

Du n° 1 au n° 500 : 50 ans d'avancées en catalyse hétérogène

Résumé Cet article fait écho au recensement des connaissances et des grandes questions ouvertes en catalyse hétérogène qui ont été présentées dans le numéro 1 de *L'Actualité Chimique* en avril 1973. Il souligne tout particulièrement les réponses apportées en un demi-siècle de progrès conceptuel et technique, grâce aux simulations numériques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique en « dialogue » avec les méthodes de caractérisation structurales et spectroscopiques : description atomistique des centres actifs, des étapes élémentaires des chemins réactionnels en phase adsorbée et des profils énergétiques associés, tendances périodiques explicitant le principe de Sabatier, et enfin prédiction des catalyseurs optimaux pour une réaction donnée.

Mots-clés Catalyse hétérogène, *L'Actualité Chimique*.

Abstract From No. 1 to No. 500: 50 years of advances in heterogeneous catalysis

This report echoes the review of fundamental concepts and open questions in heterogeneous catalysis published in issue number 1 of *L'Actualité Chimique* in April 1973. It underlines the answers brought to the community along a half-century of conceptual and technical progress, in particular thanks to numerical simulations based on the Density Functional Theory, in fruitful exchange with the results of structural and spectroscopic characterization methods: precise description of active centers and elementary steps of reaction pathways at the local scale, associated energetic profiles, periodic trends revisiting the principle of Sabatier, and finally prediction of optimal catalysts for a given reaction.

Keywords Heterogeneous catalysis, *L'Actualité Chimique*.

Au cœur du premier numéro de *L'Actualité Chimique* paru en avril 1973 se trouve un article intitulé « Catalyse hétérogène » et co-signé par Raymond Maurel, professeur à l'Université de Poitiers, et Maxime Graulier, chef de laboratoire au centre de recherches Rhône-Progil d'Antony. Cet article est le premier d'une série de trois sur le sujet. Les deux autres, parus dans les numéros de mai et juin, également co-signés par Graulier et émanant du même centre de R&D industriel, sont titrés respectivement « La préparation des catalyseurs : artisanat ou science » avec pour premier auteur Jean-Paul Fort, et « Mise en œuvre du catalyseur. Le procédé catalytique » avec pour premier auteur Francis Van den Bussche.

Raymond Maurel (1928-2019)⁽¹⁾ est une figure historique de la catalyse française : fondateur du LACCO⁽²⁾ à Poitiers en 1967, membre fondateur du GECAT, groupe organisant le congrès annuel de la communauté française de catalyse, il a été directeur scientifique du Département de chimie du CNRS de 1977 à 1984, puis directeur de l'Institut de recherches sur la catalyse à Lyon (IRC, devenu depuis IRCELYON). Il était membre du Conseil scientifique de l'Institut français du pétrole dans les années 1980 et c'est à ce titre que, alors ingénieur de recherche débutant dans la direction Cinétique et Catalyse, j'ai eu parfois à affronter son exceptionnel et redoutable esprit critique.

Ce « Un point sur » les connaissances à date de 1973 en catalyse hétérogène, mais aussi sur les problèmes déclarés ouverts à cette époque, est donc particulièrement pertinent car il émane d'un grand organisateur de la recherche dans le domaine, fervent avocat, qui plus est, des collaborations entre académie et industrie. Les directions (et les fortes directives) données par ce visionnaire ont contribué efficacement à la productivité et à la visibilité de la recherche française dans notre domaine dans les 50 dernières années.

L'exercice qui m'a été proposé par la Division Catalyse de la SCF, pour ce numéro 500 de *L'Actualité Chimique*, a été de confronter aux grandes questions posées à l'époque les

réponses que j'estime avoir été données aujourd'hui. Je donne ici un point de vue personnel et non exhaustif.

L'article commence par une profession de foi : la catalyse n'est ni une distraction pour érudit, ni une science « naturelle », mais une science exacte « en voie de développement ». Les auteurs constatent en effet que la prédiction des propriétés catalytiques d'un métal ou d'un oxyde est chose malaisée, que les grandes théories sont perpétuellement remises en cause, et que l'empirisme reste la règle de la recherche industrielle. Ils appellent à rester attentifs « à la recherche de théories fondamentales explicitant - même partiellement - l'acte catalytique ». Je ne me souviens pas d'avoir lu cet article en commençant ma carrière en catalyse fin 1980, mais rétrospectivement je retrouve là le fil directeur de ma motivation professionnelle de toujours, partagée bien sûr avec de nombreux collègues qui y ont trouvé et continuent d'y trouver confiance face aux décourageantes difficultés de la discipline. Car : « la catalyse est un phénomène complexe et il est nécessaire d'accumuler des expériences variées et nombreuses, non seulement pour la mise au point d'un catalyseur donné, mais surtout pour rechercher les corrélations entre propriétés, corrélations qui engendreront une connaissance suffisante des lois pour conduire à la prévision. »

Remarquons d'emblée que plus de 50 ans plus tard, deux outils importants ont émergé afin de réaliser ce programme : l'expérimentation à haut débit (EHD) d'une part, et l'apprentissage automatique (ML, pour *machine learning*) d'autre part. J'y souscris, et j'ai personnellement investi beaucoup de temps dans des projets précurseurs des outils modernes. Mais j'ai des réserves sur leur meilleur emploi, sur lesquelles je reviendrai. Après une section de rappel des concepts de base décrivant l'acte catalytique en surface des solides (adsorption et activation des réactifs, réaction à l'état adsorbé, désorption des produits de réaction), l'article analyse successivement les catalyseurs acides solides, la catalyse par les métaux, puis la catalyse par les semi-conducteurs avant de conclure.

Avant de poursuivre le présent « inventaire de fin d'année », je prends un plaisir sincère à rappeler que Maurel, ce visionnaire donc, avait, entre autres, créé à l'IRC une équipe de chimie théorique dans la deuxième moitié des années 1980, invitant à sa tête Bernard Bigot. C'était encore l'aube de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (notée DFT, pour *density functional theory*) et l'amorce de la croissance exponentielle avec le temps de la capacité de calcul numérique (loi de Moore). Il fallait pourtant passer outre la prudence sceptique de certains chimistes théoriciens éminents, encore exprimée en 2000 lors d'une conférence de l'« Université de tous les savoirs » par ailleurs fort pertinente⁽³⁾. À ce moment, la démonstration était faite, et elle n'a cessé depuis de se confirmer. Tant et si bien que 1) tout le monde peut se tromper, et 2) il vaut mieux ne pas savoir que c'est impossible, en recherche notamment.

Revoyons maintenant les réponses apportées aux questions de 1973 par les simulations numériques en DFT : mon point de vue est fortement biaisé, on l'aura compris, mais je tiens aussi à préciser que c'est toujours le « dialogue » fructueux avec l'expérience qui a progressivement gagné la confiance en les prédictions de la DFT. Par expérience, j'entends toutes les techniques de caractérisation des catalyseurs et leurs surfaces, qui se sont elles-mêmes énormément développées dans l'intervalle, qu'elles soient spectroscopiques (IR, UV-visible, RMN, ESCA, EXAFS...), structurales (DRX, HREM, STEM) ou de sondes locales (STM, AFM...).

Au chapitre des catalyseurs acides solides, le cas de l'alumine gamma cubique utilisée comme support des catalyseurs industriels est exemplaire. Les résultats de thèse de Mathieu Digne, une collaboration entre l'IFP et l'ENS Lyon, ont été publiés à partir de 2002 dans *Journal of Catalysis* [1,2] et ont inauguré toute une série d'avancées, sur des modèles atomistiques élaborés de catalyseurs à large usage industriel : ont ainsi été précisés les effets de la chloration, des impuretés alcalines, des potentiels chimiques en phase gazeuse, sur les interactions entre le support aluminique et les nanoparticules supportées métalliques ou semi-conductrices tels que les sulfures lamellaires, ainsi que sur les propriétés adsorptives et réactives de ces phases actives supportées. Cette approche reste aujourd'hui largement relayée par de nombreuses équipes de la communauté mondiale. Représentant simultanément la molécule et son substrat, la DFT permet aujourd'hui de traiter avec une grande précision le profil d'énergie libre de toutes les étapes élémentaires de l'acte catalytique rappelées précédemment. Un très bel exemple récent d'application d'une stratégie s'appuyant de surcroît sur le ML concerne le calcul *ab initio* des barrières d'énergie libre d'activation des réactions de craquage et isomérisation d'alcènes catalysées par une zéolithe acide de type chabazite [3].

De très nombreuses autres études, couplant DFT, caractérisation expérimentale, et mesures fines de cinétique chimique, mettant de plus en plus à profit l'EHD pour collecter des données dans un domaine large de conditions opératoires [4], ont ainsi considérablement fait progresser les connaissances en catalyse acide par rapport aux problèmes ouverts formulés par Maurel et Graulier tels que l'« on ne sait pas jusqu'à présent par quel moyen le site catalytique impose au carbocation qui est à son contact de s'isomériser ou de se craquer », ou encore « comment le site catalytique règle-t-il la sélectivité des réactions ? » Notons bien que si les zéolithes de structure cristalline bien définie ont en effet fourni des modèles plus commodes pour de nombreuses études systématiques de ce type, des progrès

très importants ont également été réalisés non seulement dans la description des supports alumine de transition, chlorées ou non, comme évoqué précédemment, mais aussi des silice-alumines et silices, mais encore de leur réactivité acide.

Un constat analogue peut être dressé concernant les progrès de nos connaissances sur la catalyse par les métaux, grâce à ce même dialogue entre simulations de chimie quantique et caractérisation. Par exemple, c'est parce qu'elle est moins sensible que le platine seul à la désactivation par dépôt de carbone (cokage), que la formule catalytique constituée de nanoparticules bimétalliques PtSn supportées sur alumine gamma est largement utilisée en raffinerie dans les unités de reformage catalytique pour produire de l'essence à haut indice d'octane (98 sans plomb). Les simulations DFT permettent de prendre en compte l'effet de la température et de la composition de la phase gazeuse pour déterminer les configurations de ce système à l'équilibre [5]. Un autre exemple représentatif tout récent d'étude DFT quantitative concerne les étapes élémentaires de la déshydrogénation du méthylcyclohexane catalysée par ces nanoparticules supportées ; elle permet de comprendre l'effet positif de l'alliage d'étain au platine [6]. L'article de Maurel et Graulier reflète par ailleurs l'état des recherches qui à l'époque tentaient de relier activité catalytique et tendances « périodiques » de propriétés des constituants de la phase active : par exemple, en hydrogénation de l'éthylène, le pourcentage de caractère *d* de la liaison métallique (facteur électronique) ou la distance entre atomes dans la maille (facteur géométrique). Pour certaines réactions catalysées par les oxydes, des corrélations avaient été démontrées à l'époque entre activités catalytiques et enthalpies de formation de ces oxydes ou grandeurs dérivées. Une telle démarche est naturelle et rationnelle pour le chimiste, qui cherche à comprendre mais aussi à optimiser une propriété d'usage par une formulation fondamentalement basée sur des combinaisons d'éléments du tableau périodique.

Cependant il est un peu surprenant que nulle part dans l'article ne soit évoqué le « vieux » principe de Sabatier [7], lequel énonce en substance, si j'ose dire, qu'un catalyseur est une substance qui forme un complexe transitoire avec les réactifs, favorisant la formation des produits puis leur libération. En conséquence, l'activité maximale doit suivre une courbe en « cloche », ou en « volcan » en fonction de la force de liaison « critique » entre substrat et partenaires de la réaction, qui ne doit être ni trop faible ni trop forte. En donnant accès à une quantification précise des énergies de liaison dans toute configuration, la DFT a autorisé à cet égard des percées essentielles à la fin des années 1990.

La démonstration en a été faite pour la réaction d'hydrodésulfuration par les sulfures de métaux de transition [8]. Cette réaction est à la base des procédés d'hydrotraitement hydrogénant des coupes pétrolières, qui visent notamment à la production de carburants profondément désulfurés conformément aux normes environnementales. La liaison « critique » dans cette réaction catalytique d'hydrodésulfuration est la liaison métal-soufre. Les catalyseurs industriels, fruits de longue date de l'empirisme, combinent Mo ou W avec Co ou Ni dans des sulfures mixtes de composition bien particulière. Une simple règle du levier permet de bien situer ces sulfures ternaires au voisinage du « sommet » de la courbe en volcan obtenue pour les sulfures binaires. Ces systèmes montrent un excellent accord entre simulations DFT des nanoparticules et caractérisations, y compris par sondes locales résolues à l'échelle atomique [9,10].

Mais ce n'est que tout récemment que des réponses ont émergé au défi majeur exprimé en conclusion par Maurel et Graulier : « (...) *il est impossible à l'heure actuelle de prévoir de façon précise les qualités d'un catalyseur en regard d'une réaction nouvelle et réciproquement de choisir a priori le meilleur catalyseur pour une réaction donnée. C'est notre but avoué mais un immense fossé nous en sépare encore.* » Ce fossé se comble en effet avec la découverte d'une relation simple entre descripteurs énergétiques des catalyseurs optimaux pour une réaction donnée, et enthalpie de cette réaction [11,12]. L'interprétation de cette dépendance universelle approfondit le principe de Sabatier, le catalyseur hétérogène activé étant compris comme un donneur d'énergie libre de surface fixant les niveaux d'énergie des intermédiaires réactionnels en phase adsorbée. Il se démontre alors que le catalyseur optimal est celui qui égalise les niveaux énergétiques des réactifs et des produits, minimisant ainsi la barrière d'activation : cette dernière est en effet proportionnelle à l'écart entre ces niveaux, en vertu de la relation de Brønsted, Evans et Polanyi. Remarquons que cette approche spécifique à un couple réactifs – produits répond en outre à l'une des remarques liminaires très importantes de Maurel et Graulier : « *Il est demandé à un catalyseur d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible mais dans la plupart des cas plusieurs réactions peuvent avoir lieu. Il convient donc que le catalyseur augmente préférentiellement l'une des réactions. Cette notion de sélectivité, longtemps oubliée des théoriciens est l'un des objectifs fondamentaux de la catalyse hétérogène. Quels seront donc les critères de choix d'un catalyseur pour une réaction donnée ?* »

Et ajoutons qu'il y a tout lieu de penser que les enzymes, produits de l'évolution du vivant, sont elles aussi des catalyseurs sélectifs devenus optimaux pour la réaction métabolique qu'elles catalysent, toute mutation ponctuelle s'avérant plus ou moins désactivante [13]. L'évolution naturelle ou dirigée est toutefois susceptible de produire d'autres séquences d'acides aminés ouvrant de nouvelles voies métaboliques pour lesquelles elles seront optimales. La conception *in silico* d'une protéine catalysant de manière optimale une réaction de bilan enthalpique connu est en principe possible si la conformation spatiale 3D de la séquence correspondante peut être déterminée. Ce dernier problème, considérable, a trouvé récemment une méthode de résolution grâce au ML, saluée par l'attribution du prix Nobel de chimie 2024. Des avancées en conception *in silico* de biocatalyseurs pour un vaste domaine d'applications sont donc en perspective.

En conclusion de cet article faisant le pont entre deux numéros de *L'Actualité Chimique* séparés par 50 ans de recherches, je reviens sur les meilleurs usages de l'EHD et du ML comme outils pour la catalyse. La première, très coûteuse en investissement mais peu en fonctionnement, est, que je sache, devenue un outil plus au service de la mise au point et du contrôle de fabrication de catalyseurs industriels qu'à la recherche fondamentale et exploratoire. C'est pourtant l'outil idéal pour, par exemple, déterminer la courbe en volcan d'une famille de catalyseurs d'une nouvelle réaction. De grands espoirs sont mis dans les techniques de ML pour analyser la littérature scientifique dans l'espoir d'y trouver des corrélations nouvelles : je ne doute pas que de tels outils sont probablement déjà très utiles pour établir une revue bibliographique ou l'introduction d'un article. J'ai exploré « à la main » la littérature pour établir de nombreuses courbes en volcan

et j'aurais rêvé à l'époque disposer de tels outils. Mais hélas, la standardisation des conditions expérimentales n'a jamais été une réalité en catalyse, et il y a toujours « des trous dans la raquette ». Donc ML appliquée à la littérature oui, mais sans oublier de recourir à la bonne vieille intelligence naturelle, qui restera toujours juge de paix et, si inspirée, créatrice.

(1) Voir « Un maître, professeur et chercheur de la catalyse », par Joël Barrault, Jacques Barbier et Jacques Bousquet, *L'Actualité Chimique* n° 440, mai 2019, p. 8-9.

(2) LACCO : Laboratoire de catalyse en chimie organique. Incorporé depuis à l'IC2MP, Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers.

(3) « Dès le début des années 80 les chimistes théoriciens se sont engouffrés en masse vers un problème d'envergure et d'une grande importance économique, la catalyse hétérogène, processus par lequel une réaction chimique impossible en phase gazeuse ou liquide devient possible à la surface d'un métal. Mais cette question est celle de toutes les difficultés, car il s'agit d'un métal de transition, déjà difficile à traiter théoriquement, de sa surface, encore plus difficile, voire d'un défaut sur cette surface, et d'une réaction chimique sur celle-ci ! Les années hommes et les années *computers* englouties dans ce problème prématuré n'ont pas apporté de lumières convaincantes. », in : Jean-Paul Malrieu, *Entre physique et chimie, une discipline métisse : la chimie quantique*, texte de la 233^e conférence de l'Université de tous les savoirs, donnée le 20 août 2000, Université de tous les savoirs, 18, p. 71-92, Odile Jacob, Paris, 2002.

[1] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: A DFT study, *J. Catal.*, **2022**, 211, p. 1-5.

[2] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces, *J. Catal.*, **2004**, 226, p. 54-68.

[3] J. Rey, C. Chizallet, D. Rocca, T. Bučko, M. Badawi, Reference-quality free energy barriers in catalysis from machine learning thermodynamic perturbation theory, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202312392.

[4] J.-M. Schweitzer *et al.*, Multiscale modeling as a tool for the prediction of catalytic performances: The case of n-heptane hydroconversion in a large-pore zeolite, *ACS Catal.*, **2022**, 12(2), p. 1068-81.

[5] A. Gorczyca, P. Raybaud, V. Moizan, Y. Joly, C. Chizallet, atomistic models for highly-dispersed $\text{Pt}_{\text{ns}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: ductility and dilution affect the affinity for hydrogen, *ChemCatChem*, **2019**, 11(16), p. 3941-51.

[6] M. Shahrokhi, C. Chizallet, D. Loffreda, P. Raybaud, Effect of oxidized tin interfacial atoms on methylcyclohexane dehydrogenation catalyzed by γ -alumina supported platinum cluster, *ChemCatChem*, **2024**, e202401300.

[7] P. Sabatier, Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1911**, 44(3), p. 1984.

[8] H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kasztelan, G. Kresse, J. Hafner, Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: Back to sabatier with first principle calculations, *Catalysis Today*, **1999**, 50(3-4), p. 629-36.

[9] S. Helveg *et al.*, Atomic-scale structure of single-layer MoS_2 nanoclusters, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, p. 951.

[10] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, Shape and edge sites modifications of MoS_2 catalytic nanoparticles induced by working conditions: A theoretical study, *J. Catal.*, **2002**, 207, p. 76.

[11] H. Toulhoat, P. Raybaud, Prediction of optimal catalysts for a given chemical reaction, *Catal. Sc. & Tech.*, **2020**, 10, 2069.

[12] H. Toulhoat, The optimal heterogeneous catalyst for an acid-base reaction, *J. Catal.*, **2022**, 413, p. 353-64.

[13] C. Mellot-Draznieks, V. Valayannopoulos, D. Chrétien, A. Munnich, P. de Lonlay, H. Toulhoat, Relative enzymatic activity levels from *in silico* mutagenesis, *ACS Catal.*, **2012**, 2(12), p. 2673-86.

Hervé TOULHOAT,

Collaborateur émérite, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS, UMR CNRS 7197), Sorbonne Université, Faculté des Sciences et Ingénierie, Paris.

*herve.toulhoat@orange.fr