Conception sur mesure de solides microporeux et mésoporeux pour la catalyse

De la molécule au réacteur

Guillaume Laugel, Stéphane Walspurger et Benoît Louis

Résumé Les zéolithes, très largement produites industriellement, sont la famille de catalyseurs hétérogènes la plus

utilisée en pétrochimie. En effet, dans le cadre d'une chimie verte, respectueuse de l'environnement, les transformations des hydrocarbures (alkylation, craquage, isomérisation) sont généralement catalysées par ces solides microporeux. La conception à dessein ainsi que l'élaboration maîtrisée de ces polymères inorganiques cristallins à structure parfaitement définie sont au cœur d'une recherche intensive aussi bien fondamentale qu'industrielle. Cette recherche porte sur l'adaptation de la formulation moléculaire, la

hiérarchisation de la porosité, le contrôle de la taille des cristaux ou la mise à l'échelle du réacteur.

Mots-clés Zéolithes, catalyse, acidité, conception sur mesure, chimie verte.

Abstract From the molecule to the reactor: rational design of microporous and mesoporous solids for

catalysis

Zeolitic materials are the heterogeneous catalysts with the highest annual production. They are used in a great variety of acid-catalyzed reactions. Nowadays, hydrocarbon transformations such as cracking, alkylation, and isomerization are preferably conducted while using these environmentally friendly microporous solid acids. In the general shift from homogeneous towards heterogeneous catalysis, zeolites play a key role. The rational design of these inorganic polymers with highly crystalline structure is warranted both in academic and in industrial research. A proper chemical composition, a hierarchical porosity, and an

appropriate crystal size have therefore to be combined with a proper shape at the reactor level.

Keywords Zeolites, catalysis, acidity, rational design, green chemistry.

Des solides poreux à architecture contrôlée

Les zéolithes : de la cuisine à l'espace

Les zéolithes sont des tamis moléculaires qui possèdent des canaux et des cages interconnectés de 0,2 à 2 nm de diamètre formant de magnifiques structures cristallines (figure 1).

En vertu de leur structure microporeuse particulière, ces alumino-silicates cristallins sont utilisés dans différents secteurs de la vie courante. Les zéolithes peuvent

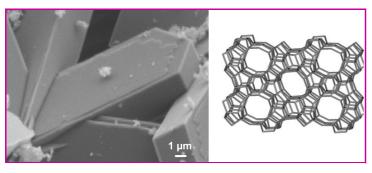


Figure 1 - Cristaux et maille élémentaire de la zéolithe ZSM-5.

effectivement être utilisées dans le domaine domestique comme adoucisseur d'eau dans les lessives, dans l'emballage d'aliments, dans la purification de l'eau (tamis moléculaire) ou dans les litières pour chat. Elles sont également présentes dans nos habitations sous la forme d'additif dans les matériaux de construction [1-2].

Près de 70 % des applications des zéolithes reposent sur leur capacité d'échange de cations. Ces matériaux ont ainsi été utilisés lors de la catastrophe de Tchernobyl, afin de piéger l'isotope ¹³⁷Cs radioactif par échange d'ion avec le sodium présent au sein de la structure poreuse. Ces solides microporeux ont également servi d'absorbant de molécules gazeuses dans le télescope Hubble et de dioxyde de carbone au sein des stations spatiales. Il est à noter que seulement 15 % de la production totale de zéolithes est employée à des fins catalytiques. Grâce à leur structure poreuse extrêmement organisée, leur forte acidité (à la fois de Brønsted et de Lewis) et la possibilité d'introduire différents cations métalliques, ces matériaux peuvent être employés en catalyse acide (raffinage, réaction de Friedel-Crafts), dans des réactions d'oxydation (transformation du benzène en phénol), ou encore comme catalyseur bifonctionnel. Dans ce dernier cas, c'est à la fois le cation métallique et la fonction acide qui interviennent dans la réaction [3].

Des matériaux mésostructurés ?

L'intérêt pour les solides mésoporeux présentant des pores ouverts de diamètres réguliers et s'organisant en réseau hexagonal ou cubique ne cesse de croître. Les silices mésoporeuses sont ainsi un matériau très prisé dans le domaine de la catalyse et de la chromatographie. Elles se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement une structure hexagonale, cubique et lamellaire [4].

Récemment, un nouveau type de silice mésoporeuse ordonnée a été synthétisé par Zhao et coll. [5]. Cette silice, dont la surface spécifique peut atteindre jusqu'à 1 000 m²/g, porte le nom de SBA-15 (Santa Barbara Amorphous n°15) et est constituée comme la MCM-41 d'un réseau hexagonal de canaux tubulaires et uniformes. Par contre, elle présente des pores de diamètres allant de 5 à 30 nm qui sont significativement plus larges que ceux de la MCM-41. Par ailleurs, grâce à une épaisseur de paroi de l'ordre de 3 à 6 nm. la SBA-15 montre une meilleure stabilité thermale et hydrothermale par rapport à la MCM-41 dont les parois sont plus fines. La présence de larges pores et la grande surface spécifique rendent la SBA-15 spécialement intéressante comme support car elle permet une bonne dispersion des oxydes, et un effet de confinement peut être attendu si l'oxyde métallique est correctement incorporé dans les pores [6-8].

Intérêts d'une élaboration maîtrisée du solide poreux : porosité hiérarchisée et taille de cristal appropriée

La synthèse et l'application des matériaux poreux cités précédemment symbolisent la quête du chercheur dans le contrôle du monde physique au niveau atomique. En effet, la maîtrise des conditions de synthèse et un choix judicieux de la nature des réactifs permettent de modifier la structure cristalline des zéolithes et des silices mésoporeuses. Ces modifications engendrent des variations importantes de leurs propriétés intrinsèques : taille des pores, teneur en ions, acidité. Ainsi par exemple, la conception à dessein de zéolithes comme catalyseurs façonnés à l'échelle de la molécule mais aussi à celle du cristal, voire même à celle du réacteur, devient possible pour satisfaire une application particulière.

Conception sur mesure de solides poreux structurés

Synthèse de matériaux mésostructurés

Mécanisme général de formation

Des études menées sur ces matériaux ont permis de mieux contrôler leurs différentes propriétés physico-chimiques par une grande diversité de synthèses. Le principe de base de l'élaboration de matériaux mésostructurés repose sur l'auto-assemblage d'un précurseur inorganique avec un agent structurant macromoléculaire de manière à former un réseau mésoporeux ordonné (figure 2).

La première étape consiste à mélanger un agent structurant et un précurseur à base de silice qui s'organisent de manière à former un réseau dans lequel les deux phases s'intercalent de façon plus ou moins régulière. D'un point de

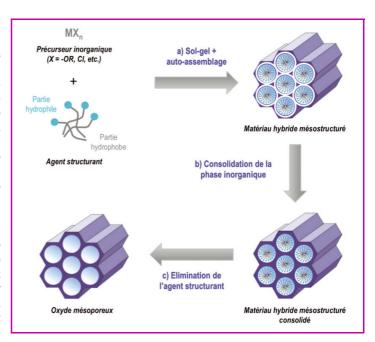


Figure 2 - Les différentes étapes conduisant à la formation d'un matériau mésostructuré.

vue cinétique, la formation du matériau hybride mésostructuré (organique-inorganique) est le résultat d'un équilibre entre trois processus distincts : la séparation des phases organique et inorganique (le plus rapide), l'organisation de l'agent structurant, et la polymérisation de la phase inorganique (le plus lent). La deuxième étape comprend un traitement hydrothermal qui permet une consolidation de la phase inorganique. La dernière étape implique l'élimination de la phase organique dans le matériau afin de pouvoir l'utiliser pour les applications désirées. Ces matériaux se sont avérés extrêmement prometteurs pour des applications en catalyse, et notamment pour palier aux contraintes dues à la taille de pores limitée des solides microporeux [6-7].

Les silices mésoporeuses : poudre d'or ou poudre aux yeux ?

Les deux principaux facteurs qui influencent la structure adoptée par une silice mésoporeuse sont la nature de l'interaction entre le surfactant et le précurseur de silice, ainsi que la géométrie des micelles formées par l'agent tensioactif dans des conditions de synthèse données. Cette géométrie dépend de la nature de l'agent tensioactif, mais également de la concentration de ce dernier, du pH, de la présence d'un co-solvant et de la température.

La silice de type SBA-15 demeure le solide mésoporeux le plus prometteur. Sa synthèse nécessite l'utilisation d'un copolymère à trois blocs de type poly(oxyde d'éthylène)poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) (Pluronic P123: EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀) comme agent tensioactif, et d'un précurseur de silice tel que le tétraéthoxysilane (TEOS). La réaction se déroule en milieu fortement acide (pH < 1). La structure du copolymère à trois blocs Pluronic P123 consiste en une partie centrale hydrophobe formée par le polyoxyde de propylène (POP) entourée de part et d'autre de deux blocs hydrophiles de polyoxyde d'éthylène (POE). En solution aqueuse, le copolymère forme des micelles dont l'extérieur est composé des parties hydrophiles et dont le centre est formé de la partie hydrophobe. Les travaux de Zhao et coll. [5] ont démontré que la présence de ces micelles dans la solution est un facteur déterminant dans la formation de la SBA-15. L'existence d'une corrélation entre la concentration micellaire critique (CMC) et la taille des pores est également possible.

L'agent tensioactif dissous dans l'acide forme initialement une solution micellaire dans laquelle les parties hydrophobes des molécules de copolymère se rassemblent dans une région appelée « corps » et leurs parties hydrophiles se regroupent en périphérie, dans la « couronne », en contact avec les molécules d'eau. Les molécules de TEOS ajoutées vont pénétrer au centre des micelles dans le « corps » en raison de leur caractère hydrophobe. Par contre, les molécules de TEOS déjà hydrolysées vont se placer dans la « couronne ». La polymérisation de la silice commence alors à la frontière « corps/couronne » de la micelle, ce qui va provoquer l'emprisonnement des chaînes du surfactant dans la silice partiellement polymérisée et le rétrécissement de la taille de la « couronne ». L'étape critique demeure la fusion des micelles en agrégats. En effet, la cinétique de formation de ces agrégats, par rapport à la cinétique de polymérisation de la silice, déterminera la qualité de la phase hexagonale qui sera formée. Ainsi, si le nombre d'agrégats formés lors du début de la polymérisation de la silice est insuffisant, il n'y aura pas de réarrangement hexagonal des micelles. Le mécanisme de formation de matériau mésostructuré de type SBA-15 est donc complexe.

Malgré l'engouement pour ces solides à la fin du siècle dernier, les applications dans des procédés catalytiques tardent à émerger. En effet, même si les voies de synthèse et la stabilité thermique de ces zéotypes à pores ultra-larges sont désormais mieux contrôlées, leur acidité réduite limite encore leur intérêt pour l'industrie pétrochimique. De plus, les dopages à l'aide de cations métalliques ou de complexes organométalliques sont encore affectés par les phénomènes de lessivage de la phase active en solution ou « leaching », faisant de ces matériaux un véritable « cheval de Troie » de la catalyse hétérogène [9]. La recherche dédiée à ces solides mésoporeux siliciques (ou alumino-siliciques), demeurant encore jeune et assez peu mature, laisse néanmoins de l'espoir pour des applications futures, et pourquoi pas en tant que nanoréacteur catalytique [10].

Synthèse contrôlée de zéolithes

Synthèse en milieu fluoré : design à l'échellemicroscopique

Développée à Mulhouse dans les années 80 par Guth et Kessler [11], la synthèse en milieu fluoré est basée sur le remplacement des ions hydroxyles dans la synthèse de matériaux microporeux par des anions fluorures. Cette voie atypique présente de nombreux avantages tels qu'une facilité d'obtention de la structure désirée, la formation de cristaux plus larges présentant moins de défauts, la possibilité de préparer de nouveaux matériaux, l'introduction d'éléments peu solubles en milieu basique et une obtention de la forme acide par simple calcination. La taille des cristaux de zéolithes peut ainsi être modulée en fonction des applications visées : petits cristaux (0,1 à 1 μ m) pour une réaction affectée par les phénomènes de diffusion, ou cristaux plus larges (10 à 100 μ m) mieux appropriés dans l'industrie des pigments par exemple.

L'étude de la formation des cristaux en milieu fluorure nous a récemment permis de développer des arrangements microscopiques originaux et spectaculaires de cristaux. En outre, l'élaboration sur mesure d'un cristal de taille définie,

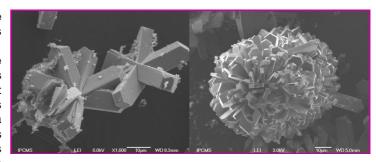


Figure 3 - Croissance de type « étoile » et « hérisson » pour la zéolithe ZSM-5.

Cette organisation à l'échelle du cristal s'appuie sur des interactions chimiques opérant au niveau moléculaire.

associée à un arrangement microscopique de ces cristaux en diverses morphologies, pourrait favoriser la diffusion des réactifs/produits, mais aussi induire des propriétés hydrophiles/hydrophobes particulières. La figure 3 présente nos premiers résultats dans lesquels des modes de croissance de type « étoile » (ou rose des sables) et « hérisson » ont été observés [12].

L'auto-assemblage:

la possibilité de prévoir l'imprévisible ?

Le design rationnel de nouveaux matériaux zéolithiques présentant des propriétés souhaitées commence par la compréhension du processus d'auto-assemblage supramoléculaire des briques de construction en solution (*figure 4*, [13]). Cette étape prépondérante permet le contrôle de la structure et de la texture du matériau.

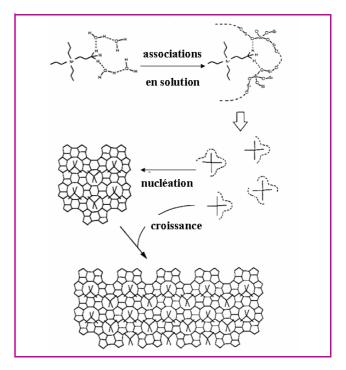


Figure 4 - Processus d'auto-assemblage des réactifs en solution menant au cristal [13].

Une partie de notre recherche vise à corréler l'architecture moléculaire d'une zéolithe, c'est-à-dire son assemblage microscopique, avec ses propriétés catalytiques. L'étude de la croissance de type « étoile » ou « rose des sables » de cristaux de la zéolithe ZSM-5 en milieu fluoré a permis de clarifier le rôle des différents éléments constitutifs de la

zéolithe lors du processus d'auto-assemblage [12]. Par ailleurs, nous avons développé une voie de synthèse originale basée sur la transformation et la recristallisation de la surface d'un support contenant du silicium, conduisant à la formation de nanocristaux de zéolithes qui s'auto-arrangent. Cette voie de synthèse atypique de cristaux auto-organisés sans ajout d'un agent extérieur de type surfactant, ou protéine, a fait l'objet de nombreuses publications par Louis et coll. [12, 14-16]. Finalement, en s'inspirant de cette stratégie, mais aussi des brillants travaux de Svetlana Mintova et Valentin Valtchev [17-18], une nouvelle classe d'acides solides ayant des propriétés de transfert de masse améliorées a ainsi été conçue. L'obtention de ces nouveaux acides solides est donc basée sur la préparation d'un gel de synthèse produisant des nanocristaux, et impliquant un support amorphe ou peu cristallin contenant du silicium (verres, végétaux, cordiérite) qui va se recristalliser en une structure zéolithique désirée. Cette nouvelle approche de synthèse de zéolithes est illustrée dans la figure 5 qui représente un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) de cristaux ayant la forme de nanobâtonnets ou « nanofrites ». L'avantage et à la fois l'inconvénient de cette stratégie résident dans la difficulté de prévoir la structure obtenue, car les concentrations des divers précurseurs présents dans le gel de synthèse diffèrent au voisinage du substrat contenant du silicium. La concentration des silicates en solution peut notamment varier, ce qui entraîne la formation d'une autre structure métastable.

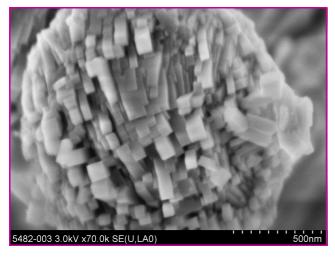


Figure 5 - Assemblage de cristaux de zéolithes sous la forme de « nanofrites ».

Croissance de zéolithes à la surface d'un monolithe et lits catalytiques structurés

Le principal challenge de notre étude consiste à coupler le contrôle de la taille et de l'assemblage des cristaux à l'échelle microscopique, à une porosité hiérarchisée au sein du cristal. Ainsi, la croissance de cristaux de zéolithes de différentes structures cristallines à la surface de monolithes en verre possédant déjà une mésoporosité et une macroporosité contrôlées a été effectuée. La figure 6 présente une partie des formes possibles pour ces monolithes en verre, ainsi qu'une image de microscopie électronique à transmission (MET) qui illustre la mésostructure hexagonale.

La croissance de cristaux prismatiques de la zéolithe ZSM-5 à la surface du verre mésoporeux a engendré la présence de mésopores de 10-20 nm au sein du réseau microporeux de la zéolithe (*figure 7*).

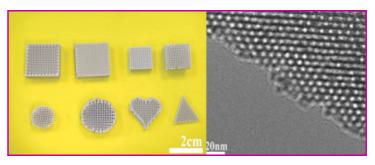


Figure 6 - Différentes morphologies possibles et structure mésoporeuse hexagonale organisée du monolithe en verre [19].

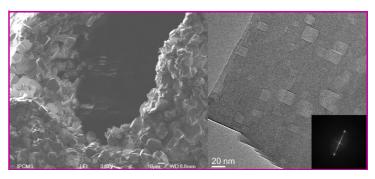


Figure 7 - Dépôt de cristaux de la zéolithe MFI sur le monolithe. Visualisation MET des mésopores formés de 10 à 20 nm, au sein de la structure microporeuse [14].

La maîtrise des conditions expérimentales au cours de la synthèse nous a ensuite permis de préserver (en partie du moins) la structure macroscopique du monolithe en verre et ainsi de combiner micro-, méso- et macroporosité au sein de ce composite zéolithe/verre. Notre approche permet donc de conserver l'usage de ce composite à l'échelle d'un réacteur dont la forme et la taille sont modifiables à souhait.

Le développement de ces lits catalytiques structurés formés par des zéolithes mésoporeuses vise à favoriser la diffusion des réactifs et des produits [19]. Ainsi, les avantages hydrodynamiques conférés par la structure monolithique sont préservés : réduction des pertes de charge au travers du lit catalytique, distribution homogène du flux, amélioration des transferts de masse et de chaleur. De plus, cette méthode permet de combiner un design du matériau à l'échelle microscopique (taille, assemblage des cristaux, porosité hiérarchisée) avec une structuration au niveau macroscopique, celui du réacteur. Un solide poreux hiérarchisé à la fois aux niveaux moléculaire et microscopique, couplé à une conception sur mesure à l'échelle du réacteur, devrait engendrer des propriétés catalytiques optimales.

Réactivité catalytique : vers une catalyse acide verte

Dans un contexte de développement durable, où les zéolithes jouent un rôle clé, il convient de remplacer les catalyseurs acides forts halogénés de type AlCl₃, HCl, HF, SbF₅ produisant d'importantes quantités de sels après neutralisation par des acides solides régénérables. Bien que les zéolithes ne soient pas considérées comme des superacides — c'est-à-dire plus acides que l'acide sulfurique concentré —, la réactivité de bases faibles comme les alcanes à température élevée impliquant la formation d'espèces carbocationiques, intermédiaires des réactions d'échange

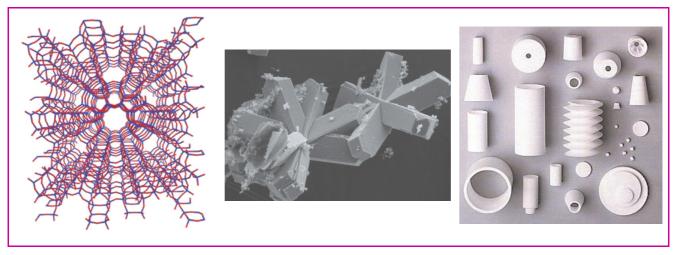


Figure 8 - Conception sur mesure des solides microporeux au niveau de la molécule, du cristal et du réacteur.

isotopique, oligomérisation ou craquage, suggère un caractère acide très fort. De plus, les effets de confinement, notamment par l'intensification des interactions électrostatiques et les contraintes stériques, permettent un effet de solvatation qui favorise la réactivité des espèces adsorbées au sein de la matrice poreuse [10].

La structure et la composition chimique des acides solides préparés suivant la méthodologie énoncée précédemment peuvent être caractérisées à l'aide des techniques analytiques classiques (microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), mesure de surface spécifique (BET), IR-TF, RMN du solide). La caractérisation de l'acidité de ces matériaux reste cependant non triviale en dépit de nombreuses méthodes telles que l'adsorption de molécules sondes basiques (« temperature programmed desorption », TPD). En effet, chaque technique présente ses avantages et ses inconvénients parmi lesquels il convient de citer la réactivité elle-même des molécules sondes adsorbées. Notre technique de quantification des sites de type hydroxyles, basée sur l'échange isotopique H/D, permet de quantifier précisément la population de sites -OH(D) d'un acide solide [20-21]. Cette méthode de mesure innovante ne dégrade pas le matériau catalytique et permet de surcroît de titrer sélectivement les sites acides de Brønsted. En affinant la méthode, nous avons été en mesure de déterminer les modes d'ancrage de cations métalliques. notamment du molybdène au sein de la zéolithe HZSM-5, en fonction de sa teneur et du nombre de sites acides de Brønsted [22]. Une relation entre la nature du complexe Mo-oxo, sa localisation au sein de l'hôte poreux et son activité catalytique dans la réaction d'aromatisation du méthane a été établie [22]. Cette méthode s'avère être un outil précieux pour déterminer précisément la nature et la localisation du complexe/cation métallique ainsi que la manière selon laquelle il se greffe à la surface d'un acide solide. De précieux renseignements sur la nature et la géométrie d'un site actif métallique au sein de son hôte poreux peuvent ainsi être obtenus. Récemment, en couplant des techniques telles que l'EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure »), et la TPR (« temperature programmed reduction ») avec cette méthode d'échange isotopique, nous avons pu déterminer les modes d'ancrage du nickel en fonction de la teneur en métal et de l'acidité de la zéolithe. Un lien entre la structure de ces matériaux et leur activité catalytique dans la réaction de craquage du n-hexane a ainsi pu être établi [23].

Vers un design à triple échelle du catalyseur

En conclusion, pour relever ce challenge, la démarche rationnelle présentée ci-après est généralement suivie :

- 1. Synthétiser un matériau (zéolithe ou autre acide solide) ayant les propriétés moléculaires appropriées pouvant permettre de mener à bien une réaction visée.
- 2. Appliquer une approche rationnelle pour améliorer ledit matériau : dopage avec des cations métalliques, cinétique, modélisation, marquage isotopique, caractérisations physico-chimiques.
- 3. Choisir la taille de cristaux appropriée $(0,1 \text{ à } 100 \, \mu\text{m})$ et si possible quider l'arrangement des cristaux.
- 4. Réaliser un réacteur catalytique structuré par croissance in situ du matériau sur un support macroscopique parfaitement arrangé.

Par conséquent, la finalité de cette étude ambitieuse réside dans la possibilité de *pouvoir combiner un design à triple échelle* (*figure 8*) : allant de l'échelle moléculaire, en trouvant une formulation chimique du catalyseur adaptée, en passant par l'échelon microscopique (variant la taille des cristaux), jusqu'au niveau macroscopique du réacteur.

Remerciements

Les auteurs remercient Fabien Ocampo, Jaouad Arichi, Thierry Romero et Jean-Philippe Tessonnier pour leur participation à ces travaux, ainsi que Catherine Hulot et Carolina Duarte pour leur soutien quotidien. Benoît Louis est reconnaissant envers le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'attribution de la Médaille de bronze.

Références

- [1] Dyer A., An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, 1988
- [2] Ghobarkar H., Schäf O., Guth U., *Prog. Solid State Chem.*, **1999**, 27, p. 29.
- [3] Kuhn P., Pale P., Sommer J., Louis B., J. Phys. Chem. C, 2009, 113, p. 2903.
- [4] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.S., J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, p. 10834.
- [5] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., Science, 1998, 279, p. 548.
- [6] Sun Y.Y., Walspurger S., Tessonnier J.P., Louis B., Sommer J., Appl. Catal. A, 2006, 300, p. 1.

- [7] Laugel G., Arichi J., Guerba H., Moliere M., Kiennemann A., Garin F., Louis B., Catal. Lett., 2008, 125, p. 14.
- [8] Soler-Illia G.J., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., Chem. Rev., 2002, 102, p. 4093.
- [9] Arends I.W.C.E., Sheldon R.A., Appl. Catal. A, 2001, 212, p. 175.
- [10] Mothe-Esteves P., Louis B., J. Phys. Chem. B, 2006, 110, p. 16793.
- [11] Guth J.L., Kessler H., Hiegel J.M., Lamblin J.M., Patarin J., Seive A., Chezeau J.M., Wey R., Zeolite synthesis in the presence of fluoride ions, Zeolite Synthesis, ACS Symposium Series 398, Washington DC, 1989, p. 176.
- [12] Arichi J., Louis B., Cryst. Growth & Des., 2008, 8, p. 3999.
- [13] Burkett S.L., Davis M.E., Chem. Mater., 1995, 7, p. 920.
- [14] Ocampo F., Yun H., Pereira M.M., Tessonnier J.P., Louis B., Cryst. Growth & Des., 2009, 9, p. 3721.
- [15] Ivanova S., Louis B., Ledoux M.J., Pham-Huu C., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, p. 3383.
- [16] Ivanova S., Louis B., Madani B., Tessonnier J.P., Ledoux M.J., Pham-Huu C., J. Phys. Chem. C, 2007, 111, p. 4368.
- [17] Valtchev V., Smaihi M., Faust A.C., Vidal L., Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, p. 2782.
- [18] Mintova S., Olson N.H., Valtchev V., Bein T., Science, 1999, 283, p. 958.
- [19] Louis B., Ocampo F., Yun H.S., Tessonnier J.P., Pereira M.M., Chem. Eng. J., 2010, 161, p. 397.
- [20] Louis B., Walspurger S., Sommer J., Catal. Lett., 2004, 93, p. 81.
- [21] Walspurger S., Louis B., Appl. Catal. A, 2008, 336, p. 109.
- [22] Tessonnier J.P., Louis B., Walspurger S., Sommer J., Ledoux M.J., Pham-Huu C., J. Phys. Chem. B, 2006, 110, p. 10390.
- [23] Maia A.J., Louis B., Lam Y.L., Pereira M.M., J. Catal., 2010, 269, p. 103.







G. Laugel

S. Walspurger

B. Louis

Guillaume Laugel

est chercheur post-doctorant à la Technische Universität de Berlin, Institut für Chemie, Berlin (Allemagne)¹.

Stéphane Walspurger

est chef de projet à l'Energy Research Centre of the Netherlands (ECN, Pays-Bas), Unité « Production d'hydrogène et combustibles fossiles propres »². **Benoît Louis** (auteur correspondant)

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire des Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), UMR 7515 CNRS, Université de Strasbourg³. Ses travaux lui ont valu l'attribution de la *Médaille de bronze du CNRS en 2009*.

- Technische Universität de Berlin, Institut für Chemie, Strasse des 17 Juni, 124, D-10623 Berlin (Allemagne).
 Courriel: glaugel@unistra.fr
- 2 Energy Research Centre of the Netherlands, Unité « Production d'hydrogène et combustibles fossiles propres », Westerduinweg 3, NL-1755 ZG Petten (Pays-Bas).
- Courriel: walspurger@ecn.nl

 LMSPC, UMR 7515 CNRS, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 2.

Courriel : blouis@unistra.fr





une carrière internationale

Préparez votre avenir

Intégrez l'Ecole européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg

Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs

25 rue Becquerel 57087 Strasbourg cedex 2 53 68 85 26 07 - scolarite@ecpm.u-strasbq.fr Cours de langues intensifs Cursus franco-allemand Stage à l'étranger

`3 filières 3 langues



www-ecpm.u-strasbg.f