

Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène

Bernard Coq (*coordinateur*), Jean-Marie Basset, Philippe Caullet, Claude de Bellefon, Marco Daturi, Audrey Denicourt-Nowicki, Anne Galarneau, Corinne Gérardin, Pascal Granger, Andrei Y. Khodakov, Frédéric Lefebvre, Jean-Louis Paillaud, Edmond Payen, Cuong Pham Huu, Anne-Cécile Roger, Alain Roucoux, Eléna Savinova, Philippe Serp et Frédéric Thibault-Starzyk

Résumé La catalyse hétérogène est un pilier essentiel de la chimie nouvelle comme outil du développement durable, permettant économie d'atomes et d'énergie, intensification des procédés, utilisation du carbone renouvelable, dépollution. Pour cela, la conception à dessein et l'élaboration maîtrisée de nouveaux matériaux catalytiques sont au cœur de la recherche et du développement : matériaux dont la texture est maîtrisée du nanomètre au micromètre et hiérarchiquement structurés, matériaux dont la structure permet d'accéder à la catalyse monosite, avec des nanoparticules métalliques ou oxydes de taille contrôlée et monodisperse.

Mots-clés Catalyse hétérogène, matériaux, chimie durable, oxydes, nanoparticules.

Abstract **Catalytic materials and heterogeneous catalysis**
Heterogeneous catalysis is behind most of the principles of green chemistry: energy saving processes, atom efficiency, use of renewable feedstock, process intensification, cleaning processes. For that purposes, the design of new catalytic materials is in high demand: materials with mastered and hierarchically ordered porosity, materials allowing catalysis on single site and on stabilized nanosized oxide or metal particles.

Keywords **Heterogeneous catalysis, materials, green chemistry, oxides, nanoparticles.**

Le terme de catalyse fut introduit voilà bientôt deux siècles par Berzelius et est maintenant très associé au développement durable. De grands chimistes français ayant exercé leurs activités de recherche dans des Instituts, ancêtres de nos écoles d'ingénieurs, peuvent y être associés. Victor Grignard (École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon) et Paul Sabatier (Institut de Chimie de Toulouse) furent ainsi co-lauréats du prix Nobel en 1912. En particulier, Paul Sabatier fut récompensé pour ses travaux sur la « *Méthode d'hydrogénation de composés organiques en présence de métaux finement divisés* » ; il était le deuxième prix Nobel récompensant la catalyse hétérogène après F.W. Ostwald en 1909 : « *Un catalyseur est un corps qui accélère la vitesse d'une réaction sans apparaître dans les produits finaux.* » Plus récemment, Yves Chauvin (Chimie Physique Électronique de Lyon) a également été lauréat Nobel en 2006 pour ses travaux en catalyse portant sur le « *développement de la méthode de la métathèse dans la synthèse organique.* »

La catalyse en général, et hétérogène en particulier, est très rapidement devenue un outil essentiel pour le développement de la chimie industrielle. Actuellement, 85 % des procédés industriels utilisés de par le monde sont de nature catalytique, 15 % seulement de nature stœchiométrique ; la proportion est encore bien plus importante si l'on considère les quantités de produits générés. En effet, la catalyse est au cœur de la production de masse des produits issus du raffinage, de la pétrochimie, de la chimie des grands intermédiaires et des commodités. Les procédés actuels sont basés

à 80 % sur la catalyse hétérogène, à 17 % sur la catalyse homogène et à 3 % sur la biocatalyse. Il y a une trentaine d'années, les catalyseurs dits pour l'environnement ne représentaient que quelques pourcents du marché (essentiellement en dépollution) ; en 2007, ils en représentaient 32 %, soit 4,27 milliards de dollars. Les grandes tendances actuelles d'intervention de la catalyse hétérogène sont :

- la production de vecteurs énergétiques : carburants synthétiques et reformulés, biocarburants... ;
- la chimie nouvelle comme outil du développement durable : économie d'atomes et d'énergie, utilisation du carbone renouvelable ;
- la dépollution ;
- les catalyseurs-réacteurs structurés du micron au millimètre pour l'intensification des procédés.

Ce sont quelques uns de ces aspects que nous allons illustrer ci-après par des exemples choisis, non exhaustifs mais relativement clairs, des approches actuelles de la recherche en catalyse dans les laboratoires des diverses écoles de chimie de la Fédération Gay-Lussac.

Conception de nouveaux matériaux catalytiques

Après une approche empirique de la préparation de catalyseurs, la démarche actuelle tend vers une conception à dessein et l'élaboration maîtrisée de matériaux : 1) dont la texture sera maîtrisée, ordonnée, et hiérarchiquement structurés du nanomètre au micromètre ; 2) dont la structure

permettra d'accéder à la catalyse monosite, ou composés de nanoparticules métalliques ou oxydes de taille contrôlée et monodisperse ; 3) associant plusieurs fonctions. Ces catalyseurs devront être plus actifs et plus stables (efficacité énergétique), plus sélectifs (économie d'atomes, moins de rejets).

Supports à porosité hiérarchiquement ordonnée : nouvelles structures zéolithiques, mésoporeux ordonnés éco-conçus, nanotubes de carbone, « metal-organic framework »

Nouvelles structures zéolithiques

La recherche de nouveaux matériaux microporeux présentant les caractéristiques les plus adéquates pour une application particulière, principalement en catalyse, a conduit à de multiples travaux en synthèse hydrothermale au cours des dernières décennies. Les propriétés catalytiques dépendent à la fois de la composition de la charpente et des caractéristiques du réseau microporeux, dimensionnalité et ouverture de pores [1]. Parmi les paramètres importants de synthèse, la diversification des espèces organiques structurantes, l'utilisation du germanium conjointement avec le silicium et l'emploi ou non de l'ion fluorure comme agent minéralisateur ont permis la découverte de nombreuses topologies inédites, parmi lesquelles figurent les solides de la série IM-n (Institut Français du Pétrole, Mulhouse-n). Le matériau germanosilicate IM-12 [2] a été ainsi obtenu en l'absence d'ions fluorures et en présence du structurant organique (6*R*,10*S*)-6,10-diméthyl-5-azonia-spiro[4.5] décane. En milieu purement silicique fluoré, ce même dérivé conduit à la cristallisation de la zéolithe Mu-26 [3]. IM-12, de topologie nouvelle, est le premier matériau avec un système bidimensionnel de canaux délimités par de larges ouvertures à 14 et 12 tétraèdres (*figure 1*). Comme on l'observe souvent en synthèse de solides microporeux dans ce système, la charpente minérale contient l'unité composite de construction *d4r* (double cycle à quatre tétraèdres) de formule $[\text{Ge}_x\text{Si}_{8-x}\text{O}_{20}]^{8-}$. La formation de cette unité de construction très contrainte est favorisée par la substitution du silicium par le germanium du fait de la réduction des angles T-O-T⁽¹⁾ qui en résulte. Des applications du matériau IM-12 en catalyse acide existent potentiellement du fait de l'incorporation partielle possible d'aluminium dans la charpente.

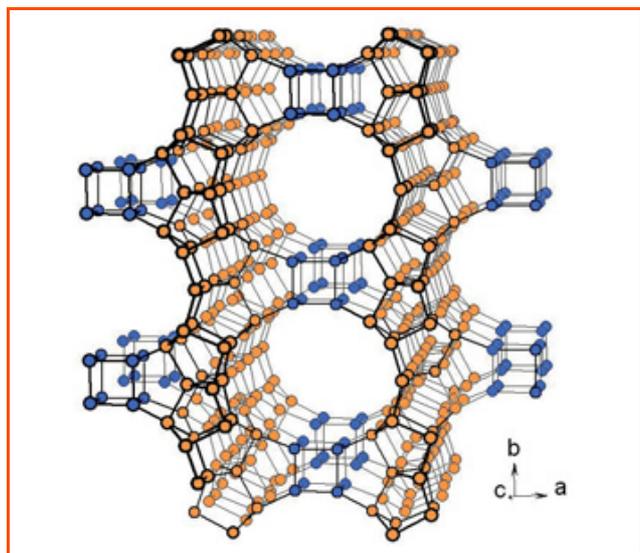


Figure 1 - Structure 3D de la zéolithe IM-12 selon la direction [001] ; en bleu : atomes de germanium.

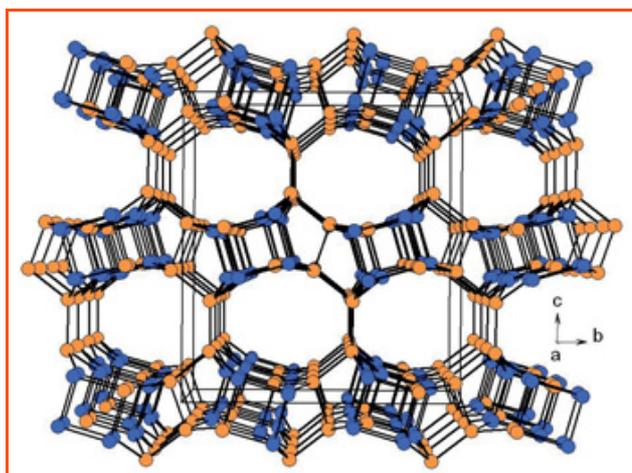


Figure 2 - Structure 3D de la zéolithe IM-16 selon la direction [001].

L'utilisation de dérivés d'imidazolium a conduit à la découverte du germanosilicate microporeux IM-16 [4]. La topologie correspondante (*figure 2*) contient aussi l'unité *d4r* et délimite un système tridimensionnel de canaux à 10 et 8 tétraèdres. Dans chaque unité *d4r* est occlus un anion F⁻, observé pour de nombreuses zéolithes synthétisées en milieu fluoré.

Mésoporeux ordonnés éco-conçus

La synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés (MMO) à longue distance s'est extraordinairement développée ces quinze dernières années, grâce à l'exploitation des propriétés amphiphiles de molécules lyotropes en tant qu'agents structurants (SDA) [5]. Ces matériaux apparaissent très attractifs pour des applications en adsorption, catalyse, détection et galénique [6]. Toutefois, et en dépit de centaines de travaux sur leur potentiel fascinant, quasi aucune application n'a vu le jour. La principale raison est leur coût de production associé à la calcination et perte du SDA afin de libérer la porosité.

Pour la première fois, une éco-conception (économe en énergie et en atomes) a été proposée pour l'élaboration des MMO [7] : un procédé « one pot » dans l'eau à température ambiante et pH doux, au moyen de copolymères à blocs double-hydrophiles (DHBC) assemblés en micelles comme SDA. La micellisation des DHBC est déclenchée dans l'eau par une simple variation de pH ; de plus, cette micellisation est réversible par stimulus inverse et conduit au désassemblage des micelles. Cette stratégie, illustrée *figure 3*, propose trois innovations : 1) les MMO sont préparés à partir de nouveaux assemblages micellaires de DHBC ; 2) le SDA est retiré de la porosité du MMO par simple stimulus de pH et lavage ; et 3) un procédé de production en continu des MMO, avec recyclage du SDA, peut être envisagé.

Le concept a été démontré par la préparation d'un MMO de silice et structuration avec des micelles de polyoxyde d'éthylène-polyacide méthacrylique et du lactate d'oligochitosane comme co-agent de micellisation [7]. La formation des micelles a été induite par stimulus de pH. L'assemblage/désassemblage commutable des DHBC est facile car les interactions intramicellaires sont faibles. La silice nanostructurée est obtenue par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane. La taille moyenne des pores générés est de 8,5 nm. Finalement, le troisième trait original est la possibilité d'un procédé « one pot » continu avec recyclage du SDA [7]. Ceci est illustré par la *figure 4* : l'échantillon S1 est synthétisé

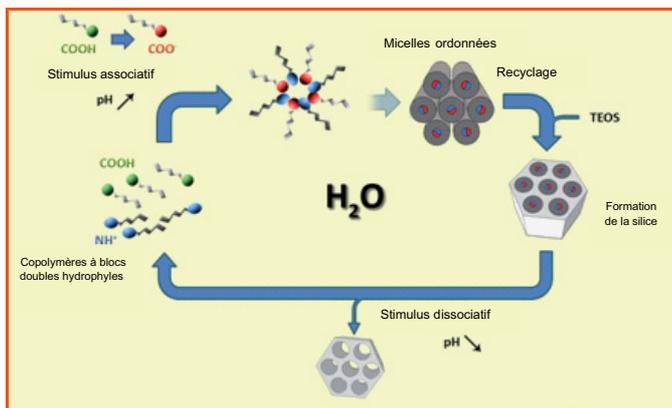


Figure 3 - Stratégie de synthèse de silice structurée ordonnée par assemblage/désassemblage commutable de DHBC sur stimulus de pH (d'après [7]).

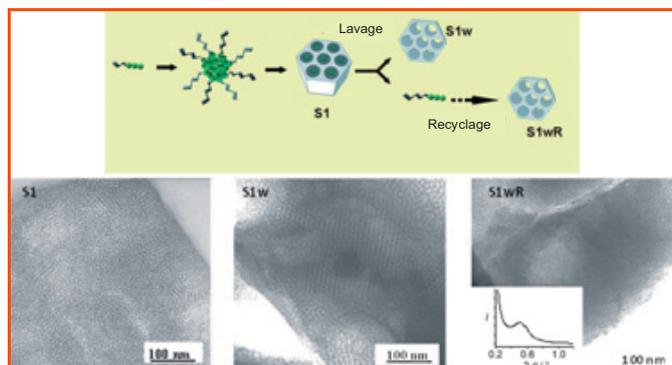


Figure 4 - Images TEM et courbes SAXS des échantillons de silice S1 (brut de synthèse), S1w (après stimulus pH, désassemblage et lavage) et S1wR (synthèse avec copolymères recyclés) (d'après [7]).

à pH 4,5 (micelles assemblées), le pH est alors élevé à 8,5 (micelles désassemblées), ce qui permet de récupérer S1w après filtration. Le liquide surnageant est alors recyclé pour une deuxième synthèse similaire, le matériau obtenu S1wR a les mêmes caractéristiques que S1w [7]. Cette stratégie de synthèse avec recyclage de l'agent structurant sur stimulus de pH peut être étendue à d'autres stimuli : force ionique, température..., et à la synthèse d'autres oxydes métalliques.

Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (CNT) sont des structures tubulaires jusqu'à mille fois plus longues que larges, d'un diamètre de quelques nanomètres, formées de feuillets de graphène arrangés en cylindres concentriques. Ils peuvent être soit monoparoïis, soit multiparoïis (MWCNT) (figure 5). Si les feuillets sont arrangés avec un certain angle par rapport à l'axe de la nanostructure carbonée, on parlera de nanofibres de carbone (CNF). Aujourd'hui, la plupart de ces nanomatériaux sont produits en quantité semi-industrielle par des procédés catalytiques [8]. Une des applications potentielles des CNT, qui tire avantage de la plupart de leurs spécificités, est leur utilisation en catalyse [9]. Leur surface spécifique (50 à 1 200 m².g⁻¹) et leur porosité en font des matériaux hautement mésoporeux présentant la structure inverse d'un support conventionnel de carbone (figure 6). Une telle structure permet généralement d'atteindre des dispersions élevées de la phase active déposée en évitant le blocage des pores. Ainsi, de nombreux exemples ont été reportés pour lesquels les catalyseurs préparés présentaient des dispersions élevées et une meilleure activité que des

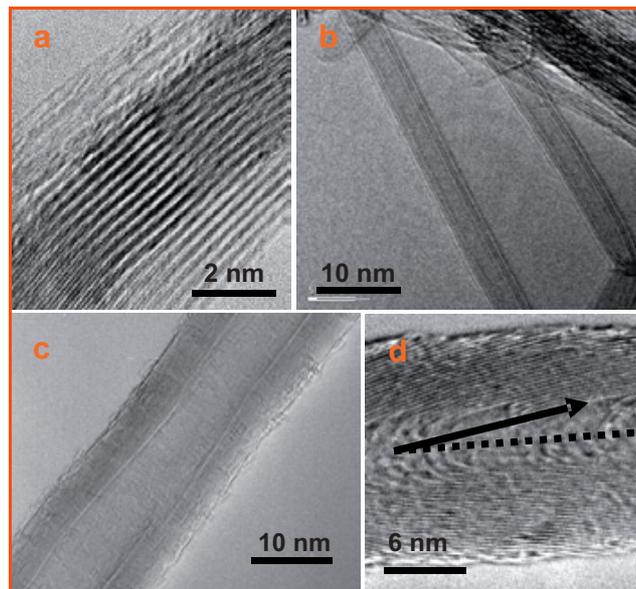


Figure 5 - Nanotubes de carbone : a) monoparoïis (SWCNT), b) biparoïis, c) multiparoïis (MWCNT) et d) nanofibres (CNF).

systèmes conventionnels pour des réactions de chimie fine en phase liquide [10]. Enfin, en jouant sur la chimie de surface des nanotubes, il est aujourd'hui possible de combiner phase active et support nanostructuré de manière à ancrer le catalyseur où et comme on le souhaite, ce qui permet d'optimiser activité et sélectivité. Il est également possible d'introduire sélectivement des nanoparticules dans la cavité centrale des nanotubes de carbone ouverts de façon à tirer avantage des effets de confinement à l'échelle mésoscopique [11]. La conductivité électrique de ces nanomatériaux, couplée à leur structure très mésoporeuse, en fait également des candidats extrêmement prometteurs pour remplacer les noirs de carbone dans les électrocatalyseurs des piles à combustible à membranes échangeuses d'ions (PEMFC) [12].

Des MWCNT ont ainsi été synthétisés par CVD (« chemical vapor decomposition ») à 750 °C en utilisant comme précurseur un mélange d'éthane et d'hydrogène. La phase active de platine (5 à 40 poids%) a alors été déposée sur les nanotubes par imprégnation de volume poreux afin d'obtenir des précurseurs pour la réalisation d'encres à déposer sur les électrodes des assemblages membranes-électrodes. Les nanoparticules de platine présentent une bonne dispersion avec des tailles relativement faibles (5 à 7 nm). Ces matériaux Pt/MWNTC ont été employés pour la réalisation d'assemblages de PEMFC et donnent des résultats prometteurs. Cependant, de telles encres ne confèrent pas des durées de vie suffisamment longues aux assemblages ainsi réalisés. De nouvelles électrodes composites nanostructurées obtenues par croissance de nanofilaments carbonés (Ø_{moyen} ≈ 175 nm) sur des substrats d'oxyde de titane présentent une structure proche de celle des nanofibres avec un canal creux les traversant et sont

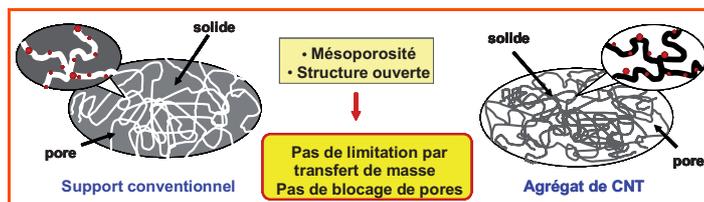


Figure 6 - Structure d'un agrégat de MWCNT.

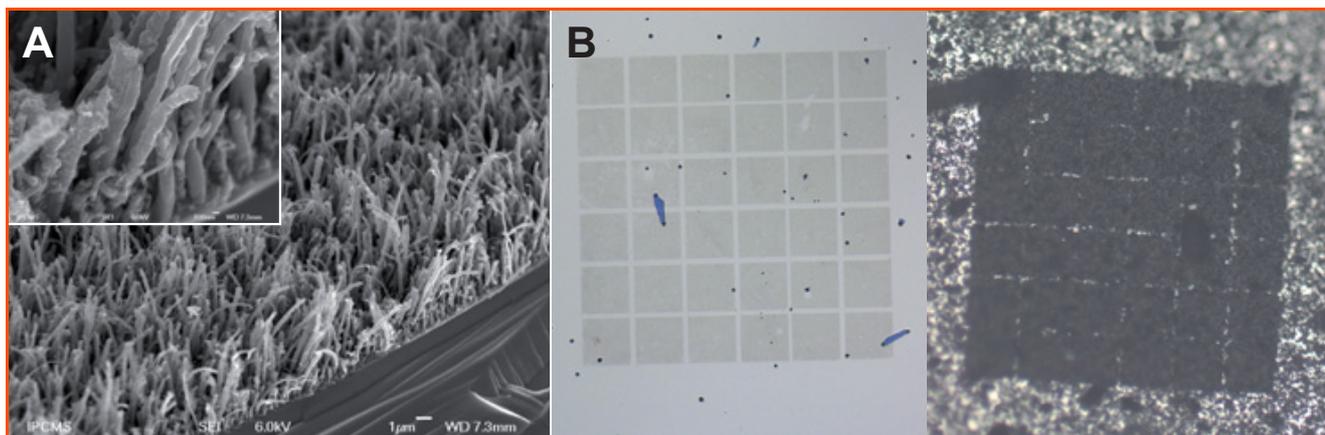


Figure 7 - Clichés MEB des nanofilaments carbonés attachés sur un substrat d'oxyde de titane (A) ; photographies de couches lithographiées avant et après croissance de nanofilaments (B).

fortement accrochées à la couche d'oxyde de titane (figure 7). Ces matériaux laissent entrevoir des performances plus prometteuses.

L'ensemble des résultats obtenus à ce jour sur l'utilisation des nanotubes de carbone en catalyse, ainsi que leur coût de production potentiellement modéré, suggèrent un développement à moyen terme dans ce domaine.

MOF : « metal-organic framework »

Un autre type de matériaux à microporosité structurée a été récemment découvert : les « metal-organic framework » (MOF) [13], composés d'anions d'acides aromatiques des cations métalliques en formant ainsi une charpente organisée. Leur potentiel en catalyse basique a ainsi été montré avec le Cr(III)-téréphtalate MIL-101 à porosité géante de type zéolithique (figure 8), la présence de Cr peut fournir des propriétés chélatantes intrinsèques pour des groupements fonctionnels riches en électrons, amenant à la stabilisation d'espèces amines greffées à la surface. Cette propriété offre des caractéristiques de fonctionnalisation très puissantes dans ce type de matériaux. L'éthylène diamine et l'EDTA peuvent être utilisés comme nouveaux agents de greffage pour introduire des amines dans les MOF ; ceci induit une

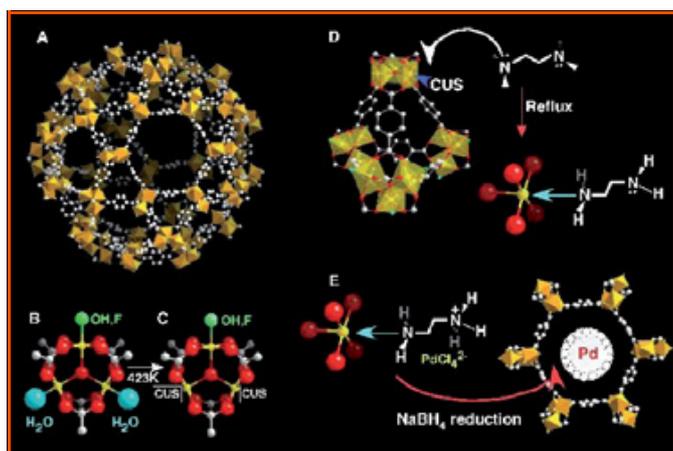


Figure 8 - Fonctionnalisation sélective des sites de MIL-101.

A) vue perspective de la cage mésoporeuse avec ses fenêtres hexagonales ; B-C) évolution des sites coordinativement insaturés de trimères de chrome dans les cages après traitement sous vide à 423 K ; D) fonctionnalisation de la surface de MIL-101 déshydraté par greffage sélectif par des amines (ex. éthylène diamine) ; E) encapsulation sélective de métaux nobles après greffage des amines. Les atomes de chrome sont les octaèdres jaunes, les atomes de carbone sont gris pâle, les atomes d'oxygène sont rouges (d'après [14]). CUS : « coordinatively unsaturated site ».

activité très élevée dans la condensation de Knoevenagel⁽²⁾. De plus, il est possible d'encapsuler du palladium dans ce type de matériaux afin de promouvoir d'autres réactions, telles que la réaction de Heck [14].

Nanoparticules métalliques monodisperses de taille contrôlée

Les nanoparticules métalliques (NP), de diamètre inférieur à 10 nm, suscitent un fort intérêt dans la communauté scientifique. Elles possèdent des propriétés originales, notamment pour des applications en catalyse, en raison du nombre croissant de centres métalliques actifs de surface et de leurs propriétés particulières [15]. L'un des aspects délicats de leur synthèse est le contrôle rigoureux de leur taille afin d'assurer la reproductibilité de leurs propriétés. Une méthode de synthèse simple de NP zérovalentes en milieu aqueux ou liquides ioniques a été mise au point à partir de sels métalliques commerciaux (figure 9) [16].



Figure 9 - Synthèse de nanoparticules à partir de sels métalliques en phase aqueuse ou liquides ioniques.

Des suspensions colloïdales de NP de métaux de transition sont efficacement stabilisées, soit en milieu aqueux par des tensioactifs de type ammonium quaternaire ou des cyclodextrines [17], soit en milieu liquides ioniques par des ligands azotés [18] (figure 10). Elles sont facilement préparées par réduction chimique d'un précurseur métallique en présence du stabilisant et sont stables pendant plusieurs mois avant leur utilisation. La taille des NP est généralement comprise entre 1 et 3 nm. Selon le milieu envisagé et le stabilisant choisi, ces nanocatalyseurs sont utilisés dans

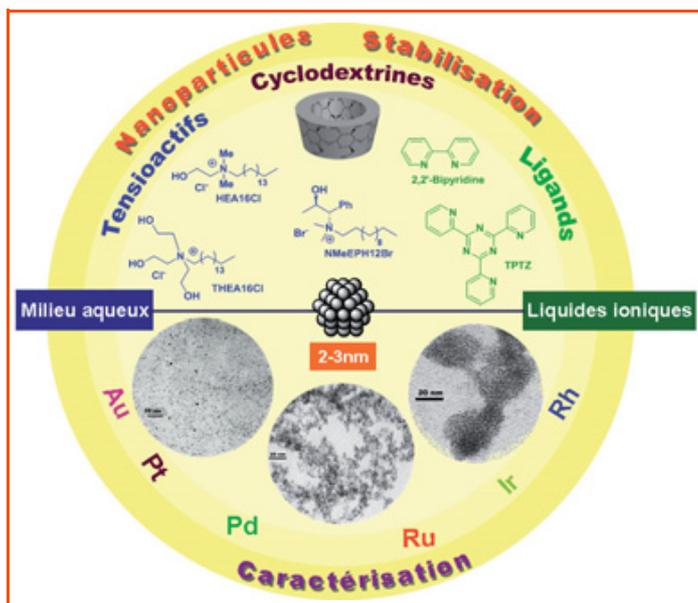


Figure 10 - Stabilisation de nanoparticules métalliques en phase aqueuse ou liquides ioniques.

de nombreuses réactions (couplage C-C, hydrogénation, oxydation...). Toutefois, les nanoparticules de rhodium, ruthénium et d'iridium ont particulièrement montré leur efficacité dans l'hydrogénation de dérivés du benzène en milieu aqueux ou liquides ioniques [19] (figure 11). Par ailleurs, ces systèmes catalytiques sont recyclables, critère primordial d'un point de vue économique et environnemental.

L'un des derniers défis dans le domaine des nanoparticules métalliques reste le développement de réactions asymétriques. Généralement, les faibles performances de ces catalyseurs en termes d'induction sont attribuées au manque de rigidité autour de la NP. Pour y pallier, différentes approches sont prometteuses comme le confinement des NP dans les pores de matériaux mésoporeux chiraux ou la

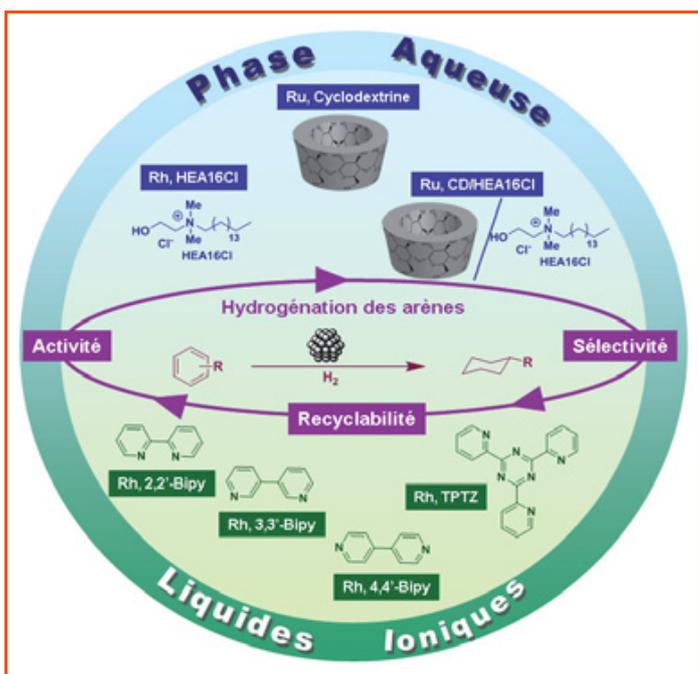


Figure 11 - Hydrogénation des arènes en milieu biphasique liquide-liquide.

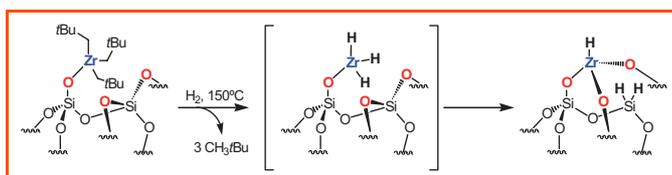


Figure 12 - Formation d'hydrures de zirconium par hydrogénolyse de complexes alkyles de surface.

conception de ligands asymétriques hydrosolubles capables de s'auto-organiser autour des nanoparticules.

Catalyseurs monosites et chimie organométallique de surface

La chimie organométallique de surface (COMS) permet de préparer, sur des supports oxydes ou métalliques, des espèces organométalliques parfaitement définies et réparties de façon homogène sur la surface du matériau. Ces espèces peuvent ensuite être transformées en des précurseurs de catalyseurs, par exemple par traitement sous hydrogène. C'est ainsi que le chauffage sous hydrogène des espèces $\equiv\text{Si-O-M}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$ supportées sur silice ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) conduit à la formation d'hydrures de surface ($\equiv\text{Si-O})_2\text{MH}_2$ et ($\equiv\text{Si-O})_3\text{MH}$ qui sont des espèces fortement déficientes en électrons (figure 12) [20]. La formation de telles espèces provient de réactions avec des ponts $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ des espèces transitoires trihydrures $\equiv\text{Si-OMH}_3$; ces dernières, très réactives, réagissent avec le support en conduisant à la formation de liaisons Si-H. La même chimie a lieu avec des métaux des groupes 5 (Ta...) et 6 (W...). De telles espèces ne peuvent être obtenues isolées par les méthodes classiques de la chimie organométallique car, trop réactives, elles se recombinent entre elles. Seul leur ancrage sur une surface permet de les stabiliser. Ces complexes organométalliques de surface, de par leur structure, peuvent activer dans des conditions douces les alcanes et conduire à une large série de réactions dont certaines n'ont pas d'équivalent en chimie organométallique classique. On peut citer la réaction d'hydrogénolyse des alcanes qui va décomposer un alcane en homologues inférieurs par un mécanisme faisant intervenir un transfert β -alkyle [21]. Une application phare de cette réaction est la transformation/recyclage des polymères, qui peuvent être considérés comme des alcanes à haut poids moléculaire, en composés valorisables [22]. Une autre réaction très intéressante d'un point de vue industriel est la réaction de métathèse des alcanes qui va transformer un alcane en ses homologues inférieur et supérieur (figure 13)

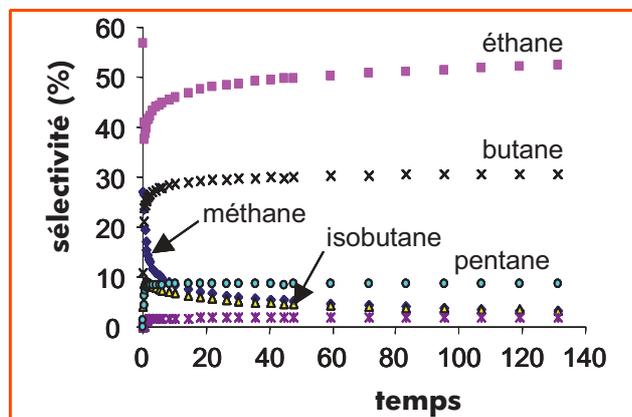


Figure 13 - Réaction de métathèse du propane sur un hydrure de tantalum supporté sur silice.

[23]. Cette réaction a été réalisée avec des complexes d'hydrures de tantale et de tungstène.

Cette réaction, dont le mécanisme fait appel à trois étapes (déshydrogénation, métathèse d'oléfines et réhydrogénation) se passe sur un seul site métallique. Elle peut ensuite se décliner en plusieurs variantes, comme par exemple la métathèse croisée de deux alcanes, tels l'éthane et le méthane. Ceci offre une voie supplémentaire à la valorisation de cette dernière molécule. La chimie organométallique de surface ouvre de nouvelles possibilités à la valorisation des alcanes, un enjeu très important dans le contexte actuel.

Nouveaux catalyseurs pour élaborer des carburants propres

La demande globale en énergie est en forte augmentation à travers le monde. Les ressources fossiles continueront d'assurer une large part des approvisionnements, en particulier pour les transports, mais avec un renforcement des contraintes environnementales pour la production de carburants « propres ». La synthèse Fischer-Tropsch (FT) permet de produire par réaction du gaz de synthèse, $\text{CO} + \text{H}_2$, des carburants propres à partir du gaz naturel, de la biomasse ou du charbon. Au cours des deux dernières décennies, plusieurs projets industriels fondés sur la technologie FT ont vu le jour en Malaisie, en Afrique du Sud et au Qatar. Le gazole issu d'une synthèse FT est totalement exempt de soufre et de composés aromatiques, avec un excellent indice de cétane supérieur à 75. Les nouveaux procédés FT ont pour objectif la production d'hydrocarbures lourds ($> \text{C}_{20}$) et reposent surtout sur l'emploi de catalyseurs à base de cobalt supportés par des oxydes [24]. Les catalyseurs sont habituellement préparés par imprégnation à sec (figure 14). Le précurseur de cobalt est d'abord déposé à la surface du support catalytique et ensuite décomposé en nanoparticules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 . L'oxyde de cobalt est ensuite réduit sous forme métallique. Les étapes clés de préparation des catalyseurs, aujourd'hui bien identifiées, sont le dépôt et la décomposition du précurseur du cobalt [24]. Forts de cette découverte, il nous est aujourd'hui possible de mettre en œuvre de nouvelles techniques pour maîtriser la croissance de taille des particules et la dispersion du cobalt dans les catalyseurs FT.

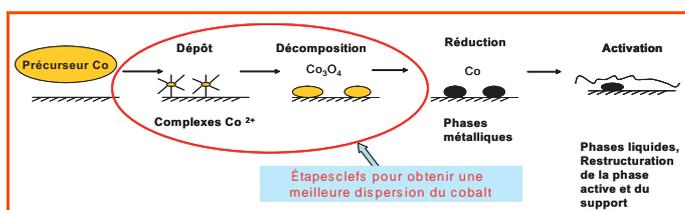


Figure 14 - Étapes clés de préparation de catalyseurs Fischer-Tropsch.

Ces techniques sont fondées sur les conditions de décomposition du précurseur de cobalt, la promotion par des métaux et des oxydes, le traitement plasma. Récemment, une nouvelle méthode de préparation des catalyseurs FT assistée par plasma a été proposée [25] (figure 15). Le précurseur de cobalt est décomposé par plasma luminescent au lieu d'être décomposé par traitement thermique. L'utilisation de plasma permet de réduire la taille des particules de cobalt de 10 nm sur catalyseurs classiques (activation thermique) à 6 nm et ainsi d'augmenter l'activité de 30-50 %. En parallèle à l'optimisation du catalyseur, le développement de nouveaux réacteurs et de procédés pour cette réaction est d'actualité,

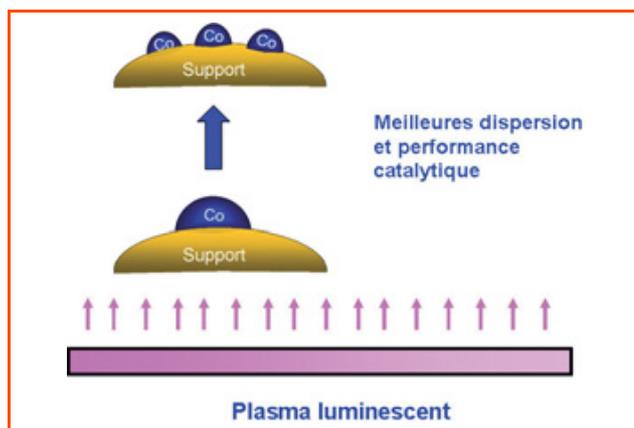


Figure 15 - Influence du traitement plasma sur la structure et les performances de catalyseurs Fischer-Tropsch.

intégrant l'étude mécanistique de cette réaction dans le but de mettre au point de nouveaux procédés FT plus économiques et plus efficaces.

Matériaux à base d'oxydes mixtes pour la production d'hydrogène

La production d'hydrogène par vaporeformage (bioéthanol, glycérol sous-produit de la synthèse de bioesters, hydrocarbure...) nécessite des catalyseurs dont la capacité d'activation de l'eau est une propriété primordiale pour l'activité et la stabilité. Les oxydes à base de cériine-zircone, bien connus pour leur stabilité thermique et leur capacité de stockage en oxygène [26] (figure 16) sont capables d'activer l'eau en hydrogène [27] et sont donc de bons candidats de vaporeformage catalytique, la régénération de l'oxyde mixte (réduction) étant assurée par l'activation (oxydation) de la molécule à reformer.

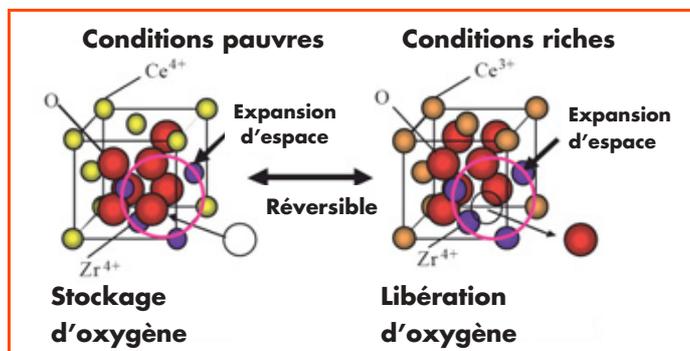


Figure 16 - Comportement des cériine-zircone en atmosphère oxydante/réductrice (d'après [26]).

Les cériine-zircone sont généralement utilisées comme supports de métaux actifs (métaux de transition et noble) déposés par imprégnation. Ces oxydes de structures bien définies permettent également l'insertion contrôlée d'éléments actifs, via des préparations par chimie douce [28]. Une substitution partielle dans les sites de zirconium de la fluorite permet d'augmenter la capacité de stockage en oxygène, de favoriser la réductibilité du Ce^{4+} , tant en quantité de cérium réductible qu'en température de réduction, largement abaissée par le dopage [29], et ainsi de générer en milieu réducteur une quantité plus importante de lacunes d'oxygène, mises en jeu pour l'activation de l'eau avec formation d'hydrogène. Même si un métal noble est parfois nécessaire à l'activité

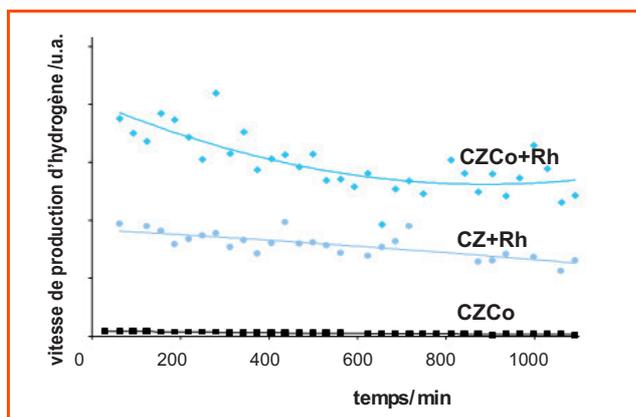


Figure 17 - Production d'hydrogène par vaporeformage catalytique d'hydrocarbure.

catalytique, la modification de l'oxyde support par un métal de transition permet clairement d'améliorer les performances pour la production d'hydrogène par vaporeformage. Ainsi, une cérine-zircone modifiée par substitution Zr/Co (CZCo) ne présente, dans les conditions utilisées, aucune activité en H_2 dans le vaporeformage d'hydrocarbure ; par contre, cet oxyde utilisé comme support d'un métal noble imprégné (CZCo + Rh), génère deux fois plus d' H_2 qu'un catalyseur Rh déposé sur cérine-zircone non modifiée (CZ + Rh) [30]. Ces oxydes mixtes apparaissent comme des matériaux prometteurs pour la production d'hydrogène, à partir de la biomasse par exemple, où la sensibilité aux poisons peut être un critère déterminant.

Catalyse : de la science des surfaces à l'intensification des procédés

Étude *operando* et catalyseur réel : réduction catalytique sélective des oxydes d'azote

Aujourd'hui, la pression exercée par le législateur sur les constructeurs automobiles pour réduire de façon significative les émissions de polluants atmosphériques s'est accrue (figure 18). La norme EURO 6 applicable à partir de 2014 ne permettra pas aux véhicules diesel d'atteindre les valeurs limites d'émission des NO_x simplement par contrôle moteur. Ceci passe par des études fondamentales sur la compréhension de la catalyse de $deNO_x$ afin de découvrir de nouveaux catalyseurs.

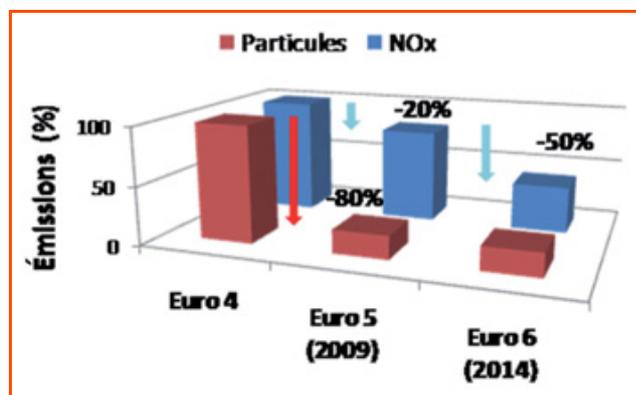


Figure 18 - Évolution des normes européennes sur les émissions des véhicules à motorisation diesel.
Source : Règlement (CE) n° 715/2007.

Les études *operando* en cellules réacteur spéciales permettent d'observer la surface du catalyseur solide en état de fonctionnement dans les conditions réelles, avec analyse en ligne des gaz (par spectrométrie de masse, chromatographie en phase vapeur et infrarouge gaz) et de la surface par spectroscopies. Cette double connaissance simultanée amène une meilleure compréhension du mécanisme de la réaction. La rapidité des mesures permet également de suivre les régimes transitoires, tels que ceux rencontrés en catalyse de dépollution automobile. Récemment, de nouvelles cellules réacteur pilotées par micro-ondes ont été développées pour obtenir des chauffages très rapides du catalyseur [31]. Cette initiation soudaine de la réaction est un moyen puissant pour étudier la cinétique des réactions rapides. Ainsi, pour les réactions catalysées par des métaux supportés sur oxydes, on peut provoquer un saut rapide de température, à condition de pouvoir ensuite étudier précisément la zone du catalyseur qui a été ainsi chauffée. Dans ce but, des impulsions lasers ont aussi été utilisées pour chauffer un catalyseur de $deNO_x$ Ag/alumine, et suivre la réaction en spectroscopie IR à transformée de Fourier avec une résolution de 33 ns (figure 19). Ce type de catalyseur est conçu pour éliminer les oxydes d'azote par réaction avec un réducteur tel que CO. Les intermédiaires connus de la réaction sont le cyanure sur la particule d'argent et l'isocyanate sur le support d'alumine. À partir du cyanure sur l'argent, un intermédiaire manquant dans le mécanisme a été identifié : un cyanure ponté entre la particule d'argent et le support d'alumine, avec une durée de vie de 2 μs . Le mécanisme complet de la réaction peut ainsi

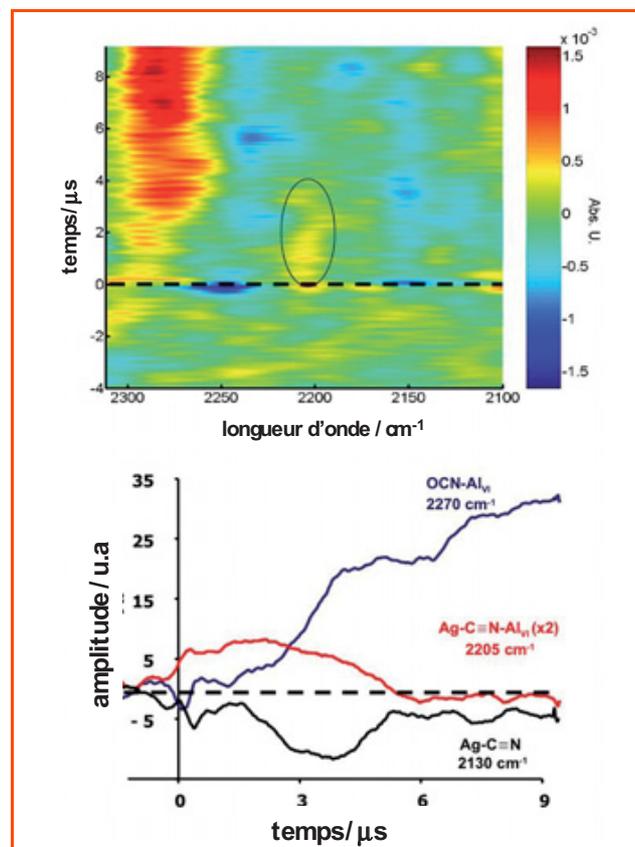


Figure 19 - En haut : spectre IR en fonction du temps dans la réaction de $deNO_x$ sur Ag/Al_2O_3 provoquée par un pulse laser (3 mJ, 50 fs, 10 Hz) ; en bas : intégration des bandes IR au cours du temps (d'après [32]).

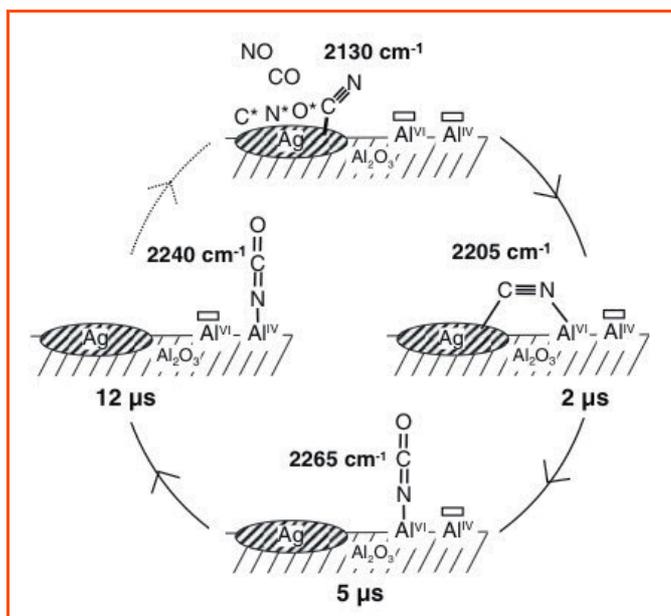


Figure 20 - Mécanisme catalytique mis en évidence dans la réaction $\text{CO} + \text{NO}/\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ provoquée par laser (d'après [32]).

être expliqué : la dissociation de CO et NO sur l'argent forme le cyanure, qui bascule entre la particule d'argent et le support, pour se renverser et former l'isocyanate sur le support (figure 20) [32].

La réduction des émissions de gaz à effet de serre constitue également une nouvelle donne incitant les constructeurs automobiles à examiner de nouveaux modes de carburant utilisant des carburants alternatifs tels que le gaz naturel (GNV). Toutefois, l'impact environnemental de cette nouvelle motorisation repose en partie sur l'efficacité du post-traitement catalytique pour éliminer les NO_x et le méthane, ce dernier présentant un pouvoir de réchauffement global environ vingt fois supérieur à celui caractérisant CO_2 . D'autres verrous technologiques existent, en particulier la durabilité du système qui doit fonctionner à des températures supérieures à celles admises sur les systèmes de dépollution existants. Dans ces conditions, le frittage des particules de métaux nobles finement dispersées est accéléré, conduisant à une désactivation irréversible des catalyseurs. Les pérovskites modifiées par ajouts de métaux nobles (Pt, Pd) offrent une alternative aux catalyseurs trois voies classiques⁽³⁾ utilisant l'alumine comme support. Ceux-ci combinent l'activité intrinsèque des pérovskites en combustion du méthane et celle des métaux nobles pour la réduction des NO_x en azote. Les potentialités des pérovskites résident également dans leur aptitude à stabiliser l'état dispersé des métaux nobles, contrairement à l'alumine [33].

Cette stabilisation correspond à une interaction plus forte avec le support, matérialisée par la présence de particules de platine en épitaxie avec celui-ci qui demeure après vieillissement (figure 21). Elle engendre également un effet de synergie sur l'activité catalytique [34]. Cette plus grande

résistance au frittage grâce à la structure pérovskite permet d'envisager dans le futur une diminution de la teneur en métaux nobles dans les formulations catalytiques.

Nouveaux réacteurs catalytiques structurés

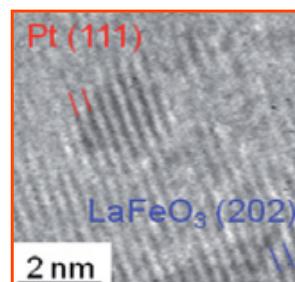


Figure 21 - Cliché de microscopie électronique haute résolution sur Pt/LaFeO₃.

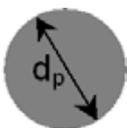
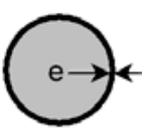
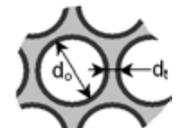
L'utilisation du catalyseur dans un procédé de transformation chimique est réalisée dans un réacteur qui est en quelque sorte la « marmite » sans laquelle il n'y aurait pas de « grande cuisine » malgré des ingrédients de qualité. Ce réacteur doit posséder de nombreuses fonctionnalités dont la plus fondamentale est de favoriser un contact efficace entre le solide catalytique et les phases fluides gaz et/ou liquides, afin d'assurer un transfert optimal des réactifs/produits et de la chaleur. La dépendance des divers processus de transfert avec les longueurs caractéristiques des objets présents au sein d'un réacteur catalytique est indiquée à travers leurs temps caractéristiques (tableau I).

Par exemple, le temps caractéristique du transport de matière (diffusion interne) au sein du solide poreux catalytique dépendra de l'inverse de la longueur caractéristique de la zone catalytique. Pour des objets catalytiques classiques (grain, extrudé...), cette longueur est généralement du même ordre de grandeur que la taille géométrique de l'objet (diamètre). La formulation bien connue des catalyseurs en coquille d'œuf (« egg-shell ») répond à cette contrainte, diminuant ainsi fortement la limitation au transport interne au grain (intra-granulaire). Le catalyseur « egg-shell » n'apporte toutefois pas de solution aux limitations par les transferts externes car le diamètre de l'objet reste identique. Bien sûr, une diminution de la taille globale de l'objet résoudrait cette question, tels les catalyseurs en poudre. Leur utilisation est cependant restreinte aux réacteurs de type cuves agitées ou colonnes à bulles.

Une structuration plus sophistiquée de l'objet catalytique permet cependant d'intensifier à la fois les transferts interne et externe : il suffirait de concevoir des objets catalytiques dont les dimensions caractéristiques à la fois de la zone

Tableau I - Objets catalytiques, longueurs caractéristiques et temps de diffusion.

D_E : diffusivité effective de l'espèce dans le réseau poreux du solide qui peut dépendre de la taille des pores ; K_D : conductance de transfert externe qui dépend de la vitesse du fluide et peut dépendre de d_p ; D_m : diffusivité de l'espèce dans le fluide.

Type d'objet et dépôt de catalyseur				
	À cœur	« Egg-shell »	Canal monolithe	Mousse
Longueurs caractéristiques	$d_p = e$	$d_p \gg e$	$d_h \gg e$	$d_o \gg e$ $d_t \sim e$
Temps de diffusion intra-granulaire	$t_{\text{Diff}} = \frac{d_p^2}{D_E}$			$t_{\text{Diff}} = \frac{e^2}{D_E}$
Temps de transport externe fluide/solide	$t_{\text{Ext}} = \frac{d_p}{K_D}$		$t_{\text{Ext}} = \frac{d_h}{D_m}$ (en laminaire)	Recherches en cours Dépendance possible d_o et d_t

catalytique et de l'objet catalytique macroscopique soient suffisamment courtes pour que le processus limitant soit la réaction chimique au site catalytique, tout en préservant des sections de passage importantes pour le(s) fluide(s) afin de minimiser les pertes de charge. Il existe de nombreux exemples de tels objets catalytiques structurés (monolithes à canaux, en mousses, réacteurs microstructurés, membranes catalytiques...) [35], avec au moins une application très bien connue : le pot catalytique automobile. Les réacteurs catalytiques structurés sont donc des objets présentant plusieurs caractéristiques telles que des pertes de charge faibles, des capacités importantes de transfert de matière et de chaleur, et bien sûr en offrant des performances catalytiques excellentes, tout en répondant aux contraintes des procédés industriels (attrition mécanique⁽⁴⁾ faible) ! Parmi d'autres exemples, des mousses de carbure de silicium, excellent conducteur thermique très résistant à la corrosion et présentant des diamètres d'ouverture d'environ 300 μm , ont été enduites de catalyseur TiO_2 pour des applications en catalyse liquide-solide [36]. Dans un composant en silicium fabriqué avec les techniques de la microélectronique, chaque pilier de 5 x 60 μm a été recouvert d'un fin dépôt de γ -alumine (1 μm), sans bouchage du composant et sans sédimentation incontrôlée (figure 22). Cette alumine, un solide poreux très utilisé en catalyse, peut ensuite servir de support à des nanoparticules de platine afin de les stabiliser. Ce catalyseur est alors très performant dans des réactions très endothermiques de déshydrogénation en phase gazeuse [37].

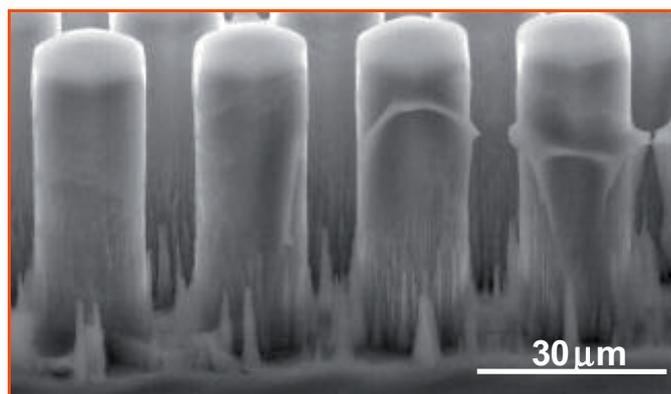


Figure 22 - Photographie TEM d'un microréacteur en silicium avec dépôt de 1 μm d'alumine (plots de 5 x 60 μm espacés de 5 μm).

À ce jour, les réacteurs catalytiques structurés ont surtout trouvé des applications dans des réactions pour des molécules simples et en phase gazeuse. Leur extension à des réactions en phase liquide dans le domaine de la chimie fine paraît très attractive. Les microréacteurs catalytiques en flux continu pourraient permettre une production stable, sûre, éco-compatible, et l'intensification des procédés en synthèse en chimie fine [38]. On peut identifier trois familles de microréacteurs en flux : des microtubes ouverts, des lits fixes et des monolithes. L'utilisation de catalyseurs monolithes structurés permet de s'affranchir de certains problèmes associés aux lits fixes conventionnels : écoulement non-piston, perte de charge, transferts de matière et de chaleur, faible efficacité de contact... Les catalyseurs monolithes structurés sont composés de macropores de convection et de mésopores de diffusion. Pour des applications en chimie fine, la nécessité apparaît de concevoir des macro- et mésopores de tailles micro-

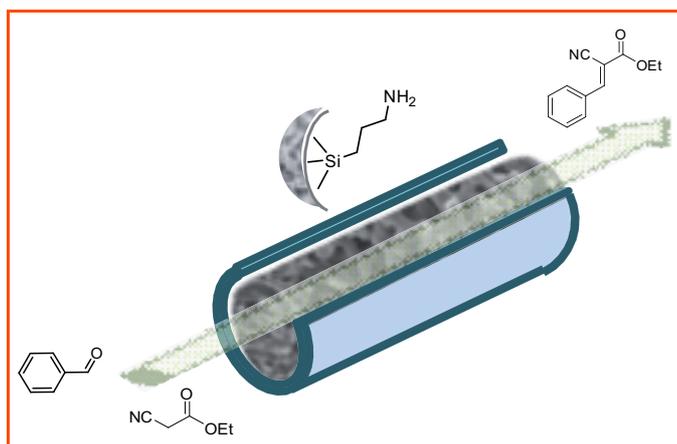


Figure 23 - Vue conceptuelle du réacteur monolithe structuré MonoSil.

et nanométriques respectivement. Les premiers développés furent des monolithes à base de polymères réticulés [39]. Ils présentent certains inconvénients dus à la structure polymère. Une nouvelle classe de tels réacteurs a été conçue récemment : ce sont des monolithes de silice fonctionnalisée composés de macropores de convection (5-20 μm) et de mésopores de diffusion (5-15 nm) situés dans le squelette (1-5 μm) (figure 23) [40]. Ils peuvent présenter : 1) des diamètres de 0,5 à 10 mm pour la micro- et nanosynthèse ; 2) une distribution étroite de tailles à la fois dans les macro- et mésopores ; 3) une faible résistance à l'écoulement ; 4) une résistance thermique (200-300 $^{\circ}\text{C}$) et mécanique (2 GPa) élevée ; et 5) la génération aisée d'une grande variété de fonctions catalytiques à la surface par greffage ou dépôt en procédé continu. Pour la première fois, deux réactions modèles, la condensation baso-catalysée de Knoevenagel et la transestérification acido-catalysée, ont été évaluées sur deux catalyseurs monolithes (MonoSil-NH₂ et MonoSil-SO₃H). Les catalyseurs MonoSil sont dix à vingt fois plus productifs que leur strict équivalent en poudre testé en réacteur fermé agité (figure 24). Ceci est dû à un chemin de diffusion bien plus court dans le squelette du monolithe qu'au travers des grains, et à la non-accumulation de co-produits inhibiteurs sur les sites actifs. Grâce à ces catalyseurs monolithes, un nouveau domaine peut s'ouvrir pour la catalyse hétérogène en chimie fine : la catalyse par des fonctions, nanoparticules, structures zéolithiques obtenues par greffage, dépôt et/ou transformation

	Réacteur		
	Cuve agitée	Lit fixe	MonoSil
	Productivité/(mol.min⁻¹g⁻¹) × 10⁵		
Knoevenagel	24	108	178
Transestérification	2.5	28	82

Figure 24 - Productivité comparée des réacteurs MonoSil, fermé agité et lit empilé dans trois réactions (d'après [40]).

structurale à l'intérieur des mésopores. Ceci laisse espérer de grandes perspectives pour l'utilisation de microréacteurs monolithes inorganiques structurés (SiO₂, TiO₂, ZrO₂...) en catalyse hétérogène.

Conclusion

Cette présentation des activités de recherche en catalyse hétérogène dans les écoles de chimie de la Fédération Gay-Lussac montre un champ d'intérêt très large allant du fondamental jusqu'à des recherches finalisées. Ce dernier point doit demeurer un trait singulier de la recherche dans les écoles d'ingénieurs, tout naturellement sensibles aux préoccupations du monde industriel.

Notes et références

- (1) *Angle T-O-T* : angle formé par les liaisons reliant l'atome d'oxygène, commun à deux tétraèdres, et les éléments Si, Ge ou Al du tétraèdre AlO₄.
- (2) La *réaction de Knoevenagel* est une condensation baso-catalysée entre un aldéhyde ou une cétone et un composé présentant un méthylène actif.
- (3) Les *catalyseurs trois voies classiques* fonctionnent sur les moteurs essence à allumage commandé ; ils permettent d'éliminer CO, NO et les hydrocarbures imbrûlés.
- (4) *Attrition mécanique* : usure de la surface du solide par arrachement de matière au contact du fluide circulant.
- [1] Introduction to zeolite science and practice, J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (eds), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **2007**, vol. 168.
- [2] Paillaud J.-L., Harbuzaru B., Patarin J., Bats N., *Science*, **2004**, 304, p. 990.
- [3] Paillaud J.-L., Harbuzaru B., Patarin J., *Microp. Mesop. Mat.*, **2007**, 105, p. 89.
- [4] Lorgouiloux Y., Dodin M., Paillaud J.-L., Caullet P., Michelin L., Josien L., Ersen O., Bats N., *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, p. 622.
- [5] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, **1992**, 359, p. 710 ; Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J., *Science*, **1995**, 269, p. 1242.
- [6] Soler-Illia G.J.D., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p. 4093.
- [7] Baccile N., Reboul J., Blanc B., Coq B., Lacroix-Desmazes P., In M., Gerardin C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 44, p. 8433.
- [8] Philippe R., Moranças A., Corrias M., Caussat B., Kihn Y., Kalck P., Plee D., Gaillard P., Bernard D., Serp P., *Chem. Vap. Deposition*, **2007**, 13, p. 447.
- [9] de Jong K.P., Geus J.W., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **2000**, 42, p. 481.
- [10] Serp P., *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp, J.L. Figueiredo (eds), Wiley & Sons, Hoboken (NJ), **2009**, p. 309.
- [11] Castillejos E., Deboutière P.J., Roiban L., Solhy A., Martinez V., Kihn Y., Ersen O., Philippot K., Chaudret B., Serp P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 2529.
- [12] Gangeri M., Centi G., La Malfa A., Perathoner S., Vieira R., Pham-Huu C., Ledoux M.J., *Catalysis Today*, **2005**, 102, p. 50.
- [13] Cheetham A.K., Férey G., Loiseau T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, p. 3268.
- [14] Hwang Y.K., Hong D.-Y., Chang J.-S., Jung S.H., Seo Y.K., Kim J., Vimont A., Daturi M., Serre C., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 4144.
- [15] Roucoux A., Schulz J., Patin H., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p. 3757.
- [16] Roucoux A., Schulz J., Patin H., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, p. 222.
- [17] Denicourt-Nowicki A., Ponchel A., Monflier E., Roucoux A., *Dalton Trans.*, **2007**, p. 714.
- [18] Léger B., Denicourt-Nowicki A., Roucoux A., Olivier-Bourbigou H., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, p. 9090.
- [19] Nowicki A., Le Boulair V., Roucoux A., *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, p. 2326.
- [20] Lefebvre F., Thivolle-Cazat J., Dufaud V., Nicolai G.P., Basset J.-M., *Applied Catal. A: Gen.*, **1999**, 182, p. 1.
- [21] Rosier C., Nicolai G.P., Basset J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 12408.
- [22] Dufaud V., Basset J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 806.
- [23] Basset J.-M., Copéret C., Lefort L., Maunders B.M., Maury O., Saggio G., Soignier S., Souilivong D., Sunley G., Taoufik M., Thivolle-Cazat J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 8604.
- [24] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1692.
- [25] Chu W., Wang L.-N., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 5052.
- [26] Sobukawa H., *R&D Review of Toyota CRDL*, **2003**, 37, p. 1.
- [27] Barbier Jr. J., Duprez D., *Appl. Catal. B: Environmental*, **1994**, 4, p. 105.
- [28] Roger A.C., Petit C., Kiennemann A., *J. Catal.*, **1997**, 167, p. 447.
- [29] Virginie M., Araque M., Roger A.C., Vargas J.C., Kiennemann A., *Catal. Today*, **2008**, 138, p. 21.
- [30] Ambroise E., Courson C., Kiennemann A., Roger A.C., Pajot O., Samson E., Blanchard G., *Topics Catal.*, **2009**, 52, p. 2101.
- [31] Séguin E., Thomas S., Bazin P., Bond G., Henriques C., Thibault-Starzyk F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, p. 1697.
- [32] Thibault-Starzyk F., Séguin E., Thomas S., Daturi M., Arnolds H., King D.A., *Science*, **2009**, 324, p. 1048.
- [33] Granger P., Dacquin J.P., Dhainaut F., Dujardin C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 171, p. 291.
- [34] Dacquin J.P., Dujardin C., Granger P., *J. Catal.*, **2008**, 253, p. 37.
- [35] Cybulski A., Moulijn J.A., *Structured Catalysts and Reactors*, Taylor & Francis (2nd ed.), **2006**.
- [36] Rodriguez P., Meille V., Pallier S., Al Sawah M.A., *Appl. Catal. A: General*, **2009**, 360, p. 154.
- [37] Roumanie M., Delattre C., Mittler F., Marchand G., Meille V., de Bellefon C., Pijolat C., Tournier G., Pouteau P., *Chem. Eng. J.*, **2008**, 135, p. S317.
- [38] Mason M.A., Price K.E., Steinbacher J.L., Bogdan A.R., McQuade D.T., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 2300.
- [39] Svek F., Fréchet J.M.J., *Science*, **1996**, 273, p. 205 ; Kirschning A., Altwicker C., Drager G., Harders J., Hoffmann N., Hoffmann U., Shonfeld H., Sodolenko W., Kunz U., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 3995.
- [40] El Kadib A., Chimenton R., Sachse A., Fajula F., Galarneau A., Coq B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 4969.



B. Coq

Bernard Coq (coordinateur) est directeur de recherche CNRS et directeur de l'Institut Carnot « Chimie, Environnement et Développement Durable », **Anne Galarneau** et **Corinne Gérardin** sont directrices de recherche CNRS, à l'ENSC Montpellier¹.

Jean-Marie Basset², **Claude de Bellefon**³ et **Frédéric Lefebvre**² sont directeurs de recherche

CNRS à l'Institut de Chimie de Lyon, CPE Lyon.

Philippe Caultet est professeur et **Jean-Louis Paillaud** chargé de recherche à l'ENSC Mulhouse⁴.

Marco Daturi est professeur et **Frédéric Thibault-Starzyk** directeur de recherche CNRS à l'ENSI Caen⁵.

Audrey Denicourt-Nowicki est maître de conférences et **Alain Roucoux** professeur à l'ENSC Rennes⁶/Université Européenne de Bretagne.

Pascal Granger et **Edmond Payen** sont professeurs, et **Andrei Y. Khodakov** directeur de recherche à l'ENSC Lille⁷.

Cuong Pham Huu est directeur de recherche CNRS, **Anne-Cécile Roger** maître de conférences, et **Eléna Savinova** professeur à l'ECMP Strasbourg⁸.

Philippe Serp est professeur à l'ENSIACET Toulouse⁹.

¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM2/UM1, ENSC Montpellier, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.

Courriel : bernard.coq@enscm.fr

² Institut de Chimie de Lyon, LCOMS, C2P2, UMR 5265 CNRS/CPE Lyon, 69616 Villeurbanne.

³ Institut de Chimie de Lyon, LGPC UMR 2214 CNRS/CPE Lyon, 69616 Villeurbanne.

⁴ Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC CNRS 7228, UHA, ENSC Mulhouse, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.

⁵ Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, CNRS, ENSI Caen, Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen.

⁶ UMR 6226 ENSC Rennes/CNRS, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7.

⁷ Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181, ENSC Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq.

⁸ Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 CNRS/ECMP Strasbourg/UDS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg.

⁹ Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241, ENSIACET Toulouse, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4.