

Chaire de la fondation Tuck:

Thermodynamique pour les carburants issus de la biomasse

ou

Biomasse et hydrocarbures: quelles différences et quelles conséquences?

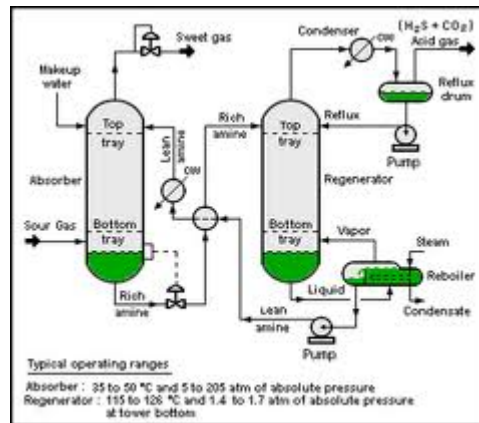
Si vous lisez ce texte vous avez été attirés par le premier ou le second titre. Le premier est "métier", c'est-à-dire qu'il utilise une terminologie qui précise à quelle branche de la science nous avons affaire. Le second exprime en termes plus habituels le sujet qui nous intéresse. Mon objectif est de vous donner en des termes les plus simples possibles le contenu et la motivation des travaux que nous menons dans le cadre de la chaire professorale soutenue par la fondation Tuck et portant ce titre un peu barbare.

Afin de bien comprendre l'intérêt de nos travaux, il faut commencer par une introduction qui explique comment on arrive du nouveau concept jusqu'à la réalisation sous forme de procédé industriel. Ensuite, je résumerais ce qu'on entend par "thermodynamique" et plus précisément "thermodynamique chimique", cette science qui sous un nom savant cache l'étude de phénomènes que chacun peut observer chez soi. Une fois que ces bases seront posées, nous pourrons nous concentrer sur notre sujet qui concerne les produits à traiter. Nous les regarderons à la loupe, en descendant jusqu'au niveau des molécules. Ce n'est en effet que par la compréhension des phénomènes à cette échelle extrêmement petite que nous pourrons comprendre ce qui se passe à taille 'humaine'. Finalement, je conclurais en proposant des pistes de réflexion pour l'avenir.

Qu'est-ce que le génie des procédés?

Ce qu'on appelle "procédés" sont des ensembles de techniques qui servent à transformer une matière première en matière finie. Les matières premières sont des ressources qu'on va trouver dans la nature (des minéraux, du pétrole, des végétaux, ...). Les produits finis sont ceux dont nous avons besoin pour réaliser les objets qui nous entourent. Comme cette transformation implique souvent de modifier les structures chimiques, on utilise également le terme de "génie chimique".

Ces transformations se font dans ce qu'on appelle généralement une 'usine'. Le non-initié verra dans ces usines des tuyaux qui circulent dans tous les sens, entre des tours ou autres bâtiments sales et bruyants. Il retiendra peut-être surtout l'aspect polluant de ces activités et en conclura que ces activités d'un autre temps ont vocation à disparaître de nos sols civilisés. Si on peut comprendre cette vision des choses, il ne faut pourtant pas oublier que c'est grâce à l'existence de ces usines que nous pouvons bénéficier du niveau de vie que nous avons. Leur élimination entraînerait également la perte d'emplois et de richesse pour nos pays.



Exemple d'un procédé de traitement de gaz aux amines

Afin de permettre un développement durable, il faut donc trouver des méthodes de substitution, aussi bien pour les matières premières qui ne sont pas inépuisables que pour les manières de les transformer en produit à haute valeur ajoutée. De nombreux chercheurs travaillent à cela: ils conçoivent de nouveaux procédés, plus propres et plus efficaces. Cependant, pour faire ce travail, il est nécessaire de savoir comment les matériaux à traiter vont se comporter dans les conditions qu'on ne peut qu'imaginer avant d'avoir construit le nouveau procédé. Les ingénieurs procédé utilisent donc des simulateurs. Ce sont des logiciels informatiques qui vont, un peu comme dans un jeu vidéo, simuler la réalité. Grâce à ces simulateurs, ils pourront faire de nombreux tests; proposer des assemblages très divers, avec des conditions de pression et de température au choix, et constater à quoi ressemblera le produit final. Ces simulateurs sont essentiels avant de pouvoir construire ce qu'on appelle un « pilote » qui est en quelque sorte une usine miniature qui permettra de valider le résultat des calculs.

Cette brève explication doit vous faire prendre conscience combien la qualité du simulateur est importante pour le résultat final: il doit permettre de prédire le comportement des matériaux étudiés, de manière entièrement autonome. Comme spécialiste, nous savons que cela est impossible - il faut donc apprendre aux ingénieurs utilisateurs de ces simulateurs quelles sont les limites au-delà desquelles on ne peut pas porter crédit aux résultats de ces calculs - mais nous devons faire en sorte que la qualité des prédictions soient les meilleures possibles. Voilà donc l'objectif de notre travail.

Qu'est-ce que la thermodynamique?

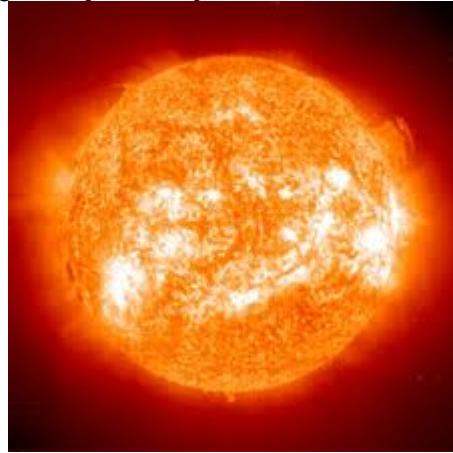
La thermodynamique est une science qui se situe à la frontière entre la chimie et la physique. Elle porte sur le "mouvement" (dynamos) et la "chaleur" (thermos). Aujourd'hui, nous parlerions plutôt de l'énergie et de transformations. Regardons ces deux concepts d'un peu plus près.

L'énergie.

Voilà un concept dont il est beaucoup débattu dans notre monde, mais sait-on bien de quoi il s'agit? On comprend bien que pour faire avancer une voiture, il faudra de l'énergie (il faut une force pour la faire accélérer). Une fois qu'elle avance, on conviendra qu'elle contient de l'énergie (il faut une autre force pour l'arrêter). Il s'agit de ce qu'on appelle de l'énergie cinétique.

Une autre manière de faire acquérir de l'énergie à notre voiture serait de la faire monter un plan incliné. Ici aussi, il faut la pousser pour qu'elle monte. Plus elle sera haute, plus il sera possible de la faire aller vite lorsqu'on la libérera. L'énergie liée à la hauteur (plus précisément à la position dans un champ de potentiel, ici la gravité) est ce qu'on appelle l'énergie potentielle. Mais qu'en est-il du chauffage dans nos maisons? Ici aussi, nous parlons d'énergie, or il n'y a ni mouvement ni champ de poten-

tiel. Il s'agit d'énergie thermique. Longtemps, les scientifiques ont distingué l'énergie dite 'mécanique' (cinétique ou potentielle) de l'énergie thermique (qu'on appelait 'calorique'). De nombreux travaux datant du 19ième et du début du 20ième siècle ont permis de conclure qu'il existait une équivalence entre ces différents types d'énergie, et qu'il était possible de transformer une énergie en une autre.



Le soleil : image de l'énergie

Les transformations.

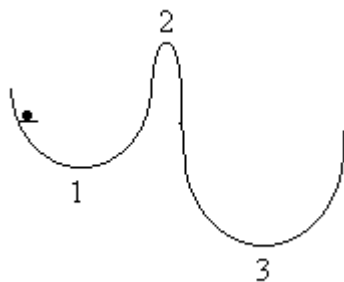
Tout bouge, tout se transforme. Notre science nous aide à comprendre ce qui se passe lorsque une quantité de matière subit des effets de l'extérieur (compression, chauffage, mélange, ...). Nos prédécesseurs nous ont légués des lois basés sur leurs observations, et que nous pouvons considérer comme universelles:

- rien ne se perd, tout se transforme. Cette première loi, appelée aussi premier principe, nous permet de dire que toute l'énergie apportée à un système va se retrouver dans le système (ou inversement: ce qui est retiré du système ne s'y trouve plus). De manière plus triviale, on pourra dire la même chose de la matière. Cette loi nous permet de faire ce qu'on appelle des 'bilans', et traiter de la même manière toutes les énergies.

- les transformations ont un sens. Cette seconde loi, ou second principe, est issue de l'observation qu'il est impossible d'apporter de la chaleur à un objet chaud avec un objet froid. Cela semble évident, mais cela a des conséquences extrêmement importantes pour l'utilisation intelligente de l'énergie, que nous ne pourrions pas détailler ici. Ce second principe a également permis aux pionniers de la thermodynamique de mettre sous forme mathématique les conditions d'équilibre: on aura atteint un état d'équilibre lorsqu'aucune transformation n'est plus possible.

L'équilibre thermodynamique peut alors être vu comme le positionnement d'une balle dans une vallée. La balle est une image de notre système matériel, et la vallée est une description de son énergie en fonction de sa position. L'utilisation de cette image permet de comprendre facilement la signification de l'équilibre: la balle peut bouger, mais elle se trouvera le 'mieux' au fond de la vallée. Si pour une raison ou une autre, elle est sortie de son trou, elle fera naturellement tout pour y revenir.

Dans notre métier, nous cherchons à comprendre les phénomènes à l'équilibre - certains chercheurs s'intéressent également au comportement des systèmes en dehors de l'équilibre. Très concrètement, nous nous poserons par exemple la question de savoir pourquoi l'eau bout à 100°C. Les développements décrits ci-dessus permettent alors de décrire l'énergie en fonction de la température, dans le cas où l'eau est liquide et dans le cas où l'eau est vapeur. On compare les deux et on constate qu'au-delà de 100°C, l'énergie de la vapeur est inférieure à l'énergie du liquide, ce qui permettra d'expliquer ce phénomène de changement de phase.



Une balle dans une vallée s'arrête au point le plus bas : c'est le point d'équilibre

La chimie: du microscopique au macroscopique

L'énergie est contenue dans la matière. C'est justement de cette matière dont on cherche les propriétés dans les simulateurs dont j'ai parlé plus haut. C'est aussi de matière dont je parle dans le titre: biomasse ou matière fossile. Tout le travail qui nous occupe concerne donc l'application des principes de la thermodynamique à la matière. Pour cela, il faudra regarder de plus près quelle sont les différences entre ces types de matière et comment on traduit ces différences dans nos équations issus de la thermodynamique.

La matière est composée de molécules, et les molécules d'atomes. Ce sont elles qui portent l'énergie dont nous parlons plus haut. Il faut donc commencer par regarder comment l'énergie est portée par les molécules.

On peut considérer que les molécules sont des objets, un peu comme dessiné ci-dessous: elles sont composées d'atomes (les boules) qui sont liées entre elles par des liaisons. Les atomes peuvent être de différentes sortes, mais dans la grande majorité des cas qui nous intéressent, on rencontrera des atomes de carbone (noir sur le dessin), d'hydrogène (blanc sur le dessin), d'oxygène (rouge), d'azote (bleu) ou de soufre (il n'y en a pas sur la molécule dessinée). On sait que les atomes sont constitués d'un noyau entouré d'un nuage d'électrons. Ce sont ces électrons qui, en se délocalisant, créent les liaisons entre les atomes. Cette "colle" est forte, mais permet quand même quelques mouvements: ce sont comme des petits ressorts qui vibrent, tournent, se plient, sous l'effet de l'agitation thermique.

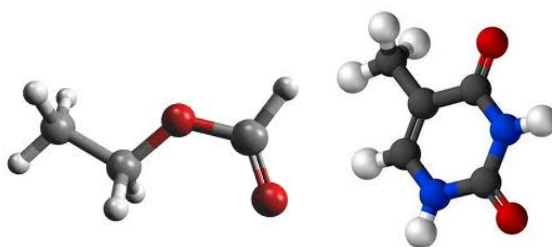


Image de deux molécules

Lorsqu'on considère une molécule, on voit donc qu'elle peut absorber de l'énergie en vibrant, de la même manière qu'un pendule absorbe de l'énergie par son mouvement de balancement. En prenant en compte la structure de la molécule, il est alors possible de calculer la quantité d'énergie qu'elle peut

absorber en fonction de la température. Mais les molécules ne sont pas seules. En réalité, étant donné leur très petite taille, il y en a des milliards et des milliards dans une toute petite quantité de matière. Lorsqu'elles sont trop proches les unes des autres, elles se repoussent afin d'éviter qu'elles n'occupent le même espace; au-delà d'une certaine distance, mais dans le voisinage les unes des autres, elles s'attirent. Ces forces de répulsion ou d'attraction contribuent également à absorber l'énergie.

En détaillant chaque atome de chaque molécule, il est en principe possible de calculer l'énergie d'un système matériel si on connaît la position et la vitesse de chaque atome. Dans la réalité, étant donné l'énorme nombre de molécules, on utilise des concepts de statistique pour prendre des moyennes sur de très grand nombres, mais le résultat est là: il est possible d'estimer - avec beaucoup d'approximations - les relations entre l'énergie, la pression et la température d'un mélange donné.

Pour ce faire, on utilise des outils mathématiques qui, grâce à la puissance des ordinateurs modernes, permettent de visualiser des quantités de molécules de plus en plus grandes. C'est a simulation moléculaire. Cela permet de comprendre comment les molécules vont se positionner préférentiellement les unes à côté des autres, et de comprendre le comportement de systèmes extrêmement petits (on parle de nanomètres). Mais ces outils permettent aussi d'obtenir des équations mathématiques qui s'appliquent à des quantités de matière plus habituelles (le litre, par exemple). On appelle ces équations des "équations d'état" car elles permettent de connaître l'état de la matière en fonction de la température, la pression et la composition

Les matériaux fossiles et les matériaux issus de la biomasse

Regardons d'un peu plus près les interactions possibles entre deux molécules. Même si à l'origine, toutes ces interactions ont la même cause fondamentale (électrostatique: les charges semblables se repoussent, les charges contraires s'attirent), elles donnent lieu à des types d'interactions très différents suivant le type de molécules.

On retrouve toujours deux types d'interactions: la répulsion et ce qu'on appelle la dispersion. La répulsion exprime simplement le fait que lorsque deux molécules se rapprochent, elles se repoussent comme deux ballons qui se rencontrent et ne peuvent se pénétrer l'un l'autre. Certaines molécules sont plus dures que d'autres mais le principe est toujours le même. Lorsque au contraire les molécules sont à une certaine distance l'une de l'autre, elles sentent une attraction, un peu comme des astres s'attirent dans l'univers. A la différence des astres, la cause de cette attraction n'est pas la gravité, mais les forces électroniques (qu'on appelle parfois forces de van der Waals). C'est grâce à cette force d'attraction qu'à basse température, les molécules se "collent" les unes aux autres pour former un liquide. Si la température est trop élevée, l'agitation thermique est trop importante pour qu'elles restent suffisamment proches les unes des autres, et, à longue distance, elles ne sentent plus d'attraction mutuelle.

Les hydrocarbures - mieux connus sous le nom d'huiles, de gaz, ou encore de pétrole, sont constitués essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les combinaisons de tels atomes forment des molécules dont les charges électroniques sont bien réparties sur l'ensemble du volume, ce qui fait que les deux forces dont nous venons de parler suffisent pour comprendre leur comportement. La différence entre les nombreux types d'hydrocarbure tient surtout à leur forme.

Lorsqu'on rentre dans le monde des molécules d'origine biologique, on retrouve toujours la charpente moléculaire faite d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais d'autres atomes viennent perturber

l'équilibre des charges électroniques. On trouve en premier l'oxygène, mais également dans une moindre mesure l'azote ou parfois le soufre. Ces atomes ont un appétit très grand par rapport aux électrons, et vont en "voler" à leurs voisins. C'est particulièrement vrai lorsqu'un atome d'oxygène se trouve à côté d'un atome d'hydrogène (c'est ce qu'on trouve dans les alcools): dans ce cas, l'hydrogène perd le seul électron qui lui appartient. L'électron ayant une charge électronique négative, l'oxygène prend cette charge et l'hydrogène devient positif.

Le fait de se retrouver avec une répartition des charges non-homogène autour de la molécule a comme conséquence que celle-ci devient dipolaire: un côté a une charge positive alors que l'autre côté a une charge négative. La présence de tels dipôles crée une force nouvelle qui fait que les molécules vont avoir tendance à s'aligner le long de l'axe de ces dipôles. Ces molécules vont bien aimer être avec les molécules du même type, et chercheront à s'éloigner des molécules purement hydrocarbonées qui perturbent le bel alignement qu'elles arrivent à former. Ceci explique pourquoi lorsqu'on mélange l'éthanol et l'essence (c'est ce qui se passe dans l'essence E10, par exemple), l'éthanol s'évaporerait plus rapidement que s'il était pur. C'est un problème réel dont les motoristes doivent tenir compte lorsqu'ils conçoivent des moteurs adaptés à ce genre de carburant.

Au-delà de la formation de dipôles, la présence de ces points fortement électropositifs ou électronégatifs sur la surface des molécules fait que ces molécules vont avoir tendance à "coller" entre elles. C'est ce que nous appelons une "liaison hydrogène" (comme dit plus haut, c'est souvent l'atome d'hydrogène qui perd son électron qui devient de la sorte un "point collant"). Ces liaisons hydrogène ou "points collants" auront comme effet de créer des structures tridimensionnelles, qui rigidifient encore plus le mélange (souvent à l'état liquide). Ainsi, les molécules ne sont plus indépendantes les unes des autres mais forment un "réseau". C'est en particulier le cas de l'eau (H₂O: elle contient deux atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène, donc tout ce qui va bien pour créer des points collants).

Dans les systèmes vivants (c'est la signification du terme "bio"), on rencontrera des molécules contenant un grand nombre de sites polaires ou "collants", mais en plus de cela, ces molécules sont particulièrement grande et complexes (les protéines, l'ADN, ...). Nous sommes encore très loin d'être capables de décrire ces molécules avec nos outils.

Quelles sont les conséquences de ce comportement au niveau moléculaire? Tout simplement que les molécules qui présentent ces interactions fortes n'aiment pas le voisinage des molécules qui ne les présentent pas: on va observer des 'démixtions'. Nous savons tous que si les huiles se mélangent bien entre elles, elles ne se mélangent pas du tout avec l'eau. Ce comportement est assez extrême. Dans une mesure moindre, on pourra constater que des 'biomolécules', qui sont intermédiaires entre l'huile et l'eau, se répartissent entre les deux phases, et formeront des mélanges plus ou moins idéaux avec soit l'huile et l'eau. Cela signifie qu'en mélange, ils se vaporiseront plus facilement que lorsqu'ils sont purs. Comme dans l'industrie, de nombreux solvants sont utilisés (les mieux connus sont l'éthanol, l'acétone, l'éther, ...), il est important de pouvoir prédire comment ces différentes molécules se comportent en mélange avec ces produits chimiques.

Conclusions

L'objectif de ce document est de fournir des éléments pour comprendre l'intérêt des travaux que nous menons à IFP Energies nouvelles dans le cadre de la chaire de recherche "Thermodynamique pour les carburants issus de la biomasse". Dans ce but, nous avons vu ce qu'est la thermodynamique et comment elle est utilisée pour décrire les propriétés physico-chimiques de fluides, et en particulier les équilibres entre phases.

J'ai décrit les différences moléculaires entre les fluides issus de la biomasse (qui contiennent de nombreux dipôles électriques et présentent donc des forces d'interaction importantes) et les fluides issus du pétrole (qui au contraire présentent des interactions faibles). Ces différences au niveau

moléculaire ont comme conséquence visible que les mélanges ne se font pas bien. Les outils de calcul qui décrivent ce comportement doivent servir à nos collègues qui simulent le fonctionnement de procédés complexes pour concevoir de nouvelles manières de produire des carburants. Ainsi, nous contribuons à la recherche de solutions pour les grands défis scientifiques et techniques auxquels notre société est confrontée, à savoir d'utiliser au mieux les ressources issues de matériaux vivants (plantes ou animaux) en vue d'obtenir des molécules qui pourront servir comme base pour toute la chaîne de production de produits, que ce soient des carburants ou d'autres commodités.

Mais nous exploitons encore très mal les connaissances que nous avons du monde moléculaire et atomique. Il existe depuis longtemps des moyens de mesure, et depuis peu longtemps des outils de simulation, qui utilisent les lois de la mécanique quantique pour décrire la distribution des électrons autour des espèces. L'utilisation de ces informations pour en extraire des lois de comportement macroscopique reste un défi aujourd'hui.

Mieux encore, il devient de plus en plus d'actualité de construire des structures au niveau moléculaire (c'est ce qu'on appelle la nano-technologie). C'est un monde nouveau qui s'ouvre à nous pour répondre aux besoins de demain, amis qui nécessitera l'engagement de nombreux chercheurs.