

Prédiction de la réactivité du glycérol sur les catalyseurs métalliques

Jérémy Zaffran*, Carine Michel, Françoise Delbecq, Philippe Sautet**

Laboratoire de Chimie, UMR ENSL-CNRS 5182, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07

*jeremie.zaffran@ens-lyon.fr

**philippe.sautet@ens-lyon.fr

Mots clefs : régression linéaire, prédiction, erreurs, boîte à moustaches, catalyse, DFT

Du fait de l'amenuisement des ressources pétrolières, la valorisation de la biomasse est un défi de taille pour les années à venir. Les réactions chimiques impliquées nécessitent souvent l'utilisation de catalyseurs hétérogènes (solides) tels que les métaux de transition. La modélisation moléculaire peut aider à la conception de catalyseurs de plus en plus performants.

Différentes techniques de la chimie théorique permettent d'étudier la réactivité d'un composé donné. Cependant les molécules issues de la biomasse sont souvent très complexes (près d'une quinzaine d'atomes pour les plus petites) et les techniques classiques de modélisation sont trop coûteuses en temps de calculs pour être applicables. C'est pourquoi, à partir d'analyses statistiques réalisées avec le logiciel R [1] sur des calculs DFT effectués avec le code VASP, [2] nous avons établi des modèles pour prédire efficacement leur réactivité.

Nous nous intéressons dans ce projet à la déshydrogénation sur le rhodium d'un alcool complexe, le glycérol. Les modèles que nous avons établis reposent sur les relations de type BEP (Brønsted-Evans-Polanyi). Ces dernières visent à prédire une grandeur cinétique (l'énergie de l'état de transition par exemple) à partir d'un paramètre thermodynamique (l'énergie de l'état final par exemple), [3] les propriétés thermodynamiques étant usuellement plus faciles à calculer que les propriétés cinétiques (quelques heures contre plusieurs jours).

(fig1)

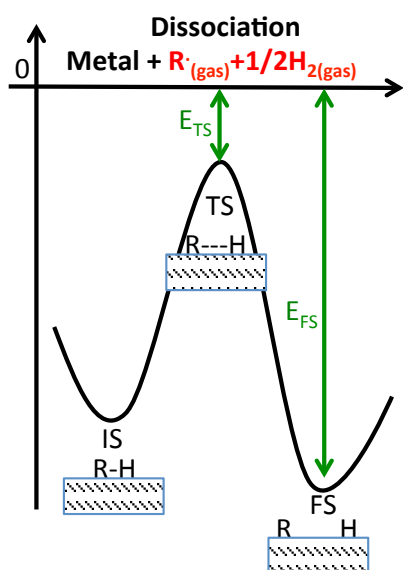


Figure 1: Exemple d'une relation de type BEP dans le cas d'une réaction de déshydrogénation d'une molécule R-H sur une surface. Ce type de relation exige de prendre une référence énergétique. IS : état initial, TS : état de transition, FS : état final

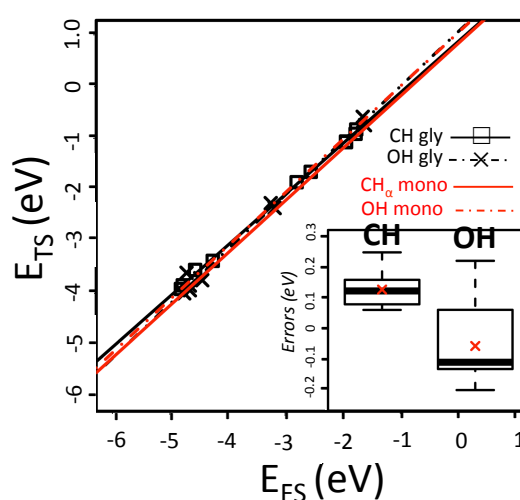


Figure 2: Prédiction de l'énergie des états de transition (E_{TS}) de la déshydrogénation du glycérol sur rhodium à partir de l'énergie des états finaux (E_{FS}), via le modèle obtenu pour les monoalcools. Les distributions d'erreurs pour les dissociations CH et OH sont représentées dans les boîtes à moustaches en bas à droite.

Nous avons considéré un échantillon de monoalcools se déshydrogénant sur le rhodium. Nous avons distingué les sous-ensembles « dissociations CH_α » et « dissociations OH ». Les régressions linéaires établies pour ces échantillons entre les énergies de leurs états de transition et de leurs produits, révèlent des erreurs moyennes absolues (MAE) inférieures à 0.10 eV. Nous avons ensuite appliqué ces modèles au glycérol, et nous avons observé que les énergies des états de transition du glycérol se déduisent de ses états déshydrogénés (produits) via les relations de type BEP établies pour les alcools simples avec des erreurs systématiques de +0.10 eV et -0.10eV, respectivement pour les dissociation CH et OH. (fig2)

Ce travail est donc utile pour réaliser un screening rapide des chemins réactionnels les plus favorables pour des molécules complexes sur un métal donné. Cette méthode appliquée de façon systématique sur différents métaux permet enfin de sélectionner le catalyseur optimal pour une réaction donnée avec un gain de temps considérable. (fig3) En effet, une étude complète de réactivité pour des molécules relativement simples issues de la biomasse nécessite l'optimisation de plus d'une dizaine d'états de transition, soit plus d'un mois de calcul. L'application de cette méthode ramène ce temps à quelques jours seulement.

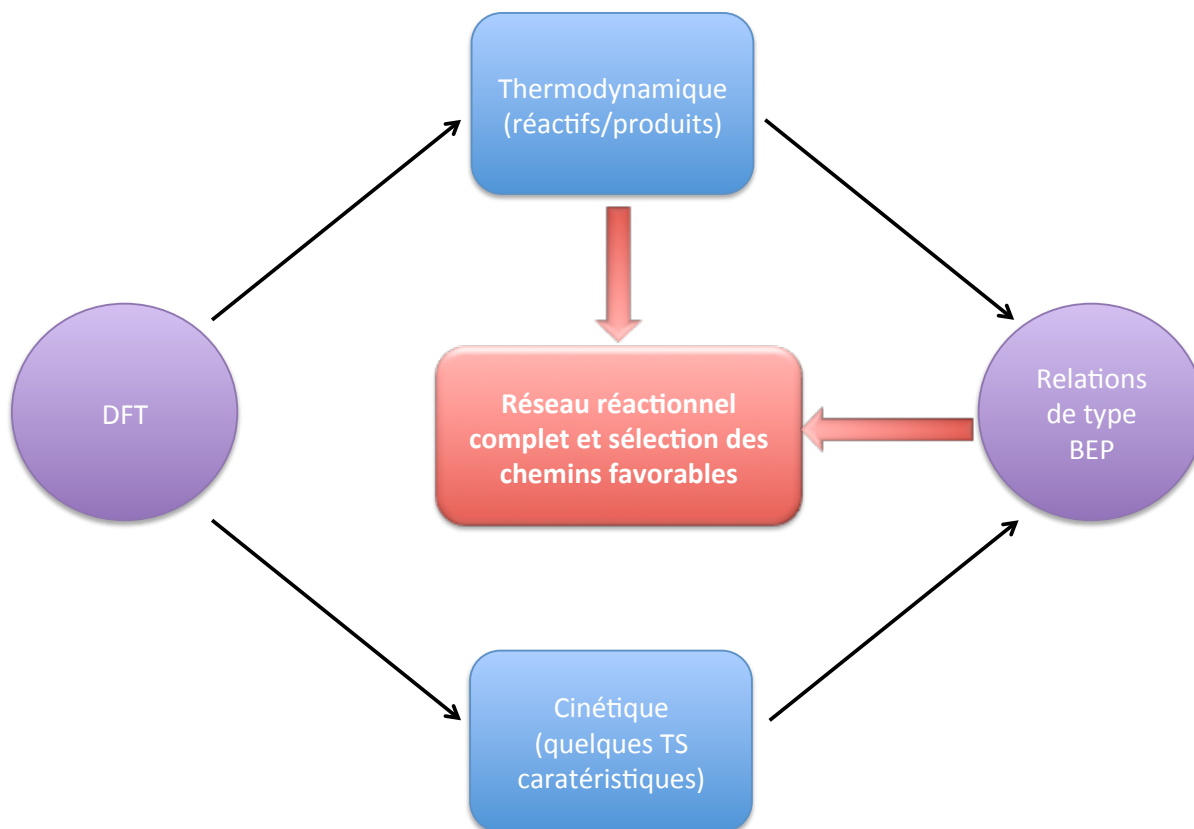


Figure 3: Schéma récapitulatif de l'obtention des relations de type BEP et de leur utilisation pour la conception in silico de catalyseurs plus performants.

Références

- [1] <http://www.r-project.org>
- [2] G.Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 1993, 47, 558
- [3] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, Angew. Chem., Int. Ed. 2009, 48, 8978-8980