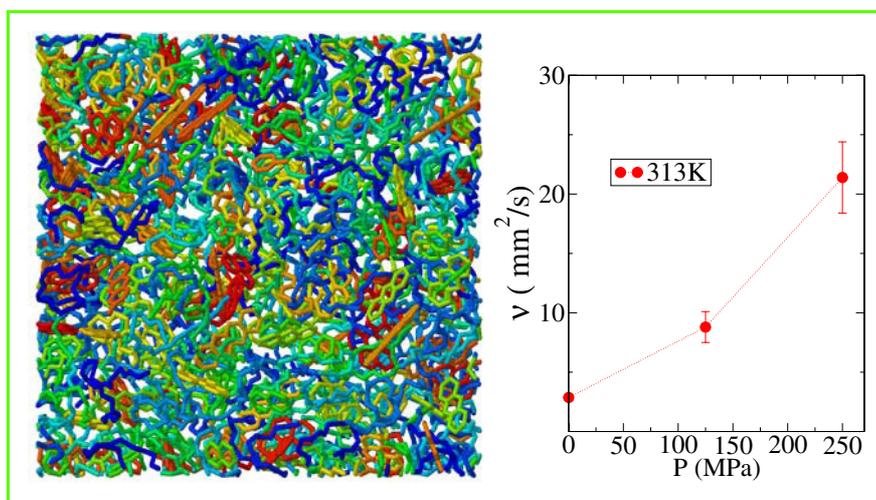


Figure 8 - À gauche : représentation simplifiée de la composition d'un gazole par sept espèces moléculaires (*n*-décane, *n*C18, *n*C22, *i*C14, 2-tétradécène, naphtalène, anthracène). À droite : évolution de la viscosité d'un carburant avec la pression calculée par dynamique moléculaire à 313 K [24].

*contrario*, la modélisation moléculaire recourt à un type de machine aujourd'hui très répandu (cluster de processeurs de PC sous Linux) et peu onéreux. Les méthodes progressent, à l'exemple de la DPD évoquée plus haut. Il ne fait donc pas de doute que ce domaine donnera encore lieu à nombre de nouvelles applications. Une des perspectives d'application à court terme est notamment la prédiction des propriétés d'équilibre et de transport des molécules inventoriées dans la directive REACH [30], qui suscite un besoin important de méthodes plus prédictives pour connaître les relations propriétés/structure des corps purs inventoriés et de leurs mélanges.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier T. de Bruin, N. Bats, V. Lachet, J. Perez Pellitero (IFP), J.-M. Teuler (CNRS-Université Paris Sud) et A. Boutin (CNRS-ENS) pour leur contribution aux travaux résumés dans cet article.

## Notes et références

- [1] Voir les références citées par H.Toulhoat dans *Modélisation moléculaire*, Techniques de l'Ingénieur, 2007.

- [2] Digne M., Raybaud P., Sautet P., Guillaume D., Toulhoat H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 11030.
- [3] Marcilly C., *Catalyse acido-basique*, Éditions Technip, **2003**.
- [4] a) Chizallet C., Raybaud P., Acidity of amorphous silica-alumina: from coordination promotion of Lewis sites to proton transfer, *ChemPhysChem*, **2010**, *11*(1), p. 105 ; b) Chizallet C., Raybaud P., Pseudo-bridging silanols as versatile Brønsted acid sites of amorphous aluminosilicate surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*(16), p. 2891.
- [5] VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), programme développé par l'Université de Vienne (Autriche) : Kresse G., Hafner J., *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B*, **1994**, *49*, p. 14251.
- [6] La dynamique moléculaire consiste à résoudre les équations du mouvement des noyaux par les équations de la mécanique classique sous l'effet des forces d'interaction avec les autres atomes. Cette technique conserve l'énergie, mais on peut mettre en jeu une perturbation des vitesses à intervalles périodiques pour simuler la distribution d'énergie d'équilibre requise pour simuler l'ensemble statistique NVT à une température imposée (N : nombre de particules, V : volume, T : température).
- [7] GULP (General Utility Lattice Program), programme développé par l'Université de Curtin (Australie) : Gale J.D., *Philos. Mag.*, **1996**, *73*, p. 3 ; Gale J.D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, *93*, p. 629.
- [8] Un champ de forces désigne une paramétrisation simplifiée des interactions entre atomes qui utilise exclusivement les coordonnées des noyaux, i.e. adaptée aux besoins de la dynamique moléculaire ou des méthodes de Monte Carlo.
- [9] CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), programme développé par un groupe d'académiques britanniques (the CASTEP Development Group) et distribué par Accelrys Inc. : Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.I.J., Refson K., Payne M.C., *Z. Kristallogr.*, **2005**, *220*, p. 567.
- [10] Aussi appelés « templates ».
- [11] Schmitt K.D., Kennedy G.J., Toward the rational design of zeolite synthesis: the synthesis of zeolite ZSM-18, *Zeolites*, **1994**, *14*(8), p. 635.
- [12] Lewis D.W., Willock D.J., C.R.A. Catlow *et al.*, De novo design of structure-directing agents for the synthesis of microporous solids, *Nature*, **1996**, *382*(6592), p. 604.
- [13] Castro M., Garcia R. *et al.*, Co-templating and modelling in the rational synthesis of zeolitic solids, *Chem. Commun.*, **2007**, *33*, p. 3470.
- [14] Les structures cristallines des zéolithes sont désignées classiquement par trois lettres suivies éventuellement d'un chiffre pour indiquer des variantes.
- [15] Raybaud P., *Applied Catalysis A: General*, **2007**, *322*, p. 76 ; Dinter N., Rusanen M., Raybaud P., Kasztelan S., da Silva P., Toulhoat H., *Journal of Catalysis*, **2009**, *267*, p. 67.
- [16] Ferrando N., Ungerer P., Hydrogen/hydrocarbon phase equilibrium modelling with a cubic equation of state and a Monte Carlo method, *Fluid Phase Equilibria*, **2007**, *254*(1-2), p. 211.
- [17] Simulation de Monte Carlo dans laquelle on impose le potentiel chimique du composé volatil, la température et le volume de l'adsorbant ; voir par exemple : June R.L., Bell A.T. *et al.*, Prediction of low occupancy sorption of alkanes in silicalite, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, p. 1508 ou Fuchs A.H., Cheatham A.K., Adsorption of guest molecules in zeolitic materials: computational aspects, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, p. 7375.
- [18] Jeloaiça L., Zhang J., Cuevas F., Latroche M., Raybaud P., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*(47), p. 18598.
- [19] Ferrando N., Lachet V. *et al.*, Transferable force field for alcohols and polyalcohols, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*(17), p. 5985.
- [20] Les boîtes de simulation devant être assez grandes pour échantillonner les fluctuations de densité, on doit augmenter leur taille quand on s'approche du point critique, ce qui finit par rendre la simulation impossible avec un temps calcul raisonnable. Voir par exemple : Wilding N., Critical point and coexistence curve properties of the Lennard-Jones fluid: a finite-size scaling study, *Phys. Rev. E*, **1995**, *53*, p. 926.
- [21] Caubet F., *Z. kompr. Fluess. Gase Pressluft-Ind.*, **1904**, *8*, p. 65.
- [22] Lachet V., de Bruin T. *et al.*, Thermodynamic behavior of the CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub> mixture: experimental and Monte Carlo simulation studies, *Energy Procedia, Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International conference on greenhouse gas control technologies (GHGT-9), Washington DC (États-Unis), 16-20 nov. 2008*, *1*(1), p. 1641.
- [23] Biscay F., Ghoufi A. *et al.*, Monte Carlo simulations of the pressure dependence of the water-acid gas interfacial tensions, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*(43), p. 14277.
- [24] Nieto-Draghi C., Bocahut A. *et al.*, Optimisation of the dynamical behaviour of the anisotropic united atom model of branched alkanes: application to the molecular simulation of fuel gasoline, *Molecular Simulation*, **2008**, *34*(2), p. 211.
- [25] Costa D., Arrouel C. *et al.*, Edge wetting effects of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and anatase-TiO<sub>2</sub> supports by MoS<sub>2</sub> and CoMoS active phases: a DFT study, *Journal of Catalysis*, **2007**, *246*(2), p. 325.
- [26] DPD, « dissipative particle dynamics », voir : Espanol P., Warren P., Statistical-mechanics of dissipative particle dynamics, *Europhysics Letters*, **1995**, *30*(4), p. 191.
- [27] COSMO-RS, « Conductor-like Screening MOdel - Real Solvents », voir : Klamt A., Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, p. 2224.

- [28] Salles F., Ghoufi A. *et al.*, Molecular dynamics simulations of breathing MOFs: structural transformations of MIL-53(Cr) upon thermal activation and CO<sub>2</sub> adsorption, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*(44), p. 8487.
- [29] Lopes J., Padua A.A.H., Nanostructural organization in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(7), p. 3330.
- [30] La directive REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals) demande à l'industrie chimique européenne de déclarer et d'évaluer toutes les substances chimiques commercialisées et de n'autoriser que celles qui présentent un niveau de risque acceptable en matière d'explosivité, de santé humaine ou d'environnement.
- [31] Ungerer P., Tavitian B., Boutin A., *Applications of Molecular Modelling in the Oil and Gas Industry-Monte Carlo Methods*, Éditions Technip, **2005**.



F. Biscay



A. Fecant



C. Chizallet



B. Creton



N. Ferrando



C. Nieto-Draghi



P. Malfreyt



P. Raybaud



B. Rousseau



P. Ungerer

**Frédéric Biscay** a effectué sa thèse à IFP Énergies Nouvelles<sup>1</sup> et est actuellement chercheur post-doctoral au Laboratoire de thermodynamique et interactions moléculaires<sup>2</sup>. **Antoine Fecant**<sup>3</sup>, **Céline Chizallet**<sup>3</sup>, **Benoît Creton**<sup>1</sup>, **Nicolas Ferrando**<sup>1</sup> et **Carlos Nieto-Draghi**<sup>1</sup> sont ingénieurs de recherche à IFP Énergies Nouvelles. **Patrice Malfreyt** est professeur au Laboratoire de thermodynamique et interactions moléculaires<sup>2</sup>. **Pascal Raybaud** est chercheur, chef de projet et expert en modélisation moléculaire appliquée à la catalyse à IFP Énergies Nouvelles<sup>3</sup>. **Bernard Rousseau** est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Physique<sup>4</sup>. **Philippe Ungerer** (*auteur correspondant*), anciennement à la Direction scientifique de IFP Énergies Nouvelles<sup>1</sup>, est directeur scientifique à Materials Design sarl<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> IFP Énergies Nouvelles, Division Chimie et Physico-chimie appliquées, Département de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex.

<sup>2</sup> Laboratoire de thermodynamique et interactions moléculaires, Université Blaise Pascal, UMR CNRS 6272, 24 avenue des Landais, BP 80026, F-63171 Aubière Cedex.

<sup>3</sup> IFP Énergies Nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize. Courriel : pascal.raybaud@ifpen.fr

<sup>4</sup> Laboratoire de Chimie Physique, UMR CNRS 8000, Université Paris Sud 11, F-91405 Orsay Cedex.

<sup>5</sup> Materials Design sarl, 18 rue de Saisset, F-92120 Montrouge. Courriel : pungerer@materialsdesign.com