L'Act. Chim. (R) 1997, 4, 10-15

Nouveaux modes d'activation des hydrocarbures C_2-C_4 sur catalyseurs zéolithiques

Michel Guisnet* *professeur*

Summary : ***New modes of activation of C_2-C_4 hydrocarbons over zeolite catalysts***

New modes of activation of short-chain hydrocarbons have been discovered over zeolite catalysts. Thus, a « superacid » mechanism (protolytic scission of C-H and C-C bonds) would be responsible for alkane dehydrogenation and cracking over protonic zeolites at high temperatures (500 °C). The aromatization of short-chain alkanes over Ga/HZSM5 industrial catalysts occurs through a classical redox-acid process with participation in the various successive steps of protonic sites or of dehydrogenating sites. However, these latter sites are bifunctional, associating gallium species and protonic sites. Skeletal isomerization of n*-butenes occurs selectively in the pore mouth of the H Ferrierite zeolite, the active sites being benzylic carbocations blocked in these pores.*

Mots clés : ***Mécanismes ; zéolithes ; alcanes, aromatisation, craquage, déshydrogénation ; isomérisation squelettale des butènes.***

Key-words : *Mechanisms ; zeolites ; alkane, aromatization, cracking, dehydrogenation ; butene skeletal isomerization.*

Les catalyseurs acides jouent un rôle clé dans les transformations industrielles des hydrocarbures. Récemment, de nouveaux catalyseurs ont été développés pour isomériser les *n*-butènes (zéolithe HFER) ou les alcanes légers (Pt/HMAZ) ou encore pour aromatiser les alcanes C_2-C_4 (Ga/HMFI). La composition et la structure poreuse de ces catalyseurs sont précisées dans la *figure 1*. Tous ces catalyseurs sont zéolithiques, la structure poreuse de ces tamis moléculaires leur conférant une grande sélectivité (appelée sélectivité de forme [1]. Ces applications industrielles ont initié une recherche fondamentale particulièrement active, qu'atteste la parution récente de numéros spéciaux d'*Applied Catalysis* [2] et de *Catalysis Today* [3]. Cette recherche s'est révélée très novatrice amenant le transfert de concepts d'autres domaines (tels que celui des milieux « superacides ») et même l'émergence de nouveaux concepts : sites bifonctionnels pour la déshydrogénation des alcanes légers sur Ga/HMFI ; catalyse en bouche des pores de la zéolithe HFER, les sites actifs étant des produits polyaromatiques (« coke ») bloqués dans ces pores.

* Laboratoire de catalyse en chimie organique, URA CNRS 350, faculté des sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.39.05. Fax : 05.49.45.34.99.
E-mail : guisnet@hermes.univ-poitiers.fr

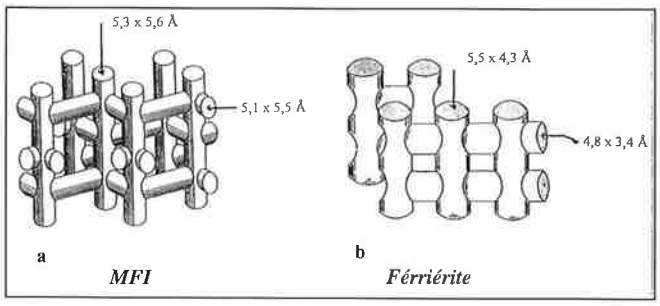


Figure 1 *- Catalyseurs zéolithiques utilisés pour la valorisation des hydrocarbures C_2-C_4 :*
– Zéolithe HFER : Ferriérite sous forme protonique
– Ga/MFI : catalyseur préparé par mélange d'oxyde de gallium Ga_2O_3 et de la zéolithe MFI (ou ZSM5) sous forme protonique, par imprégnation de la zéolithe HMFI par des sels de gallium etc.
– Pt/HMAZ : mazzite sous forme protonique ayant dans ses pores du platine métallique sous forme dispersée (environ 0,5 % poids). La mazzite présente des canaux linéaires de diamètre égal à 7,4 Å réunis par des canaux plus petits inaccessibles aux molécules organiques.
a) Structure poreuse de la zéolithe MFI (adapté de la référence 1).
b) Structure poreuse de la zéolithe FER (adapté de la référence 4).

Activation des alcanes légers sur zéolithes protoniques : mécanisme « superacide » ?

La transformation des alcanes légers sur des zéolithes protoniques a été étudiée dans une très large gamme

de conversion, de pression partielle et de température [5-9]. A température élevée (≥ 500 °C), les produits hydrocarbonés directement formés (produits primaires) sont les suivants :

– éthylène + méthane à partir de l'éthane, $C_2 \rightarrow C_2^{=} + C_1$

– éthylène + méthane en quantités équimolaires et propène à partir du propane, $C_3 \rightarrow C_3^{=} + \{C_2^{=} + C_1\}$

– éthylène + éthane, propène + méthane en quantités équimolaires et butènes à partir du *n*-butane, $C_4 \rightarrow C_4^{=} + \{C_2^{=} + C_2\} + \{C_3^{=} + C_1\}$

– propène + méthane en quantités équimolaires et butènes à partir de l'isobutane $iC_4 \rightarrow C_4^{=} + \{C_3^{=} + C_1\}$

La formation simultanée d'hydrogène est également détectée. Tous ces produits, à l'exception du méthane formé à partir de l'éthane, résultent de réactions simples de déshydrogénation ou de craquage.

Quel que soit le réactif, les rendements en produits primaires oléfiniques passent par un maximum, ce qui démontre leur transformation secondaire. La *figure 2* montre, à titre d'exemple, l'évolution des produits primaires de transformation du propane en fonction de la conversion de cet alcane sur une zéolithe HMFI à 530 °C [9]. Les alcènes initialement formés subissent de nombreuses réactions : alkylation, craquage, cyclisation, transfert d'hydrogène, les produits ultimes étant des hydrocarbures aromatiques (*cf.* schéma global de transformation du propane sur HMFI représenté dans la *figure 3*).

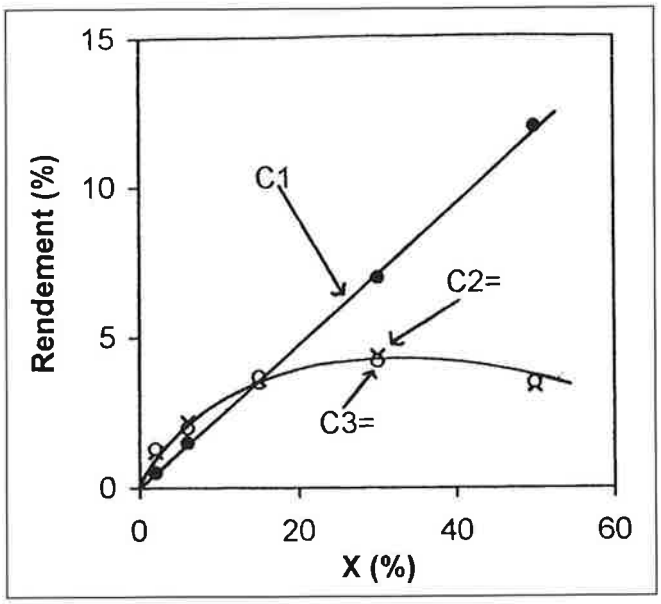


Figure 2 - Transformation du propane à 530°C sur la zéolithe HMFI. Rendements (%) en méthane (C_1), éthylène ($C_2^{=}$) et propène ($C_3^{=}$) en fonction de la conversion du propane : X (%).

Les produits primaires observés étant typiques d'une réaction radicalaire, Mc Vicker *et al.* [10] suggèrent pour leur formation un mécanisme invoquant la scission de carbocations radicaux résultant de l'adsorption des molécules d'alcanes sur des sites accepteurs d'électrons. Toutefois, le mécanisme proposé par Olah *et al.* [11] pour la transformation des alcanes en milieu superacide : protonation des molécules d'alcanes pour former des ions carbonium pentacoordinés suivie de leur scission, permet également d'expliquer la formation de ces produits primaires. La coupure protolytique d'une liaison C-C permet le craquage des alcanes :

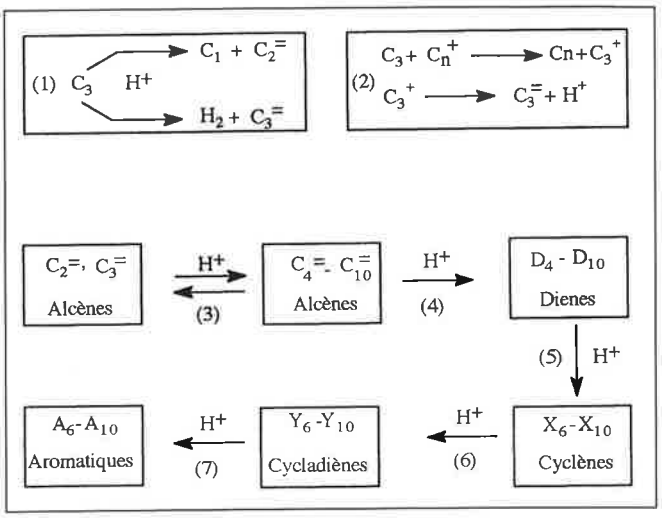
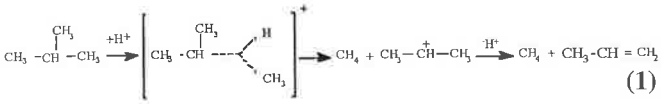


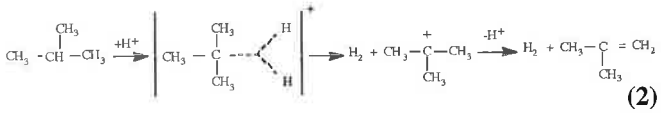
Figure 3 - Schéma réactionnel de l'aromatisation du propane sur HMFI.

Exemple :



(1)

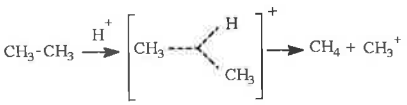
tandis que la coupure protolytique d'une liaison C-H permet leur déshydrogénation :



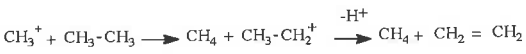
(2)

Les zéolithes étant des catalyseurs acides très forts, le mécanisme « superacide » est le plus probable. La transformation des alcanes légers est d'ailleurs empoisonnée par la pyridine [6] alors que, contrairement à ce que l'on attendrait d'une catalyse par des centres redox, l'hydrogène n'a aucun effet [7].

Des différences importantes de vitesse sont observées entre les diverses réactions de craquage et de déshydrogénation. La réaction la plus lente est la formation de méthane à partir de l'éthane. Ceci n'est pas étonnant si l'on considère son mécanisme :



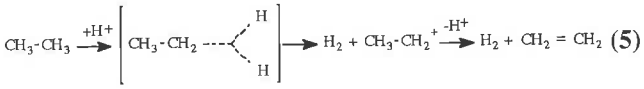
(3)



(4)

En effet, cette réaction fait intervenir des carbocations très instables ; de plus, la transformation du carbocation méthyle en méthane nécessite le transfert d'un ion hydrure d'une molécule d'éthane.

La déshydrogénation de l'éthane, qui fait aussi intervenir des carbocations primaires (réaction **5**), est 30 fois plus rapide que la formation du méthane.



(5)

Un ordre inverse des réactivités a été trouvé [12] avec HF-SbF_5 à basse température : ($CH_4/H_2 \approx 15$). Toutefois, la valeur de ce rapport dépend des conditions opératoires et du superacide utilisé ; il est voisin de 1 avec FSO_3H-SbF_5.

Pour les autres alcanes, la coupure protolytique des liaisons C-C est 2 à 3 fois plus rapide que celle des liaisons C-H [9]. En milieu superacide, ceci était observé pour l'isobutane mais l'inverse était trouvé pour les alcanes linéaires [12]. Les vitesses de déshydrogénation et de craquage augmentent avec la stabilité des ions carboniums et carbéniums intermédiaires ; ainsi, la déshydrogénation de l'isobutane (réaction **2**), qui ne fait intervenir que des carbocations tertiaires, est 30 fois plus rapide que celle de l'éthane (réaction **5**) qui ne fait intervenir que des carbocations primaires.

Si, à température élevée (≤ 500 °C) et faible conversion, les alcanes légers sont transformés par protolyse des liaisons C-H et C-C, le transfert d'hydrure aux ions carbéniums résultant (étape 2, *figure 3*) joue un rôle important à forte conversion [13]. A température plus basse (300 °C), ce rôle devient d'ailleurs prédominant, et la protolyse des liaisons C-H et C-C n'est plus que l'étape d'initiation du mécanisme en chaîne par ions carbéniums responsable des transformations d'alcanes observées (dismutation et isomérisation) [8].

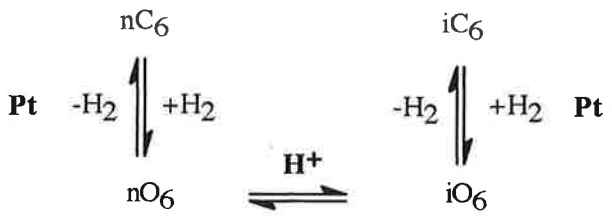
Conclusion

Il existe de grandes similitudes entre les transformations primaires des alcanes en milieu superacide et sur les zéolithes protoniques. Ces similitudes ont conduit de nombreux auteurs à conclure à une identité du mécanisme d'activation des alcanes : attaque protolytique des liaisons C-H et C-C. Cette possibilité d'un mécanisme « superacide » de craquage et de déshydrogénation des alcanes sur zéolithes peut sembler surprenante, la force acide de ces solides n'étant généralement pas supérieure à celle de l'acide sulfurique pur. Ceci peut toutefois s'expliquer si on considère la différence importante des températures de réactions, souvent inférieures à 0 °C en milieu superacide, généralement plus élevées que 250 °C sur les zéolithes protoniques.

Aromatisation des alcanes légers sur les catalyseurs Ga/HMFI. Un nouveau type de catalyse bifonctionnelle redox-acide ?

Les catalyseurs bifonctionnels redox/acide sont utilisés dans de nombreux procédés du raffinage du pétrole et de la pétrochimie : hydrocraquage, reformage, hydroisomérisation des alcanes, hydroisomérisation de la coupe C_8 aromatique etc. L'intérêt de ces catalyseurs est très grand car ils permettent de réaliser en une seule étape apparente des transformations multiétapes ; les sites redox (Pt, sulfures mixtes de Ni et de Mo, etc.) catalysent les réactions de déshydrogénation ou d'hydrogénation qui conduisent à des intermédiaires oléfiniques très réactifs (et les étapes inverses), les sites acides (protons de l'alumine, de zéolithes, etc.) catalysent les réactions d'isomérisation, de cyclisation ou de craquage de ces intermédiaires [14-16]. Généralement, l'activité hydrodéshydrogénante des catalyseurs industriels est grande et les réactions acides sont cinétiquement limitantes [15].

A titre d'exemple, les étapes chimiques impliquées dans l'isomérisation du *n*-hexane (nC_6) en isohexanes (iC_6) sur le catalyseur Pt HMAZ (Pt bien dispersé dans les pores d'une zéolithe très acide, la mazzite protonique), sont décrites ci-dessous. L'étape cinétiquement limitante est l'isomérisation acide des *n*-hexènes (nO_6) en isohexènes (iO_6).



Dans les conditions opératoires (250 °C, pH_2 d'environ 30 bar) les intermédiaires oléfiniques *n*-hexènes (nO_6) et isohexènes (iO_6) ne peuvent apparaître qu'en traces car ils sont très défavorisés devant les alcanes à l'équilibre thermodynamique. Tout se passe donc comme si le *n*-hexane était directement transformé en isohexanes.

Il est à noter que le composant acide et le composant redox du catalyseur bifonctionnel sont parfois capables à eux seuls de catalyser les transformations souhaitées (par ex l'isomérisation du *n*-hexane) mais ils sont beaucoup moins actifs, beaucoup moins stables et généralement moins sélectifs.

L'utilisation de mélanges intimes des composants redox et acide permet souvent de démontrer l'existence d'une catalyse bifonctionnelle redox-acide avec intermédiaires desorbés [14, 15]. C'est ce qui a été fait pour l'aromatisation du propane [17].

i) L'activité aromatisante de mélanges intimes de Ga_2O_3 et de zéolithe HMFI est très nettement supérieure à la somme des activités de leurs composants (effet de synergie, *figure 4*). L'activité de Ga_2O_3 pur est d'ailleurs presque nulle et celle de la zéolithe HMFI 7 à 10 fois plus faible que l'activité du catalyseur optimal.

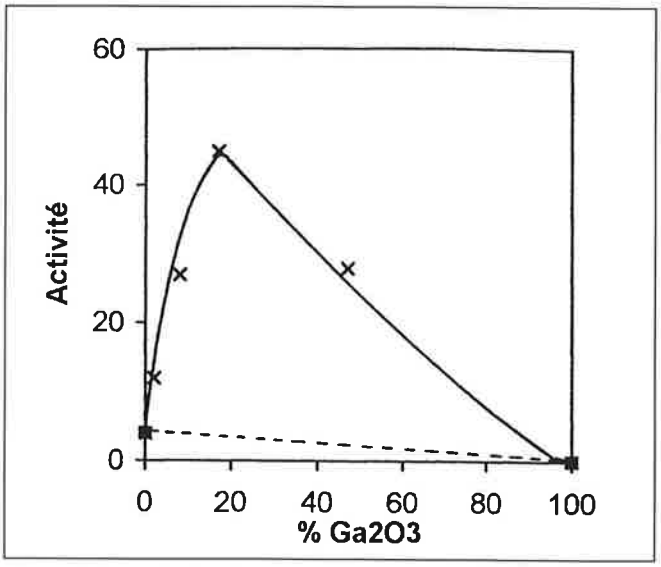


Figure 4 - Aromatisation du propane sur des mélanges intimes de Ga_2O_3 et de zéolithe HMFI. Activité ($mmol.h^{-1}g^{-1}$) en fonction du pourcentage de Ga_2O_3 dans le mélange.

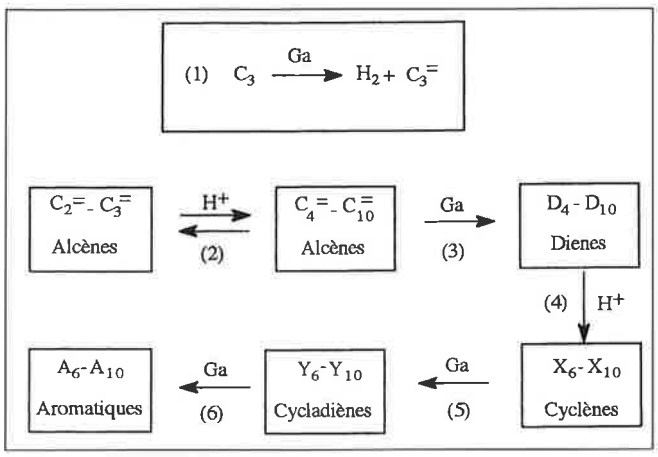


Figure 5 - Schéma réactionnel de l'aromatisation du propane sur Ga/HMFI

ii) Par ailleurs, Ga_2O_3 pur se révèle actif en déshydrogénation (par exemple du propane en propène et du méthylcyclohexène en toluène) mais inactif en oligomérisation du propène tandis que la zéolithe HMFI est très active pour la condensation des alcènes (oligomérisation, etc).

Des expériences complémentaires avec d'autres hydrocarbures modèles et la modélisation cinétique de l'aromatisation ont permis de conclure au mécanisme bifonctionnel redox-acide décrit dans la *figure 5*. Les espèces gallium catalysent les étapes de déshydrogénation du propane en propène, des oléfines C_4-C_{10} en diènes, des oléfines cycliques en dioléfines cycliques et des dioléfines cycliques en aromatiques tandis que les sites acides protoniques de la zéolithe HMFI catalysent l'oligomérisation du propène et la cyclisation des diènes. Cette transformation bifonctionnelle du propane se superpose à la transformation (plus lente) catalysée par les seuls centres acides protoniques de la zéolithe HMFI [13].

Toutefois, l'analyse de la littérature concernant l'aromatisation du propane sur les catalyseurs Ga/HMFI met en évidence des complications qui n'existaient pas pour les autres réactions de catalyse bifonctionnelle [3].

1 - Quel que soit le catalyseur (préparé par mélange, par imprégnation de la zéolithe, etc.), l'étape cinétiquement limitante est la déshydrogénation du propane (réaction 1, *figure 5)* et non les réactions acides (réactions **2** et **4**) [18]. La substitution de l'oxyde de gallium par un composé déshydrogénant plus actif tel que le platine permet de modifier l'étape limitante mais le catalyseur obtenu est moins stable et moins sélectif que Ga/HMFI.

2 - A la température élevée de la réaction (500 °C) l'hydrogène formé provoque des modifications importantes des espèces gallium et une diminution de l'acidité protonique [19]. Il y a en effet réduction de Ga_2O_3 :

$$Ga_2O_3 + 2\,H_2 \rightarrow Ga_2O + 2\,H_2O$$

migration de Ga_2O dans les pores de la zéolithe et réaction de celui-ci avec les sites protoniques :

$$Ga_2O + 2\,H^+Z^- \rightarrow 2\,Ga^+Z^- + H_2O$$

Le catalyseur en état de régime ou prétraité par l'hydrogène est par conséquent moins acide mais son activité déshydrogénante est trouvée un peu plus élevée que celle du catalyseur neuf, ce qui se traduit par une activité aromatisante plus grande.

3 - Enfin, et surtout, les réactions de déshydrogénation font intervenir à la fois les sites protoniques et les espèces gallium et sont donc des réactions de catalyse bifonctionnelle [2]. Un effet de synergie est en effet observé : la déshydrogénation du propane est 200 fois plus rapide sur la zéolithe HMFI imprégnée au gallium (Ga/HMFI) que sur la zéolithe Ga/NaMFI. L'échange au sodium de Ga/HMFI diminue 80 fois son activité déshydrogénante tandis que l'échange protonique de Ga/NaMFI augmente 150 fois son activité [20]. Deux types de mécanismes bifonctionnels ont été proposés pour expliquer cet effet de synergie. Certains auteurs proposent que les espèces gallium augmentent la vitesse de déshydrogénation du propane sur les sites protoniques, alors que pour les autres ce sont les sites protoniques qui favorisent la déshydrogénation du propane sur les espèces gallium [18].

Conclusions

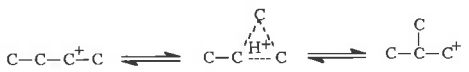
Sur les catalyseurs Ga/HMFI les alcanes légers se transforment en hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes, etc.) par un mécanisme bifonctionnel redox-acide classique, les sites redox catalysant la déshydrogénation des alcanes légers, des alcènes C_6-C_{10} et des cyclènes tandis que les sites acides catalysent l'oligomérisation des alcènes légers et la cyclisation des diènes C_6-C_{10}. L'étape cinétiquement limitante est la déshydrogénation des alcanes légers. Toutefois, la complexité de ce système bifonctionnel est singulièrement accrue : i) par l'effet de l'hydrogène produit par aromatisation sur la nature et la dispersion des espèces gallium et sur l'acidité, et ii) par la complexité des sites déshydrogénants, bifonctionnels car associant des espèces gallium et des sites acides protoniques.

Isomérisation squelettale des butènes sur HFER. Un nouveau mécanisme d'isomérisation ?

L'isomérisation squelettale des *n*-alcènes et *n*-alcanes par catalyse acide peut se faire par deux voies :

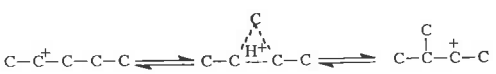
– un mécanisme intramoléculaire faisant intervenir des ions carbénium se transformant par l'intermédiaire de cyclopropanes protonés,

– un mécanisme intermoléculaire avec formation, isomérisation et craquage d'ions carbénium en C_8. L'importance relative de ces deux voies dépend des conditions opératoires et notamment de la nature du réactif (alcane ou alcène) et de sa pression partielle, mais elle dépend aussi du nombre de carbones du réactif [21]. Les hydrocarbures en C_4 constituent en effet un cas particulier [22] car leur isomérisation intramoléculaire fait nécessairement intervenir un ion carbénium primaire donc très instable :



(6)

ce qui n'est pas le cas pour l'isomérisation des hydrocarbures plus lourds :



(7)

Cette isomérisation monomoléculaire des C_4 est donc très lente, voire ne se produit pas en absence de sites « superacides », et les C_4 se transforment généralement par le mécanisme intermoléculaire indiqué ci-dessous :

$$nC_4^+ + nC_4^= \rightleftharpoons \left[C_8^+ \rightleftharpoons C_8'^+ \right] \rightleftharpoons \begin{matrix} nC_4^+ + iC_4^= \\ iC_4^+ + iC_4^= \end{matrix} \qquad \textbf{(8)}$$

Une des caractéristiques de cette isomérisation intermoléculaire est d'être peu sélective : les ions carbénium en C_8 conduisent à l'iso C_4 mais aussi à un mélange équimolaire de C_3 et de C_5 (dismutation). Toutefois, certains auteurs considèrent que ces hydrocarbures C_3 et C_5 résultent d'un processus totalement indépendant de l'isomérisation squelettale. Seule l'utilisation de molécules marquées au ^{13}C permet donc de distinguer le caractère intra- ou intermoléculaire de l'isomérisation des C_4.

Sur le catalyseur HFER frais, à 350 °C, l'isomérisation squelettale des *n*-butènes est accompagnée d'une formation importante de propène et de pentènes (dismutation), ce qui est caractéristique d'une réaction intermoléculaire avec formation, isomérisation et craquage d'ions carbénium en C_8 (réaction **8**) [23]. Le caractère intermoléculaire de l'isomérisation est confirmé par l'étude de la transformation de butènes marqués au ^{13}C [24]. La vitesse de dismutation diminue très rapidement (*figure 6*), ce qu'on peut lier à la formation et au blocage dans les pores de la zéolithe de composés polyaromatiques. Ceux-ci bloquent l'accès du réactif aux pores donc aux sites acides protoniques de la zéolithe. En dépit de ce blocage, l'isomérisation ne subit aucune désactivation initiale mais au contraire une activation (*figure 6*). Ce comportement étrange ne peut s'expliquer que si la transformation intermoléculaire des *n*-butènes, observée sur le catalyseur frais, est remplacée par une réaction aux caractéristiques totalement différentes [23] :

i) cette réaction conduit sélectivement à l'isobutène sans formation simultanée de propène et de pentènes. Cette sélectivité est typique du mécanisme intramoléculaire.

ii) elle ne se produit pas dans les pores, l'accès de ceux-ci étant bloqué par des composés polyaromatiques.

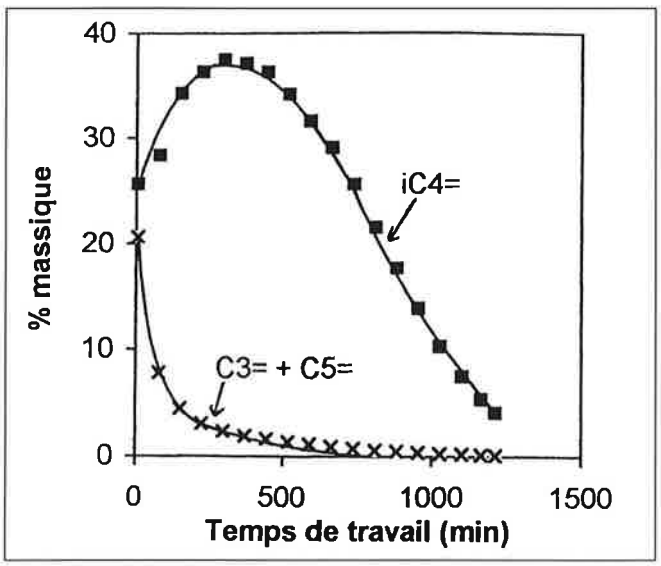


Figure 6 - Transformation des n*-butènes à 350°C sur la zéolithe HFER. Influence du temps de travail (min) sur la conversion des* n*-butènes en isobutène (isomérisation) et en propène + pentènes (dismutation).*

iii) elle n'est pas catalysée par des sites présents sur le catalyseur frais mais vraisemblablement sur les composés polyaromatiques bloqués dans les pores au voisinage de la surface des cristallites.

Les composés polyaromatiques, récupérés dans le chlorure de méthylène après dissolution de la zéolithe dans une solution d'acide fluorhydrique, sont identifiés par couplage chromatographie phase vapeur-spectrométrie de masse à des méthylpolyaromatiques (ayant de 2 à 4 cycles).

Le mécanisme de la *figure 7* permet à la fois d'expliquer la très grande sélectivité de l'isomérisation et le rôle joué par les molécules polyaromatiques bloquées dans les pores [25]. Les sites actifs seraient des carbocations benzyliques formés à partir de méthylpolyaromatiques bloqués en bouche de pore. L'alkylation par le *n*-butène de ces carbocations stables conduit à des carbocations secondaires qui s'isomérisent par sauts d'hydrure et de méthyle en ions carbénium tertiaires. Ceux-ci se craquent en isobutène avec régénération des carbocations benzyliques initiaux. Toutes les étapes de cette réaction pseudomonomoléculaire (elle ne fait intervenir qu'une molécule de butène) sont connues comme très faciles, ce qui explique sa rapidité en dépit du nombre relativement faible de carbocations benzyliques accessibles au réactif. Par ailleurs, ce mécanisme ne permet pas la formation de propène ou de pentènes ce qui explique la grande sélectivité en isobutène. Le caractère monomoléculaire de cette réaction a été confirmé par transformation de butènes marqués au ^{13}C [24].

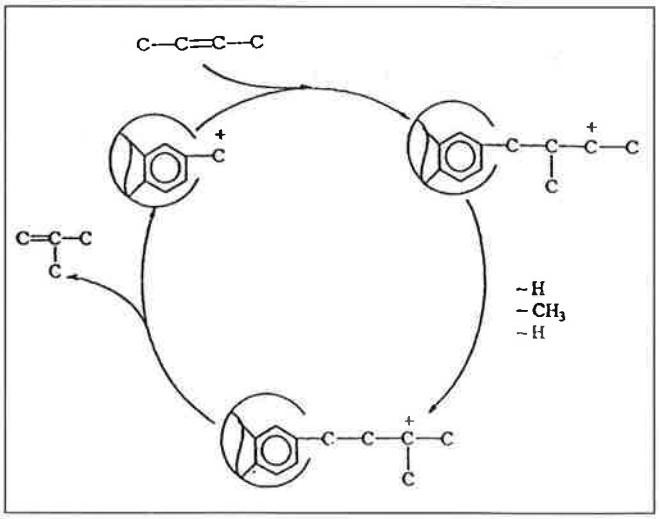


Figure 7 - Mécanisme d'isomérisation des n*-butènes en isobutène sur les carbocations benzyliques résultant de l'adsorption de méthyl polyaromatiques bloqués à la bouche des pores de la zéolithe HFER (adapté de la référence 25).*

Conclusions

Un nouveau mécanisme d'isomérisation des *n*-butènes en isobutène a été découvert. L'isomérisation se produit très sélectivement sur une zéolithe HFER dont les pores sont bloqués par des méthylpolyaromatiques, les sites actifs étant vraisemblablement des carbocations benzyliques formés à partir de méthylpolyaromatiques localisés dans les pores voisins de la surface externe des cristallites de zéolithe (catalyse en bouche de pores). Cette catalyse par des molé-

cules bloquées dans les pores pourrait être responsable de la sélectivité particulière d'autres réactions catalysées par la ferriérite et par des zéolithes de structures voisines, telles que l'hydroisomérisation et l'hydrocraquage d'alcanes [26].

Références

[1] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Chemical Industries, vol. *36*, M. Dekker, Inc, New York and Basel, **1989** (303 pages).

[2] C_2-C_5 *alkane activation*, édité par J. Sommer, *Appl. Catal.*, A. General, **1996**, *146*, p. 1 à 247.

[3] *Gallium-loaded zeolites and related systems*, édité par K.M. Dooley et G.L. Price, *Catalysis Today*, **1996**, *31*, p. 189 à 344.

[4] Jacobs P.A., Martens J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 33, Elsevier, Amsterdam, **1987**, p. 219.

[5] Haag W.O., Dessau R.M., *Proceedings 8th International Congress on Catalysis*, Berlin, 1984, vol. 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1984**, p. 305.

[6] Giannetto G., Sansare S., Guisnet M., *J. Chem. Soc.*, Chem Commun. **1986**, p. 1302.

[7] Lombardo E.A., Hall K., *J. Catal.*, **1988**, 112, p. 565.

[8] Shigeishi R., Garforth A., Harris I., Dwyer J., *J. Catal.*, **1991**, *130*, p. 423.

[9] Guisnet M., Gnep N.S., Aittaleb D., Doyemet Y.J., *Appl. Catal.* A. General, **1992**, *87*, p. 255.

[10] Mc Wicker G.B., Kramer G.M., Ziemiak J.J., *J. Catal.*, **1983**, *83*, p. 286.

[11] Olah G.A., Prakash S.K., Sommer J., Superacids, Wiley, New York, **1985**, (371 pages).

[12] Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo Y.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 4960.

[13] Lukyanov D.B., Gnep N.S., Guisnet M.R., *Ind. Eng. Chem.*, **1995**, *34*, p. 516.

[14] Weisz P.B., *Advances in Catalysis*, vol. 13, Academic Press, New York et Londres, **1962**, p. 137.

[15] Guisnet M., Pérot G., *Nato ASI Series Ser.* E, vol. *80*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, **1984**, p. 397.

[16] Maxwell I.E., Stork W.H.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 58, Elsevier, Amsterdam, **1991**, p. 571.

[17] Guisnet M., Gnep N.S., *Appl. Catal.* A. General, **1992**, *89*, p. 1.

[18] Guisnet M., Gnep N.S., *Catalysis Today*, **1996**, *31*, p. 275.

[19] Price G.L., Kanazirev V., *J. Catal.*, **1990**, *126*, p. 267.

[20] Meriaudeau P., Naccache C., *J. Mol. Catal.*, **1990**, *59*, p. L31.

[21] Guisnet M., Andy P., Gnep N.S., Benazzi E., Travers C., *J. Catal.*, **1996**, *158*, p. 551.

[22] Brouwer P.M., *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, **1968**, *87*, 1435.

[23] Guisnet M., Andy P., Gnep N.S., Travers C., Benazzi E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, p. 1685.

[24] Meriaudeau P., Bacaud R., Ngoc Hung L., Vu A.T., *J. Mol. Catal.* **1996**, *110*, p.L177.

[25] Guisnet M., Andy P., Gnep N.S., Travers C., Benazzi E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 105, Elsevier, Amsterdam, **1997**, p. 1365.

[26] Martens J.A., Souveryns W., Verrelst W., Parton R., Froment G.F., Jacobs P.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 2528.

MERCK-Schuchardt

fast
safe
reliable

Schuchardt Performance at a glance !

- **Semibulk / bulk quantities**
  of standard quantities up to ton lots
- **Special grades**
- **Development of synthesis and custom synthesis**
- **Solutions / mixtures**
- **Filling / packaging**
- **Customer services**
- **Reliability of delivery**
- **Guarantee of quality**
- **Scientific information**
  such as MS-INFO, MERCK-SFC Meeting
- **News about our program**
  such as MS-News
- **Brochures / catalogues**

Laboratoires MERCK-CLÉVENOT
Service Schuchardt
5 à 9, rue Anquetil • 94736 Nogent/Marne Cedex
Tél. : 01 43 94 54 00 • Télécopie : 01 48 76 58 15 / 57 86

GM 03-97