

Le Calcul atomistique "ab initio" intensif en catalyse hétérogène :

une voie devenue incontournable du savoir
comme du savoir-faire

Hervé TOULHOAT
Professeur IFP



© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08

Plan de l'exposé

- Qu'est-ce que la catalyse?
- Importance économique de la catalyse
- Catalyse et production d'énergie
- La catalyse dans les priorités stratégiques de l'IFP
- Le calcul ab initio pour la catalyse
- Calcul ab initio et découverte de catalyseurs
- Calcul ab initio et compréhension des mécanismes
- Calcul ab initio et optimisation des catalyseurs industriels
- Les défis de la catalyse au calcul intensif

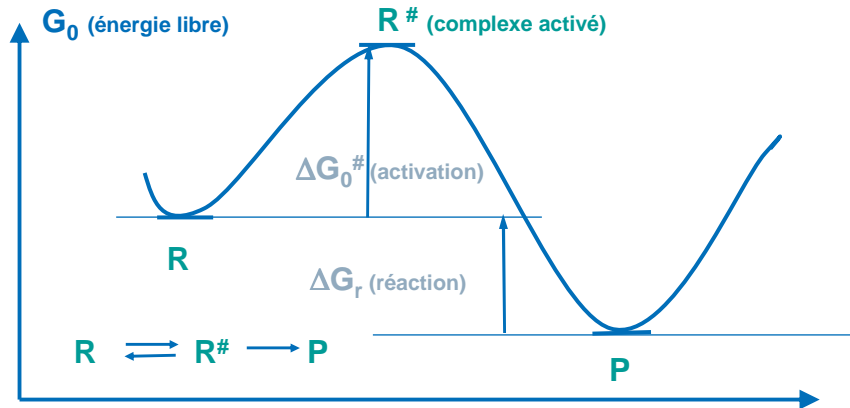
© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08



2

Qu'est-ce que la catalyse?

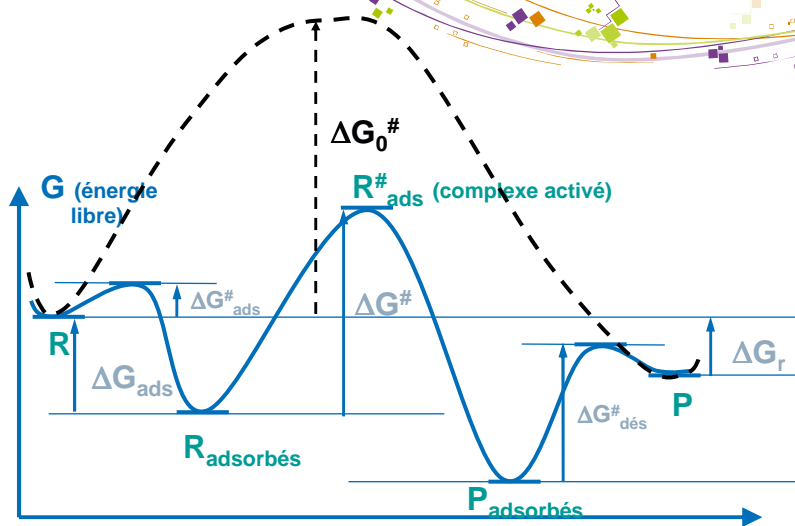


■ Eyring : $\mathfrak{R} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{k_B T}\right)$

Coordonnée de réaction



3 © IFP
Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08



- Un catalyseur est une substance qui abaisse l'énergie d'activation d'une réaction chimique
- Cette substance n'est pas consommée
- La différence de potentiel chimique entre réactifs et produits n'est pas affectée

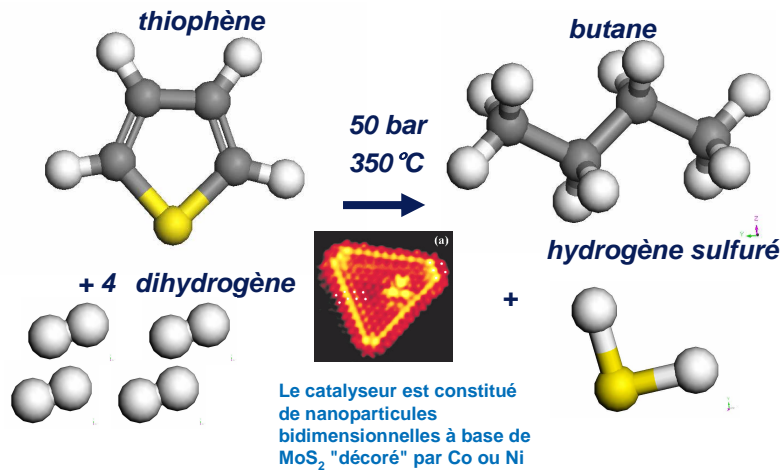
Coordonnée de réaction

Eyring : $\frac{\mathfrak{R}_{CAT}}{\mathfrak{R}_0} = \exp\left(\frac{\delta \Delta G^\#}{k_B T}\right)$



4 © IFP
Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08

Réaction catalytique d'hydrodésulfuration



Application: fuel et gasoil à très basse teneur en soufre

© IFP
5

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08



Importance économique de la catalyse

- 90 % des produits chimiques nécessitent un catalyseur lors d'au moins une étape de leur synthèse
 - Engrais, carburants, polymères, chimie fine
- Les procédés catalytiques génèrent de l'ordre de 1000 G\$/an en valeur de produits
- Les catalyseurs eux-mêmes représentent un marché mondial de l'ordre de 20 G\$/an
- Les catalyseurs sont au coeur des procédés de dépollution (automobile, eaux, air)

© IFP
6

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08



Catalyse et production d'énergie

- Les catalyseurs sont un facteur majeur d'intensification des procédés (économies d'énergie et de matière)
- Les catalyseurs sont au coeur du fonctionnement des piles à combustible (PEMFC..)
- Les carburants liquides sont, et seront, presque sans exception issus de procédés catalytiques:
 - Raffinage du pétrole (Craquage Catalytique, Hydrocraquage, hydrotraitements, réformage, isomérisations, etc...)
 - Biocarburants (éthanol par catalyse enzymatique, esters d'huiles végétales)
 - XTL (synthèse catalytique Fischer-Tropsch ex $\text{CO} + \text{H}_2$)

© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08

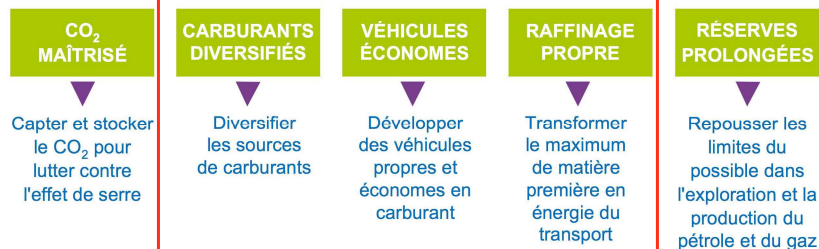


7

La catalyse dans les priorités stratégiques de l'IFP

Préparer la transition énergétique

5 objectifs stratégiques complémentaires



Les programmes de recherche de l'IFP s'articulent autour de ces 5 objectifs

© IFP



6

La catalyse dans les priorité stratégiques de l'IFP

Carburants diversifiés

■ La production de biocarburants de première et de deuxième générations

- Développer des procédés de production de :
 - Biodiesel par transestérification d'huiles végétales
 - Biomass To Liquid (BTL) par conversion de biomasse lignocellulosique forestière et agricole en carburants
 - Bioéthanol par hydrolyse enzymatique de la biomasse lignocellulosique



Unité de production de biodiesel de Diester Industrie, à Sète (Hérault), sur technologie Esterfip-H* d'Axens

Quelques réalisations...

Procédés Esterfip™ et Esterfip-H™ : procédés de production de biodiesel par transestérification d'huiles végétales par voies de catalyses homogène et hétérogène

* commercialisation par Axens, filiale de l'IFP



© IFP
16

La catalyse dans les priorité stratégiques de l'IFP

Carburants diversifiés

■ La production de carburants de synthèse à partir de gaz naturel et de charbon

- Élaborer des technologies de production de gazoles synthétiques à partir de gaz naturel (chaîne Gas To Liquid - GTL) et de charbon (chaîne Coal To Liquid - CTL)



Réalisation...

GTL* : procédé de synthèse Fischer-Tropsch pour production de carburants

* commercialisation par Axens, filiale de l'IFP



© IFP
17

La catalyse dans les priorités stratégiques de l'IFP

Raffinage propre

■ La conversion des bruts lourds, résidus et distillats

- Mettre au point des technologies de conversion (procédés et catalyseurs) propres, sûres et économes pour répondre aux besoins croissants en distillats légers (gazole, jet fuel) de haute qualité et en bases pétrochimiques (propylène)



Réalisation...

Procédé de conversion* : hydrocraquage doux d'un distillat sous vide pour accroître la quantité de gazole produit et sa qualité, et préparer la charge de l'unité de craquage catalytique notamment pour réduire les émissions soufrées de la raffinerie

© IFP

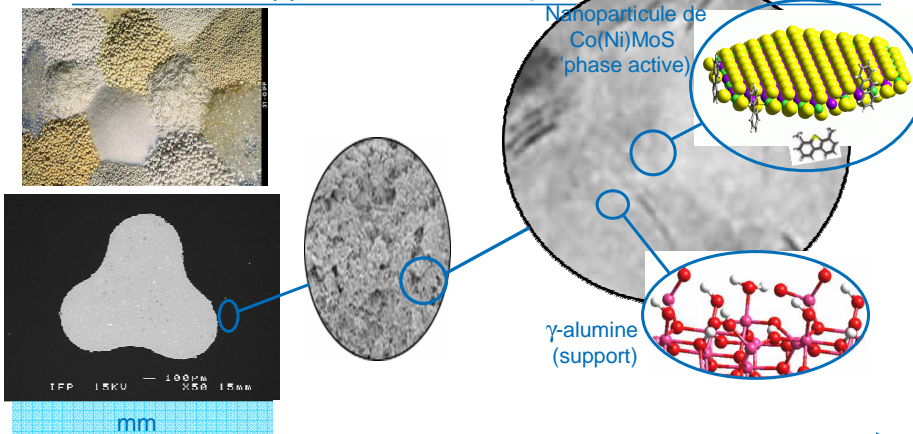
* commercialisation par Axens, filiale de l'IFP



26

Catalyseurs industriels d'hydrodésulfuration

Co(Ni)-MoS₂ supporté sur γ -Al₂O₃



Zoom vers l'échelle atomique

© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08



12



Le calcul ab initio pour la catalyse

« ...Dès le début des années 80 les chimistes quanticiens se sont engouffrés en masse vers un problème d'envergure et d'une grande importance économique, la catalyse hétérogène, processus par lequel une réaction chimique impossible en phase gazeuse ou liquide devient possible à la surface d'un métal. Mais cette question est celle de toutes les difficultés, car il s'agit d'un métal de transition, déjà difficile à traiter théoriquement, de sa surface, encore plus difficile, voire d'un défaut sur cette surface, et d'une réaction chimique sur celle-ci! Les années hommes et les années computers englouties dans ce problème prématuré n'ont pas apporté de lumières convaincantes. »

(Extrait de la 233ème conférence de l'université de tous les savoirs donnée le 20 août 2000. Odile Jacob poche, vol 18, p 88)



Le calcul ab initio pour la catalyse

- Quia ?
 - Il s'agit de décrire quantitativement les hypersurfaces d'énergie potentielle (HSEP) en fonction de coordonnées réactionnelles impliquant rupture et création de liaisons chimiques, avec une contribution dominante de la variation de l'énergie totale des électrons de valence dans le champ coulombien des coeurs ioniques
 - Aujourd'hui, typiquement 100-500 ions et 1000-5000 électrons pour un modèle atomistique pertinent.
- Commodo ? (I)
 - Par "calcul ab initio" on entend en pratique "résolution numérique de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps, dans l'approximation de Born-Oppenheimer"
 - Encore plus précisément, leurs bonnes propriétés d'échelle ($N^{2.5}$) font jouer un rôle quasi exclusif aux algorithmes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique à la Kohn-Sham



Le calcul ab initio pour la catalyse

■ Commodo ? (II)

- Les théorèmes des variations permettent de chercher une fonction d'onde arbitrairement proche de la solution exacte de l'équation de Schrödinger comme un développement limité sur une base de fonctions dans l'espace de Hilbert, minimisant l'énergie électronique totale.
- Les coefficients du développement sont les variables d'optimisation
- Typiquement plusieurs fonctions de base pour chaque électron : par exemple somme d'exponentielles complexes (ondes planes).
- Le schéma de résolution se ramène à un problème d'algèbre linéaire: produits matriciels, inversion et diagonalisations.
- Les matrices sont de grandes tailles ($N \sim$ quelques 10^4).
- Les éléments de matrice sont eux-mêmes des intégrales représentant un certain coût de calcul.



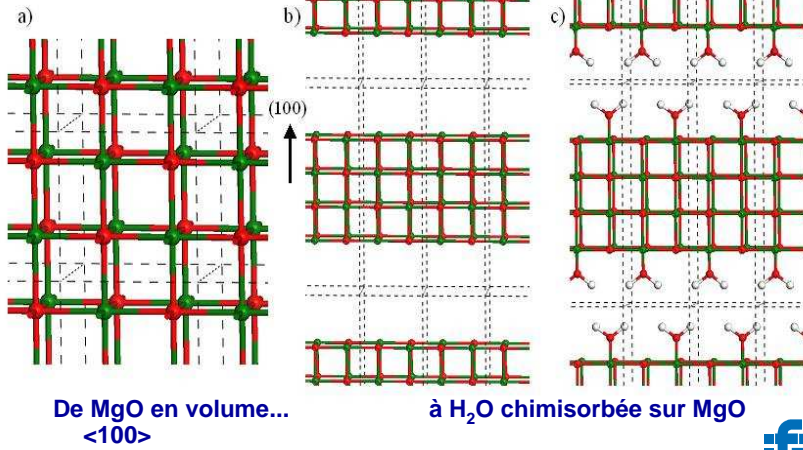
Le calcul ab initio pour la catalyse

■ Commodo ? (III)

- La recherche de minima locaux (géométries stationnaires à 0K), de points selles (états de transition), et les simulations de dynamique moléculaire à T finie exigent de nombreuses étapes "électroniques" (résolution de Schrödinger pour une configuration nucléaire donnée).
- Typiquement, quelques Go de mémoire vive et quelques dizaines d'heures monoprocesseur dual-core en l'état de l'art pour un problème "standard".
- x 8-32 noeuds pour un problème "avancé", mais la ressource disponible et le temps de restitution effectif limitent le réalisme des modèles atomistiques et l'échantillonnage temporel des simulations engagées.

Le calcul ab initio pour la catalyse

■ Commodo ? (IV)



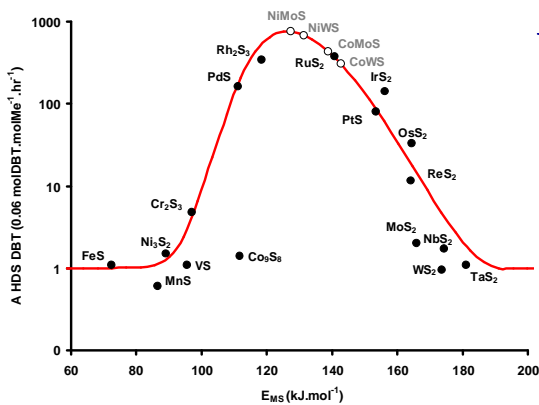
© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08

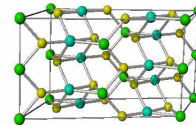


Calcul ab initio et découverte de catalyseurs

Principe de Sabatier et "descripteurs" énergétiques calculés ab initio



→ Criblage systématique de $O(10^3)$ SMT:
~ 20% de "touches"



ex: confirmation expérimentale de l'activité de Cr_2NiS_4

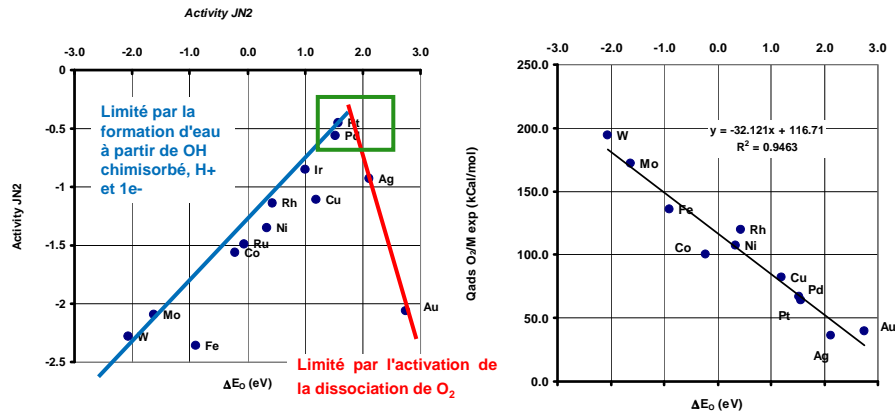
H. Toulhoat and P. Raybaud, *J. Catal.*, 216, 63, 2003

© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08



Calcul ab initio et découverte de catalyseurs



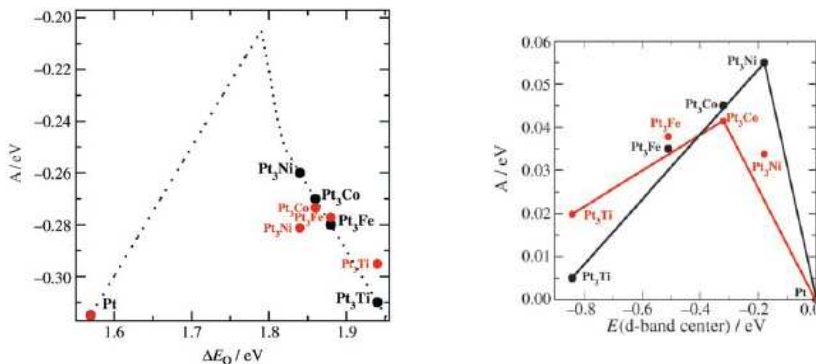
PAC H₂
Norskov et al. J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 46, 2004
RDS cathodic ORR (oxygen reduction reaction)

© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génopôle Evry - 3-4/05/08



Calcul ab initio et découverte de catalyseurs



- Preuve de concept apportée pour des alliages Pt₃X (activités mesurées en rouge)
- Les solides sont des films d'alliages polycristallins enrichis en Pt en surface (la première monocouches du Pt)

Norskov et al. Angewandte Chemie Int. Ed., 45, 2897-2901, 2006
RDS cathodic ORR (oxygen reduction reaction)

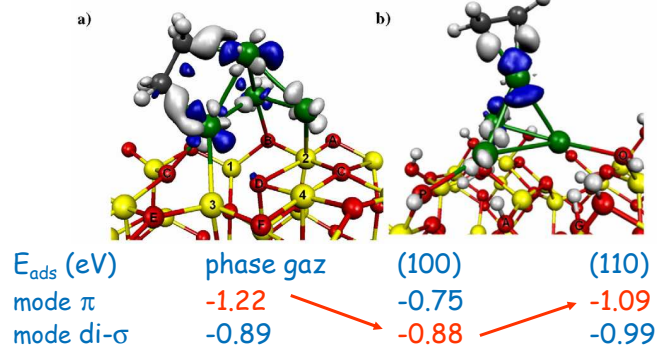
© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génopôle Evry - 3-4/05/08



Calcul ab initio et compréhension des mécanismes

Chimisorption de C_2H_4 sur $Pd_4/\gamma-Al_2O_3$



Le mode de chimisorption de l'éthylène dépend de l'état de surface du support (différence pour CO @ $Pd_4/\gamma-Al_2O_3$: le mode η_3 est toujours préféré)
M. Corral Valero et al. J. Catal. (2007)

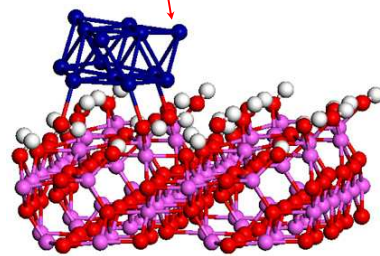
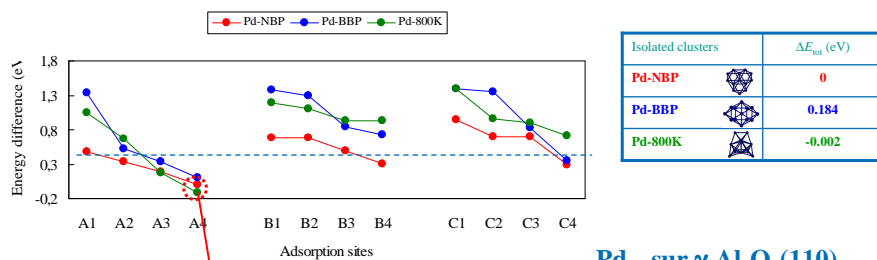
© IFP

Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génopôle Evry – 3-4/05/08



21

Calcul ab initio et compréhension des mécanismes



Pd_{13} sur $\gamma-Al_2O_3(110)$

	NBP
E_{ads}	-1.417
ΔE_{tot}	0
d_{Pd-O}	2.239
N_{Pd-O}	3

Projet ANR CIS "SIRE"

© IFP

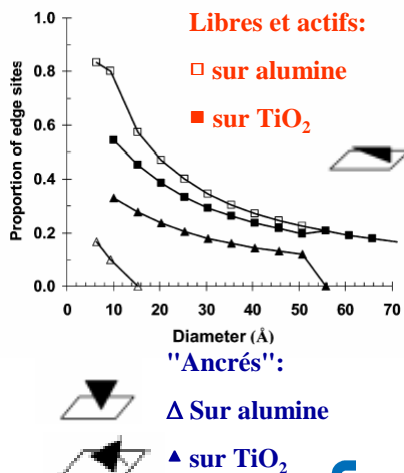
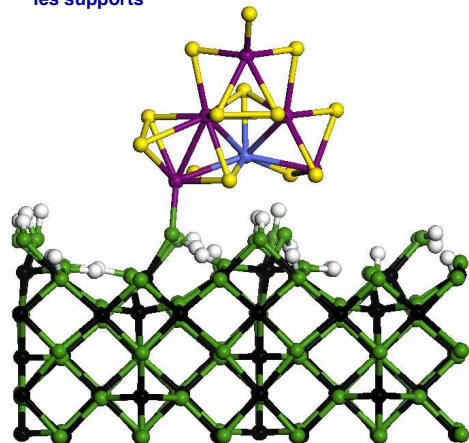
Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génopôle Evry – 3-4/05/08



22

Calcul ab initio et optimisation des catalyseurs industriels

Catalyseurs d'HDS: Interaction de Co(Ni)MoS avec les supports



D. Costa et al., J. Catal, 246 (2007),325-343

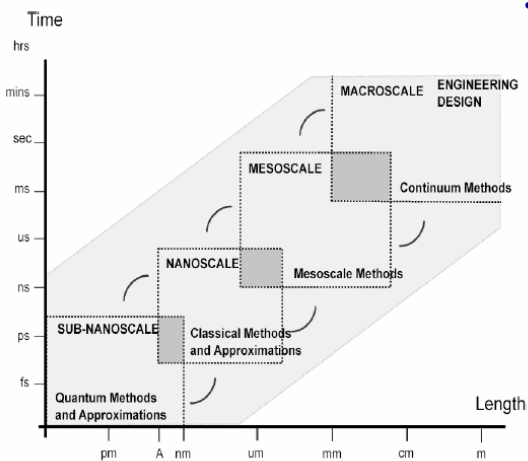
Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08

© IFP

23



Les défis de la catalyse au calcul intensif



- Pour transférer l'information calculée au niveau microscopique (atomes) vers notre monde macroscopique, Le concept de modélisation multi-échelles s'impose en catalyse comme dans d'autres disciplines

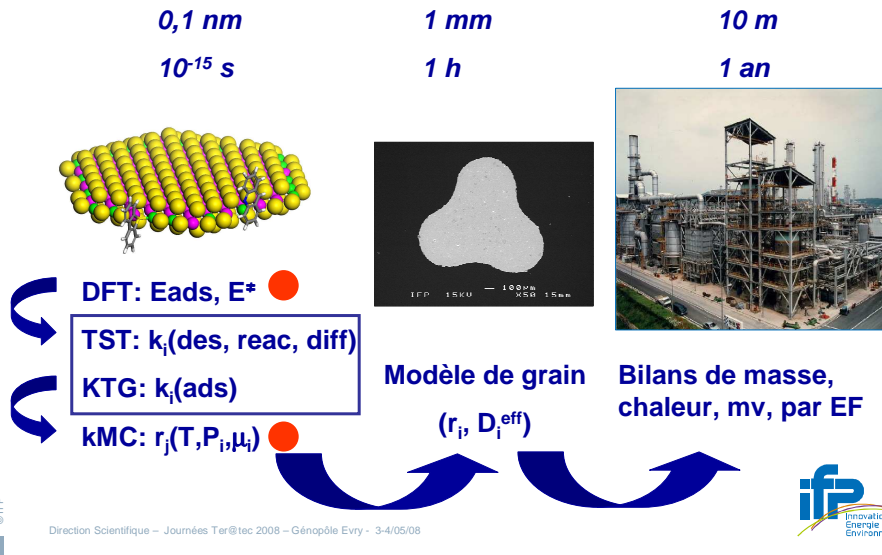
Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génomôle Evry - 3-4/05/08

© IFP

24



Les défis de la catalyse au calcul intensif




Les défis de la catalyse au calcul intensif

Modélisation multi-échelles en catalyse: Implication pour les ressources informatiques

Expérience du couplage DFT + Monte Carlo cinétique (kMC):

- Pour un système réaliste (ex: cata HDS), dizaines de configurations et barrières à prendre en compte. le calcul DFT passe donc en "production": typiquement quelques heures processeur cluster pour une énergie de configuration et x10 pour une barrière (calcul parallèle sur des images le long du chemin de réaction)
- En kMC, pour une statistique valable 10^3 à 10^4 sites, et quelques 10^6 pas MC: quelques heures processeur cluster.
- Pour une surface $r_i(T, PH_2, PH_2S)$: kMCx100-1000
- Pour une simulation de 12 mois de marche du procédé industriel permettant de prévoir la durée de vie du catalyseur: 1 à 2 heures processeur cluster (pas limitant)


Faire travailler toujours plus (de coeurs) pour gagner plus

© IFP Direction Scientifique – Journées Ter@tec 2008 – Génopôle Evry - 3-4/05/08



Conclusions

■ Simulations quantique en catalyse

- Le problème n'était pas prématuré, dès 1995...
- L'apport des calculs DFT à la discipline est en plein essor, et cela concerne catalyse hétérogène comme catalyse homogène.
- La recherche de nouvelles formules "in silico" est en cours.
- Le niveau des ressources en calcul intensif accessibles aux projets de recherche menés dans ce domaine détermine largement leur compétitivité internationale.
- L'importance économique et sociétale de la catalyse, une des clés du développement durable, et le nombre de problèmes très difficiles encore ouverts, désignent ce champ disciplinaire parmi les prioritaires pour l'allocation de ressources en calcul intensif