

Modélisation *ab initio* de catalyseurs hétérogènes en conditions opératoires: un guide rationnel pour l'optimisation des performances catalytiques

Céline Chizallet

Direction Catalyse et Séparation, Dép. Catalyse par les Métaux et les solides Acido-Basiques
IFP Energies Nouvelles, BP3, 69360 Solaize
celine.chizallet@ifpenergiesnouvelles.fr

Les catalyseurs hétérogènes sont très largement employés en raffinage, pétrochimie et chimie fine, depuis l'échelle du laboratoire jusqu'à l'unité industrielle. La compréhension par le calcul *ab initio* du comportement de catalyseurs de formulation complexe, évoluant en conditions opératoires sévères à différents stades de leur synthèse (milieu solvato) et de leur fonctionnement en unités (faibles pressions d'eau, fortes pressions de réactifs, hautes températures), demeure un enjeu majeur. A l'aide de calculs *ab initio*, le comportement de catalyseurs matures et innovants est étudié. Un dialogue constant est maintenu avec les caractérisations spectroscopiques et catalytiques expérimentales, *via* des modèles thermodynamiques simples permettant de combler l'écart entre simulations et expériences. L'exposé sera ainsi articulé autour de trois parties:

1- Acidité de surface des silice-alumines amorphes

L'alumine-gamma est à la base d'un très large panel de catalyseurs hétérogènes industriels. Après avoir exposé la rationalisation du contrôle morphologique des particules de cet oxyde [1], les modifications de ses propriétés acido-basiques par l'adjonction de silice seront présentées. La nature et le mode de fonctionnement des sites acides des silice-alumines amorphes demeurent un objet de forte controverse, du fait des difficultés d'investigation de ces solides mal définis. Nous montrons [2] que l'interaction silice / alumine génère des OH appelés PBS (Pseudo-Bridging Silanols) à l'origine d'une acidité modérée par rapport aux zéolites, et qui permettent de rationaliser le comportement de ces solides.

2- Interaction métal/support : catalyseurs Pt et Pd déposés sur γ -Al₂O₃

L'alumine sert également de support pour des phases métalliques, souvent constituées d'agrégats de très petite taille. La structure et les propriétés électroniques de particules métalliques à 13 atomes, isolées et supportées sur alumine, ont été modélisées [3]. Une influence notable de l'état d'hydroxylation du support a été notée sur la force de l'interaction métal/support ainsi que sur la morphologie de la particule. L'étude de leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogène révèle une reconstruction dépendante des conditions opératoires.

3- Metal-Organic Frameworks (MOF) en catalyse acido-basique

Au delà des solides usuels en catalyse hétérogène, le potentiel de nouveaux solides est investigué. Les MOFs constituent des solides prometteurs du fait de l'obtention contrôlée de sites bien définis à l'échelle moléculaire et de réactivité ajustable [4]. Nous montrerons aussi que des propriétés catalytiques très intéressantes peuvent être attribuées à leur surface externe [5], ce qui en fait des catalyseurs un peu moins idéaux que prévu ...

[1] D. Chiche, C. Chizallet, O. Durupthy, C. Chanéac, R. Revel, P. Raybaud, J.P. Jolivet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 11310.

[2] C. Chizallet, P. Raybaud. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2891 ; *ChemPhysChem*, **2010**, 11, 105

[3] C. H. Hu, C. Chizallet, H. Toulhoat, P. Raybaud. *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 195416 ; C. H. Hu, C. Chizallet, C. Mager-Maury, M. Corral-Valero, P. Sautet, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.*, **2010**, 274, 99 ; C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *submit*.

[4] Ravon U., Chaplais G., Chizallet C., Seyeedi B., Bonino F., Bordiga S., Bats N., Farrusseng D., *ChemCatChem*, sous presse.

[5] C. Chizallet, N. Bats, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 349 ; C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A.A. Quoineaud, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 12365.