# Modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité de catalyseurs hétérogènes à base de silice-alumines amorphes

Céline Chizallet, Kim Larmier, Fabien Leydier, Dominique Costa et Pascal Raybaud

**Résumé** Les catalyseurs hétérogènes industriels les plus efficaces sont généralement des systèmes très complexes, notamment lorsqu'ils sont amorphes. C'est le cas d'une classe d'aluminosilicates, les silice-alumines amorphes, qui jouent un rôle important en catalyse d'hydrocraquage, notamment du fait de leurs propriétés acides de Brønsted. Malgré une littérature expérimentale abondante, en termes de caractérisations spectroscopiques et d'études catalytiques, la nature et le comportement des sites acides de ces matériaux demeurent l'objet d'un vaste débat. La chimie théorique est un outil puissant pour traiter ces problématiques. Cet article illustre des avancées récentes dans le domaine, en présentant la mise au point d'un modèle à l'échelle atomique de la surface d'alumines silicées, un des représentants de la famille des silice-alumines amorphes, par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces travaux ont permis de révéler l'existence de sites originaux de type « silanol pseudo-pontant » qui présentent des propriétés d'adsorption et de restructuration originales, permettant de rationaliser le comportement de ces matériaux complexes vis-à-vis de molécules sondes basiques, d'anticiper des modifications des mécanismes impliquant des carbocations par rapport aux zéolithes, et de quantifier les différences structurales avec l'alumine en ce qui concerne l'interaction avec des complexes métalliques du cobalt(II).

**Mots-clés** **Théorie de la fonctionnelle de densité, DFT, silice-alumine amorphe, catalyse, lutidine, CO, carbocation, cobalt, zéolithes, acidité de Brønsted.**

**Abstract** **Density functional theory simulations of heterogeneous catalysts based on amorphous silica-alumina**
Most efficient heterogeneous catalysts used industrially are generally very complex systems, in particular when they are amorphous, as amorphous silica-aluminas (ASA), which play a prominent role in hydrocracking for example, due to their Brønsted acidity. Despite numerous experimental spectroscopic and catalytic studies, the nature and the behavior of the acid sites of ASA remain strongly debated. Quantum chemistry is a powerful tool to address such issues. This article illustrates some recent findings in the domain, by showing how an atomistic model of silicated alumina (one type of ASA) could be obtained by density functional theory (DFT) calculations. These works unraveled the existence of original sites called « pseudo-bridging silanols », with specific adsorption and restructuration properties, able to rationalize the behavior of ASAs with regard to basic probe molecules, also to predict some mechanistic changes in carbenium chemistry by comparison to zeolites, and to quantify structural differences with alumina regarding the interaction with cobalt(II) complexes.

**Keywords** **Density functional theory, DFT, amorphous silica-alumina, catalysis, lutidine, CO, carbenium, cobalt, zeolites, Brønsted acidity.**

La catalyse consiste en l'accélération de réactions chimiques autrement trop lentes pour permettre leur application au laboratoire ou dans l'industrie. Elle est qualifiée d'hétérogène lorsque les réactifs, les produits et le catalyseur ne se trouvent pas dans la même phase physico-chimique. Le catalyseur est alors souvent un solide, qui interagit avec les autres constituants du milieu par sa surface. Depuis le XIX$^{e}$ siècle, durant lequel J.J. Berzelius a posé les fondations de cette discipline [1], la catalyse hétérogène est à l'origine de nombre d'avancées sociétales majeures, notamment dans les domaines de l'énergie, de la chimie, de la dépollution, auxquelles recherche académique et innovation industrielle ont toutes deux contribué. En effet, si la rationalisation de la réactivité de surface a été entreprise très tôt sur des systèmes modèles et se poursuit toujours avec succès, comme en attestent les prix Nobel de Sabatier (1912), Langmuir (1932) et Ertl (2007), il faut néanmoins admettre que nombre de catalyseurs industriels ont été mis au point selon des approches empiriques, grâce au concours d'une solide intuition chimique et d'une pointe d'opportunisme. Ainsi, ce sont des objets souvent complexes, impliquant des phases actives et des supports, et intégrant de multiples éléments sous des formes chimiques diverses.

Afin d'aller plus loin dans l'optimisation rationnelle de ces systèmes, la compréhension de leur structure et du mode de fonctionnement des sites actifs est requise, et ce notamment

à l'échelle atomique. En complément de techniques d'analyses spectroscopiques [2-4] ou cinétiques avancées [5], le calcul quantique joue un rôle important pour atteindre ce niveau de compréhension. Une approche traditionnelle consiste à employer des modèles très simplifiés pour décrire les catalyseurs hétérogènes modèles, par ailleurs expérimentalement mis en œuvre en science des surfaces. Des avancées majeures ont ainsi pu être réalisées dans la compréhension de surfaces idéales de matériaux cristallins, dans des conditions de faibles pressions partielles en réactifs [6-7]. Ces systèmes ne prennent néanmoins en compte qu'un nombre très restreint de caractéristiques des systèmes industriels. Inclure dans un modèle à l'échelle moléculaire un fort degré de complexité, et donc un grand nombre d'atomes non équivalents en nature et environnement, pose plusieurs problèmes méthodologiques et techniques, en termes d'exhaustivité de l'investigation de l'ensemble des configurations possibles – il s'agit de proposer des agencements rationnels et non arbitraires des différents éléments constitutifs du système – et de ressources informatiques, avec des progressions spectaculaires sur les dernières décennies. Pour ces deux principales raisons, l'amélioration du niveau de pertinence des modèles atomiques est un domaine en constante évolution [8]. Nous nous penchons ci-après sur le cas représentatif des aluminosilicates.

Les aluminosilicates sont des matériaux oxydes à base de silicium et d'aluminium, dont font partie de nombreux minéraux naturels tels que les zéolithes ou le mica. De nombreuses classes d'aluminosilicates sont employées en raffinage et en conversion de la biomasse, au premier rang desquelles les zéolithes, aluminosilicates cristallisés microporeux (pores de diamètre inférieur à 2 nm). Dans la structure cristalline originale des zéolithes, tous les cations ($Si^{4+}$ comme $Al^{3+}$) présentent une coordination tétraédrique. Une zéolithe purement silicique présente comme formule brute $SiO_2$, si bien que formellement, la substitution dans le réseau d'un $Si^{4+}$ par un $Al^{3+}$ induit un déficit de charge qu'un cation additionnel vient compenser (on parle de cation compensateur de charge). Lors de la synthèse d'une zéolithe, ce sont les cations spectateurs issus des précurseurs ($Na^+$ typiquement) qui jouent le rôle de cations compensateurs de charge. Il est ensuite possible – par échange ionique – de remplacer ces cations par des protons $H^+$, qui confèrent à la zéolithe des propriétés acides de Brønsted. Il est ainsi connu depuis plusieurs décennies que les sites acides de Brønsted des zéolithes cristallines sont des hydroxyles (OH) pontants du type Si-(OH)-Al (*figure 1a*) [9-11]. La localisation de ces sites dans la microporosité de la zéolithe induit également une interaction très forte avec le réseau cristallin des molécules venant s'adsorber sur le site acide : c'est ce qu'on appelle l'effet de confinement [12].

Ces propriétés d'acidité et de confinement sont mises à profit notamment dans les procédés industriels de raffinage : isomérisation, craquage, ou encore hydrocraquage catalytique [13-14]. À titre d'exemple, le procédé d'hydrocraquage consiste principalement en une réduction contrôlée de la taille de chaine de molécules contenues dans les composés issus de la distillation sous vide du pétrole, notamment des alcanes, en visant une taille de chaine intermédiaire dans les produits (appelés « distillats moyens » dans le jargon du raffinage) pour une incorporation finale dans les carburants diesel. La catalyse mise en jeu est dite bifonctionnelle, c'est-à-dire que les catalyseurs comportent une fonction acide de Brønsted apportée par un aluminosilicate et une fonction déshydrogénante/hydrogénante apportée par une phase métallique ou sulfure de métaux de transition. Les alcanes sont d'abord déshydrogénés sur la phase métallique ou sulfure et génèrent

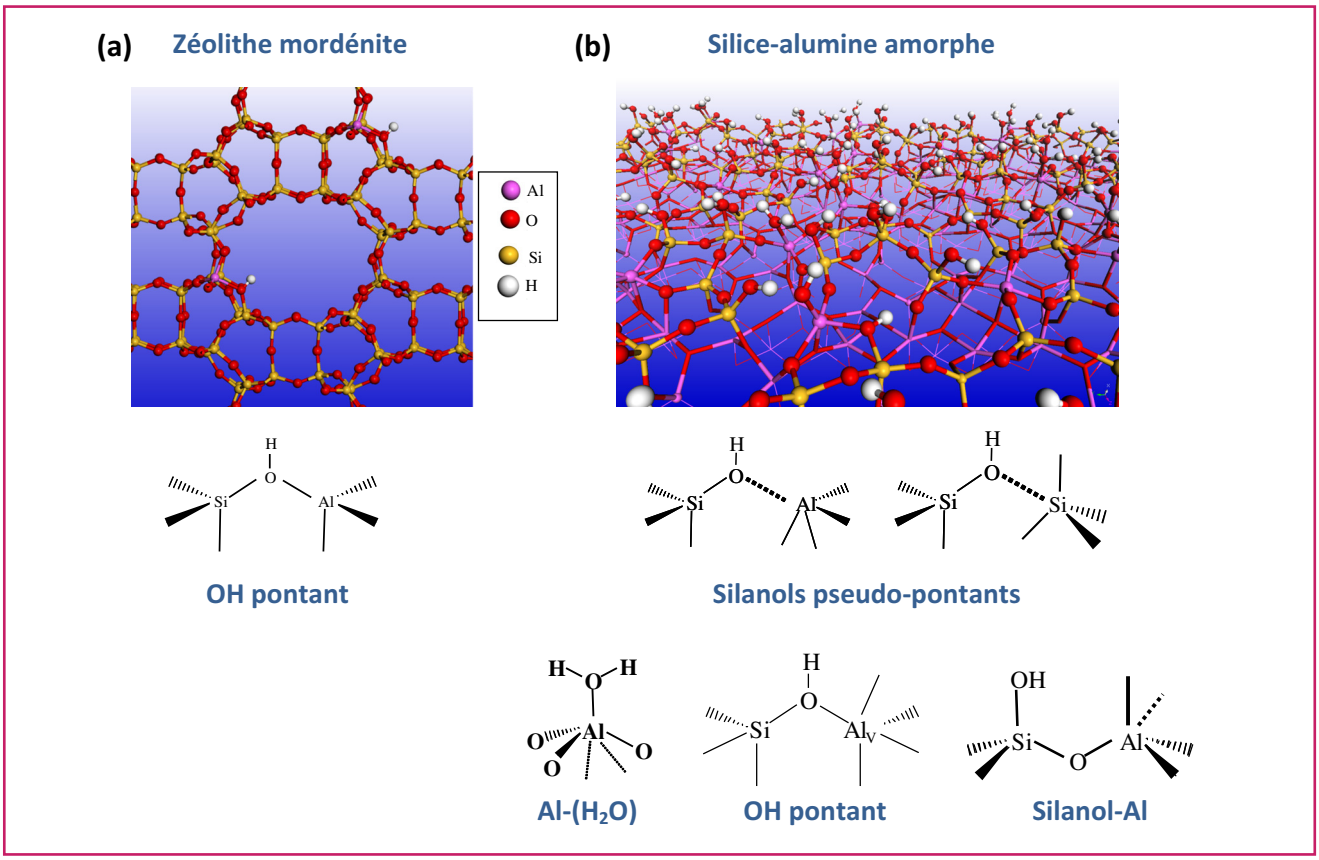


Figure 1 - Modèle moléculaire (en haut) et sites protoniques principaux (en bas), pour (a) une zéolithe de type mordénite et (b) la surface d'une silice-alumine amorphe.

des alcènes qui subissent alors des réactions de craquage par la fonction acide de l'aluminosilicate. Certains aspects mécanistiques (protonation de l'alcène et rupture C-C en position β) seront présentés plus loin. Toutefois, l'acidité de Brønsted des zéolithes étant forte, cela peut induire d'une part la formation d'hydrocarbures de trop petites tailles par craquage non sélectif, aussi qualifié « surcraquage », ou d'autre part l'empoisonnement des sites acides de la zéolithe en présence de molécules basiques présentes dans les composés à transformer. Le choix des silice-alumines amorphes (ASA, « amorphous silica-alumina » en anglais) s'impose alors : son acidité modérée diminue le surcraquage et augmente la tolérance aux molécules basiques. L'intérêt de ces solides est également pressenti en conversion de la biomasse [15].

À ce titre, les systèmes ASA peuvent être aussi utilisés en tant que support de catalyseurs au même titre que l'alumine-gamma [16] : c'est notamment le cas pour certains catalyseurs d'hydrotraitement [17] ou de synthèse Fischer-Tropsch (FT). Cette dernière réaction consiste en la synthèse d'hydrocarbures à longue chaine (par exemple des alcanes) à partir du gaz de synthèse, constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène, l'eau étant un sous-produit de la réaction. Dans ce cas, l'ASA est plutôt recherchée pour un rôle indirect dans la réaction ou un comportement optimal dans le milieu réactionnel. Leur plus grande stabilité que les alumines en milieu hydrothermal est également invoquée pour la synthèse FT ou la conversion de la biomasse, qui sont deux types de réaction se produisant dans un milieu contenant beaucoup d'eau [18]. Par ailleurs, des différences importantes entre les supports ASA et alumine ont également été rapportées dans les propriétés de catalyseurs de synthèse FT au cobalt, qu'il convient d'élucider à l'échelle atomique [19]. À ce niveau, les questions peuvent se situer dès l'étape de la synthèse, ou lors du dépôt du précurseur métallique sur la surface.

Du point de vue structural, les silice-alumines amorphes (ASA) sont des analogues non cristallisés des zéolithes. Du fait de leur caractère amorphe, et donc de l'absence de caractérisation par diffraction des rayons X, la structure et le mode de fonctionnement de leurs sites acides demeurent l'objet de vastes interrogations. L'hypothèse la plus directe consiste à décrire le site acide de Brønsted des ASA comme celui d'une zéolithe, soit un OH pontant de type Si-(OH)-Al. De nombreux auteurs questionnent toutefois cette hypothèse sur la base d'analyses spectroscopiques tendant à démontrer l'absence de ces sites sur les ASA [20-21]. De plus, l'acidité plus modérée des ASA par rapport à celle des zéolithes demeure inexpliquée, et sa rationalisation est conditionnée par la connaissance de la structure du site acide.

Nous reportons dans la suite l'éclairage apporté par des calculs quantiques au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur l'ensemble de ces questions. Notre premier objectif est de proposer un modèle à l'échelle atomique de surfaces de silice-alumines amorphes, afin d'identifier la structure des sites de surfaces (notamment les sites acides de Brønsted). La quantification de leur réactivité vis-à-vis de molécules basiques est ensuite recherchée, notamment vis-à-vis des alcènes qui sont susceptibles de subir des réactions de craquage. Les différences entre les ASA et des matériaux proches comme les zéolithes et l'alumine-gamma sont considérées.

## Quelques éléments méthodologiques

L'objectif de cette partie n'est pas de donner une description détaillée des principes de chimie quantique mis en œuvre. Le lecteur pourra se référer à des écrits dédiés à ces aspects [22], ainsi qu'à de précédentes parutions dans *L'Actualité Chimique* [23-26]. Nous ne précisons ici que les grandes lignes des méthodologies choisies.

Le travail de modélisation moléculaire consiste à simuler des entités d'atomes et les interactions qui les unissent. Une première approche consiste à paramétrer cette interaction par des potentiels analytiques (champs de force) et à considérer que dans ces champs de force, les atomes interagissent entre eux selon les lois de la physique newtonienne [24]. Cette technique économe, si elle permet le traitement d'entités de très grande taille, ne prend pas en compte de manière adéquate la rupture et la formation de liaisons, ainsi que l'accès, pour une même espèce chimique, à de multiples états de coordination. Le recours à la chimie quantique pour traiter de ces aspects est donc indispensable. Le calcul est dit *ab initio* dans la mesure où il s'affranchit de tout paramétrage (ou presque) par rapport à l'expérience. L'objectif devient alors la résolution de l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$, qui n'admet de solution analytique exacte que dans le cas de l'atome d'hydrogène. Afin de proposer des solutions approchées, on peut choisir certaines formes mathématiques particulières pour la fonction d'onde $\psi$, ou à l'inverse choisir des expressions approchées de l'hamiltonien H, afin d'avoir accès à une expression approchée de $\psi$ et de quantifier E, l'énergie du système, et en conséquence des interactions entre noyaux, entre électrons, et noyaux-électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité, établie par Hohenberg et Kohn en 1964 [27], fait ce deuxième choix. Cette théorie considère des expressions de H, E et $\psi$ dépendantes de la densité électronique $\rho$. L'approximation réside dans l'expression choisie pour H, et en particulier pour la part dite « fonctionnelle d'échange-corrélation », qui conditionne directement la précision du calcul. C'est la méthode majoritairement employée dans l'obtention des résultats présentés ci-après, pour lesquels des fonctionnelles de type GGA (« generalized-gradient approximation ») ont été principalement utilisées, en incluant actuellement des termes correctifs pour les forces de dispersion.

À géométrie fixe du système, des algorithmes itératifs permettent de déterminer $\rho$, dont chacun des termes H, $\psi$ et E dépendent. Les forces exercées sur chacun des atomes constitutifs du système peuvent alors être évaluées. La recherche de la géométrie minimisant ces forces constitue une optimisation de géométrie, et permet la qualification géométrique, énergétique et électronique des minima énergétiques locaux (réactifs, produits, intermédiaires réactionnels). S'en déduisent alors les énergies d'interaction entre une surface et une molécule, par exemple, dites énergies d'adsorption, ainsi que les propriétés électroniques et spectroscopiques du système. Des algorithmes spécifiques divers peuvent ensuite être employés pour identifier les complexes activés et les barrières d'énergie correspondantes, directement reliées aux constantes de vitesse des actes élémentaires. L'effet de l'agitation thermique peut par ailleurs être explicitement pris en compte dans le cadre d'un calcul de dynamique moléculaire dans les ensembles (NVT) ou (NVE), consistant en l'intégration des équations du mouvement en fonction du temps. Ces techniques s'avèrent toutefois coûteuses en temps de calcul, dans la mesure où une bonne description de l'ensemble des vibrations du système requiert le choix d'un pas de temps de l'ordre de la femtoseconde (notamment dans le cas de la présence de groupements OH). De nombreux pas de calculs doivent donc être accumulés pour accéder à des informations intégrées sur quelques picosecondes, voire quelques

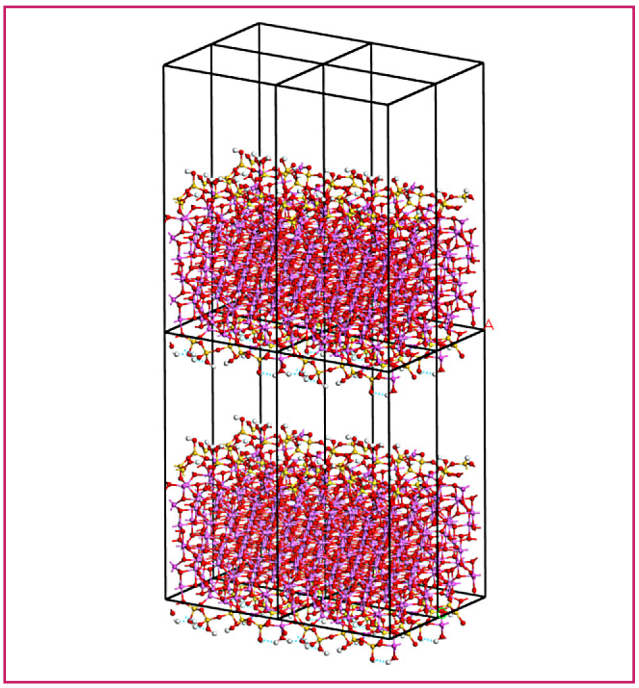

Figure 2 - Modèle 3D-périodique d'une surface de silice-alumine amorphe (code couleur identique à la *figure 1*). Huit cellules unitaires sont représentées.

nels sont au plus pris en compte, dans une première approximation. Peuvent alors être comparés les potentiels chimiques de différents modèles de surface, afin de déterminer les conditions de température et pression pour lesquelles ils présentent la stabilité maximale.

Afin de modéliser la surface d'un solide, nous faisons ici appel à une représentation dite périodique du système. En effet, contrairement à une molécule isolée, modéliser l'intégralité d'une particule de solide constituant le catalyseur hétérogène (incluant par exemple des molécules réactives ou précurseurs métalliques adsorbés sur une plaquette de support ASA) s'avère souvent difficile en raison de sa taille (typiquement plusieurs dizaines de milliers d'atomes). Une manière de contourner ce problème est de choisir une cellule unitaire de taille plus raisonnable (à titre d'exemple, 422 atomes sont présents dans la cellule représentée sur la *figure 2*), qui sera formellement répétée dans deux ou trois directions de l'espace, de manière à décrire les effets à longue distance présents dans le solide. L'introduction dans la cellule d'une couche de « vide » permet de délimiter une surface sur laquelle l'adsorption de molécules peut alors être simulée. La majeure partie des résultats présentés ci-après (en termes de structure, de stabilité, de caractéristique spectroscopique, de réactivité) ont été obtenus grâce au logiciel VASP, qui met en œuvre ce formalisme périodique [28].

## Élaboration d'un modèle d'ASA

Afin de proposer le premier modèle de surface de silice-alumines amorphes, nous nous sommes orientés vers un des représentants de cette famille de solides : les alumines silicées. À partir d'un modèle de surface d'alumine-gamma précédemment établi [23, 29], l'interaction alumine-acide silicique ($Si(OH)_4$) a été simulée selon des réactions de condensation impliquant les OH de surface de l'alumine et ceux de l'acide silicique [30]. Les résultats obtenus dans le cas de la surface (100) de l'alumine sont présentés sur la *figure 3*. Si pour des taux de recouvrement en silicium faibles (0,5 $Si{\cdot}nm^{-2}$), des greffons isolés sont stables, la condensation de quantités supérieures d'acide silicique se produit sur les greffons déjà présents, si bien que des agrégats siliciques sont attendus au lieu d'espèces toutes dispersées sur l'alumine. Ainsi, en l'absence de traitement thermique, une interaction relativement limitée entre silice et alumine semble se produire. Afin de simuler l'effet d'un traitement thermique, une simulation a été réalisée à partir d'un film de silice déshydratée déposé en épitaxie sur le modèle de surface d'alumine déshydratée. L'emploi de la dynamique moléculaire a permis d'aboutir à un modèle amorphe où certains atomes d'aluminium de l'alumine ont été extraits pour rejoindre la phase de surface. Ce modèle déshydraté amorphe est présenté sur la *figure 4a*. L'interaction avec un nombre croissant de molécules d'eau en fonction du potentiel chimique en eau, a alors permis de construire le diagramme de phase présenté en *figure 4b*, qui précise les conditions thermodynamiques (température et pression partielle en eau) de stabilité optimale d'un modèle de surface pour un taux en hydroxyle de surface donné. Pour des taux de recouvrement

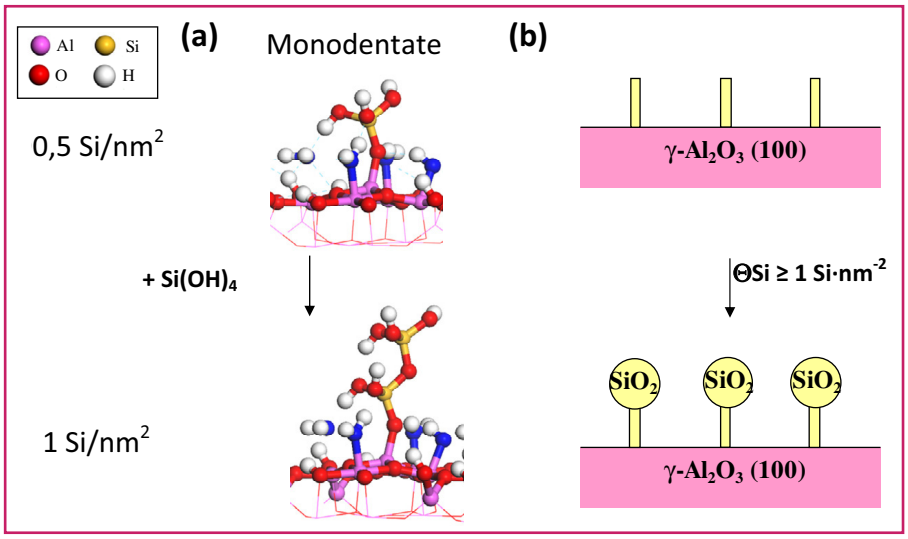


Figure 3 - (a) Vues de côté de structures obtenues par modélisation du greffage d'acide silicique sur une surface d'alumine hydratée, par condensation des OH de surface de l'alumine (dont les atomes d'oxygène sont représentés en bleu) et des OH de l'acide silicique (oxygène représenté en rouge). (b) Représentation schématique du système : des entités siliciques sont greffées sur l'alumine par quelques points d'ancrage seulement.

dizaines de picosecondes seulement. Une manière de contourner ce problème et de prendre en compte l'effet de la température, consiste à déterminer le taux de recouvrement en espèces adsorbées en fonction du potentiel chimique de l'espèce. Cette grandeur réfère à la quantité de molécule adsorbée par unité de surface, éventuellement ramenée au nombre maximal de molécules pouvant s'adsorber pour former une monocouche. On peut par exemple choisir d'exprimer le potentiel chimique de molécules en phase gaz selon le modèle des gaz parfaits, après estimation des fonctions de partition translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle. Pour les phases condensées, seuls les degrés de liberté vibration-

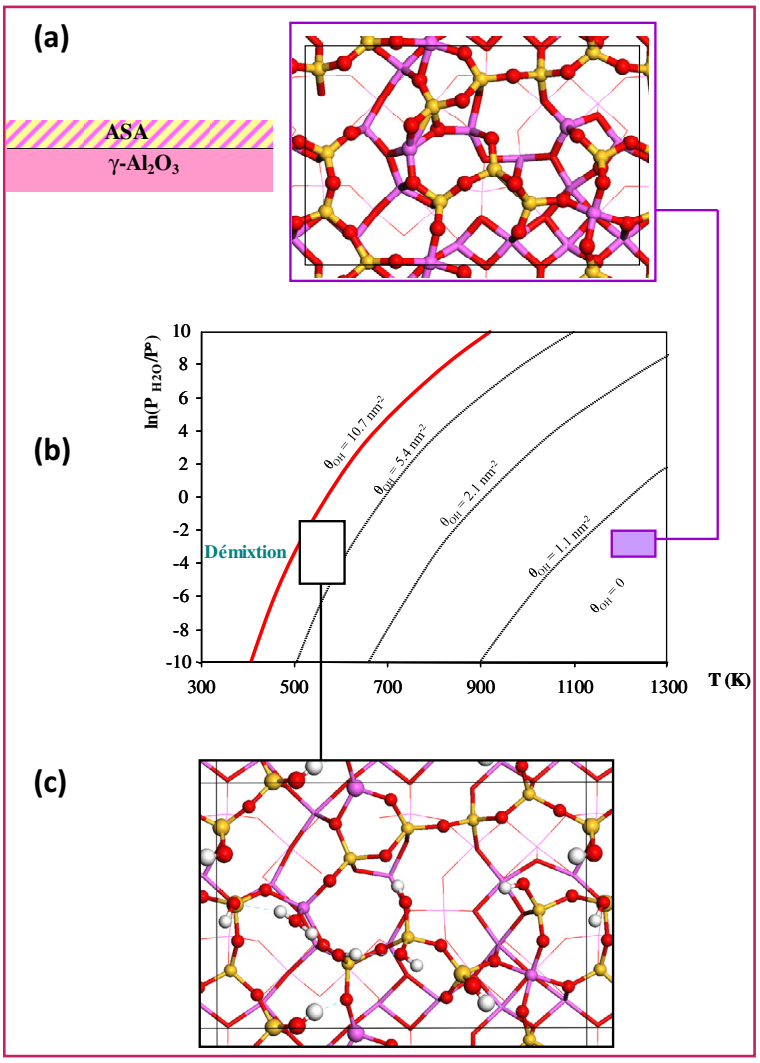


Figure 4 - (a) Vue de dessus du modèle de silice-alumine amorphe obtenu par disposition en épitaxie d'un film de silice anhydre sur une surface d'alumine déshydratée, l'ensemble étant soumis à un calcul de dynamique moléculaire. Les atomes de la surface la plus externe sont représentés en boules et bâtons, ceux de la surface juste en dessous en bâtons, et ceux de la couche atomique inférieure en traits fins (d'autres couches sont masquées pour des raisons de lisibilité). Une représentation schématique (vue de côté) est présentée à gauche. (b) Diagramme de stabilité thermodynamique des surfaces hydratées en fonction de la température et de la pression partielle en eau. Le système représenté en (a) correspond à 0 OH·nm$^{-2}$ (surface déshydratée). Le carré blanc correspond au système représenté en (c) (5,4 OH·nm$^{-2}$). Au-delà de 10,7 OH·nm$^{-2}$, le système subit une démixtion partielle de la silice. Le code couleur pour les atomes est identique à la *figure 1*.

supérieurs à 10 OH·nm$^{-2}$, une démixtion partielle de la silice est observée, mais pour des conditions caractéristiques de température et de pression d'eau (lors des caractérisations spectroscopiques et des applications en catalyse), le modèle présenté sur la *figure 4c* (également visible de côté sur la *figure 1b*) présente une stabilité optimale, avec près de 6 OH·nm$^{-2}$.

La surface de ce modèle révèle une grande diversité de sites protoniques, dont certains sont représentés sur la *figure 1b*. Des silanols (Si-OH) sont présents en majorité, dans une grande diversité d'environnements. En particulier, des sites de type Si-OH···Al, baptisés « silanols pseudo-pontants » (« pseudo-bridging silanols », PBS) à l'occasion de ces travaux, se distinguent des sites acides des zéolithes par l'absence de lien de covalence entre l'oxygène du silanol et l'atome d'aluminium voisin, quantifiée par calcul de déplacement chimique et analyse électronique [31]. Toutefois, cette proximité, comme l'illustre la section suivante, s'avère cruciale dans l'expression de l'acidité de Brønsted de ces espèces. Récemment, le calcul par DFT de déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire $^{1}$H, $^{27}$Al et surtout $^{29}$Si, comparés à des expériences de RMN DNP (« dynamic nuclear polarization »), a permis d'appuyer la proposition structurale des PBS et de proposer une attribution nouvelle aux spectres [32]. En RMN $^{29}$Si, une répartition des déplacements chimiques entre - 78 et - 99 ppm est calculée, en large accord avec l'expérience. En RMN $^{27}$Al, ils se répartissent entre 9 et 70 ppm selon la coordination de l'atome d'aluminium. En RMN $^{1}$H, une forte dépendance des positions des signaux par rapport à l'implication des OH dans des liaisons hydrogène est calculée, donnant lieu à des déplacements chimiques compris entre 1 et 15 ppm.

On remarque également sur le modèle de la *figure 1b* la présence de PBS de type Si-OH···Si, ainsi qu'un Si-(OH)-Al pontant, qui se distingue toutefois de celui des zéolithes par la coordination de l'atome d'aluminium (qui peut être supérieure à 4) et par l'implication du OH dans un réseau de liaison hydrogène. Des silanols au voisinage d'aluminium (nommés silanol-Al), mais dans des agencements ne permettant pas la proximité Si-OH···Al trouvée dans les PBS, sont également présents, ainsi que des molécules d'eau adsorbées non dissociativement sur des atomes d'aluminium. Cette grande diversité de sites explique les difficultés rencontrées dans la caractérisation de ces solides.

## Expression des propriétés acides de Brønsted des PBS vis-à-vis de molécules sondes basiques

L'adsorption de molécules basiques, dites molécules sondes car permettant de quantifier l'acidité de surface du matériau, a été modélisée sur l'ensemble des sites présents sur le modèle d'ASA [31, 33-34]. Pour les molécules azotées 2,6-lutidine et ammoniac, un comportement original des sites PBS est prédit par le calcul : alors que le proton est transféré à la molécule basique, une liaison covalente se forme entre l'oxygène du PBS et l'atome d'aluminium (*figure 5a*). Cette stabilisation du silanolate (base conjuguée du silanol) par pontage s'avère être le facteur déterminant de l'acidité de Brønsted des PBS [33]. Notons que le modèle révèle également une variété d'autres sites protoniques sur ASA, dont certains sont dotés d'aptitude au transfert de proton, également en raison de la stabilisation particulière de la base conjuguée des sites acides. Des molécules d'eau adsorbées de manière non dissociative sur des atomes d'aluminium peuvent ainsi céder l'un de leurs protons à la lutidine, de même que des PBS pour lesquels l'atome faisant face au silanol n'est pas un Al mais un Si. Dans ce cas, le calcul prédit que l'atome de Si devient pentacoordinné. Enfin, les molécules d'eau adsorbées sur les atomes d'aluminium sont également capables d'induire des phénomènes de sauts de proton de proche en proche, par le biais des silanols impliqués dans un large réseau de liaisons hydrogène (*figure 5b*). On peut y voir une analogie avec le mécanisme de Grotthus pour le saut du proton dans l'eau [35]. Notons également que le modèle n'exclut pas la présence de OH pontés sur ASA, mais suggère qu'ils sont impliqués dans

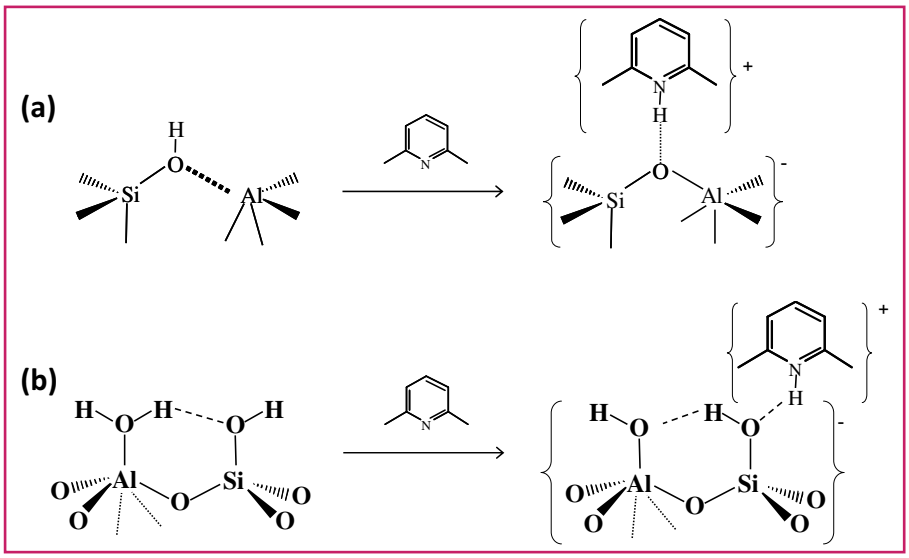


Figure 5 - Comportement de sites acides de Brønsted calculé sur le modèle d'ASA suite à l'adsorption de 2,6-lutidine : (a) transfert de proton accompagné d'un pontage (formation d'une liaison Al-O covalente) sur un PBS ; (b) transfert de proton en cascade, depuis une molécule d'eau adsorbée sur un atome d'aluminium, et se produisant *via* un silanol voisin impliqué dans un réseau de liaison hydrogène.

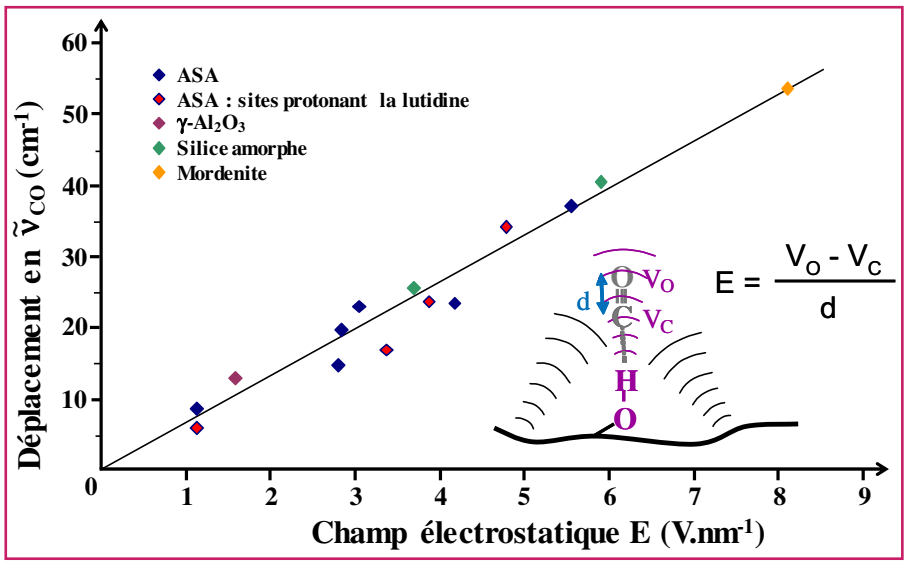


Figure 6 - Effet Stark vibrationnel mis en évidence sur une série d'aluminosilicates et quantifiant la relation entre déplacement de la fréquence de vibration d'élongation de la liaison C≡O et champs électrostatiques, l'ensemble de ces données étant évalué par DFT.

un réseau de liaison hydrogène avec d'autres OH, ce qui tend à les rendre difficilement détectables par spectroscopie infrarouge ou RMN $^1$H, en raison d'un signal large, et que l'approche d'une molécule basique à leur voisinage est de plus rendue ardue par leur moindre accessibilité par rapport aux OH pontants des zéolithes. Les silanol-Al ne sont pour leur part pas capables de se ponter après transfert de proton, contrairement aux PBS, si bien que le transfert n'a dans les faits pas lieu. Ceci confirme que le critère essentiel dictant l'aptitude au transfert de proton depuis les sites protoniques de l'ASA est la stabilisation de la base conjuguée du site acide.

Par ailleurs, le monoxyde de carbone est une molécule fréquemment employée pour la caractérisation des propriétés acides de ces matériaux, grâce à la spectroscopie infrarouge [21]. Il est généralement considéré que plus un proton est acide, plus le déplacement de la fréquence de vibration d'élongation de la liaison C≡O sera grand. Le calcul DFT montre qu'il n'existe pas de relation directe entre aptitude à transférer un proton (à la lutidine) et déplacement fréquentiel après adsorption de CO [34]. Il montre en revanche une corrélation directe entre le champ électrostatique local et ce déplacement (*figure 6*), et que cette corrélation, conséquence d'un effet Stark vibrationnel, est généralisable à d'autres solides tels que l'alumine, la silice et des zéolithes. Plus qu'une caractérisation de l'acidité, l'adsorption de CO est donc à même de caractériser le champ électrostatique local. Ce dernier est particulièrement élevé au voisinage des PBS et le plus élevé au voisinage des sites présents dans une zéolithe comme la mordénite.

## Origines de l'acidité douce des ASA par rapport aux zéolithes

Ces sites PBS permettent également d'anticiper des modifications mécanistiques par rapport aux zéolithes en chimie des carbocations [36]. En effet, il est communément admis que le craquage d'alcènes tel qu'impliqué en hydrocraquage passe par des intermédiaires carbocations, issus de la protonation de ces alcènes (*figure 7a*). S'en suit une rupture de la liaison C-C par β-scission. Sur les sites PBS des ASA, le calcul de l'enthalpie libre des intermédiaires impliqués dans le cas du 2,4,4-triméthylpent-2-ène montre qu'une voie passant par des intermédiaires alcoxyde et non carbocation serait privilégiée (*figure 7b*). L'alcoxyde se distingue du carbocation par l'existence d'une liaison C-O, entre l'atome de carbone chargé du carbocation et un atome d'oxygène du réseau de surface de l'aluminosilicate. À l'inverse, sur une zéolithe de référence (la mordénite), la voie réactionnelle passant par des carbocations est très largement favorisée.

La *figure 7b* montre également que les enthalpies libres associées aux intermédiaires nécessaires à la formation des produits de craquage sont plus élevées sur ASA que sur zéolithe, ce qui permet d'expliquer la moindre réactivité des ASA par rapport aux zéolithes. De plus, la moindre réactivité des ASA par rapport aux zéolithes se traduit par les enthalpies libres beaucoup plus basses qui caractérisent les intermédiaires de craquage dans la mordénite (*figure 7b*). L'origine de cette différence de stabilité a pu être attribuée, à l'échelle moléculaire, à un effet de confinement induit par la microporosité de la zéolithe, mais quasi absent de la surface plus ouverte des ASA.

## Reconnaissance moléculaire à l'interface $Co^{II}/\gamma\text{-}Al_2O_3$, effet passivant du silicium sur ASA

Les catalyseurs métalliques supportés sur oxydes sont généralement synthétisés par imprégnation du support (l'oxyde, ici l'alumine ou l'ASA) par une solution contenant un

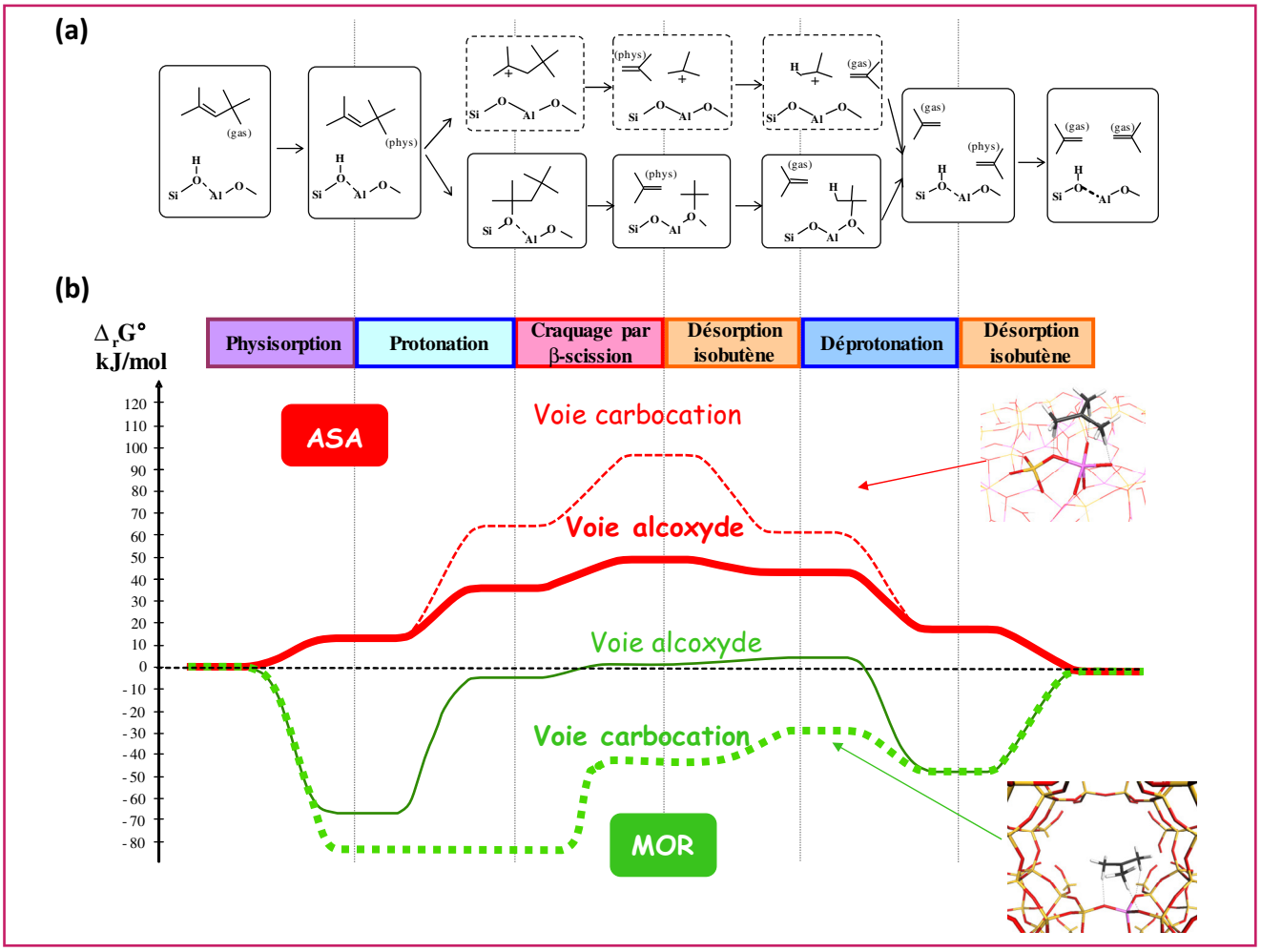


Figure 7 - Réactivité en craquage du 2,4,4-triméthylpent-2-ène sur aluminosilicates, faisant successivement intervenir : (a) l'adsorption de l'alcène au voisinage du site acide, sa protonation par le site acide, à l'origine soit d'un carbocation (voie du haut), soit un alcoxyde par formation d'une liaison C-O, puis craquage par une étape dite de β-scission, avant désorption d'une première molécule d'isobutène (produit de craquage), puis après transfert de proton vers le catalyseur, d'une deuxième molécule d'isobutène. (b) Diagrammes d'enthalpie libre reportant la stabilité des intermédiaires calculée pour chaque étape, à une température de 500 K. Les résultats pour l'ASA sont reportés en rouge et démontrent que la voie passant par des alcoxydes est plus favorable. Les résultats pour la zéolithe mordénite (MOR) sont reportés en vert et présentent une tendance inverse. Les modèles moléculaires représentent l'adsorption des carbocations correspondant à la protonation de l'isobutène sous forme de carbocations.

sel dissous du métal concerné. On considère généralement que le greffage de complexes métalliques en surface peut se produire par échange de ligands avec les hydroxyles de surface. Le solvant est ensuite éliminé par une opération de séchage, puis le solide est « calciné », c'est-à-dire traité thermiquement sous atmosphère généralement oxydante. Le précurseur oxyde est alors converti en phase métallique par une étape de réduction, souvent au moyen d'un traitement thermique sous flux de $H_2$.

Optimiser ces catalyseurs métalliques supportés par rapport aux exigences des procédés requiert une connaissance approfondie de l'environnement des atomes constituant la phase active, à chaque stade de l'étape de préparation de ces systèmes. L'étape d'imprégnation se déroulant en phase liquide requiert une description dynamique des interfaces liquide/solide, ce qui constitue pour le calcul DFT un défi très actuel, dans la mesure où cette dynamique requiert l'accumulation de très nombreux pas de calcul pour décrire quelques dizaines de picosecondes [35]. Nous avons jusque-là focalisé nos efforts sur l'état après séchage, permettant de s'affranchir de la description délicate des interfaces liquide/solide, dans le cas du système $Co^{II}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et $Co^{II}$/ASA [37]. Des catalyseurs à base de cobalt sont employés largement en hydrodésulfuration, en synthèse Fischer-Tropsch, dans des réactions d'évolution de l'oxygène, et dans la chimie de la conversion des molécules présentant un seul atome de carbone, entre autres.

Sur les mêmes modèles théoriques de surface d'alumine-gamma que ceux évoqués dans la genèse du modèle d'alumine silicée [29], les calculs DFT tendent à démontrer que les modes de coordination des précurseurs métalliques fréquemment invoqués (coordination aux hydroxyles de surface d'un complexe $Co(H_2O)_6^{2+}$) ne mènent pas aux espèces cobalt octaédriques observées expérimentalement [38]. Les greffons les plus stables sont obtenus par l'incorporation additionnelle, dans la sphère de coordination du métal, d'atomes d'oxygène du réseau de l'alumine, ce qui est permis par la proximité structurale des environnements privilégiés de l'aluminium et du cobalt : il s'agit de la manifestation d'un phénomène de reconnaissance structurale, proposé initialement par Fischer dans le cas des enzymes [39], comme illustré sur la *figure 8a*. Le calcul permet en outre de proposer un mécanisme de croissance de feuillets d'hydroxyde de cobalt en épitaxie avec le support, lorsque des quantités croissantes

de complexes de Co(II) sont greffées sur la surface. Le calcul permet également de prédire la géométrie des sites de greffage et les orientations de ces feuillets par rapport au support alumine, et de rationnaliser certaines observations expérimentales faites en EXAFS et UV-visible [38].

Le calcul de l'interaction des mêmes précurseurs de cobalt avec des modèles de surfaces de silice-alumine amorphe précédemment décrits [30] (*figure 8b*) a également été réalisé selon une approche similaire [37]. Dans ce cas néanmoins, le caractère amorphe de la surface limite les occurrences du phénomène de reconnaissance structurale, mise en évidence dans le cas de l'alumine γ, et ainsi limite les interactions fortes entre support et précurseur métallique. Le silicium passive ainsi la surface de l'alumine, ce qui induit une moindre proportion d'oxydes mixtes cobalt-aluminium réfractaires à la réduction obtenus avec la silice-alumine comme support [19].

## Conclusions et perspectives

L'apport du calcul DFT dans la simulation des silice-alumines amorphes est donc de plusieurs ordres : structural, spectroscopique, ainsi que sur le plan de la réactivité chimique. L'apport principal de ces études est la mise en évidence des sites de type « pseudo-bridging silanols » et de leur différence en termes d'acidité de Brønsted par rapport aux zéolithes. On peut envisager à l'avenir une extension des concepts trouvés ici pour :

- d'autres types d'ASA, obtenues par alumination de la silice, par coprécipitation ou cogélication de précurseurs de silice et d'alumine, par exemple ;
- d'autres types de réactions, telles que les réactions d'isomérisation d'alcènes, pour comprendre de manière plus complète le comportement des ASA en hydrocraquage. La déshydratation de l'isopropanol en propène et diisopropyléther, réaction d'intérêt en transformation de la biomasse et pour laquelle la combinaison de la DFT et de l'expérimentation s'est déjà avérée fructueuse dans le cas de l'alumine-gamma [40], donne lieu à des développements en cours sur ASA ;
- l'étape d'imprégnation et de calcination des catalyseurs métalliques supportés. Dans la mesure où l'étape d'imprégnation se déroule en phase liquide, une meilleure connaissance de la structure et de la dynamique des interfaces liquide/solide est requise. Quant aux étapes de calcination et activation qui suivent le séchage, la mobilité des espèces en surface est également une caractéristique qu'il est à ce jour ardu de modéliser explicitement. Certaines de ces questions font l'objet de recherches expérimentales et théoriques menées dans le projet ANR-14-CE08-0019 SLIMCAT (« Solid-Liquid Interface at a Molecular scale for CATalysis ») [41].

Du point de vue méthodologique, les données thermodynamiques et cinétiques calculées *ab initio* peuvent également être introduites dans des modèles d'échelles supérieures, notamment des modèles microcinétiques, pour accéder à une prédiction de quantités macroscopiquement mesurables comme l'activité et la sélectivité du catalyseur [42]. Cette perspective est donc naturellement envisagée dans la simulation des réactions catalytiques sur ASA. De manière générale, dans l'investigation de mécanismes réactionnels complexes et la simulation des interfaces liquide/solide, le recours à des techniques de dynamique moléculaire avancées [43-44], permettant à la fois une étude configurationnelle beaucoup plus poussée que les approches statiques reportées ici et une prise en compte explicite des effets de température, sera d'un grand bénéfice à l'avenir.

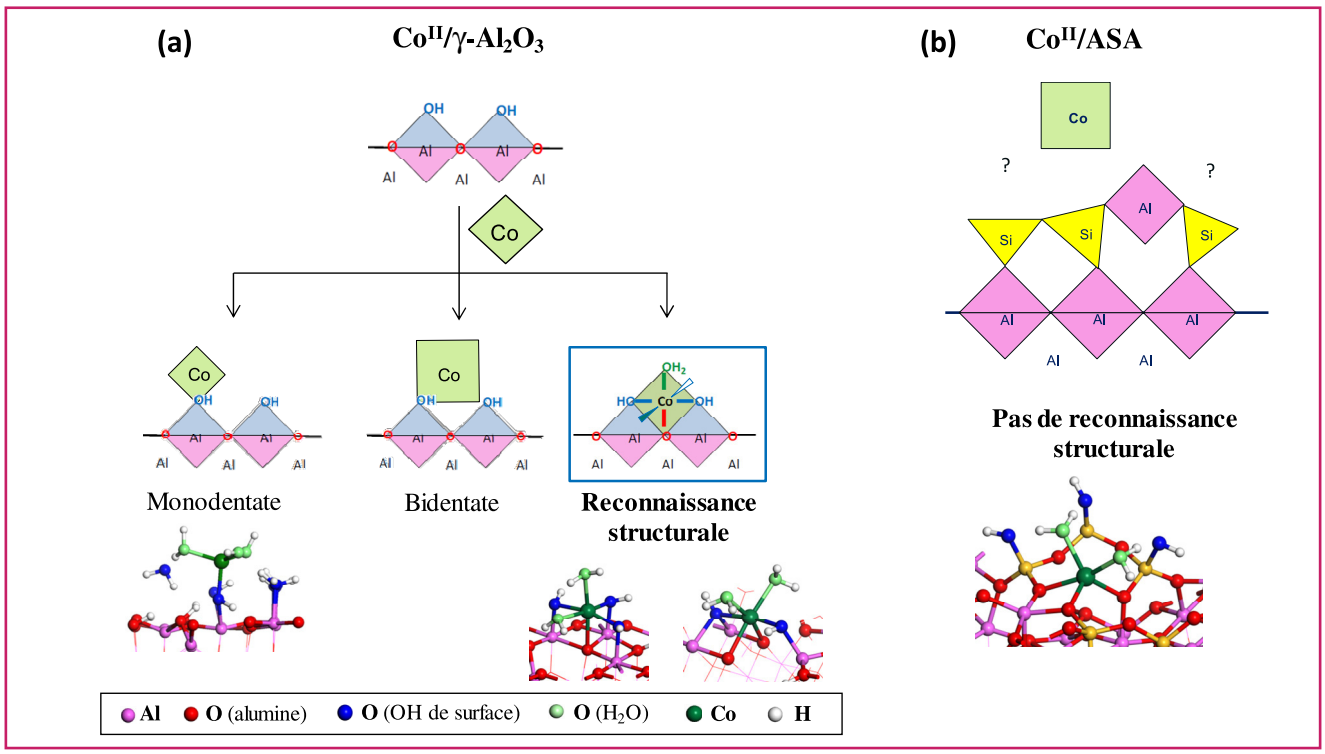


Figure 8 - Structures formées par l'interaction du complexe $Co(H_2O)_6^{2+}$ avec (a) l'alumine-gamma, (b) la silice-alumine amorphe, après séchage. Fréquemment, des modes de coordination aux hydroxyles sont invoqués pour un tel échange, tels que ceux nommés « monodentate » et « bidentate ». Sur $\gamma$-$Al_2O_3$, la structure la plus stable est en fait issue d'un phénomène de reconnaissance structurale, impliquant la formation d'une liaison Co-O avec des oxygènes du réseau de l'alumine elle-même. Une telle reconnaissance est perdue sur ASA, en raison du caractère amorphe du solide, ce qui réduit la formation d'espèces oxydes réfractaires à la réduction.

*Les auteurs remercient Hervé Toulhoat (IFPEN) pour le soutien à ces études, ainsi que les nombreux collègues expérimentateurs impliqués dans la discussion de ces résultats, en particulier A. Chaumonnot, M. Digne d'IFPEN, J. van Bokhoven et C. Copéret de l'ETH-Zürich.*

## Références


[1] Berzelius J.J., Quelques idées sur une nouvelle force agissant dans les combinaisons des corps organiques, *Annal. Chim. Phys.*, **1836**, *61*, p. 146.
[2] Brückner A., Looking on heterogeneous catalytic systems from different perspectives: multitechnique approaches as a new challenge for in situ studies, *Catal. Rev.*, **2003**, *45*, p. 97.
[3] Buurmans I.L., Weckhuysen B.M., Heterogeneities of individual catalyst particles in space and time as monitored by spectroscopy, *Nature Chem.*, **2012**, *4*, p. 873.
[4] Bordiga S., Groppo E., Agostini G., van Bokhoven J.A., Lamberti C., Reactivity of surface species in heterogeneous catalysts probed by in situ X-ray absorption techniques, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 1736.
[5] Gleaves J.T., Yablonskii G.S., Phanawadee P., Schuurman Y., TAP-2: an interrogative kinetics approach, *Appl. Catal. A*, **1997**, *160*, p. 55.
[6] van Santen R., Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, p. 57.
[7] Hammer B., Nørskov J.K., Theoretical surface science and catalysis: calculations and concepts, *Adv. Catal.*, **2000**, *45*, p. 71.
[8] Chizallet C., Raybaud P., Density functional theory simulations of complex catalytic materials in reactive environments: beyond the ideal surface at low coverage, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, p. 2797.
[9] Uytterhoeven J.B., Christner L.G., Hall W.K., Studies of the hydrogen held by solids. VIII. The decationated zeolites, *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, p. 2117.
[10] Haag W.O., Lago R.M., Weisz P.B., The active site of acidic aluminosilicate catalysts, *Nature*, **1984**, *309*, p. 589.
[11] Mortier W.J., Sauer J., Lercher J.A., Noller H., Bridging and terminal hydroxyls: a structural chemical and quantum chemical discussion, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, p. 905.
[12] Derouane E.G., Zeolites as solid solvents, *J. Mol. Catal. A*, **1998**, *134*, p. 29.
[13] Marcilly C., *Catalyse acido-basique*, Éditions Technip, **2003**.
[14] Bertoncini F., Bonduelle-Skrzypcak A., Francis J., Guillon E., Hydrocracking, in *Catalysis by Transition Metal Sulphides: from Molecular Theory to Industrial Applications*, H. Toulhoat, P. Raybaud (ed.), Éditions Technip, **2013**, p. 609.
[15] Bond J.Q., Alonso D.M., Wang D., West R.W., Dumesic J.A., Integrated catalytic conversion of γ-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels, *Science*, **2010**, *327*, p. 1110.
[16] Euzen P., Raybaud P., Krokidis X., Toulhoat H., Loarer J.L., Jolivet J.-P., Froidefond C., Alumina, in *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (ed.), Wiley-VCH, **2002**.
[17] *Catalysis by Transition Metal Sulphides, From Molecular Theory to Industrial Application*, H. Toulhoat, P. Raybaud (ed.), Éditions Technip, **2013**.
[18] Hahn M.W., Copeland J.R., van Pelt A.H.,Sievers C., Stability of amorphous silica-alumina in hot liquid water, *ChemSusChem*, **2013**, *6*, p. 2304.
[19] Jean-Marie A., Griboval-Constant A., Khodakov A.Y., Diehl F., Cobalt supported on alumina and silica-doped alumina: catalyst structure and catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis, *C.R. Chimie*, **2009**, *12*, p. 660.
[20] Trombetta M., Busca G., Rossini S., Piccoli V., Cornaro U., Guercio A., Catani R., Willey R.J., FT-IR studies on light olefin skeletal isomerization. III. Surface acidity and activity of amorphous and crystalline catalysts belonging to the $SiO_2$-$Al_2O_3$ system, *J. Catal.*, **1998**, *179*, p. 581.
[21] Crépeau G., Montouillout V., Vimont A., Mariey L., Cseri T., Maugé F., Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an IR and NMR study, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, p. 15172.
[22] Toulhoat H., Modélisation moléculaire, *Techniques de l'Ingénieur*, **2007**, *Modélisation en génie des procédés*, j1011 à j1014.
[23] Digne M., Raybaud P., Sautet P., Toulhoat H., Étude théorique *ab initio* des surfaces d'oxydes, *L'Act. Chim.*, **2006**, *298*, p. 23.
[24] Biscay F., Chizallet C., Creton B., Fécant A., Ferrando N., Malfreyt P., Nieto-Draghi C., Raybaud P., Rousseau C., Ungerer P., 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, *L'Act. Chim.*, **2011**, *353-354*, p. 66.
[25] Markovits A., Lepetit M.B., Approches pour le traitement des solides et des surfaces, *L'Act. Chim.*, **2014**, *382-383*, p. 29.
[26] Sautet P., La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable, *L'Act. Chim.*, **2014**, *382-383*, p. 78.
[27] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, p. B864.
[28] 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.
[29] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of gamma-alumina surfaces, *J. Catal.*, **2004**, *226*, p. 54.
[30] Chizallet C., Raybaud P., Pseudo-bridging silanols as versatile Brønsted acid sites of amorphous aluminosilicates surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 2891.
[31] Chizallet C., Raybaud P., Acidity of amorphous silica-alumina: from coordination promotion of Lewis sites to proton transfer, *ChemPhysChem*, **2010**, *11*, p. 105.
[32] Valla M., Rossini A.J., Caillot M., Chizallet C., Raybaud P., Digne M., Chaumonnot A., Lesage A., Emsley L., van Bokhoven J.A., Coperet C., Atomic description of the interface between silica and alumina in aluminosilicates through dynamic nuclear polarization surface-enhanced NMR spectroscopy and first-principles calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 10710.
[33] Leydier F., Chizallet C., Chaumonnot A., Digne M., Soyer E., Quoineaud A.A., Costa D., Raybaud P., Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: the molecular rules of proton transfer, *J. Catal.*, **2011**, *284*, p. 215.
[34] Leydier F., Chizallet C., Costa D.,Raybaud P., CO adsorption on amorphous silica-alumina: electrostatic or Brønsted acidity probe?, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 4076.
[35] Motta A., Gaigeot M.-P., Costa D., AIMD evidence of inner sphere adsorption of glycine on a stepped (101) boehmite AlOOH surface, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, p. 23418.
[36] Leydier F., Chizallet C., Costa D., Raybaud P., Revisiting carbenium chemistry on amorphous silica-alumina: unraveling their milder acidity as compared to zeolites, *J. Catal.*, **2015**, *325*, p. 35.
[37] Larmier K., Chizallet C., Raybaud P., Tuning the metal-support interaction by structural recognition of cobalt-based catalyst precursors, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 6824.
[38] Chisholm-Brause C.J., O'Day P.A., Brown G.E., Parks G.A., Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from X-ray absorption spectroscopy, *Nature*, **1990**, *348*, p. 528.
[39] Fischer E., Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme, *Berichte der Deutsche Chemikalische Gesellschaft*, **1894**, *27*, p. 2985.
[40] Larmier K., Chizallet C., Cadran N., Maury S., Abboud J., Lamic-Humblot A.-F., Marceau E., Lauron-Pernot H., Mechanistic investigation of isopropanol conversion on alumina catalysts: location of active sites for alkene/ether production, *ACS Catalysis*, **2015**, *5*, p. 4423.
[41] www.slimcat.fr
[42] Salciccioli M., Stamatakis M., Caratzoulas S., Vlachos D.G., A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: mechanism development for complexity and emergent behavior, *Chem. Eng. Sci.*, **2011**, *66*, p. 4319.
[43] Van Speybroeck V., De Wispelaere K., Van der Mynsbrugge J., Vandichel M., Hemelsoet K., Waroquier M., First principle chemical kinetics in zeolites: the methanol-to-olefin process as a case study, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 7326.
[44] Bučko T., Hafner J., The role of spatial constraints and entropy in the adsorption and transformation of hydrocarbons catalyzed by zeolites, *J. Catal.*, **2015**, *329*, p. 32.

C. Chizallet

K. Larmier

F. Leydier

**Céline Chizallet** (*auteur correspondant*)
est ingénieure-chercheuse et chef de projet à IFPEN[1] dans le domaine de la modélisation moléculaire appliquée en catalyse hétérogène. Elle est présidente du GECAT (Groupe d'étude sur la catalyse), groupe thématique de la Société Chimique de France lié à la division Catalyse, et a reçu le prix Edith Flanigen 2015.
**Kim Larmier**
a été stagiaire à IFPEN en 2011-2012. Il travaille actuellement à l'ETH de Zürich[2].
**Fabien Leydier**
a été doctorant à IFPEN de 2009 à 2012. Il travaille actuellement chez Bull SAS, Bruyères-le-Châtel[3].
**Dominique Costa**
est directrice de recherche au CNRS à Chimie ParisTech[4].
**Pascal Raybaud**
est expert et chef de projet IFPEN dans le domaine de la modélisation moléculaire appliquée en catalyse hétérogène[1].

D. Costa

P. Raybaud

1 IFP Énergies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Rond-point de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.
Courriels : celine.chizallet@ifpen.fr ; pascal.raybaud@ifpen.fr
2 Department of Chemistry and Applied Biosciences, HCI H 229, ETH Zürich, Vladimir-Prelog-Weg 2, CH-8093 Zürich.
Courriel : kim.larmier@normalesup.org
3 Bull SAS, Campus Ter@tec, 2 rue de la Piquetterie, F-91680 Bruyères-le-Châtel.
4 Institut de Recherches de Chimie de Paris, Chimie ParisTech CNRS UMR 8247, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris.
Courriel : dominique.costa@chimie-paristech.fr