

Couplage expérimentation/modélisation multi-échelle pour la détermination des mécanismes réactionnels

Cas de la transformation de l'isopropanol sur alumine

Kim Larmier, Céline Chizallet, Éric Marceau et Hélène Lauron-Pernot

Résumé La complexité de l'élucidation de mécanismes réactionnels en catalyse hétérogène nécessite de recourir à des méthodologies associant expérience et modélisation à différentes échelles. Cet article montre les bénéfices qui peuvent être tirés de la synergie entre modélisation moléculaire, modélisation cinétique et approche expérimentale pour la détermination du mécanisme d'une réaction de déshydratation d'un alcool biosourcé sur alumine γ . Des itérations successives entre les différentes approches permettent de construire des modèles cinétiques consolidés assortis d'une description à l'échelle moléculaire des chemins réactionnels.

Mots-clés Modélisation cinétique, modélisation moléculaire, DFT, cinétique, alumine γ , déshydratation des alcools.

Abstract **Mixed experience/multi-scale modeling approach for the determination of reaction mechanisms: the case study of isopropanol dehydration on γ -alumina**

Unraveling reaction mechanisms in heterogeneous catalysis is a complex matter and requires to implement approaches in which experimental measurements and modeling at different scales must be coupled. This article shows the benefits of combining molecular modeling, kinetic modeling and an experimental approach in the case of the dehydration of a bio-sourced alcohol on γ -alumina. Successive feedbacks between the different methods allow to construct kinetic models based on a rational description of the reaction pathways at the molecular level.

Keywords Kinetic modeling, molecular modeling, DFT, kinetics, γ -alumina, alcohol dehydration.

L'élucidation des mécanismes réactionnels est une étape critique pour la rationalisation de l'activité d'un catalyseur. En catalyse hétérogène, la réaction chimique se déroule entre une phase fluide (liquide ou gazeuse) et la surface du catalyseur, qui est difficile à caractériser à l'échelle locale en conditions de réaction. L'étude de mécanismes réactionnels et l'identification des « sites actifs » [1] est de ce fait complexe et nécessite d'avoir recours à des méthodologies variées, notamment de modélisation.

La modélisation moléculaire appliquée à la réactivité des surfaces, décrite en plusieurs occasions dans *L'Actualité Chimique* [2-3], est un outil précieux pour obtenir des informations mécanistiques à l'échelle du site actif et sur l'interaction surface-réactifs. Néanmoins, en raison du coût computationnel important des calculs de chimie quantique, seul un nombre limité de configurations peut généralement être étudié. Les calculs se limitent alors à des taux de recouvrements de la surface faibles, et donc potentiellement éloignés de conditions réactionnelles réalistes, ne prenant pas en compte l'effet du potentiel chimique des réactifs (concentration pour un réactif en phase liquide, pressions partielles en phase gaz).

La modélisation cinétique est un autre outil utilisé pour l'élucidation des mécanismes réactionnels [4]. Dans un modèle microcinétique, les équations de vitesses sont intégrées pour un ensemble d'actes élémentaires postulés,

caractérisés chacun par une constante de vitesse. Généralement, les constantes de vitesses sont des paramètres que l'on ajuste par comparaison avec des jeux de données cinétiques expérimentales. Les modèles obtenus peuvent être suffisamment performants d'un point de vue cinétique pour l'application, mais ils reposent souvent sur un grand nombre d'hypothèses simplificatrices (en termes de nature d'intermédiaires et de nombre d'étapes) et ne fournissent pas d'informations à l'échelle moléculaire, notamment sur la nature du ou des sites actifs.

Cependant, les bénéfices des deux échelles de modélisation peuvent être combinés, en synergie avec une approche expérimentale. L'exemple que nous proposons ici porte sur l'élucidation de mécanismes réactionnels pour la conversion en phase gaz d'alcools issus de la biomasse [5-6]. En particulier, la déshydratation de l'isopropanol sur alumine γ mène à deux produits : le propène (déshydratation intramoléculaire), produit très recherché pour la synthèse du polypropylène, ou le diisopropyléther (déshydratation intermoléculaire), utilisé comme additif dans certaines formulations de carburants. Il s'agit *a priori* d'une réaction relativement simple et étudiée depuis plusieurs décennies, mais dont le mécanisme réactionnel reste mal compris [4, 7-8]. Nous allons montrer qu'il est possible de construire des modèles cinétiques consolidés à partir d'une connaissance du fonctionnement du système à l'échelle moléculaire,

permettant de prévoir l'activité et la sélectivité du catalyseur dans des échelles de pressions et de températures compatibles avec l'expérience. Les procédures expérimentales et computationnelles sont décrites en détail dans les références [5-6].

Approche moléculaire

La première étape consiste à identifier les modèles de surface les plus pertinents. L'alumine γ se présente sous la forme de plaquettes exposant principalement deux types de facettes cristallines possédant des sites non équivalents, notées (100) et (110), pour lesquelles ont été construits des modèles moléculaires bien établis (*figure 1*) [9]. Dans les conditions expérimentales usuelles de la déshydratation des alcools (catalyseur pré-activé à 450 °C, réaction à 200 °C), les calculs montrent que l'état d'hydratation des surfaces est différent : si les facettes (100) sont totalement déshydratées, les facettes (110) retiennent une quantité adsorbée substantielle (taux d'hydratation de 9,0 OH-nm⁻²) [6, 9-10].

Nous avons donc considéré ces modèles de surface pour explorer les voies de déshydratation de l'isopropanol par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, « density functional theory »). Différents mécanismes réactionnels ont été envisagés pour la formation du propène et du diisopropyléther sur les sites des faces (100) et (110). L'analyse des chemins les plus favorables permet d'identifier les sites les plus actifs. Il apparaît que les barrières d'activation calculées sont notablement plus élevées sur la surface (110) pour la formation du propène comme de l'éther : le calcul des constantes de vitesses, dans le cadre de la théorie de l'état de transition d'Eyring, indique que la surface (110) est environ mille fois moins active que la surface (100). Ceci s'explique par le fait que les facettes (110) retiennent un certain degré d'hydratation : l'eau adsorbée empoisonne à la fois les sites acides de Lewis les plus actifs et les atomes d'oxygène basiques requis pour les deux réactions de déshydratation. Étant donnée la différence importante de réactivité des deux facettes, nous retenons seulement les faces (100) pour la suite de l'étude. Le site identifié comme le plus actif est une paire acide-base de surface comprenant un atome d'aluminium pentacoordiné Al_v, associé à un atome d'oxygène basique contigu. Une caractéristique très importante révélée par cette étude est que les formations de l'éther et du propène impliquent un intermédiaire commun : l'isopropanol adsorbé sur le site actif identifié.

Les enthalpies d'activation calculées par DFT pour les chemins réactionnels les plus favorables sont comparées aux valeurs mesurées au cours d'expériences de cinétique en réacteur ouvert. Les valeurs obtenues sont en très bon accord : pour la formation du propène, 128 ± 5 kJ·mol⁻¹ (exp.) contre 126 kJ·mol⁻¹ (calc., mécanisme type E2), et pour la formation de l'éther, 118 ± 5 kJ·mol⁻¹ (exp.) contre 112 kJ·mol⁻¹ (calc., mécanisme type S_N2). Cependant, et cela peut paraître paradoxal, les expériences montrent que l'éther est le produit minoritaire (au maximum, sélectivité de 20 %), alors que l'enthalpie d'activation pour sa formation est plus favorable que pour le propène. Cette apparente contradiction trouve sa solution dans l'examen de l'entropie d'activation, notablement défavorable à la formation de l'éther : $\Delta_r S^\ddagger = -36 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, contre $-8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la formation du propène.

L'étude mécanistique par DFT associée à des résultats expérimentaux permet donc de déterminer les mécanismes préférentiels pour la formation compétitive des deux produits,

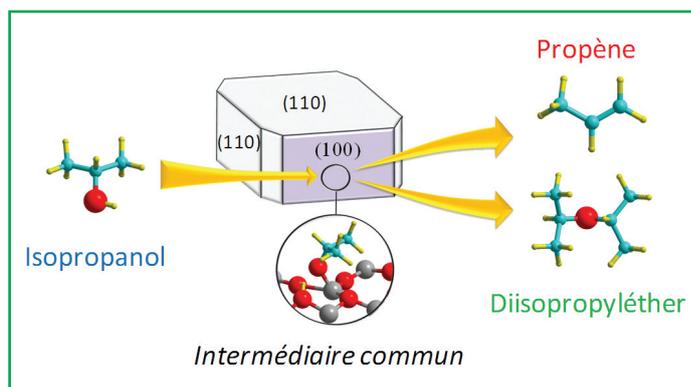


Figure 1 - Schéma de déshydratation des alcools sur alumine γ déterminé par DFT. La formation du propène et de l'éther procède via un intermédiaire commun. Cyan : carbone ; rouge : oxygène ; jaune : hydrogène. Adapté de [5], © 2015 American Chemical Society.

ainsi que de caractériser les sites actifs les plus probables, comme le résume la *figure 1*. Néanmoins, cette analyse ne fournit pas d'information quantitative quant à l'activité ou à la sélectivité du catalyseur *dans des conditions opératoires données*. Pour cela, le recours à un modèle cinétique alimenté par les résultats de modélisation moléculaire est nécessaire : ceci constitue une modélisation « multi-échelles ».

Modélisation cinétique

Qu'il s'agisse de la formation de l'éther ou de celle du propène, les deux chemins nécessitent l'intervention de sites de surface à proximité de la paire active Al-O et de l'intermédiaire identifiés sur la face (100). Le modèle cinétique doit donc englober une portion de surface étendue autour du site actif, sur laquelle se produisent les différentes étapes élémentaires du mécanisme complet. Nous appellerons cette zone « macro-site », sur laquelle nous définissons trois sites d'adsorption (*figure 2a*) : le site actif « principal » (site 1, rond) sur lequel se forme l'intermédiaire commun, un site requis pour l'adsorption du propène à l'issue de sa formation (site 3, losange), et un site pour l'adsorption de la deuxième molécule d'isopropanol nécessaire à la condensation bimoléculaire de formation de l'éther (site 2, carré). Le schéma réactionnel complet construit sur ce « macro-site » comprend (*figure 2b*) :

- la voie rouge qui permet la formation de propène et d'eau : l'isopropanol s'adsorbe sur le site 1, est décomposé en propène et eau, lesquels désorbent pour régénérer le site actif « nu » ;
- la voie verte qui permet la formation d'éther et d'eau : l'isopropanol s'adsorbe sur le site 1, puis une deuxième molécule s'adsorbe sur le site 2, puis l'ensemble évolue vers l'éther (site 2) et l'eau (site 1) qui désorbent enfin ;
- la voie bleue qui figure une réaction secondaire révélée par l'expérience, la décomposition de l'éther en propène et isopropanol : l'éther s'adsorbe sur le site 1, où il est décomposé en propène et isopropanol.

Les constantes de vitesses considérées pour l'intégralité de ces étapes élémentaires sont calculées par DFT.

L'évolution des pressions partielles qui découle de ce modèle est comparée avec les valeurs mesurées pour une série de paramètres expérimentaux donnés : température, pression ou temps de contact (ce dernier cas est présenté sur la *figure 3*, où les courbes en pointillés correspondent à

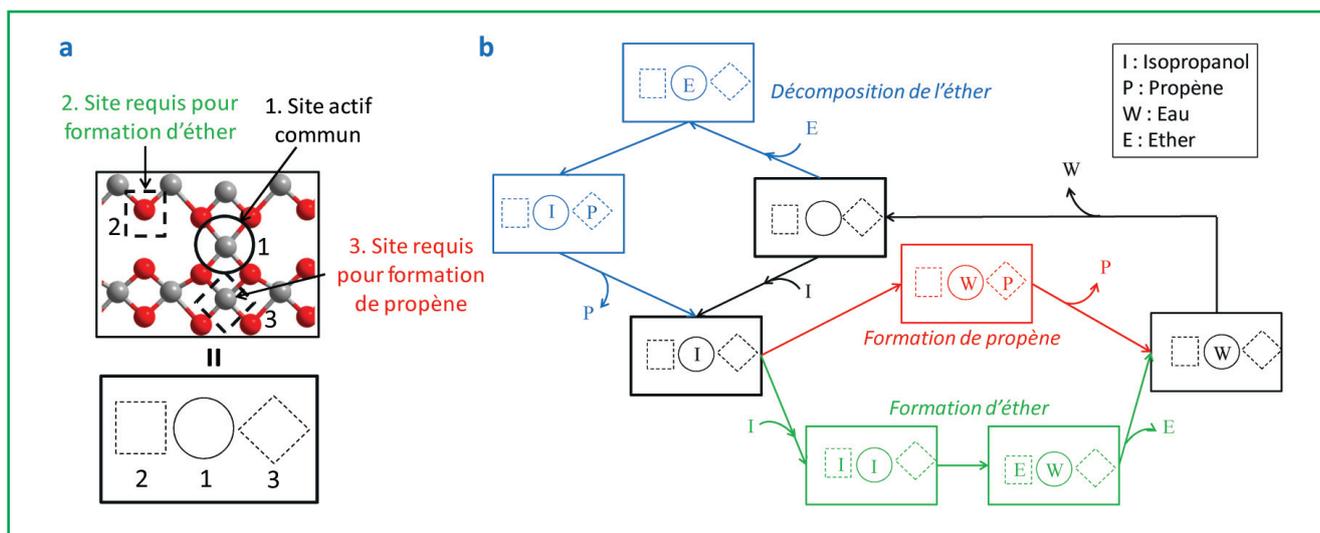


Figure 2 - (a) Modèle moléculaire du macro-site identifié sur les facettes (100). Gris : aluminium ; rouge : oxygène. (b) Schéma simplifié du mécanisme réactionnel de la transformation de l'isopropanol sur alumine γ . Adapté de [6], © 2016 American Chemical Society.

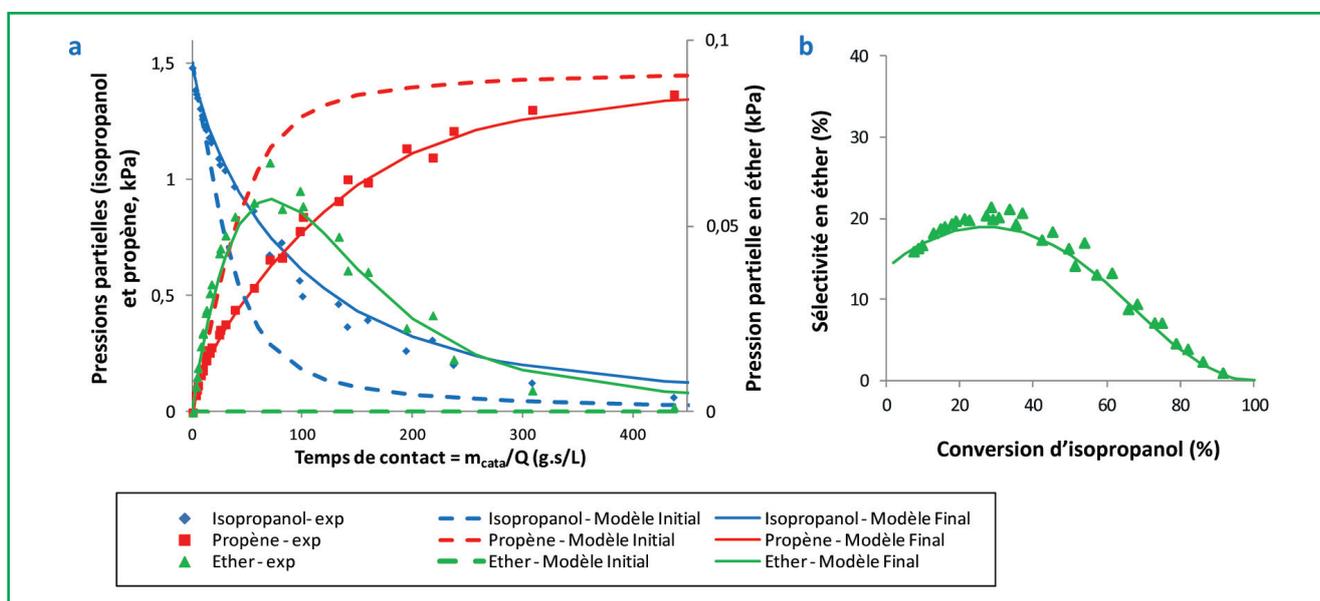


Figure 3 - Comparaison des mesures expérimentales et de la modélisation cinétique (température de réaction : 200 °C). (a) Évolution des pressions partielles d'isopropanol, de propène (axe de gauche) et d'éther (axe de droite) en fonction du temps de contact. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les courbes en pointillés et en traits pleins aux simulations obtenues avant ou après ajustements, respectivement. (b) Évolution de la sélectivité en éther en fonction de la conversion d'isopropanol. Adapté de [6], © 2016 American Chemical Society.

cette première modélisation). Même en tenant compte de l'incertitude intrinsèque sur les constantes de vitesses, la comparaison avec l'expérience souffre de certains écarts : - si les vitesses de formation du propène sont bien reproduites aux faibles temps de contact, elles sont surestimées aux temps de contact élevés, c'est-à-dire quand la quantité de propène et d'eau augmente en phase gaz ; - les vitesses de formation de l'éther sont largement sous-estimées quel que soit le temps de contact. En conséquence, la sélectivité pour l'éther est quasi nulle (contre environ 20 % expérimentalement).

Certains événements externes au site actif ont donc été négligés dans la modélisation moléculaire. En particulier, les calculs de modélisation ont été réalisés sur des surfaces

à faibles taux de recouvrement (une molécule d'isopropanol par cellule), alors que dans les conditions opératoires réelles, le recouvrement en isopropanol et/ou en eau est très élevé. Modéliser correctement la cinétique nécessite donc de réexaminer les résultats de modélisation moléculaire à la lumière de ces effets de recouvrement jusqu'ici négligés.

Des calculs de modélisation moléculaire complémentaires ont alors révélé que des interactions coopératives entre les molécules d'eau ou d'alcool adsorbées au sein du macro-site, liées au taux de recouvrement élevé, stabilisent l'adsorption des molécules par rapport à ce que l'on observe sur la surface nue, ce qui se traduit par des effets d'inhibition ou de renforcement de certaines des voies du modèle présenté en figure 2 (voir [5]). L'adaptation du modèle

cinétique par prise en compte de ces effets d'adsorption coopératifs et l'ajustement de certaines constantes dans les limites de la plage d'incertitude intrinsèque attendue de la DFT (environ $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les énergies, $15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les entropies) permettent alors d'aboutir à un modèle qui reproduit de manière très satisfaisante à la fois l'activité du catalyseur *sur toute la plage de conversion*, et l'évolution de la sélectivité en éther avec l'avancement de la réaction (figure 3, traits pleins). La validité de ce modèle a pu être évaluée dans d'autres conditions opératoires (température différente ou changement de flux réactionnel) par comparaison avec des résultats expérimentaux additionnels. Ceci ouvre des perspectives intéressantes pour son utilisation pour la prédiction des vitesses et sélectivités dans une large gamme de conditions expérimentales.

L'étude présentée ici montre le parti qui peut être tiré d'une approche mixte alliant expérience et modélisation multi-échelles dans l'élucidation des mécanismes réactionnels. Par itérations successives entre les deux échelles de modélisation et l'expérience, un modèle présentant des qualités prédictives remarquables sur une large plage de conditions opératoires peut être construit. La force d'un tel modèle est de conserver une justification à l'échelle moléculaire des étapes proposées. D'un point de vue pratique, les éléments mécanistiques acquis montrent que l'activité de l'alumine peut être améliorée par des voies synthétiques, en augmentant le ratio de facettes (100) par exemple; mais en revanche, l'intermédiaire réactionnel étant commun aux deux voies de déshydratation, il n'est pas possible de modifier les sélectivités en alcène et en éther de cette manière.

Les auteurs remercient leurs collègues Nicolas Cadran, Sylvie Maury, André Nicolle (IFPEN) et Anne-Félicie Lamic-Humblot (LRS, UPMC), qui ont contribué à la réalisation de cette étude.

Références

- [1] Taylor H.S., A theory of the catalytic surface, *P.R. Soc. London A*, **1925**, 108, p. 105.
- [2] Chizallet C., Larmier K., Leydier F., Costa D., Raybaud P., Modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité de catalyseurs hétérogènes à base de silice-alumines amorphes, *L'Act. Chim.*, **2016**, 403, p. 30.
- [3] Sautet P., La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 78.
- [4] Kang M., DeWilde J.F., Bhan A., Kinetics and mechanism of alcohol dehydration on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: effects of carbon chain length and substitution, *ACS Catal.*, **2015**, 5, p. 602.
- [5] Larmier K., Nicolle A., Chizallet C., Cadran N., Maury S., Lamic-Humblot A.-F., Marceau E., Lauron-Pernot H., Influence of coadsorbed water and alcohol molecules

on isopropyl alcohol dehydration on γ -alumina: multiscale modeling of experimental kinetic profiles, *ACS Catal.*, **2016**, 6, p. 1905.

- [6] 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 Catal.*, **2015**, 5, p. 4423.
- [7] Knözinger H., Köhne R., The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme, *J. Catal.*, **1966**, 5, p. 264.
- [8] Christiansen M.A., Mpourmpakis G., Vlachos D.G., DFT-driven multi-site microkinetic modeling of ethanol conversion to ethylene and diethyl ether on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$, *J. Catal.*, **2015**, 323, p. 121.
- [9] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: a DFT study, *J. Catal.*, **2002**, 211(1), p. 1.
- [10] Joubert J., Fleurat-Lessard P., Delbecq F., Sautet P., Simulating temperature programmed desorption of water on hydrated γ -alumina from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, p. 7392.



K. Larmier



C. Chizallet



E. Marceau



H. Lauron-Pernot

Kim Larmier (auteur correspondant) est chercheur à l'ETH Zürich¹. Il a réalisé sa thèse (2012-2015) au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'UPMC² en collaboration avec IFPEN.

Céline Chizallet est ingénieure-chercheuse et chef de projet à IFPEN dans le domaine de la modélisation moléculaire appliquée en catalyse hétérogène, au sein de la Direction Catalyse et Séparation³.

Éric Marceau a été maître de conférences au Laboratoire de Réactivité de Surface² et est actuellement maître de conférences à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université Lille 1⁴.

Hélène Lauron-Pernot est professeure à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et directrice du Laboratoire de Réactivité de Surface².

¹ ETH Zürich, Department of Chemistry and Applied Biosciences, HCI H 220, Vladimir-Prelog-Weg 2, CH-8093 Zürich.

² Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7197 CNRS, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.
Courriel : kim.larmier@normalesup.org

³ IFP Energies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Rond-Point de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.
Courriel : helene.pernot@upmc.fr

⁴ Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR 8181 CNRS, Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriel : eric.marceau@univ-lille1.fr



La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

https://www.facebook.com/SocieteChimiqueFrance

