

Le carbure de silicium

Un nouveau support pour la catalyse hétérogène

Cuong Pham-Huu, Nicolas Keller et Marc J. Ledoux

Summary

Silicon carbide: a novel catalyst support for heterogeneous catalysis

This article reports progress in developing a new class of support materials based on silicon carbide (SiC). Silicon carbide offers superior mechanical and thermal properties, which coupled to chemical inertness, avoid several of the problems inherent in the use of commercial supports, mainly based on oxides, alumina or activated charcoal. Medium or high surface area SiC can now be easily prepared in various shapes, by preshaping a carbon precursor ("shape memory synthesis"), from the macroscopic (monolith, sphere, extrudate, grains...) to the nanoscopic scale (SiC nanotube). High performances obtained with SiC supported catalysts are described for some applications such as automotive exhaust-pipe reactions, selective isomerization of paraffinic hydrocarbons and H₂S removal by direct oxidation into elemental sulfur.

Mots-clés

Carbure de silicium, support de catalyseur, catalyse hétérogène.

Key-words

Silicon carbide, heterogeneous catalyst support, heterogeneous catalysis.

Les catalyseurs sont des outils remarquables qui accélèrent et orientent les réactions chimiques, permettant la transformation de produits abondants et de faible coût en d'autres produits à plus forte valeur ajoutée. La catalyse joue ainsi un rôle fondamental dans l'économie, la protection de l'environnement et la santé publique. D'après des données récentes, entre 20 et 30 % du produit national brut (PNB) de la plupart des pays développés sont directement issus de la catalyse. Cette part devrait encore fortement augmenter dans les décennies à venir, en raison d'une demande croissante pour des procédés catalytiques, en général moins consommateurs d'énergie et produisant moins de polluants [1].

Les recherches menées dans ce domaine sont nombreuses et de nouveaux catalyseurs sont fréquemment introduits dans les procédés commerciaux afin d'en améliorer les performances. Les catalyseurs sont généralement constitués d'une phase active déposée sur un support solide. Le support, par sa porosité, permet un accès facile des réactifs aux sites catalytiques ainsi que la désorption des produits. Son rôle est de disperser la phase active, d'augmenter l'activité intrinsèque du catalyseur et de réduire ainsi la quantité de phase active nécessaire à la réaction. En général, les supports possèdent une surface spécifique importante, > 100 m²/g, et une bonne résistance aux agressions qu'exercent les milieux réactionnels. L'introduction de nouveaux supports est en revanche nettement moins fréquente et très peu ont été commercialement développés depuis la fin de la dernière guerre mondiale. Les supports les plus utilisés demeurent actuellement encore l'alumine, la silice et le carbone qui ont tous été introduits il y a déjà plusieurs décennies.

Dans cette revue, nous allons discuter de la synthèse et de la caractérisation d'un nouveau type de support, **le carbure de silicium**, ainsi que des résultats catalytiques obtenus au laboratoire sur ce support pour quelques réactions clés. Celles-ci ont montré que l'utilisation du carbure de silicium permet d'obtenir des propriétés catalytiques intéressantes

par rapport aux supports classiques. Des perspectives de développements industriels seront présentées succinctement en conclusion.

Le carbure de silicium

Le carbure de silicium est un matériau déjà utilisé dans de nombreux domaines (matériaux de renforcement en mécanique, abrasifs et composants électroniques). Il possède une forte conductibilité thermique et électrique, une forte résistance à l'oxydation, une forte résistance thermique, mécanique ainsi qu'à l'écrasement et est en outre quasiment inerte chimiquement. Ces qualités le rendent très attractif pour être utilisé comme support de catalyseur, spécialement en catalyse hétérogène où les conditions réactionnelles sont fréquemment relativement sévères (agression par les réactifs et produits, fonctionnement à haute température et/ou sous pression élevée, fréquentes régénérations...).

La forte conductibilité thermique du solide permet de réduire l'inhomogénéité de la température dans l'ensemble du lit catalytique ou entre la surface et le corps du grain lors de réactions fortement exothermiques ou endothermiques, notamment oxydation ou déshydrogénation. Dans le cas de réactions endothermiques, la température du lit peut être maintenue efficacement par un chauffage extérieur, tandis que pour les réactions exothermiques ou lors de régénérations oxydantes, la forte conductivité du support permet d'éviter la formation de points chauds, susceptibles de se former en surface du catalyseur et pouvant induire un frittage irréversible, soit de la phase active, soit du support lui-même, fortement préjudiciable aux performances du catalyseur. Ces points chauds peuvent aussi affecter la sélectivité de la réaction.

La forte résistance à l'oxydation permet de travailler en présence d'oxydants à des températures relativement élevées (environ 900 °C) sans que le support ne soit détruit par oxydation comme c'est le cas avec du charbon actif.

L'inertie chimique permet d'éviter les réactions parasites entre le support et la phase active comme cela se produit fréquemment avec un support chimiquement actif tel que l'alumine (sulfatation...). Elle permet également de travailler en milieux agressifs, acide ou basique, sans que le support ne soit attaqué, par exemple lors de la synthèse de composites zéolithe-SiC où le milieu réactionnel de synthèse est fortement basique.

La résistance thermique procure également au matériau une remarquable stabilité thermique à haute température (notamment lors des phases de régénération du catalyseur). En effet, l'instabilité structurale de l'alumine à haute température (≥ 700 °C, particulièrement en présence d'eau dans le milieu réactionnel) est un facteur limitant de manière conséquente son utilisation (transformation de la forme γ à haute surface spécifique en son homologue α de basse surface spécifique), et rendant fréquemment indispensable un dopage de l'alumine de forme γ avec différents éléments afin d'améliorer la stabilité thermique du support (et également sa tenue mécanique).

La résistance mécanique permet d'éviter la formation de poussières lors des chocs thermiques durant les phases de régénération. Dans certains cas, ces chocs peuvent engendrer la désintégration du catalyseur. De même dans les réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement d'automobile, une bonne résistance mécanique est souhaitée, en raison des chocs et vibrations répétés. Elle joue en outre un rôle essentiel lors de l'utilisation des catalyseurs dans les réacteurs à lit fixe, durant les phases de chargement/déchargement du catalyseur et lors de la réaction proprement dite. Dans le *tableau I*, les propriétés physiques du carbure de silicium sont présentées et comparées avec celles d'un support traditionnel tel que l'alumine.

Tableau I - Caractéristiques physiques de SiC et Al₂O₃.

Caractéristiques physiques	SiC	Al ₂ O ₃
Conductibilité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	100-200	20
Conductibilité thermique monocristal (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	490	25
Coefficient d'expansion thermique 100 et 500 °C (10 ⁻⁶ .°C ⁻¹)	3,7	7,3
Résistivité à 25 °C (cm)	> 10 ¹³	> 10 ¹⁴
Constante diélectrique 1 MHz	40	8,5
Densité (g.cm ⁻³)	3,2	3,8
Température de frittage (°C)	2 000	1 500
Module de Young (10 ¹² dyn.m ⁻²)	4,0	3,7

Malgré l'ensemble des avantages décrits ci-dessus pouvant permettre au carbure de silicium de se substituer à terme aux supports conventionnels pour diverses réactions catalytiques, l'impossibilité de synthétiser du SiC sous une forme possédant une surface spécifique élevée (typiquement supérieure à quelques dizaines de m²/g) limitait encore récemment son utilisation en tant que support de catalyseur. En effet, le procédé industriel de fabrication du SiC commercialement disponible est encore basé sur une méthode de synthèse à haute température (1800 °C) développée par Acheson à la fin du XIX^e siècle, qui prépare du SiC à très faible surface (0,1 à 1 m²/g). Cette quasi absence de surface spécifique ne permet pas une bonne dispersion de la phase active et rend vain son emploi en tant que support de catalyseur. De plus, le problème crucial de la mise en forme finale se pose également. Le SiC commercial (carborundum) sous forme de poudre est actuellement post-formé par adjonction

de liants pouvant se dégrader dans le milieu réactionnel et/ou modifier les propriétés des catalyseurs. La présence de liants peut également inhiber l'accès des réactifs au support. L'utilisation en catalyse du carbure de silicium est ainsi directement liée à la possibilité de le préparer avec une surface spécifique plus élevée et de procéder à sa mise en forme sans adjonction de liants. Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées en Europe et aux États-Unis durant les deux dernières décennies afin d'obtenir un carbure de silicium de surface spécifique satisfaisante et ainsi pallier à ce défaut majeur du SiC industriel [2-6]. Ces travaux sont néanmoins peu ou pratiquement pas développés au-delà de l'échelle du laboratoire, soit parce qu'ils nécessitent une mise en œuvre complexe, soit parce qu'ils génèrent, en même temps que le produit, des rejets corrosifs et toxiques, introduisant ainsi des contraintes rendant le développement de ces techniques délicat d'un point de vue industriel.

La synthèse à mémoire de forme

Les travaux menés par notre équipe ont montré que la synthèse de carbure de silicium ayant des surfaces spécifiques élevées est possible par l'intermédiaire d'une réaction du type gaz-solide [7-9]. L'avantage de cette méthode réside en sa simplicité de mise en œuvre, sa facilité à être transférée du niveau laboratoire au niveau pilote puis industriel, ainsi qu'en une absence totale de sous-produits nocifs ou corrosifs à l'exception du monoxyde de carbone facilement oxydable.

Synthèse à l'échelle du laboratoire

Le solide carboné, préalablement préformé en fonction des réactions visées, par exemple monolithe pour des pots catalytiques, extrudés ou billes pour des réactions à lit fixe, ou poudre pour des lits transportés, est attaqué par des vapeurs de SiO sous vide dynamique à des températures de synthèse allant de 1 200 à 1 300 °C. Le SiC est formé selon l'équation réactionnelle $2 C + SiO \leftrightarrow SiC + CO$. Les vapeurs de SiO sont générées dans un premier temps *in situ* un peu plus bas dans le réacteur par réaction entre Si et de la silice selon l'équation $Si + SiO_2 \rightarrow 2 SiO$. Le CO formé durant la réaction est activement pompé hors de la zone réactionnelle, permettant ainsi de déplacer l'équilibre vers la formation de SiC.

La réaction procède par formation de germes de SiC sur la surface du carbone, puis par propagation dans l'ensemble du solide, avec pour conséquence la conservation de la morphologie macroscopique du carbone de départ : l'éponge de carbone amorphe est transformée en une éponge de SiC cristallisé, d'où la dénomination de **synthèse à mémoire de forme**. Suivant l'application recherchée, l'utilisation de charbon actif de haute surface spécifique permet par cet effet de mémoire de forme de conserver une partie de la surface du matériau (le squelette carboné permettant également de maintenir une tenue mécanique significative). En effet, la séparation de ces deux réactions en deux compartiments lors de la synthèse rend possible l'établissement d'un gradient de température dans le four, et donc la carboréduction de SiO à plus basse température que celle utilisée pour sa génération. En limitant ainsi les phénomènes de diffusion de surface par l'utilisation de basses températures, le SiC formé peut donc conserver une surface spécifique relativement élevée par rapport à celle de

la méthode classique. Il est cependant intéressant de noter que conjointement à l'effet de mémoire de forme du squelette carboné, le SiC développe également sa propre surface spécifique. En effet, l'utilisation de matériaux carbonés de départ de faible surface spécifique (quelques m^2/g) n'est en rien néfaste à l'obtention de SiC de surface spécifique élevée. Ceci a été vérifié lors de la synthèse de microtubes de SiC possédant une surface spécifique supérieure à $45 \text{ m}^2/\text{g}$ en partant de microfibrilles de carbone de surface spécifique inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ [10].

Le carbure de silicium ainsi formé possède une surface spécifique, mesurée par l'adsorption d'azote, allant de 20 à plusieurs dizaines de m^2/g de solide, en fonction des conditions réactionnelles utilisées. Selon l'utilisation désirée, le cœur carboné restant à l'intérieur du composite SiC-C peut être conservé (réactions sous atmosphère réductrice) ou éliminé par combustion sous air (réactions sous atmosphère oxydante). La synthèse de nanotubes de SiC à partir de nanotubes de carbone présentée sur la *figure 1* permet d'illustrer cette méthode de synthèse.

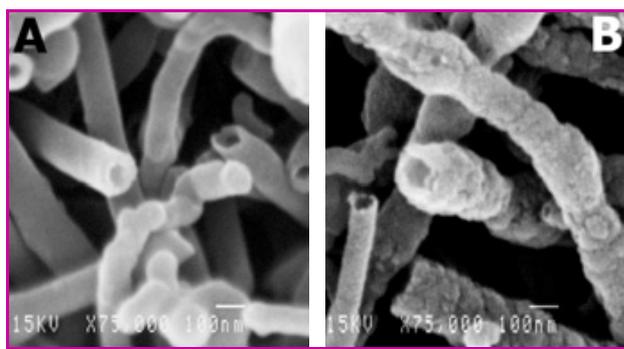


Figure 1 - Synthèse par mémoire de forme de nanotubes de SiC (B), à partir de nanotubes de carbone (A).

Les nanotubes de SiC conservent la morphologie de départ du carbone. La création d'une nouvelle porosité sur le SiC est visualisée par l'aspect granuleux de la surface des tubes.

Synthèse à l'échelle industrielle

La méthode de synthèse originelle développée au laboratoire a ensuite été modifiée par les chercheurs de Pechiney afin d'obtenir un procédé adapté aux contraintes économiques industrielles et de produire du carbure de silicium de différentes morphologies, telles que des grains, des tubes, des billes, des extrudés ou des monolithes [11-12]. Dans cette méthode, le silicium et le carbone sont intimement liés par une résine apportant l'oxygène nécessaire à la réaction. Le composé ainsi obtenu est durci par un traitement thermique sous atmosphère contrôlée, puis chauffé à plus haute température pour donner du SiC. Outre la mise en forme directe du support (séchage de la pâte obtenue, puis mise en forme par extrusion ou sphéronisation de cette pâte), l'emploi d'un four tubulaire rotatif balayé par un gaz inerte entraînant le CO formé permet de fabriquer du SiC en mode continu et de s'affranchir de l'utilisation du vide. Quelques exemples de SiC synthétisé selon cette méthode sont illustrés sur la *figure 2*.

Les monolithes destinés à être utilisés comme support de catalyseur dans les réactions de dépollution des gaz d'échappement d'automobile (pots catalytiques) sont formés par une méthode légèrement différente [11]. Le

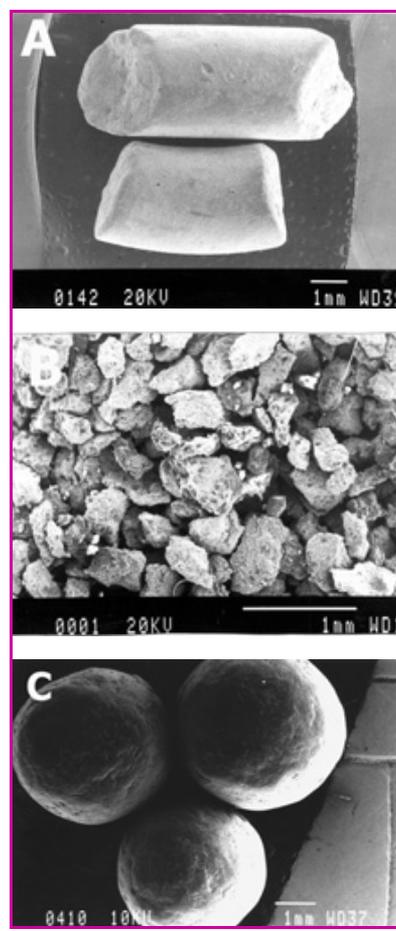


Figure 2 - Exemples de carbure de silicium avec différentes morphologies synthétisé par la méthode de mémoire de forme : A) extrudés ; B) grains ; C) billes.

Ces matériaux sont synthétisés à l'échelle pilote (kg/jour) par passage sous flux d'argon dans un four tournant et non plus sous vide dynamique comme lors des synthèses à l'échelle de laboratoire.

squelette carboné est formé par de la mousse de polyuréthane que l'on a préalablement traitée afin d'obtenir la surface spécifique et la porosité désirée. La mousse est ensuite imprégnée par une suspension de poudre de silicium dans une résine organique contenant la quantité requise d'oxygène. La résine est alors polymérisée puis chauffée pour obtenir le monolithe de SiC (*figure 3*).

Les synthèses à l'échelle pilote industrielle à Pechiney (quelques kg/mois) ont été optimisées pour atteindre à l'heure actuelle l'échelle pilote de démonstration industrielle (quelques t/an).

Caractéristiques générales du support

Cristallinité

Le diagramme de diffraction des rayons X du solide après synthèse est présenté sur la *figure 4* et montre la présence de raies de diffraction correspondant à la phase β -SiC cristallisée dans le réseau cubique faces centrées. Le très léger épaulement du pic principal détecté vers 34° en angle

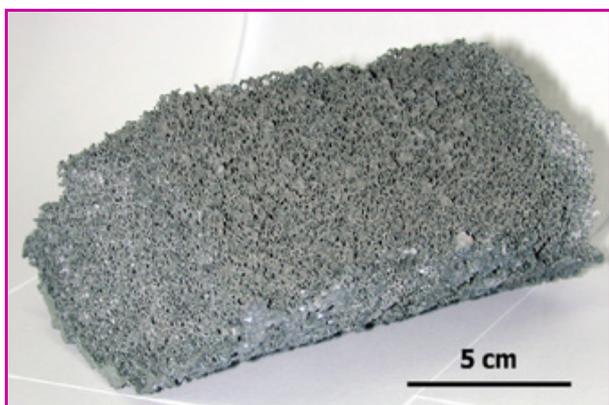
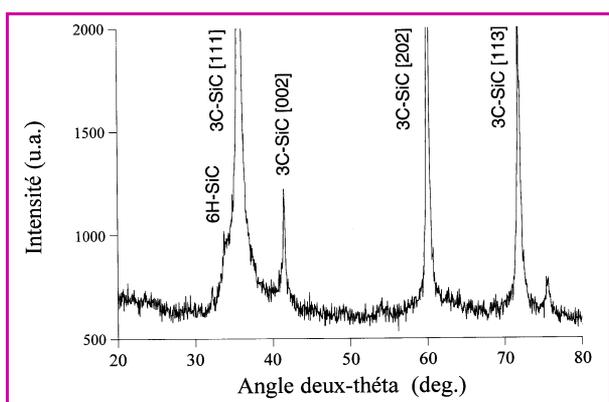


Figure 3 - Section d'un monolithe de SiC.

Figure 4 - Diagramme de diffraction des rayons X du carbure de silicium obtenu selon la méthode de synthèse à mémoire de forme (anticathode au cuivre, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$).

deux-théta est attribué à la phase α -SiC de structure hexagonale, formée en faible quantité dans le matériau, en raison de l'existence de nombreuses fautes d'empilement selon l'axe de croissance dans le matériau (voir ci-dessous). Aucune autre phase telle que la silice ou le silicium n'est détectée, indiquant que si de telles phases sont présentes dans le matériau, elles ne peuvent l'être que sous forme amorphe ou en très faible quantité.

Surface spécifique et porosité

En fonction des paramètres de synthèse, le carbure de silicium peut être obtenu avec différentes surfaces spécifiques allant de 20 à plus de 100 m^2/g [9]. A l'heure actuelle, le carbure de silicium préparé à l'échelle pilote possède une surface spécifique de l'ordre de 25 à 40 m^2/g . Le solide ainsi synthétisé est constitué d'un réseau de méso- et macropores ($> 2 \text{ nm}$) comme l'illustre le diagramme de pores de la figure 5, modifiable par exemple selon la température de synthèse. Il est à noter que les valeurs de surface spécifique sont légèrement sous-estimées car les surfaces données ne tiennent pas compte de l'ensemble des macropores du solide qu'une traditionnelle porosimétrie à l'azote ne permet pas d'estimer avec précision (une estimation des macropores est cependant possible par porosimétrie au mercure). La macroporosité du solide est illustrée par l'image de microscopie électronique à balayage

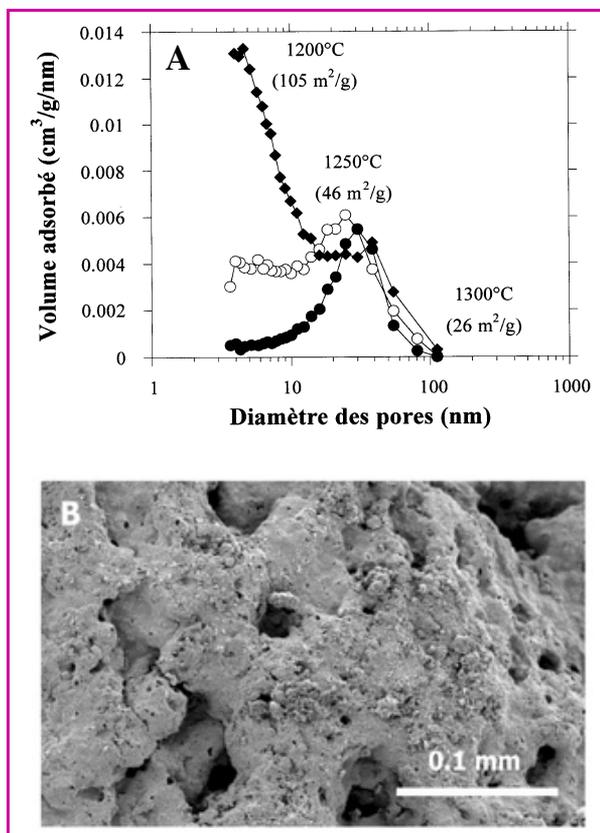


Figure 5 - A) Distribution poreuse et surface spécifique du carbure de silicium obtenues par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide ; B) Image de microscopie électronique à balayage montrant la présence de macropores.

présentée sur la même figure. L'absence totale de micropores s'avère cruciale dans différentes applications par rapport aux supports traditionnels fortement microporeux tels que l'alumine ou le charbon actif. En effet, les micropores induisent des phénomènes de diffusion, pour les réactifs ainsi que pour les produits, qui sont néfastes pour les réactions à étudier.

Microstructure et nature de la surface

La microstructure du solide synthétisé est visible sur l'image obtenue par microscopie électronique à transmission (MET) (figure 6a). L'existence d'une forte densité de défauts d'empilement le long de l'axe de croissance (111) conduit à l'obtention d'un carbure de silicium possédant un désordre unidimensionnel. Ces défauts d'empilement sont visibles sur la figure 6a. L'absence d'ordre à longue distance suivant la direction (111) conduit ainsi à la succession, sur de courtes distances, des polytypes α hexagonal (6H-SiC selon la notation de Ramsdell) et β cubique faces centrées (3C-SiC) du SiC, ceci étant possible en raison de la faible différence structurale entre ces deux phases. Ce désordre dans la direction (111) est également responsable de l'atténuation de l'intensité de la raie de diffraction correspondant au plan (002) du SiC, normalement située à $2\theta = 41-42^\circ$. Nous observons également l'existence d'une fine couche d'amorphe d'environ 2-3 nm d'épaisseur, recouvrant une partie de la surface du SiC. L'analyse par XPS a montré

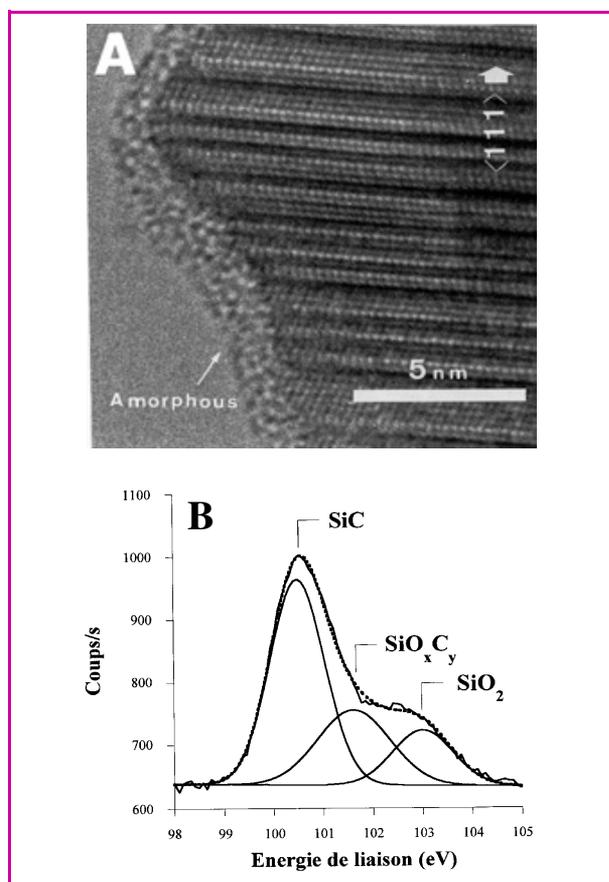


Figure 6 - A) Image de microscopie électronique à transmission du SiC. Noter la présence de la phase amorphe en surface et la densité des défauts d'empilement le long de l'axe (111) du matériau ; B) Spectre d'XPS Si 2p du matériau montrant la présence de trois phases : SiC, SiO_xC_y et SiO₂. Après traitement en présence de NaOH à 80 °C, les phases SiO_xC_y et SiO₂ disparaissent.

l'existence de trois phases à la surface du matériau : SiO₂, SiO_xC_y et SiC (figure 6b). D'après ces analyses, il semblerait que la surface du SiC formé soit constituée d'une part d'un mélange de deux phases silicium contenant une quantité d'oxygène plus ou moins importante, à savoir le dioxyde de silicium et l'oxycarbure de silicium en accord avec les résultats déjà reportés dans la littérature [13-15] et d'autre part de SiC pur. Il semblerait que la présence de cette mince couche mixte d'oxycarbure et d'oxyde de silicium en surface favorise l'adsorption des précurseurs sur la surface et la dispersion des phases actives. Cette phase siliciée contenant de l'oxygène interagirait avec le sel précurseur durant l'imprégnation pour permettre la bonne dispersion de la phase supportée. Il est à noter que le comportement de cette peau d'oxycarbure est totalement différent de celui d'un oxyde de silicium classique [8]. La présence du carbure de silicium en-dessous a probablement également une influence non négligeable sur la réactivité de cette couche.

Dualité de l'état de surface

Le carbure de silicium synthétisé selon la méthode à mémoire de forme possède la propriété intéressante que les zones purement SiC, de nature hydrophobe, et celles

contenant plus ou moins d'atomes d'oxygène (SiO₂/SiO_xC_y), de nature hydrophile, ont une localisation différente en surface du matériau. En effet, il semblerait que les zones hydrophiles constituent les parois internes des pores, en raison de la densité élevée de défauts dans les plans formant les pores par rapport aux plans denses du SiC (plans à hauts indices de Miller, facilement oxydables, tout au moins partiellement, afin de minimiser leur énergie). En revanche, les zones hydrophobes, purement SiC, constituent l'essentiel de l'extérieur des pores, étant formées de plans denses et stables à bas indices de Miller. Cette hétérogénéité de la surface du SiC joue un rôle déterminant dans les procédés de dépôt par imprégnation de la phase active sur le support.

Stabilité thermique et en milieu agressif

La stabilité thermique du carbure de silicium en fonction de la température et de l'atmosphère de traitement est présentée dans le tableau II. Cependant, lorsque la température est supérieure à 1 300 °C et ce quelle que soit l'atmosphère de traitement, il y a apparition du phénomène de frittage, en raison de la diffusion de surface qui induit la disparition des petits pores, au profit des pores de plus grande taille [16-17]. Ce phénomène est d'autant plus important que la surface spécifique du matériau est élevée. L'inertie chimique du carbure de silicium permet de récupérer par un simple lavage avec une solution acide ou basique les métaux constituant la phase active après la fin de vie du catalyseur. Ce point est particulièrement important lorsque la phase active est constituée soit de métaux nobles coûteux, soit de métaux nocifs pour l'homme ou l'environnement.

Tableau II - Stabilité du SiC.

Conditions de traitement	Surface spécifique avant (m ² /g)	Surface spécifique après (m ² /g)
Air, 1 000 °C, 2 h	95	35
N ₂ , 1 000 °C, 4 h	172	145
N ₂ , 2 % H ₂ O, 1 000 °C, 4 h	172	28

Applications en catalyse hétérogène

Le carbure de silicium ainsi synthétisé est utilisé comme support dans diverses réactions catalytiques (figure 7) dont quelques exemples sont reportés ci-dessous. Dans la mesure du possible, les performances sont comparées à celles obtenues sur des supports traditionnels afin de mettre en évidence les avantages offerts par ce nouveau support.

Réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement d'automobile

Les catalyseurs actuels sont composés d'une phase active à base de métaux nobles (Pt, Pd, Rh) supportés sur des monolithes en céramique ou métalliques, recouverts par une couche d'enduit à base d'alumine. Cette dernière, par sa grande surface spécifique, assure la dispersion des métaux de la phase active. Néanmoins, durant le fonctionnement, en raison des fortes températures d'utilisation et de la présence de vapeur d'eau, l'alumine subit un important frittage et même des transitions de phase (passage de la phase γ -Al₂O₃ de haute surface spécifique à la phase α -Al₂O₃ de faible surface spécifique) [18], qui induisent une perte de surface

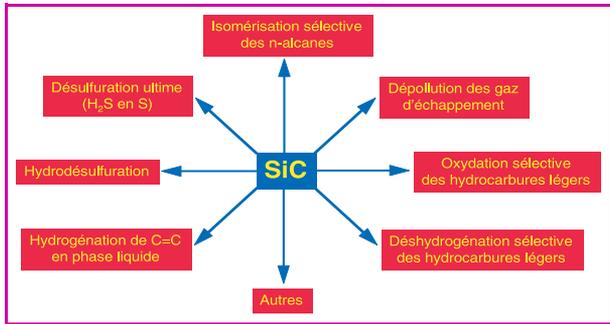


Figure 7 - Différentes réactions catalytiques utilisant le SiC comme support. D'autres réactions, en cours de validation, ne sont pas reportées sur la figure.

non négligeable. De plus, l'interaction entre le support à base d'alumine et les métaux de la phase active supportée, due à l'importante réactivité chimique de l'alumine, entraîne la désactivation du catalyseur [19]. Les propriétés physico-chimiques du SiC peuvent permettre de répondre à l'ensemble de ces inconvénients et rendent ce matériau apte à être utilisé en tant que support des métaux actifs.

Les très bons résultats catalytiques obtenus avec du platine et du rhodium déposés sur du SiC en grains, pur ou dopé avec de l'oxyde de cérium, sont présentés sur la figure 8a. Une température de demi-conversion du CO (communément appelée $CO_{light-off}$) de 210 °C constitue une excellente performance par rapport aux catalyseurs conventionnels. L'activité catalytique ne diminue que faiblement (augmentation de la température de demi-conversion à 244 °C) après un vieillissement à 800 °C en présence de 4 % en volume de vapeur d'eau pendant 10 h (figure 8b). Comme attendu, la présence de cérium augmente considérablement la dispersion de la phase métallique déposée par rapport à celle observée sur du carbure de silicium pur, se traduisant par une amélioration notable des performances comparées au support SiC pur (non reportées dans cet article). Deux images de microscopie électronique du catalyseur après réduction sont présentées sur les figures 9a et 9c. L'agrandissement montre la présence de petites particules

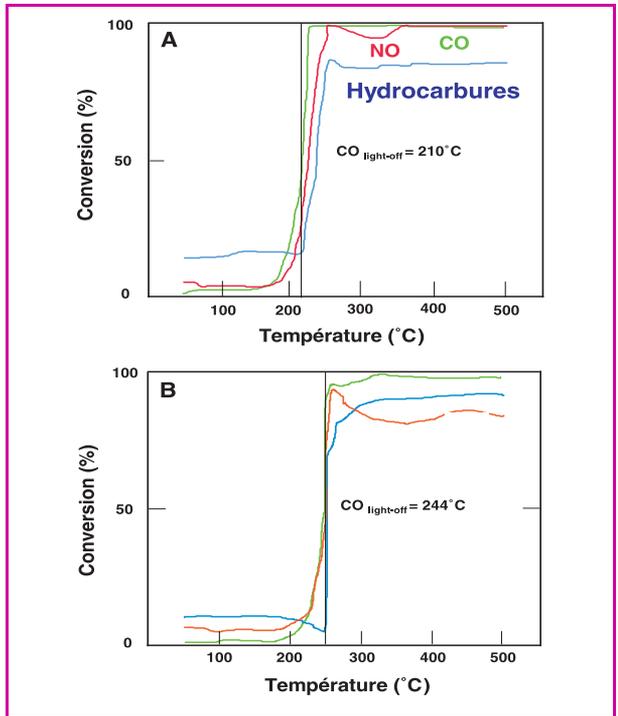


Figure 8 - Activité catalytique obtenue sur le catalyseur Pt-Rh/SiC-Ce : **A**) catalyseur neuf après réduction sous hydrogène à 400 °C ; **B**) catalyseur après un vieillissement à 800 °C en présence de 4 v. % de vapeur d'eau pendant 10 h.

de CeO_2 avec différentes orientations sur la surface du catalyseur (figure 9b). Hormis quelques particules de tailles voisines de 10 nm, le matériau présente une dispersion élevée de la phase métallique, remarquable pour un support considéré comme chimiquement inerte et possédant une surface spécifique moyenne (quelques dizaines de m^2/g). En effet, les meilleures dispersions des phases métalliques sont en règle générale obtenues sur des supports chimiquement actifs et/ou à surface spécifique élevée (alumine de forme γ , charbon actif...). La bonne dispersion de la phase active est

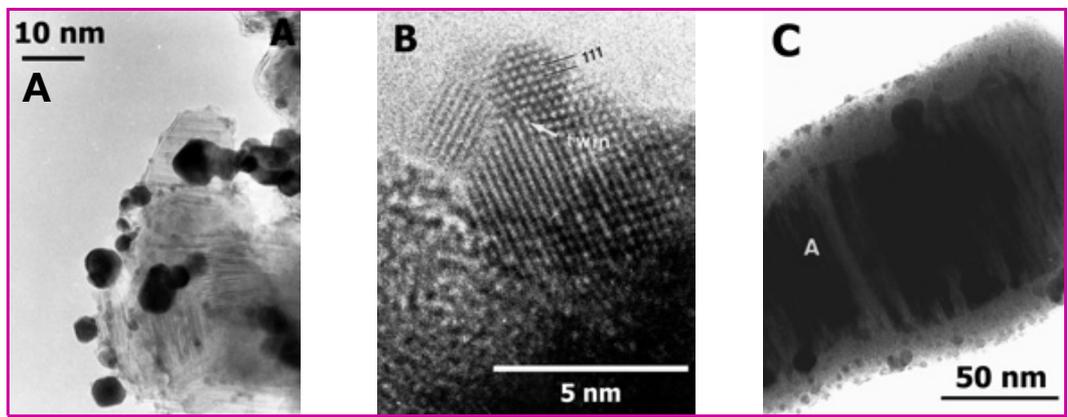


Figure 9 - **A**) Image de microscopie électronique à transmission du Pt-Rh supporté sur du carbure de silicium dopé avec 5 % de cérium. La bonne dispersion dans le cas du SiC dopé avec du cérium est attribuée à la présence d'une phase amorphe contenant Si, C, O et Ce en surface qui présente une forte interaction avec le sel précurseur ; **B**) Image de microscopie à haute résolution montrant la présence de petites particules de CeO_2 sur la surface du support ; **C**) SiC entouré de la couche d'amorphe contenant Si, C, O et Ce, permettant la bonne dispersion des particules métalliques (« A » correspond au support SiC).

attribuée à une interaction entre le sel précurseur et la couche oxycarbure de silicium localisée en surface du support.

Le carbure de silicium peut être efficacement utilisé en lieu et place des supports traditionnels à base d'alumine supportée sur des monolithes de cordiérite pour les réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement. La forte conductibilité thermique du SiC et sa bonne tenue à haute température offrent la possibilité soit de préchauffer le monolithe lors des démarrages à froid, soit de le rapprocher du moteur afin d'accélérer le processus de purification. Ses bonnes propriétés dispersantes, encore améliorées par la présence de cérium, évitent la préimprégnation d'un enduit, opération coûteuse et difficile à réaliser. La faible densité du SiC par rapport à celle des supports classiques le rend en outre très compétitif vis-à-vis des problèmes de vibrations et de chocs durant le fonctionnement.

Isomérisation sélective des hydrocarbures paraffiniques

L'isomérisation sélective des *n*-paraffines contenant de 5 à 10 atomes de carbone en leurs isomères branchés permet d'augmenter d'une manière considérable l'indice d'octane de ces mélanges [20]. Pour des coupes d'hydrocarbures plus lourdes, gazole ou huiles de lubrification, l'isomérisation sélective permet de diminuer le point de congélation des produits sans modifier leur indice de cétane ou de viscosité [21]. Les catalyseurs conventionnels utilisés pour ces réactions sont essentiellement à base de métaux nobles (Pt) supportés sur zéolithes ou autres supports acides et ne permettent que d'obtenir de faibles rendements en produits isomères, en raison d'une forte tendance au craquage des molécules branchées lorsque la conversion totale est élevée [22]. Le mécanisme de réaction bifonctionnel métal-acide et la thermodynamique sont responsables de ce craquage. Les résultats obtenus au laboratoire ont montré que cette réaction pourrait être réalisée avec des rendements élevés sur des catalyseurs à base d'oxycarbure de molybdène supporté sur SiC [23-25]. L'inertie chimique du SiC permet

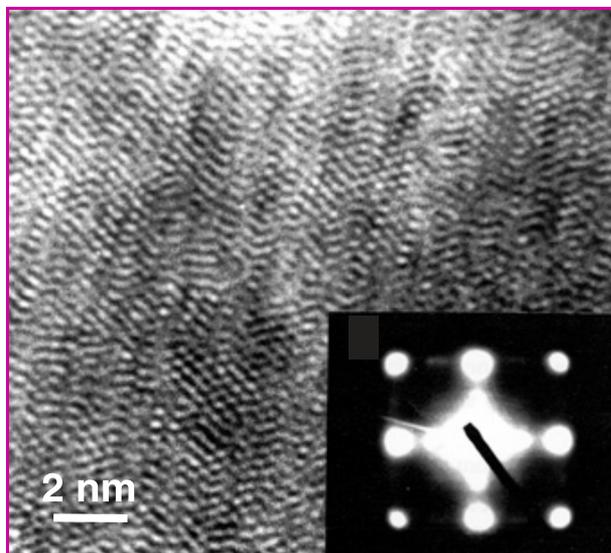


Figure 10 - Image de microscopie montrant la microstructure en forme de « chevron » de la phase oxycarbure de molybdène.

Tableau III - Isomérisation du *n*-heptane sur MoO₃-9%/SiC et MoO₃-20%/Al₂O₃.

^a Les résultats présentés ont été obtenus après 10 heures de réaction lorsque les catalyseurs ont atteint un état stationnaire.

Pression (atm.)	1		20	
	MoO ₃ /SiC	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	MoO ₃ /SiC	MoO ₃ /Al ₂ O ₃
Conversion (mol-%) ^a	30	16	36	50
Vitesse spécifique (mol/g de MoO ₃ /s)	27	8	183	17
Sélectivité iso-C ₇ (%)	77	50	93	67

de transformer facilement l'oxyde de molybdène, MoO₃, en son oxycarbure, MoO_xC_y, dans les conditions de réaction par échange entre les atomes d'oxygène du réseau et ceux de carbone provenant de la phase gaz [23] (figure 10). Cette transformation est impossible à réaliser sur un support à base d'alumine à cause du partage de certains atomes d'oxygène entre l'oxyde de molybdène supporté et l'alumine [23]. Les résultats catalytiques obtenus lors de l'isomérisation du *n*-heptane sur des catalyseurs à base de molybdène supportés sur SiC et Al₂O₃ sont présentés dans le tableau III. L'absence de sites acides sur le support SiC, ainsi qu'un mécanisme de réaction différent, permettent l'obtention de rendements très élevés en produits isomères sans craquage significatif ($\leq 10\%$) (figure 11a). Les performances d'un catalyseur traditionnel de type Pt supporté sur β -zéolithe sont reportées sur la figure 11b, et montrent clairement la supériorité du catalyseur supporté sur SiC [25-27].

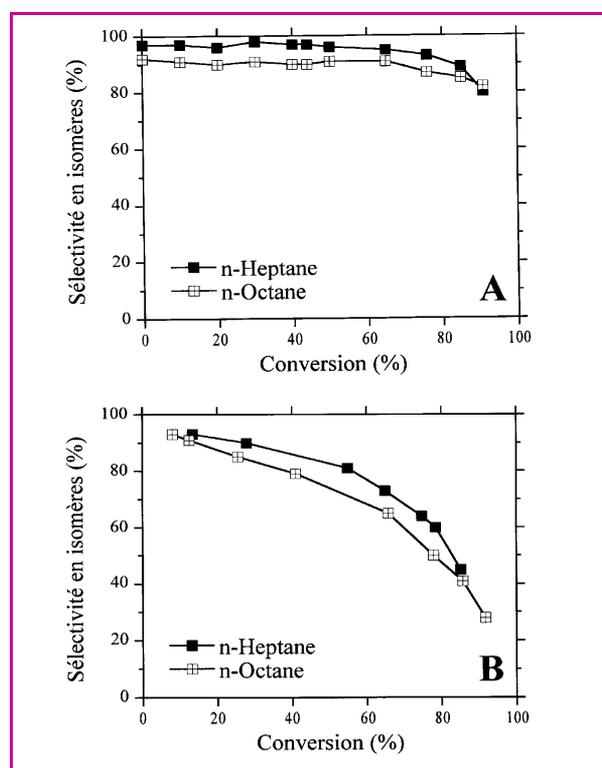


Figure 11 - Évolution de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion dans le cas de l'isomérisation du *n*-heptane et du *n*-octane, obtenue sur : **A**) catalyseur à base d'oxycarbure de molybdène et **B**) catalyseur Pt supporté sur β -zéolithe (350 °C, 6 bar).

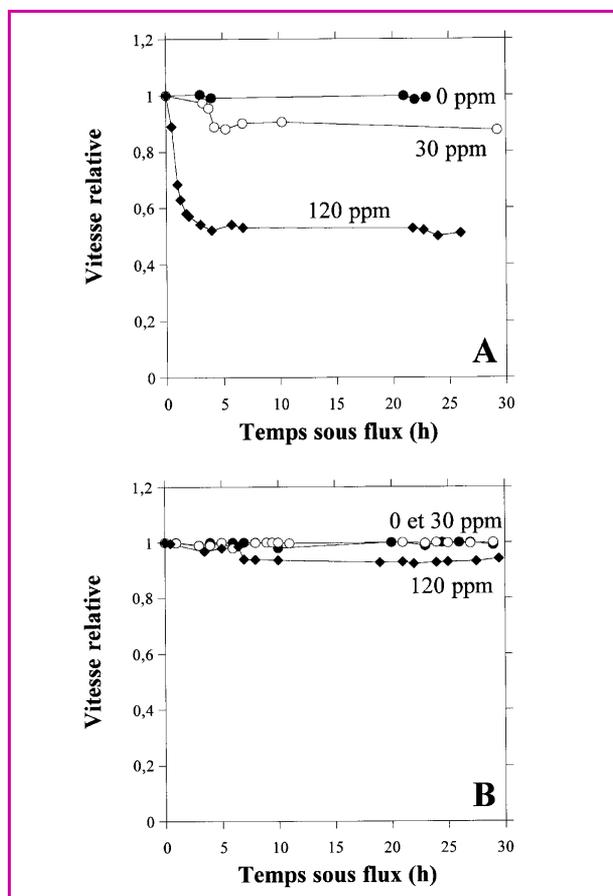


Figure 12 - Effet de la concentration en soufre sur l'isomérisation du *n*-heptane (350 °C, 6 bar) en fonction du temps sous flux sur : A) catalyseur Pt supporté sur β -zéolithe et B) catalyseur à base d'oxycarbure de molybdène.

Il faut également noter que la phase oxycarbure de molybdène ainsi formée présente une très forte résistance vis-à-vis des poisons tels que les composés soufrés ou azotés présents dans le flux à traiter, poisons qui affectent d'une manière catastrophique les catalyseurs Pt/supports acides. Nous reportons sur la figure 12 les résultats obtenus sur un catalyseur à base d'oxycarbure de molybdène et un catalyseur bifonctionnel Pt/zéolithe bêta en présence de composés soufrés dans la charge à traiter, avec différentes concentrations allant de 0 à 120 ppm en volume [28]. En présence du soufre, le catalyseur à base de platine supporté sur zéolithe est rapidement désactivé (figure 12a), par titration des sites métalliques actifs par le soufre présent dans la charge (inhibition des sites d'adsorption du métal par le soufre). A faible concentration de soufre dans la charge, i.e. 30 ppm, la désactivation ne concerne que l'activité catalytique, la sélectivité demeure stable. Lorsque la concentration augmente de 30 à 120 ppm, la désactivation est plus sévère et non seulement l'activité diminue, mais la sélectivité, indiquant que la nature même de la phase active a été modifiée.

Sur le catalyseur à base d'oxycarbure de molybdène, l'activité et la sélectivité en isomérisation demeurent pratiquement inchangées et ce pour des concentrations en soufre de 120 ppm (figure 12b). La forte résistance de l'oxycarbure de molybdène vis-à-vis du soufre dans la

charge à traiter peut être expliquée par la nature même de la phase active. En effet, celle-ci est formée de différents états de réduction du molybdène, $\text{Mo}^{4+}\text{O}_x\text{C}_y$, $\text{Mo}^{5+}\text{O}_x\text{C}_y$ et Mo^{4+}O_2 . D'après les résultats publiés dans la littérature, la sulfuration d'une phase de Mo^{IV} est plus difficile que celle d'une phase de Mo^{VI} dans MoO_3 [29]. De ce fait, le faible degré d'oxydation du molybdène présent dans la phase oxycarbure rend le phénomène de sulfuration peu probable et explique ainsi la stabilité de la phase oxycarbure de molybdène vis-à-vis du soufre.

Désulfuration ultime ($\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$)

En raison de sa forte toxicité, l'hydrogène sulfuré (H_2S), qu'il soit issu des unités de traitement du gaz naturel ou des raffineries, est une préoccupation fondamentale des industries pétrolières et gazières. Il peut être simplement éliminé par transformation en SO_2 , par combustion à haute température dans une torchère en sortie d'unité. Néanmoins, la formation de SO_2 étant en partie responsable des pluies acides, l'industrie pétrochimique a développé des procédés dans le but de réduire la quantité d' H_2S en sortie d'unité, et ainsi de diminuer les rejets de SO_2 dans l'atmosphère.

L'utilisation du seul procédé Claus-modifié, développé sous l'impulsion de I.G. Farben dès 1937 et basé sur une élimination de l' H_2S en soufre élémentaire, tout d'abord thermique puis catalytique, ne permet pas de satisfaire aux normes de plus en plus strictes en passe d'être imposées par les autorités politiques des principaux pays industrialisés, dans leur volonté affirmée de lutte contre la pollution et de la protection de l'environnement [30-32]. L' H_2S résiduel, de l'ordre de quelques milliers de ppm jusqu'au pourcent, peut être alors catalytiquement oxydé en soufre élémentaire par de l'oxygène [31-32]. On parle de procédé **discontinu** lorsque la température de réaction est inférieure au point de rosée du soufre, 180 °C, rendant nécessaire une phase de régénération du catalyseur permettant de faire couler hors du lit catalytique le soufre formé et déposé sur le catalyseur durant son fonctionnement. Le procédé est dit **continu** lorsque la température de réaction est supérieure au point de rosée du soufre ; dans ce cas, le soufre formé sous forme gaz est évacué de manière continue du lit catalytique et se condense régulièrement dans une zone froide en sortie de réacteur sans qu'il soit nécessaire d'arrêter la réaction. Les supports utilisés actuellement sont essentiellement à base d'alumine, pure ou dopée avec différents éléments [32]. Il est à noter que le mélange réactionnel contient également une concentration importante de vapeur d'eau formée durant les étapes précédentes du procédé Claus-modifié et qui n'a pas été enlevée du flux. En présence des réactifs et produits ainsi que d'une forte concentration de vapeur d'eau, les supports à base d'alumine sont détériorés par formation de sulfate, entraînant une perte d'activité en fonction du temps. La phase nickel pourrait être également transformée en sulfate, fortement soluble dans l'eau, provoquant une perte directe de la phase active.

Procédé discontinu

Les premiers résultats obtenus sur des catalyseurs à base de nickel supporté sur du SiC ont montré que ces catalyseurs présentent un fort potentiel pour ce type de réaction [33-37]. En effet, le matériau NiS_2/SiC (5 % de nickel en masse) s'avère être un catalyseur extrêmement actif et sélectif pour l'oxydation de l' H_2S , à des concentrations de l'ordre de

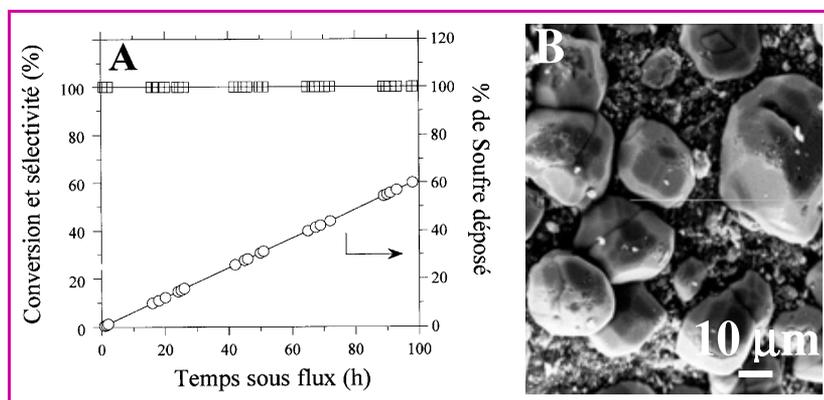


Figure 13 - A) Activité désulfurante du catalyseur NiS_2/SiC pour la réaction d'oxydation de l' H_2S en soufre à $60\text{ }^\circ\text{C}$ (H_2S 2 000 ppm, O_2 3200 ppm, eau 20 %, temps de contact réactifs/catalyseur 4 s) ; B) Image de microscopie électronique à balayage du catalyseur après un cycle de réaction et contenant 60 % de soufre solide. Les agrégats de soufre sont formés d'une manière hétérogène sur la surface du catalyseur.

2 000-4 000 ppm, en soufre élémentaire, et ce à des températures allant de 40 à $100\text{ }^\circ\text{C}$ [33-35]. Dans cette gamme de températures, la totalité de l' H_2S entrant est transformée et la sélectivité en soufre demeure de 100 % (figure 13a). Le soufre élémentaire piégé sur la surface du catalyseur (figure 13b) n'entraîne aucune désactivation du catalyseur jusqu'à des concentrations en soufre de l'ordre de 60 % de la masse du catalyseur de départ.

Cette exceptionnelle stabilité est attribuée à la fois à la présence de macropores dans le support, permettant le stockage d'une importante quantité de soufre, et à la présence de zones hydrophobes et hydrophiles sur la surface du support, qui permettent de maintenir un accès libre des réactifs aux sites actifs [36]. La phase active (NiS_2) est fixée dans les mésopores du SiC , dont les parois internes sont de nature hydrophile ; lorsque la réaction se déroule en présence d'eau dans le flux, le fin film d'eau formé par condensation capillaire à la température de $100\text{ }^\circ\text{C}$, de même que la fraction plus importante de l'eau condensant lorsque la température est plus proche de l'ambiante, est localisé sur les zones hydrophiles du support. On comprend alors que les particules supportées soient nettoyées au cours de la réaction, l'eau assurant le transport du soufre à la manière d'un tapis roulant et permettant son évacuation loin des sites actifs. Ce film s'arrête à l'extérieur des pores, aux jonctions des surfaces hydrophiles et hydrophobes, et le dépôt du soufre s'effectue alors sur les zones hydrophobes du support, exemptes de phases actives. Ainsi, la redispersion et l'accumulation du soufre formé durant la réaction ne modifient pas le nombre de sites actifs accessibles, et n'affectent donc pas les performances du catalyseur.

Lorsque la réaction est réalisée en absence ou en présence d'une faible concentration de vapeur d'eau ($< 5\text{ } \%$ vol.), l'activité désulfurante se dégrade rapidement (figure 14a), par encapsulation des sites actifs par le

soufre solide formé lors de la réaction. Le soufre formé se dépose directement sur les sites actifs dont il bloque rapidement l'accès. L'observation par microscopie électronique montre qu'en absence de vapeur d'eau, le soufre formé n'est plus sous forme de grosses particules réparties à la surface du catalyseur, mais sous forme d'un film constitué d'une multitude de petits agrégats (figure 14b).

Les tests réalisés en fonction des cycles de réaction et régénération ont montré que l'activité catalytique est stable et qu'il n'y a pas de désactivation.

Procédé continu

Dans le procédé fonctionnant en mode continu, le soufre formé en phase vapeur est condensé à l'extérieur du réacteur, et la phase active à base de nickel est remplacée par du fer, moins actif mais nettement plus sélectif à ces températures plus élevées, typiquement de l'ordre de $240\text{ }^\circ\text{C}$ [36-39]. En effet, il s'agit d'arrêter l'oxydation au soufre élémentaire et non pas d'aller jusqu'à SO_2 car le problème de pollution ne serait pas réglé. Les caractérisations effectuées sur le catalyseur après test catalytique ont montré que la phase supportée Fe_2O_3 initiale est transformée sous le mélange réactionnel en une phase oxysulfure de fer, FeS_xO_y . La totalité de l' H_2S entrant (concentrations résiduelles égales à 1 vol. %) est convertie, tandis que la phase oxysulfure de fer stabilisée sous flux permet de former 90 % de soufre élémentaire et seulement 10 % de SO_2 (figure 15). Après stabilisation, le rendement en soufre élémentaire (de l'ordre de 90 %) demeure extrêmement stable en fonction du temps sous flux (plusieurs centaines d'heures) indiquant que la nature de la phase active stabilisée n'est pas modifiée sous flux au cours du test. De telles performances n'ont jamais été atteintes par les procédés industriels concurrents ou ceux reportés dans la littérature.

L'inertie chimique du support permet d'éviter les problèmes de sulfatation, qui limitent très sérieusement les

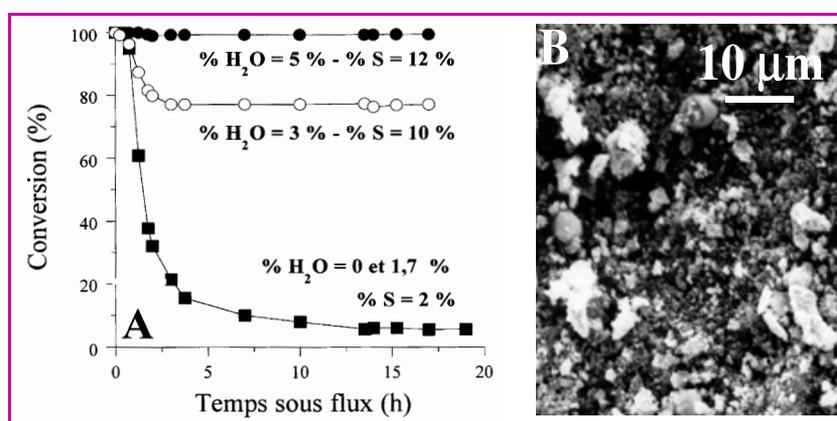


Figure 14 - A) Activité désulfurante du catalyseur NiS_2/SiC pour la réaction d'oxydation de l' H_2S en soufre à $60\text{ }^\circ\text{C}$ en présence de différentes concentrations de vapeur d'eau dans le flux réactionnel ; B) Image de microscopie électronique à balayage du catalyseur montrant la formation d'un film de soufre homogènement dispersé sur la surface du catalyseur et qui bloque l'accès des sites actifs. (Le pourcentage du soufre solide déposé après le test est reporté).

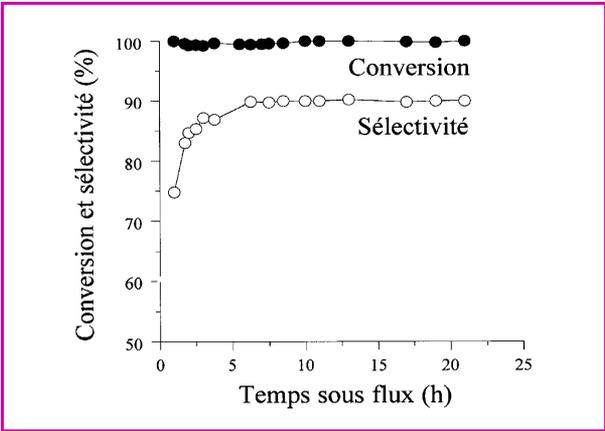


Figure 15 - Conversion de l'H₂S et sélectivité en soufre élémentaire en fonction du temps sous flux, obtenues sur un catalyseur à base de Fe₂O₃/SiC à 240 °C. Conditions réactionnelles : H₂S 0,9 %, O₂ 2,2 %, vapeur d'eau 20 %. Dans ce procédé, le soufre formé est évacué hors de la zone réactionnelle. (temps de contact : 3,4 s).

performances et la stabilité des catalyseurs utilisant un support à base d'alumine. L'absence totale de microporosité du SiC est un atout considérable, permettant d'atteindre des sélectivités en soufre élémentaire très élevées, car elle permet de réduire d'une manière considérable le temps de séjour des produits de réaction à l'intérieur des pores du catalyseur. En effet, la microporosité est connue notamment pour augmenter artificiellement le temps de séjour des produits de réaction dans le lit catalytique, favorisant ainsi la ré-oxdation du soufre formé dans un premier temps par l'oxygène présent en excès dans le flux réactionnel. La forte conductibilité thermique du SiC permet également de mieux homogénéiser la température du lit catalytique et d'éviter ainsi la formation des points chauds, néfastes pour la sélectivité du procédé.

Nanotubes de SiC en catalyse

Dans cette section sont présentés d'une manière succincte les premiers résultats étonnants de l'utilisation de nanotubes de SiC en tant que support de catalyseur dans la réaction de désulfuration ultime. Les nanotubes de SiC sont synthétisés par la méthode dite de « mémoire de forme » entre de la vapeur de SiO et des nanotubes de carbone (figure 1b) [40]. Les performances catalytiques obtenues à basse température (60 °C) sur des catalyseurs à base de grains et de nanotubes de SiC sont comparées sur la figure 16. L'utilisation de nanotubes de SiC en tant que support pour la phase active à base de sulfure de nickel permet une nette amélioration de l'activité désulfurante et ce même à des vitesses de passage de gaz plus importantes par rapport au catalyseur supporté sur des grains [40]. L'hypothèse avancée pour expliquer ces résultats est basée sur des phénomènes de condensation capillaire qui se produiraient à l'intérieur des tubes et qui permettraient une augmentation artificielle de la pression d'H₂S sur le site actif par rapport à la pression de travail macroscopique, favorisant ainsi la cinétique de la réaction. La vitesse de réaction serait alors contrôlée par la pression nanoscopique alors que la pression apparente d'H₂S, macroscopique, demeure constante à l'extérieur des tubes. Ce nouveau concept de concentration

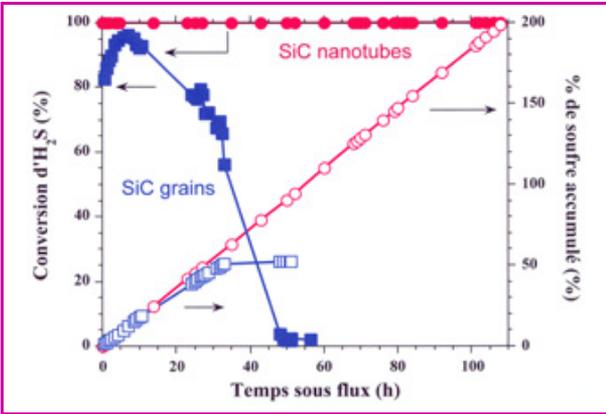


Figure 16 - Activité désulfurante obtenue sur un catalyseur à base de NiS₂/SiC (grains et nanotubes) à 60 °C. H₂S 2 000 ppm, O₂ 3200 ppm, eau 20 %, temps de contact réactifs/catalyseur 1 s. Le pourcentage de soufre accumulé sur le catalyseur par rapport à sa masse initiale est également reporté en fonction du temps sous flux.

locale, sans les inconvénients des problèmes de diffusion rencontrés sur des nanostructures plus étroites (zéolithes), pourrait s'appliquer au niveau environnemental à de nombreuses réactions de dépollution en phase gaz ou liquide, quand le polluant est extrêmement dilué, et par conséquent très difficile à éliminer par une réaction chimique dont la vitesse dépend presque toujours de la concentration ou de la pression partielle du produit.

Conclusion

Cette revue succincte nous a permis de présenter une nouvelle méthode de synthèse permettant l'obtention de carbure de silicium, possédant des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 100 m²/g, pour être utilisé ensuite comme support de catalyseur. Le deuxième intérêt de la méthode est que la morphologie du SiC peut être pilotée à volonté, en fonction de la réaction visée, par contrôle de la mise en forme du mélange de départ, extrusion, sphéronisation, etc. Ce contrôle est très important car il est connu que la forte résistance mécanique du SiC rend une mise en forme ultérieure très difficile. La dispersion de la phase active dans les pores du support est assurée par la présence d'une couche mixte d'oxycarbure et oxyde de silicium constituant les parois internes de ces pores et qui présente une bonne interaction avec les sels précurseurs des phases supportées. La forte conductibilité thermique du support permet une rapide homogénéisation de la température dans le lit catalytique et évite ainsi la formation de points chauds pouvant modifier la nature de la phase active et/ou la sélectivité de la réaction. Les performances catalytiques obtenues par rapport à celles que permet l'utilisation des supports traditionnels indiquent que ce carbure de silicium pourrait être efficacement utilisé en lieu et place des supports commerciaux actuels dans le cas des réactions tests présentées ci-dessus. Notons également que la liste d'exemples reportée dans cet article n'est en rien exhaustive : le SiC a également été utilisé avec succès comme support de catalyseur dans d'autres réactions telles que la déshydrogénation sélective du n-butane [41-42], l'oxydation sélective du n-butane en

anhydride maléique [43-45] et l'hydrogénation sélective de double liaison dans les cétones ou aldéhydes possédant une insaturation en position α,β [46-47].

Perspectives et développement industriel

Les résultats obtenus récemment au laboratoire sur la synthèse des nanotubes de SiC ont également ouvert de nouvelles perspectives non moins intéressantes dans l'utilisation de ces matériaux dans les réactions en milieu liquide ou en milieu gazeux très dilué (traitement des traces au niveau environnemental). La morphologie tubulaire de ces matériaux pourrait être mise à contribution dans le développement de nouveaux types de catalyseurs. Une meilleure caractérisation des phases actives en fonction de la nature du support utilisé (pur ou dopé avec différents éléments) et des paramètres de réaction sera également un plus pour améliorer les performances actuelles.

Le développement industriel de ces nouveaux matériaux à base de SiC est désormais en route par l'intermédiaire de la création de la société SICAT [48]. Cette société va prochainement assurer la fabrication à l'échelle pilote industriel de ces matériaux (plusieurs t/an), afin de fournir aux industriels intéressés les échantillons pour les premiers tests à l'échelle de démonstration industrielle.

Remerciements

Ces travaux ont été en partie financés par les sociétés Pechiney (France), Elf (France), Dupont (États-Unis), Lurgi (Allemagne) et l'Ademe (France). La synthèse du SiC au niveau pilote a été assurée par le Centre de Recherche de Voreppe (Pechiney). Les auteurs voudraient également remercier sincèrement C. Job (ex-Pechiney et actuellement SICAT SA) et J.-C. Bernier (Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, UMR 7504 du CNRS), aujourd'hui directeur du Département Chimie du CNRS, pour avoir cru en ce projet et l'avoir soutenu depuis ses débuts. Enfin, les auteurs remercient, pour leurs contributions aux travaux présentés dans cette revue durant la préparation de leurs thèses au sein du laboratoire, S. Hantzer, S. Marin, P. Del Gallo, P. Delporte, E. Peschiera, C. Bouchy, S. Roy, B. Heinrich, et J.-P. Tessonnier, G. Ehret, C. Estournès et J. Guille (Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg).

Références

- [1] a) *Catalysis looks to the future*, NRC, National Academy Press, Washington DC, 1992; b) Mills G.A., *Catal. Today*, **1994**, 22.
- [2] Kennedy P., North B., *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **1983**, 33, p. 1.
- [3] Lednor P.W., *Catal. Today*, **1992**, 15, p. 243.
- [4] Chorley R.W., Lednor P.W., *Adv. Mater.*, **1991**, 3, p. 474.
- [5] Lednor P.W., de Ruitter R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, p. 1625.
- [6] Moene R., Makkee M., Moulijn J.A., *Appl. Catal. A: General*, **1998**, 167, p. 321.
- [7] Ledoux M.J., Guille J., Hantzer S., Dubots D., *US Patent* n° 4 914 070, **1990**.
- [8] Ledoux M.J., Hantzer S., Pham-Huu C., Guille J., Desaneaux M.P., *J. Catal.*, **1988**, 114, p. 176.
- [9] Ledoux M.J., Pham-Huu C., *Catal. Today*, **1992**, 15, p. 263.
- [10] Keller N., Pham-Huu C., Ledoux M.J., Estournès C., Ehret G., *Appl. Catal. A: General*, **1999**, 187, p. 255.
- [11] Prin M., Baluais G., *Brevet Français* n° 93-06015, Pechiney Recherche, **1993**.
- [12] Keller N., Pham-Huu C., Roy S., Ledoux M.J., Estournès C., Guille J., *J. Mater. Sci.*, **1999**, 34, p. 3189.
- [13] Taylor T.N., *J. Mater. Res.*, **1989**, 4, p. 189.
- [14] Porte L., Sartre A., *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24, p. 271.

- [15] Renlund G.M., Prochazka S., Doremus R.H., *J. Mater. Res.*, **1991**, 6, p. 2716 and ibid.
- [16] Hase T., Lin B.W., Iseki T., Suzuki H., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1986**, 5, p. 69.
- [17] Elder P., Krstic V.D., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1989**, 8, p. 941.
- [18] Schwartz J.A., Contescu C., Contescu A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p. 477.
- [19] Yao H.C., Stepien H.K., Gandhi H.S., *J. Catal.*, **1980**, 61, p. 547.
- [20] Maxwell I.E., Naber J.E., *Catal. Lett.*, **1992**, 12, p. 105.
- [21] a) Miller S.J., *Brevet US* n° 4 689 138, Chevron Com., **1987**; b) Miller S.J., *Brevet US* n° 4 710 485, Chevron Com., **1987**.
- [22] Taylor R.J., *Appl. Catal. A: General*, **1994**, 119, p. 121.
- [23] Pham-Huu C., Peschiera E., Del Gallo P., Ledoux M.J., *Appl. Catal. A: General*, **1995**, 132, p. 77.
- [24] Delporte P., Pham-Huu C., Ledoux M.J., *J. Chim. Phys.*, **1996**, 93, p. 507.
- [25] Ledoux M.J., Del Gallo P., Pham-Huu C., York A.P.E., *Catal. Today*, **1996**, 27, p. 145.
- [26] Blekkan E.A., Pham-Huu C., Ledoux M.J., Guille J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, p. 1657.
- [27] York A.P.E., Pham-Huu C., Del Gallo P., Ledoux M.J., *Catal. Today*, **1997**, 35, p. 51.
- [28] York A.P.E., Pham-Huu C., Del Gallo P., Blekkan E.A., Ledoux M.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, p. 672.
- [29] Spevack P.A., McIntyre N.S., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, p. 11031.
- [30] Dupuy J., Graulier M., *Information Chimie, Spécial catalyse*, **1969**, p. 33.
- [31] *Sulphur*, **1997**, 250, p. 45.
- [32] *Sulphur*, **1998**, 257, p. 34.
- [33] Philippe A., Savin-Poncet S., Nougayrède J.-B., Ledoux M.J., Pham-Huu C., Crouzet C., *Demande Brev. Français*, Elf Aquitaine Production, n° 94-013752, **1994**.
- [34] Ledoux M.J., Nougayrède J.-B., Savin-Poncet S., Pham-Huu C., Keller N., Crouzet C., *Demande Brev. Français*, Elf Aquitaine Production, n° 97-16617, **1997**.
- [35] Keller N., Pham-Huu C., Ledoux M.J., Nougayrède J.-B., Savin-Poncet S., Bousquet J., *Catal. Today*, **2000**, 61, p. 157.
- [36] Keller N., *Thèse de l'université*, Université de Strasbourg, **1999**.
- [37] Ledoux M.J., Pham-Huu C., Keller N., Savin-Poncet S., Nougayrède J.-B., Bousquet J., Boll W., Morgenroth R., *Sulphur*, **2000**, 269, p. 41.
- [38] Keller N., Pham-Huu C., Ledoux M.J., *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 217, p. 205.
- [39] Ledoux M.J., Nougayrède J.-B., Pham-Huu C., Keller N., Savin-Poncet S., Crouzet C., *Demande Brev. Français*, Elf Aquitaine Production, n° 98-11941, **1998**.
- [40] Pham-Huu C., Keller N., Ehret G., Ledoux M.J., *J. Catal.*, **2001**, 200, p. 400.
- [41] Krause A.O.I., Ledoux M.J., Meunier F., Del Gallo P., Pham-Huu C., Niemi V., Hiltunen J., *Brevet Finlandais* n° 95-0751, **1995**.
- [42] Harlin M.E., Krause A.O.I., Heinrich B., Pham-Huu C., Ledoux M.J., *Appl. Catal. A: General*, **1999**, 185, p. 311.
- [43] Ledoux M.J., Crouzet C., Bouchy C., Kourtakis K., Mills P.L., Lerou J.J., *Brevet US Appl. PCT* n° CL-1097-P1, Dupont Com., **1999**.
- [44] Ledoux M.J., Crouzet C., Pham-Huu C., Turines V., Kourtakis K.D., Mills P.L., Lerou J.J., *J. Catal.*, **2001**, 203, p. 495.
- [45] Meunier F., Delporte P., Heinrich B., Bouchy C., Crouzet C., Pham-Huu C., Panissod P., Lerou J.J., Mills P.L., Ledoux M.J., *J. Catal.*, **1997**, 169, p. 33.
- [46] Pham-Huu C., Keller N., Ehret G., Charbonnière L., Ziessel R., Ledoux M.J., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 170, p. 155.
- [47] Pham-Huu C., Keller N., Charbonnière L., Ziessel R., Ledoux M.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 19, p. 1871.
- [48] SICAT Sarl, contact : Claude Job, 14 avenue Hoche, 75014 Paris ; Marc J. Ledoux, LMSPC, UMR 7515 du CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2. E-mail : ledoux@courmot.u-strasbg.fr.



C. Pham-Huu



N. Keller

Cuong Pham-Huu est ingénieur de recherche, Nicolas Keller, chargé de recherche, et Marc J. Ledoux, directeur de recherche, au Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse à l'ECPM de Strasbourg*.



M.J. Ledoux

* Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse, UMR 7515 du CNRS, ECPM, Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02.
Tél. : 03 90 24 26 75. Fax : 03 90 24 26 74.
E-mails : cuong.lcmc@ecpm.u-strasbg.fr
ledoux@courmot.u-strasbg.fr
nkeller@chimie.u-strasbg.fr