

## Prédire un catalyseur hétérogène optimal

Dans une publication parue dans *Journal of Catalysis* intitulée « The optimal heterogeneous catalyst for an acid-base reaction » [1], Hervé Toulhoat propose une méthode prédictive des propriétés optimales d'oxydes pour la mise en œuvre de réactions acido-basiques ou redox ! C'est une contribution tout à fait significative compte tenu de l'importance de ces réactions dans la pétrochimie, l'industrie chimique incluant également la chimie biosourcée.

Il est en effet bien établi que la catalyse hétérogène est particulièrement avantageuse pour la mise en œuvre de procédés continus. Cependant, contrairement à la catalyse moléculaire ou enzymatique, il est difficile de caractériser et de quantifier les sites réactionnels d'une surface solide pendant la réaction choisie. Ceci est particulièrement vrai pour les catalyseurs acido-basiques car la caractérisation de ces propriétés est particulièrement délicate (choix de molécules sondes, techniques d'investigation...), d'autant plus que ces propriétés peuvent grandement dépendre des conditions et milieux réactionnels.

Depuis de nombreuses années, un nombre considérable d'investigations ont été publiées pour un grand nombre de familles de catalyseurs : oxydes massiques ou supportés, zéolithes ou autres solides micro- ou mésoporeux... ; mais à l'évidence, il est difficile de réconcilier ces résultats pour obtenir une réelle base de données qui serait pourtant

nécessaire en vue de définir le meilleur catalyseur pour un nouveau procédé !

Cependant ces dernières années, des simulations DFT des propriétés électroniques et structurales de surfaces de solides modèles ont fortement progressé [2-3] et peuvent contribuer à la prédiction de l'activité catalytique (TOF), voire à la sélectivité.

En utilisant les résultats de DFT pour la prédiction des réactions acido-basiques de catalyse hétérogène, Hervé Toulhoat propose un nouveau descripteur de surface active – SPA (« surface proton affinity ») ou APS (affinité protonique de surface). Le résultat nouveau de cette étude réside donc dans la relation entre le SPA « affinité protonique des OH de surface » et l'énergie de la liaison métal-oxygène dans l'oxyde (*figure 1*). C'est une application du principe de conservation de l'ordre de liaison en adaptant le modèle UBI-QEP de Shustorovich et Sellers [4].

Cette nouvelle échelle d'acido-basicité établie pour divers oxydes conduit à une prédiction optimale des propriétés de ces acides et bases dans des réactions de déshydratation, déshydrogénation ou d'oxydation d'alcools (isopropanol, méthanol). À titre d'exemple, la *figure 2* montre sans ambiguïté la bonne prédiction de la déshydrogénation de l'isopropanol en acétone.

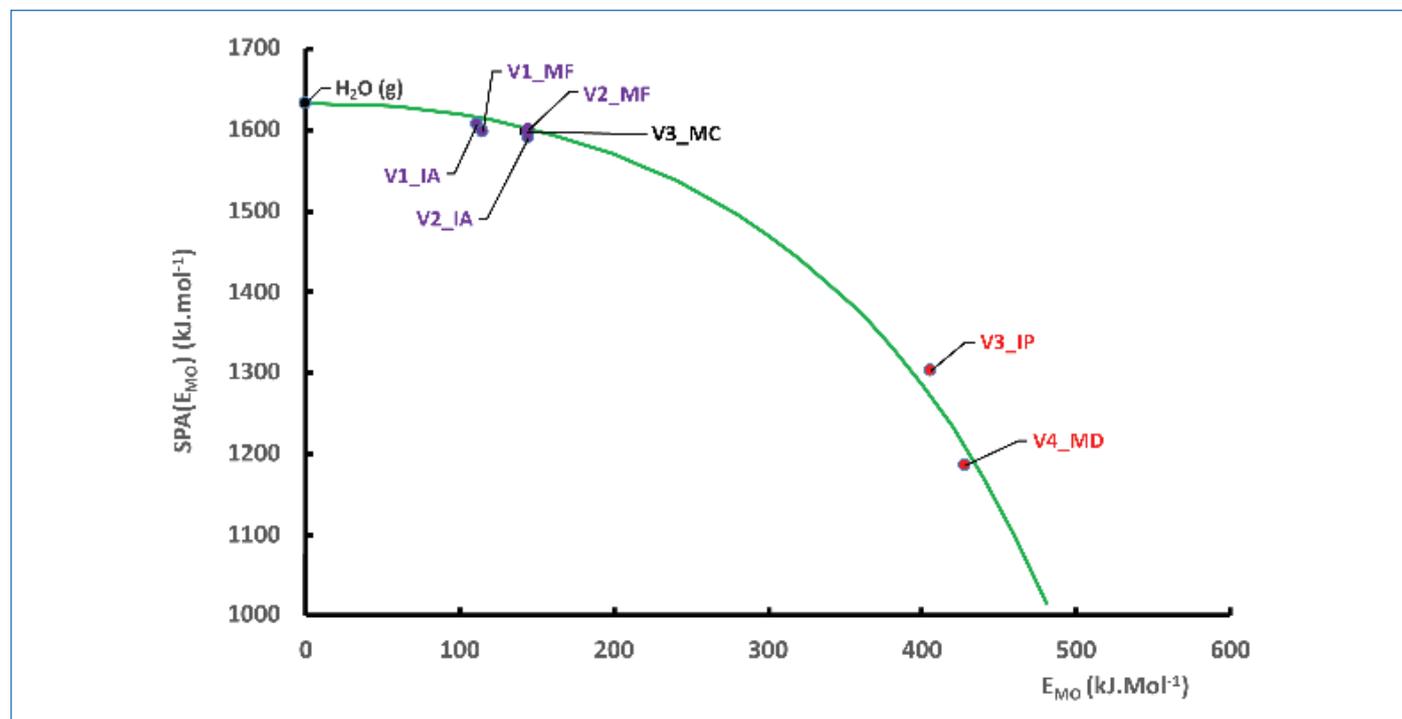


Figure 1 - La courbe verte représente la relation non linéaire obtenue entre l'affinité protonique de surface (SPA en ordonnées) et l'énergie de liaison cation-oxygène ( $E_{MO}$  en abscisses) pour les oxydes binaires.  $E_{MO}$  est le résultat d'un calcul DFT sur la maille élémentaire de l'oxyde cristallin. SPA découle de l'application du principe de conservation de l'ordre de liaison dans le cadre du modèle UBI-QEP de Shustorovich aux groupes hydroxyles de surface. Les points coïncidant avec la courbe correspondent aux descripteurs des catalyseurs optimaux trouvés expérimentalement pour les réactions de déshydratation de l'isopropanol et du méthanol en acétone et formaldéhyde, et de déshydrogénation en propylène et diméthyl-éther. (Adapté de [1] avec autorisation).

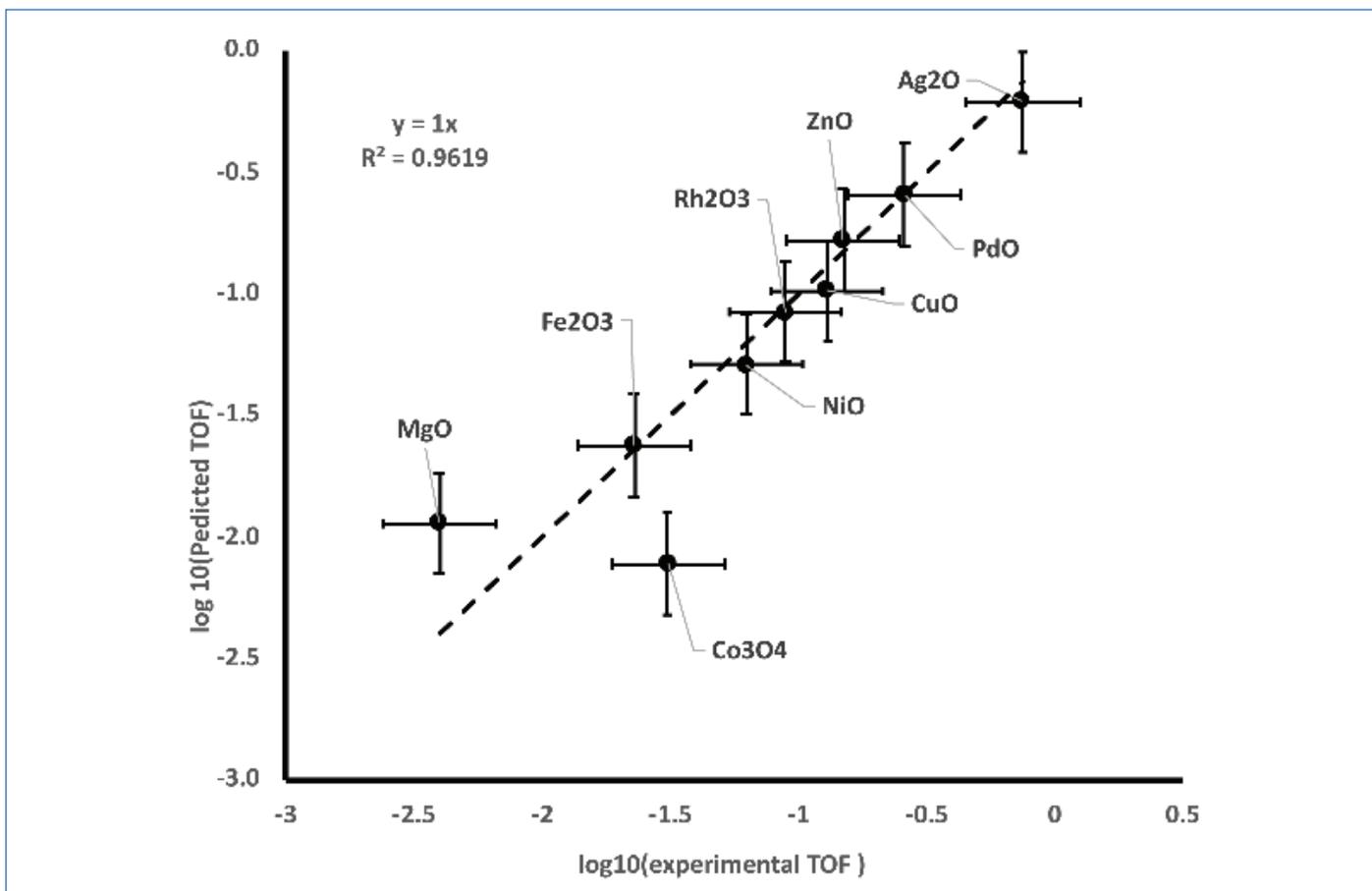


Figure 2 - Diagramme de parité comparant les activités prédites en ordonnées aux activités expérimentales en abscisses pour la déshydratation de l'isopropanol en acétone. La prédiction résulte d'un modèle cinétique simplifié basé sur les descripteurs SPA et  $E_{MO}$ . (Adapté de [1] avec autorisation).

Le fondement de cette méthode est un approfondissement du principe de Sabatier, qui démontre que le catalyseur optimal pour une réaction donnée est celui qui, par transfert de son énergie de surface, égalise les niveaux énergétiques des réactifs et des produits avec lesquels il interagit [5]. Il en résulte une relation simple entre l'enthalpie de la réaction et le ou les descripteurs de l'énergie de surface du catalyseur optimal.

En outre, l'auteur démontre que cette relation s'applique également à une famille de catalyseurs moléculaires et devrait donc être largement généralisable.

[1] H. Toulhoat, The optimal heterogeneous catalyst for an acid-base reaction, *J. Catal.*, **2022**, 473, p. 353-364, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.06.040>

[2] C. Chizallet, Les approches de chimie théorique en catalyse, Fiche Catalyse n° 53, *L'Act. Chim.*, **2019**, 441, p. 89.

[3] « Gold surface polyarene synthesis », référencé dans *L'Act. Chim.*, **2022**, 473-474, p. 6.

[4] E. Shustorovich, H. Sellers, The UBI-QEP method: a practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces, *Surf. Sci. Rep.*, **1998**, 31, p. 1-119, [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(97\)00016-2](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(97)00016-2)

[5] H. Toulhoat, P. Raybaud, Prediction of optimal catalysts for a given chemical reaction, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, p. 2069-2081, <https://doi.org/10.1039/C9CY02196E>

**Joël BARRAULT**,

Directeur de recherche honoraire CNRS, conseiller scientifique de Valagro recherche.

\* joel2.barrault@gmail.com

