

2^{EME} PARTIE

OXYDATION CATALYTIQUE NON-SELECTIVE DES HYDROCARBURES PAR L'OXYGENE

I. Introduction :

Dans le cadre des études théoriques menées afin d'explicitier les mécanismes d'oxydation totale des hydrocarbures, l'examen de la littérature montre que l'accent a été surtout porté sur les hydrocarbures les plus légers (en général de un à quatre atomes de carbone). D'autre part, les résultats les plus nombreux concernant la catalyse d'oxydation en général ont été obtenus avec les oxydes de métaux de transition, principalement en raison du grand nombre de procédés d'oxydation sélective des hydrocarbures ayant atteint un stade industriel (synthèse des anhydrides maléiques et phtaliques etc.). La haute réactivité des métaux nobles utilisés en oxydation totale et leur très faible sélectivité en produits d'oxydation partielle expliquent en partie le faible nombre de publications apportant des informations sur les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures.

Une des fonctions essentielles d'un catalyseur d'oxydation est l'activation de l'oxygène et celle de l'hydrocarbure. La différence principale de comportement entre les catalyseurs à base de métaux nobles et d'oxydes de métaux de transition est due en grande partie à leur capacité très différente d'activer les hydrocarbures et surtout l'oxygène. Il apparaît donc nécessaire de faire le point dans un premier temps sur les connaissances des modes d'adsorption de l'oxygène sur ces deux grands types de catalyseurs puis dans un second temps de faire une synthèse des résultats de la littérature sur l'activation et la réactivité des hydrocarbures sur ces mêmes catalyseurs.

II. Activation de l'oxygène par les catalyseurs d'oxydation :

D'un point de vue thermodynamique, la plupart des éléments, et un grand nombre de composés chimiques dont la presque totalité des substances organiques, ne restent pas inertes en présence d'oxygène. Certains réagissent spontanément à la température ambiante ou aux faibles températures. Cependant, la valeur élevée de l'énergie de liaison dans la molécule d'oxygène (119 kcal/mol, [12]) est une des raisons qui explique que l'énergie d'activation des réactions d'oxydation non catalysées est élevée et qu'aux températures moyennes (200-400°C) un catalyseur doit être utilisé [1, p.43].

En règle générale, l'activation de l'oxygène se traduit par l'adsorption et/ou son incorporation au sein du réseau cristallin de l'oxyde composant le catalyseur. Il est donc nécessaire de connaître le comportement et les propriétés de l'oxygène adsorbé à la surface du catalyseur.

II.A. Nature de l'oxygène présent à la surface du catalyseur :

Che et Tench [2-3] ont recensé et étudié les espèces oxygénées à la surface des oxydes et ont mis en évidence l'existence d'un grand nombre d'espèces de l'oxygène mono-, di, ou polynucléaires de nature iono-radicalaire.

Le tableau 2 classe les espèces rencontrées, en surface, en fonction du nombre de noyau d'atomes d'oxygène.

Tableau 2 : Différentes espèces d'oxygène présentes en surface d'un catalyseur.

1. Espèces mononucléaires

- ion O^-
- (agrégats d'ions O^- sous forme dimère et trimère)^a
- ion O_{LC}^{2-} de surface et faiblement coordonné (*low coordination*)
- atome d'oxygène lié par deux liaisons (espèces oxométallates $>M=O$)

2. Espèces dinucléaires

- molécules d'oxygène liées réversiblement
- ion O_2^- superoxyde
- ion O_2^{2-} peroxyde
- (ion O_2^{3-})
- (ion O_2^+)

3. Espèces polynucléaires

- ion O_3^- ozonyde
 - (ion O_4^-)
-

^a Les espèces figurant entre parenthèses sont les moins fréquemment rencontrées.

D'un point de vue thermodynamique, la formation de O_2^- , à partir de l'oxygène moléculaire, est la seule à être favorisée [2] mais la présence couramment observée de O_2^{2-} , O^- et O^{2-} , en phase adsorbée, semble indiquer que ces espèces sont bien issues de l'interaction de l'oxygène moléculaire avec la surface d'un oxyde par l'intermédiaire d'un mécanisme appelé par certains auteurs, *mécanisme d'activation primaire de l'oxygène* [4], voir figure 8.

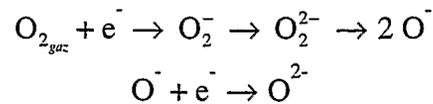


Figure 8 : Principales étapes élémentaires de l'activation de l'oxygène

Ces quatre espèces formées, O_2^- , O_2^{2-} , O^- et O^{2-} , bien qu'instables en phase gaz, sont stabilisées par le potentiel de Madelung (interactions de nature électrostatique) à l'état adsorbé ou incorporé au sein du réseau de la phase oxyde. Ceci est particulièrement vrai pour O^{2-} , qui, selon certains auteurs [5], serait une espèce particulièrement peu stable même à l'état adsorbé. En revanche, cette espèce est bien stabilisée au sein du réseau cristallin de la phase oxyde. L'incorporation de l'oxygène au sein de ce dernier pourrait s'effectuer selon la figure 9.

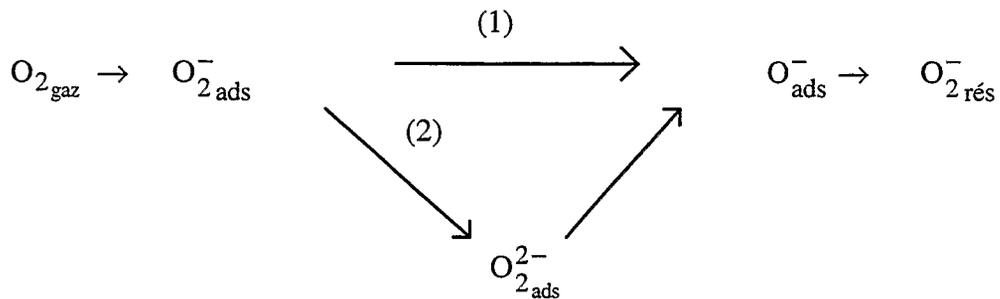


Figure 9 : Schéma récapitulatif d'activation de l'oxygène

Le chemin (2) est énergétiquement défavorisé donc moins probable que la transformation directe : $\text{O}_{2_{\text{ads}}}^- \rightarrow \text{O}_{2_{\text{res}}}^-$.

Il ressort que les espèces oxygénées les plus susceptibles d'intervenir dans les mécanismes catalytiques d'oxydation sont O^- (qui est une espèce de surface) et O^{2-} (qui est une espèce stabilisée dans le réseau de l'oxyde). Ces deux espèces se distinguent nettement par leur réactivité propre, O^- étant une espèce électrophile alors que O^{2-} est une espèce nucléophile. Il est généralement admis que les espèces électrophiles sont les espèces actives en oxydation totale alors que les espèces nucléophiles (O^{2-} de réseau ou adsorbé) sont plutôt actives en oxydation ménagée.

II.B. Oxydation totale et oxydation sélective :

Le lien reliant la catalyse d'oxydation totale à la catalyse d'oxydation sélective est relativement étroit, spécialement en ce qui concerne les catalyseurs d'oxydation sélective à base d'oxydes de métaux de transition. Le cas des métaux nobles est particulier dans la mesure où ils sont en général considérés comme étant des catalyseurs d'oxydation totale exclusifs, une exception étant

l'argent qui est un catalyseur industriel de transformation de l'éthylène en oxyde d'éthylène. Une fois l'oxygène moléculaire activé par adsorption et/ou incorporation dans la phase oxyde, son interaction avec la substance oxydable mène en général aux deux voies concurrentes que sont l'oxydation totale et l'oxydation sélective et qui font intervenir des espèces activées qui peuvent être différentes selon le processus d'oxydation considéré.

II.C. Oxydes des métaux de transition :

II.C.1. Généralités :

Sokolovskii [6-7] rappelle qu'une molécule d'oxygène, relativement inerte, est activée par la surface d'un catalyseur oxyde. L'activation procède par quelques unes ou la totalité des étapes suivantes : coordination, transfert électronique, dissociation et incorporation dans le réseau oxyde. Selon les rapports des vitesses de ces étapes, plusieurs états activés peuvent coexister à la surface du catalyseur. Certains auteurs, dont Golodets [8], considèrent les propriétés thermochimiques, en particulier l'énergie de liaison de l'oxygène avec le catalyseur ou la chaleur de formation de l'oxyde, comme étant les paramètres principaux déterminant la réactivité de l'oxygène. Ce sont ces propriétés qui permettent d'expliquer, en partie, la différence de comportement (activité, sélectivité) entre les métaux nobles et les oxydes de métaux de transition.

Des corrélations entre les vitesses d'oxydation catalytique et l'énergie de liaison de l'oxygène avec l'oxyde ont été établies. Il apparaît que plus cette énergie est faible plus le catalyseur est actif en oxydation totale. Ces points seront développés par la suite.

II.C.2 Schéma général des réactions d'oxydation catalytique sur les oxydes :

Un schéma très général des réactions d'oxydation faisant intervenir les produits d'oxydation totale et d'oxydation sélective ainsi que les différentes formes d'oxygène activé a été proposé par Sokolovskii [6-7] (voir figure 10). Ce schéma inclut deux étapes d'activation de l'oxygène : (1) activation primaire aboutissant à la formation d'états de surface de l'oxygène, incomplètement réduits, et hautement réactifs, notés O_s (voir au II), et (2) transition de ces états vers l'oxygène du réseau. Les formes très actives O_s sont caractérisées par un fort pouvoir oxydant responsable de la formation des composés d'oxydation totale.

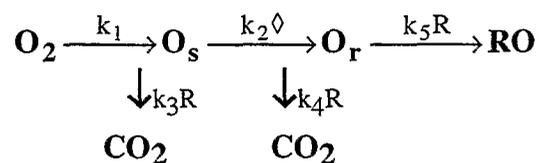


Figure 10 : Schéma général des réactions d'oxydation catalytique

O_T désigne l'oxygène présent au sein du réseau de l'oxyde (dans la grande majorité des cas il s'agit de O²⁻). RO désigne les produits d'oxydation partielle, \diamond une lacune en oxygène dans le réseau oxyde et R la substance oxydable.

L'intérêt d'un tel schéma réside dans le fait que le phénomène d'oxydation catalytique apparaît comme un phénomène dynamique dans lequel l'orientation de la sélectivité de formation des produits d'oxydation totale ou partielle est directement liée au rapport des vitesses des étapes 1 et 2 et des valeurs respectives de k_2 et k_3 par rapport à k_5 .

Il s'ensuit qu'un "bon" catalyseur d'oxydation totale doit être un catalyseur capable d'activer primordialement l'oxygène de façon rapide mais doit être lent à l'incorporer au sein du réseau oxyde. Il possède, de ce fait, une concentration élevée en espèces réactives de surface.

II.C.3 Réactivité des oxydes de métaux de transition :

Dans le cadre de cette revue bibliographique nous ferons référence aux oxydes des métaux appartenant aux groupes III-B - II-B (3-12) du tableau périodique (nomenclature d'après l'IUPAC et l'ACS). Ces oxydes sont caractérisés par une grande mobilité électronique et des états d'oxydation positifs.

Diverses tentatives de classification des oxydes ont été établies. Golodets [8] a proposé de diviser les métaux en trois catégories en fonction de la valeur de l'enthalpie de formation de l'oxyde rapporté à un atome d'oxygène (ΔH_{298}^0) :

- ceux dont $\Delta H_{298}^0 > 65$ kcal/mol O et qui forment les oxydes les plus stables. Il s'agit des alcalins, alcalino-terreux tels que Sc; Ti, V, Cr, Mn, des terres rares et des actinides, Ge, In, Sn, Zn, Al.

- ceux dont $\Delta H_{298}^0 = 40$ à 65 kcal/mol O et dont la stabilité est intermédiaire. Il s'agit entre autres de Fe, Co, Ni, Cd, Sb et Pb.

- ceux dont $\Delta H_{298}^0 < 40$ kcal/mol O et dont les oxydes sont instables. Il s'agit des métaux nobles.

Ce type de classement est intéressant car il permet de prévoir que les métaux ne formant pas d'oxyde massif demeureront à l'état réduit aux températures modérées ($ie < 400^\circ\text{C}$) et impliqueront seulement une espèce moléculaire de l'oxygène.

A contrario, l'oxygène inclus dans le réseau cristallin des métaux formant des oxydes stables ou intermédiairement stables est connu pour être seul impliqué dans les réactions d'oxydation sélective des hydrocarbures.

Enfin, un tel classement implique nécessairement l'existence d'un degré optimal de liaison entre le métal et l'oxygène dans un catalyseur oxyde. Ce dernier point a fait l'objet de plusieurs études [9-11]. Ainsi Bond [9] a montré que l'activité catalytique d'un oxyde est inversement proportionnelle à la force de chimisorption des hydrocarbures et de l'oxygène dès que le taux de couverture est suffisamment grand. Ces études ont suggéré un comportement qualitatif des catalyseurs souvent

représenté par une courbe de type volcan (*volcano plot*) [9,13], voir figure 11. Si la chimisorption des réactifs est trop forte, le catalyseur sera rapidement désactivé à cause du recouvrement des sites actifs (c'est ce même principe qui permet d'expliquer l'empoisonnement des catalyseurs). Au contraire, si la chimisorption est trop faible, seule une petite fraction de la surface est couverte et l'activité catalytique est faible. On retrouve bien là le principe de Sabatier.

Il est intéressant d'examiner la nature du paramètre utilisé en abscisse de la figure 11. Bond [9] suggère d'utiliser la chaleur initiale d'adsorption. Satterfield [10] propose quant à lui, de considérer la chaleur Q_0 de réoxydation du catalyseur. Balandin [11] et Roiter [15] ont estimé que la vitesse d'oxydation maximale d'un hydrocarbure est atteinte lorsque $Q_0 = Q_r/2$ où Q_r est la chaleur de combustion dégagée. Ceci a été confirmé par Moro-Oka [14] qui a relié la chaleur de formation de l'oxyde rapportée au nombre d'atomes d'oxygène d'une molécule d'oxyde (ΔH_0) à l'activité en oxydation catalytique du propylène (figure 12).

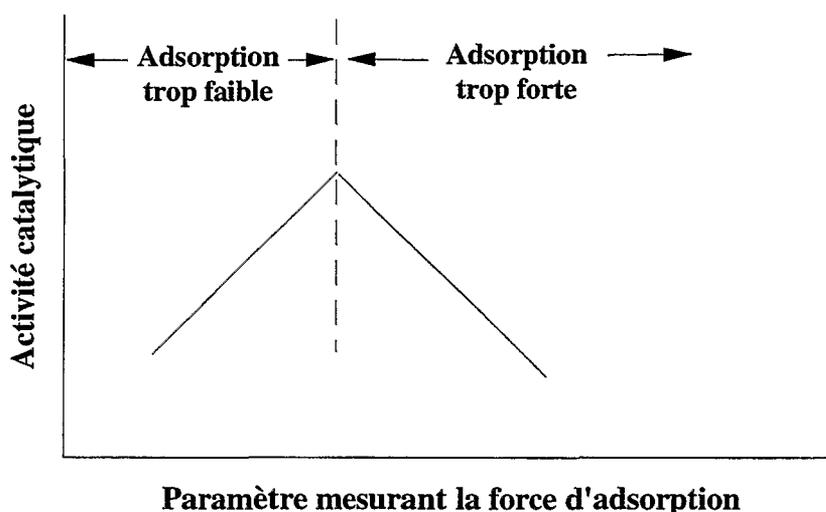


Figure 11 : Activité catalytique en fonction de la force d'adsorption

De plus si l'on admet que la chaleur de combustion Q_r des hydrocarbures rapportée au nombre d'atomes d'oxygène consommés par molécule d'hydrocarbure est une valeur relativement peu dépendante de la nature des hydrocarbures (environ 48 kcal/mol pour les paraffines, 50 à 53 pour les alcènes, alcools, cyclohexane et benzène, 60 pour l'acétylène), on constate que $Q_r/2$ correspond à environ à 24-30 kcal/mol soit la valeur de ΔH_0 pour Pt et Pd (voir figure 12). La pertinence du critère de Balandin est donc particulièrement bien illustrée par les travaux de Moro-Oka. Identiquement, l'activité élevée prévisible de CuO , MnO_2 et Co_3O_4 est également mise en évidence.

Il ressort donc de ces résultats que les propriétés de stabilité et les propriétés thermodynamiques des oxydes jouent un grand rôle sur leur activité catalytique. Néanmoins la caractérisation de l'interaction de l'oxygène avec une phase oxyde à partir des propriétés électroniques semble être également un autre outil précieux dans l'étude des oxydes de métaux de transition.

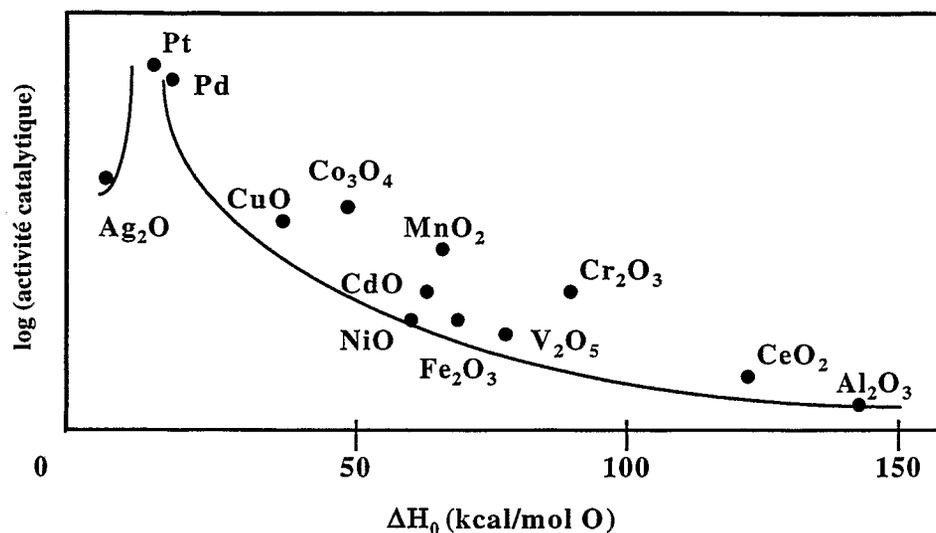


Figure 12 : log(activité) en fonction de la chaleur de formation des oxydes lors de l'oxydation totale du propène ($T=300^{\circ}\text{C}$, 2% C_3H_6 , 50% O_2 , 48% N_2) [14-15].

Ainsi, ces derniers peuvent être divisés en trois catégories : isolants, semi-conducteurs de type n et semi-conducteurs de type p.

Dans les oxydes de type n, la conductivité électrique procède du déplacement de certains électrons quasi-libres du fait de l'excès d'électrons présents dans le réseau oxyde. De tels oxydes ne sont en général pas actifs en oxydation (à l'exception notable de V_2O_5). Les oxydes de type p possèdent, au contraire, un réseau déficient en électrons et la conductivité électrique dépend alors du déplacement de "trous" chargés positivement au sein du réseau. De tel oxydes sont en général actif en oxydation.

Les isolants ne sont en général pas actifs en oxydation catalytique (en raison de leur très faible conductivité électrique due à un rapport stoechiométrique métal-oxygène dans le réseau très strict et à une faible mobilité des "trous" positifs). Cependant, on les utilise souvent comme support de composés plus actifs.

Une conséquence des différences de propriétés électriques et chimiques des oxydes de type n et p est que les oxydes de type n perdent de l'oxygène lorsqu'on les chauffe sous air alors que les oxydes de type p en gagnent. Ce phénomène a été étudié par Fierro et de la Banda [16] qui ont déterminé de façon quantitative la désorption de l'oxygène sur plusieurs classe d'oxydes. Ils concluent que moins l'oxyde est stable (déterminé à partir de la chaleur de formation par atomes d'oxygène) plus la surface de l'oxyde est réduite, ce qui permet d'offrir des sites d'adsorption pour l'oxygène. Comme les différences de comportement catalytique sont une conséquence directe des propriétés d'interaction de l'oxyde avec l'oxygène, la capacité d'un oxyde à interagir avec l'oxygène dans des conditions réactionnelles données détermine son aptitude à être un bon catalyseur d'oxydation. Ainsi les oxydes de type p adsorbent très rapidement l'oxygène car les électrons provenant du cation

peuvent facilement se combiner avec l'oxygène pour former des espèces actives de type O^- . Avec les oxydes de type n, ce mécanisme est impossible et l'adsorption de l'oxygène est subordonnée à un traitement réducteur préalable de la surface. L'adsorption de nouvelles quantités d'oxygène par l'oxyde est alors un simple remplacement de l'oxygène éliminé par le traitement réducteur.

II.C.4 Conclusions :

L'étude de la très abondante littérature concernant les oxydes de métaux de transition permet de tirer quelques remarques générales sur les oxydes qui présentent de bonnes aptitudes à l'oxydation totale des hydrocarbures :

- les oxydes les plus actifs sont les oxydes semi-conducteurs de type p dans lequel le métal possède plus d'un état de valence. Il s'agit des oxydes de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, et Cu, auxquels on peut ajouter V_2O_5 . Ces oxydes présentent la propriété de posséder des espèces oxygénées de surface hautement réactives en grande quantité (ce qui correspond à une chaleur d'adsorption de l'oxygène de valeur intermédiaire, au niveau du sommet de la courbe de la figure 10).

- différentes tentatives de corrélations entre l'activité catalytique des oxydes et certaines de leurs propriétés thermodynamiques ont montré une dépendance de l'activité avec la chaleur de formation de l'oxyde par atome d'oxygène et avec la chaleur de réoxydation de l'oxyde. Il ressort que si l'oxygène est adsorbé trop fortement ou trop faiblement, l'activité de l'oxyde est faible. Si l'adsorption est moyenne, la surface du catalyseur est riche en espèces oxygénées actives mobiles (de type anionique).

- l'activité des oxydes est en général d'un ordre de grandeur inférieure à l'activité des métaux nobles pour ce qui des plus actifs.

II.D. Métaux nobles :

II.D.1. Généralités :

Bien qu'il existe un nombre considérable d'applications utilisant les excellentes propriétés des métaux nobles en catalyse d'oxydation totale, une grande partie de la littérature fait beaucoup plus référence aux performances globales des métaux nobles supportés (en général sur $\gamma-Al_2O_3$ ou SiO_2) qu'à la recherche des mécanismes d'oxydation totale des composés réducteurs tels que CO, H_2 , NH_3 et les hydrocarbures. De plus, parmi les publications traitant de ce dernier domaine, seul le mécanisme d'oxydation de CO a fait l'objet d'une étude exhaustive.

Les performances des métaux nobles sont dues essentiellement à leur grande facilité d'activation de l'oxygène moléculaire. L'examen de la littérature montre qu'un certain nombre de données concernant la chimisorption de l'oxygène sur les métaux nobles sont disponibles.

L'étude des métaux nobles se limite essentiellement au platine et au palladium, en raison de leur faible coût comparé aux autres métaux tels que l'iridium, le rhodium, le ruthénium ou l'osmium. De plus, ces derniers ont la propriété de former des oxydes relativement volatils ce qui est la plupart du temps incompatible avec une utilisation en tant que composés purs, en raison des températures élevées de fonctionnement de la plupart des applications industrielles de la catalyse d'oxydation totale.

Le cas de l'argent ne sera pas abordé ici dans la mesure où ses principales applications en catalyse sont les procédés d'oxydation du méthanol en formaldéhyde et surtout l'époxydation de l'éthylène.

Précisons enfin que les moyens d'investigation des espèces oxygénées adsorbées à la surface des métaux diffèrent sensiblement de ceux mis en oeuvre avec les oxydes. En effet, l'outil le plus puissant d'étude des espèces paramagnétiques de l'oxygène (Résonance paramagnétique électronique, RPE) ne peut, en général, pas être appliqué à l'étude des métaux en raison du grand nombre d'électrons délocalisés présents. Néanmoins, le développement récent de techniques - telles que la diffraction des électrons de basse énergie (LEED), la spectroscopie de photoélectrons X et UV (XPS et UPS), la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) - appliqué à l'étude des surfaces a permis de faire de rapides progrès, cependant limité par le manque de stabilité des très minces couches oxydes de surface lors des traitements d'ultraviolette nécessaires à l'application de ces techniques.

II.D.2. Interaction de l'oxygène avec la surface des métaux nobles :

Il est en général admis [20] que l'oxygène peut s'adsorber à la surface des métaux en tant qu'

:

- espèce moléculaire faiblement adsorbée.
- oxygène atomique chimisorbé.
- atomes d'oxygène pénétrant dans les couches externes du réseau cristallin des atomes métalliques, formant ainsi un oxygène dit de "subsurface" de type oxyde.

De plus, la force de liaison de l'oxygène avec la surface métallique, caractérisée par la chaleur d'adsorption, peut varier selon une très large échelle (de 80 kJ/mol pour le platine (mais 0 pour l'or ou 30 pour l'argent) à 800 kJ/mol pour le tungstène) [1, p. 68]. Ceci illustre la grande variété des espèces oxygénées pouvant être en interaction avec un métal.

Nous nous limiterons dans cette partie bibliographique à rappeler les principaux résultats [1(pp. 68-70), 17-22] concernant l'adsorption de l'oxygène sur le platine monocristallin. Précisons que Pt(111) a été de loin la surface la plus étudiée dans la littérature.

Sur une surface de platine propre, purifiée de ses impuretés après évacuation sous vide (10^{-8} Pa) , l'oxygène se chimisorbe très facilement et rapidement [23]. A température ambiante, le coefficient de collage est compris entre 0.001 et 0.12 selon le type d'adsorption [24-26], ce qui correspond à une valeur assez faible de l'énergie d'activation de la chimisorption. Les plans (111) et surtout (100) étant caractérisés par une plus faible vitesse de chimisorption que certaines marches (*step*) du réseau.

La chimisorption de l'oxygène sous forme moléculaire ne se produit qu'à basse température (78K) et la température de désorption de l'oxygène moléculaire adsorbé est de l'ordre de 190K avec une énergie d'activation de désorption de 40 kJ/mol [18]. Par chauffage au-delà de cette température, l'oxygène moléculaire (de type peroxy O_2^{2-}) peut se désorber et/ou se transformer en espèces atomiques stables, adsorbées et ordonnées. Celles-ci sont stabilisées par le platine et ne désorbent qu'à partir de 850K avec une énergie d'activation de désorption de l'ordre de 220 kJ/mol.

Entre 170 et 700K, l'adsorption d'oxygène atomique prédomine sur Pt(111) [18], des analyses de thermodésorption montrent que cet oxygène interagit fortement avec le platine. La chaleur d'adsorption diminue rapidement avec la croissance du taux de couverture (θ) : 160 kJ/mol à $\theta = 0.8$, 250 kJ/mol à $\theta = 0.2$ et 500 kJ/mol à $\theta = 0.02$. Il y a saturation de la monocouche d'oxygène atomique à $\theta = 0.25$ (1 atome d'oxygène pour 4 atomes de platine) [27]. Ces variations importantes pourraient être le fait d'interactions non locales dans la couche adsorbée avec le substrat de platine ainsi que d'interactions de type attractives entre atomes d'oxygène. Sur Pt (100), l'arrangement des atomes d'oxygène est plus complexe (déterminé par diffraction des électrons de faible énergie - LEED-) et comporte deux phases dont la répartition est associée à la valeur du taux de couverture [1, p.69]. L'analyse par UPS et EELS de la nature de l'oxygène atomique adsorbé suggère que l'environnement local des atomes d'oxygène adsorbés sur Pt(111) ne dépend pas fortement du taux de couverture. La décroissance de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de couverture est attribuée à des effets électroniques complexes du platine sur la monocouche (variation non-linéaire de la bande de valence du Pt avec θ). Boreskov [23] considère qu'une couche idéale d'oxygène adsorbé peut se transformer en une surface bi-dimensionnelle d'oxyde au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité d'oxygène adsorbé. Ce phénomène est appelé *chimisorption reconstructive* car il entraîne une rupture de la liaison entre le métal et la surface couverte d'oxygène atomique et par conséquent une modification de la structure de la surface. Au cours de cette phase de reconstruction, l'état de valence des atomes métalliques liés à l'oxygène est profondément modifié et se rapproche de l'état de valence du métal dans l'oxyde massif.

Le chauffage du platine sous oxygène à partir de 500K [1], entre 800 et 1100K [18, p.601], résulte dans la formation d'un film d'oxyde PtO_2 de type "subsurface" qui se décompose au-dessus de

1250K en raison de la volatilité de l'oxyde [28]. Cependant, cet oxyde ne semble pas réactif par rapport à l'oxygène atomique tant que la température reste inférieure à 1100K.

II.D.3. Conclusions :

L'étude de l'interaction de l'oxygène avec les métaux nobles tels que le platine est ardue en raison de la difficulté de caractérisation de l'état de surface du métal. L'activation de l'oxygène par le platine apparaît être un phénomène complexe. Elle dépend fortement de la structure du métal et de la température et du taux de recouvrement.

III. Oxydation totale des hydrocarbures :

III.A. Introduction :

L'oxydation totale des hydrocarbures a été très étudiée comme en témoigne l'abondante littérature qui lui est consacrée depuis environ trois décades. Malheureusement, comme le rappelle Spivey [13], il n'existe pas de théorie générale sur le mécanisme de l'oxydation catalytique hétérogène même si un certain nombre de règles et d'observations ont pu mener à l'établissement d'hypothèses très générales sur le déroulement de la réaction avec des hydrocarbures légers. Il paraît donc nécessaire de faire une synthèse de la bibliographie existante avec les hydrocarbures légers, en les décomposant par familles représentatives (hydrocarbure saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés etc..) afin de rappeler les quelques règles générales de réactivité établies. L'influence du rôle du catalyseur sera également abordée.

III.B. Influence de la nature des hydrocarbures :

III.B.1 Oxydation des alcanes :

III.B.1.a. Oxydation du méthane :

De tous les alcanes, c'est de loin le méthane qui a été le plus étudié, en raison de son faible coût et des nombreux procédés ayant pour objet sa valorisation (couplage oxydant) ou son élimination (combustion catalytique). Il est cependant peu représentatif de ses homologues supérieurs dans la mesure où sa structure chimique ne comporte que des liaisons de type C-H primaire ce qui rend son oxydation assez difficile [29]. En condition oxydante, le palladium est le meilleur catalyseur pour la combustion du méthane [30-31], en revanche au voisinage de la stoechiométrie ou en condition riche, déficitaire en oxygène, le platine est plus actif [32-33].

L'étape déterminante de la vitesse d'oxydation du méthane semble être l'interaction de ce dernier avec l'oxygène chimisorbé. Yao [30] et Trimm [34] suggèrent que la co-adsorption de l'oxygène et du méthane est nécessaire et que le mécanisme de la réaction est de type Langmuir-Hinshelwood. Récemment, en accord avec ces résultats, Burch *et al.*[33] ont montré que l'oxydation du méthane sur platine supporté relève d'un mécanisme complexe où l'état de la surface (Pt ni complètement réduit ni totalement oxydé) doit permettre un bon équilibre entre les quantités d'oxygène et de méthane adsorbées.

Sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition il semble que le mécanisme soit de type Eley-Rideal comme le proposent Golodets [8, p.445] et Spivey [13] à partir des travaux de Cullis [35], le méthane réagissant alors en phase gaz avec de l'oxygène adsorbé selon des étapes appartenant à un schéma de type parallèle-consécutif (voir figure 12).

Dans ce cas la loi de vitesse s'exprime par l'équation suivante :

$$r = \frac{k_1 k_3 P_{O_2} P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2} + \nu k_3 P_{CH_4}}$$

ν est le coefficient stoechiométrique de l'oxygène dans la réaction globale d'oxydation totale du méthane : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, ($\nu = 2$) et les k_i sont les constantes de vitesse des étapes individuelles du mécanisme décrit dans la figure 13.

1. $O_2 + [\square] \rightarrow [O_2]$
2. $[O_2] + [\square] \rightarrow 2[O]$
3. $CH_4 + [O] \rightarrow [CH_2] + H_2O$
4. $[CH_2] + [O] \rightarrow [CH_2O]$
5. $[CH_2O] \rightarrow HCHO$
6. $[CH_2O] \rightarrow [HCOOH]$
7. $[HCOOH] \rightarrow CO_2 + H_2O$

$[\square]$ désigne un site d'adsorption à la surface de l'oxyde.

Figure 13 : Mécanisme simplifié de l'oxydation du méthane sur catalyseur oxyde

On remarque que ce schéma fait apparaître la formation intermédiaire d'acide formique (rapidement décomposé en produits d'oxydation totale) et de formaldéhyde en tant que produit d'oxydation partielle. Ce dernier réagit plus vite que le méthane avec l'oxygène adsorbé et possède par conséquent un caractère inhibiteur relativement à l'étape 3 (abaissement de la valeur de k_3 et de la concentration en oxygène adsorbé soit un abaissement de la valeur du taux de recouvrement θ). Il est également raisonnable de penser que l'oxydation du formaldéhyde est plus rapide que sa désorption [8, p.452].

Aux fortes pressions partielles d'oxygène la vitesse d'oxydation devient proportionnelle à la pression partielle en méthane (ce qui est vérifié expérimentalement avec la majorité des catalyseurs d'oxydation) :

$$P_{O_2} \rightarrow 1 \Rightarrow r \rightarrow k_3 P_{CH_4}$$

Une autre expression de la vitesse d'oxydation du méthane peut également être représentée par l'équation empirique suivante [30] :

$$r = k P_{CH_4}^m P_{O_2}^n$$

Avec une grande partie des catalyseurs en condition fortement oxydante, on observe bien expérimentalement $m \rightarrow 1$ et $n \approx 0$ ce qui correspond alors à une vitesse sensiblement proportionnelle à la pression partielle en hydrocarbure.

III.B.1.b. Oxydation des alcanes supérieurs :

III.B.1.b.1 Cas des n-alcanes :

Plusieurs auteurs relèvent que l'oxydation des n-alcanes comprenant entre 2 et 8 atomes de carbone, en présence d'un excès d'oxygène est relativement facile sur Pt, Pd et les oxydes de métaux de transition [30, 36-49].

Moro-Oka [50] a montré que l'expression de la vitesse d'oxydation du propane sur Pt et Co_3O_4 pouvait être représentée par une équation empirique du même type que celle obtenue avec le méthane :

$$r = k P_{C_3H_8}^m P_{O_2}^n$$

Les ordres cinétiques m et n sont comparables (respectivement ≈ 1 et ≈ 0) à ceux obtenus avec le méthane. Ceci indique que les étapes lentes des mécanismes d'oxydation du méthane et du propane dépendent des mêmes paramètres bien que l'élimination de ces hydrocarbures nécessite la rupture de liaisons chimiques différentes (uniquement de type C-H dans le cas du méthane et de type C-H et C-C avec le propane).

Yu Yao [30], Accomazzo [38] et Anshits *et al.* [39] ont étudié la réactivité des alcanes sur un catalyseur à base d'oxyde de cuivre [38-39] et sur métaux nobles [30].

Il apparaît que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée se traduit par une augmentation de la vitesse d'oxydation et par une courbe de conversion se décalant vers des températures plus basses.

La figure 14 représente la corrélation entre l'activité et l'énergie moyenne des liaisons C-H ainsi que l'évolution de l'activité en fonction de la longueur de chaîne du n-alcane [39-40].

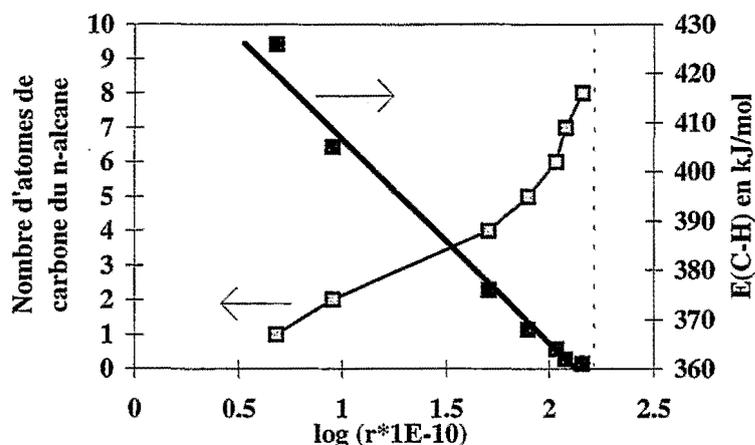


Figure 14 : $\log(\text{activité})$ en fonction de la longueur de chaîne d'un n-alcane et de l'énergie moyenne de liaisons C-H lors de l'oxydation totale des n-alcane sur oxyde de cuivre.

Anshits a interprété les résultats de la figure 14 comme étant la conséquence de l'augmentation de la facilité de déshydrogénation d'un n-alcane avec l'allongement de la chaîne (en accord avec Germain [51] et Schwartz [41]). Ce faisant, il émet l'hypothèse que l'énergie moyenne de rupture de liaison C-H est un bon indicateur de la rupture de la liaison C-H la plus fragile de la molécule. Ce dernier point constituerait alors l'étape-clef (*i.e.* l'étape-lente) du mécanisme d'oxydation. Les résultats présentés dans la figure 14 semblent étayer une telle corrélation.

III.B.1.b.2 Cas des alcanes ramifiés :

L'oxydation des alcanes substitués a fait l'objet de peu d'études spécifiques. Stein *et al.* [36-37] relèvent que les alcanes branchés sont plus difficiles à oxyder que les n-alcane correspondants de même nombre d'atomes de carbone. Ainsi le n-pentane et le n-hexane s'oxydent respectivement plus facilement que l'isopentane et le 2,3-diméthylbutane sur catalyseur oxyde. Sur Pt, et dans des conditions très différentes, Umstead *et al.* aboutissent aux mêmes conclusions avec d'autres dérivés branchés de l'hexane [43] ainsi que Schwartz *et al.* [41] avec des dérivés branchés de l'octane. Ces derniers montrent que le nombre d'atomes de carbone primaires, secondaires et tertiaires au sein de la molécule a très peu d'influence sur l'énergie d'activation de la réaction. Le processus d'oxydation serait initié par la chimisorption dissociative de l'hydrocarbure qui entraînerait la rupture de la liaison C-H la plus faible pour former un radical. La présence d'oxygène chimisorbé sur des sites voisins serait alors suffisante pour entraîner la destruction de l'ensemble du squelette carboné.

III.B.1.b.3 Cas des cyclanes :

Stein et al.[36-37] ont étudié la réactivité comparée du cyclohexane et du n-hexane sur divers oxydes et ont montré que le composé alicyclique était plus difficile à éliminer que son homologue linéaire. Une certaine quantité de benzène est produite lors de l'oxydation du cyclohexane avec certains catalyseurs.

En revanche, sur catalyseur de type Pt supporté sur alumine, Dryakhlov *et al.* [52] ne trouvent pas de différences significatives de comportement entre le n-hexane et le cyclohexane. L'oxydation du cyclohexane relèverait de la même étape initiale de dissociation de liaison C-H la plus faible. La formation de benzène pourrait donc provenir de la déshydrogénation successive du cyclohexane en cyclohexène puis cyclohexadiène (voir figure 15).

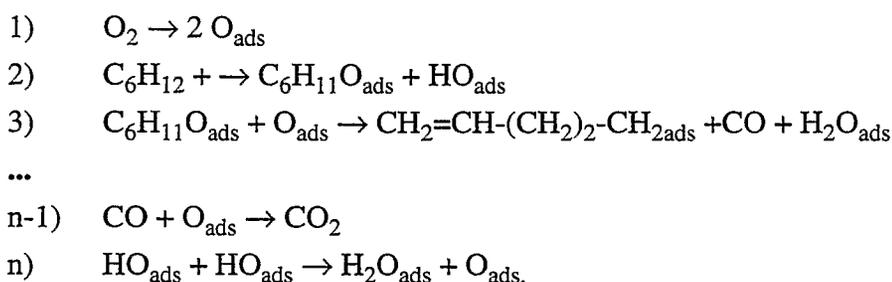


Figure 15 : Principales étapes du mécanisme d'oxydation du cyclohexane d'après [52]

III.B.2 Oxydation des alcènes et diènes :

Comme rappelé précédemment, l'oxydation de l'éthylène a donné lieu à un nombre très important d'études sur catalyseurs à base d'argent. Les mécanismes menant à l'oxydation totale et à l'oxydation sélective y sont relativement bien connus [53-54].

L'éthylène s'adsorberait de deux façons différentes sur Ag (111) [53] menant dans un premier cas à l'oxydation totale et dans un second cas à la formation d'oxyde d'éthylène. Dans ce dernier cas l'interaction de la double liaison avec de l'oxygène atomique chimisorbé résulterait de l'attaque électrophile de l'oxygène sur la double liaison formant de l'oxyde d'éthylène chimisorbé par l'intermédiaire de son atome d'oxygène. Cet oxyde d'éthylène peut ensuite subir une attaque de l'oxygène du réseau pour former d'autres composés intermédiaires (éthanal, acide acétique, acide oxalique) ou bien CO_2 et H_2O par une nouvelle attaque d'oxygène atomique chimisorbé. Le second type d'interaction de l'éthylène avec l'oxygène chimisorbé entraîne la formation des composés d'oxydation totale par attaque de l'oxygène non plus sur la double liaison mais sur une des liaisons C-H comme c'est le cas avec les alcanes. Ce dernier type d'interaction semble favorisé lorsqu'on élève la température et la pression partielle en éthylène (augmentation de la surface couverte par l'éthylène).

Yu Yao [55] a montré que sur Pt et Pd, l'adsorption du 1-hexène est très forte et suffisante pour auto-inhiber sa propre oxydation (ordre cinétique négatif en hydrocarbure et voisin de -0,7 sur Pt et Pd massifs). Yu Yao attribue cette forte adsorption de l'hydrocarbure par une forte interaction de la liaison π avec la surface métallique. Par comparaison avec l'oxydation du propène qui présente des caractéristiques très proches de celles du 1-hexène, Yu Yao indique que le rôle de la double liaison est prépondérant et que l'influence du reste de la chaîne carbonée sur la vitesse d'oxydation est faible. Ceci est confirmé par les récents résultats de Amon-Mézière *et al.* [48] en conditions proches de la stoechiométrie sur Pd/Rh supportés avec des alcènes courts. Ces derniers auteurs montrent que lorsqu'on augmente la longueur de chaîne d'un alcène de l'éthylène au 1-hexène, la courbe de conversion de l'hydrocarbure se décale vers les températures élevées. Néanmoins ce décalage reste faible (ce qui confirme les résultats de Yu Yao sur l'importance du rôle de la double liaison), et devient même pratiquement insensible entre le 1-butène et le 1-hexène.

Enfin de nombreuses publications font état de la formation d'intermédiaires oxygénés lors de l'oxydation des alcènes (voir Golodets [8], chap. XVII, p.498). Ces composés peuvent être issus d'une oxydation directe de la double liaison ou résulter de l'oxydation de composés d'isomérisation de l'alcène initial.

L'oxydation totale des diènes a fait l'objet de très peu d'études, mais un mécanisme de type parallélo-consécutif semble habituellement accepté [56-57]. La surface du catalyseur est en grande partie recouverte par le diène comme c'est le cas avec les alcènes et le mécanisme de leur oxydation différerait peu de celui des alcènes

III.B.3 Oxydation des composés oxygénés :

L'oxydation totale des composés comportant une fonction réactive oxygénée n'a donné lieu à des études exhaustives que fort récemment suite à l'introduction de composés oxygénés dans les carburants et au développement de méthodes catalytiques d'épuration des composés organiques volatils malodorants.

Popovskii [58] a montré que sur platine supporté, pour un grand nombre d'acides et d'aldéhydes, le domaine de conversion se situe vers les basses températures (50-200 °C), les acides possédant une vitesse d'oxydation légèrement inférieure à celle des aldéhydes. Contrairement aux alcanes, ce sont les composés à un seul atome de carbone qui sont les plus faciles à oxyder (méthanol, formaldéhyde et acide formique). Popovskii propose que dans ces molécules toutes les liaisons n'ont pas besoin d'être rompues pour former les produits d'oxydation totale (CO_2 et H_2O), ainsi des liaisons C-O et/ou O-H peuvent être préservées..

Les alcools à courte chaîne (moins de six atomes de carbone) ont été étudiés par Bart [59]. Ils possèdent des comportements très proches peu dépendants de la longueur de chaîne. Par ailleurs, plusieurs communications récentes [60-61] indiquent que l'oxydation des alcools passe par la formation des dérivés aldéhydiques correspondants avec une sélectivité de formation pouvant atteindre 10 à 30% pour une conversion inférieure à 25%.

La relative facilité d'oxydation des composés oxygénés peut s'expliquer par la présence au sein de leurs squelettes carbonés d'un ou plusieurs atomes d'oxygène. Ces composés peuvent facilement donner lieu à la formation intermédiaire de composés de type carbonates-carboxylates puisqu'ils possèdent des structures chimiques très voisines. On observe souvent, en effet, que ces derniers composés sont présents en forte concentration à la surface du catalyseur comme le montrent des analyses infrarouges effectuées *in situ* [6-8] et mènent rapidement à la formation de CO₂.

III.B.4 Oxydation des composés aromatiques :

L'essentiel de la littérature porte sur l'oxydation des composés mono-aromatiques et faiblement substitués. Le benzène est de loin le composé qui a été le plus étudié, sans doute en raison de ses effets toxiques reconnus qui ont permis le développement de procédés d'épuration, en particulier catalytiques, dédiés à son élimination.

Diverses tentatives pour expliciter le mécanisme de son oxydation totale par voie catalytique ont été tentées. Les travaux les plus détaillés sont l'oeuvre de l'école russe de catalyse [8, 62-66] mais d'autres auteurs s'y sont intéressés plus récemment dans le cadre de l'étude du comportement catalytique des hydrocarbures en mélange [67-72].

Kiperman et al. [62-64] ont proposé que l'oxydation du benzène dans l'air sur des catalyseurs à base de Pt supporté sur alumine procédait d'une compétition entre deux mécanismes réactionnels. L'un hétérogène, l'autre de type hétérogène-homogène (c.-à-d. engendrant des intermédiaires d'oxydation de type radicalaire). La « dégradation » des molécules de benzène démarrerait au contact de la phase solide et se terminerait dans la phase gazeuse bien que dans leur conditions expérimentales la température du catalyseur n'excède pas le domaine 100-350 °C (voir également figure 16). Rappelons qu'en règle générale ce dernier type de mécanisme n'intervient que pour des températures beaucoup plus élevées supérieures à 500 °C. Lorsque la réaction est de type hétérogène, le benzène et l'oxygène sont tous les deux adsorbés à la surface du platine [64]. En revanche, dans le cas où la réaction est de type hétérogène-homogène, les produits d'oxydation intermédiaires réagissent directement avec l'oxygène de la phase gaz et terminent ensuite leur dégradation au sein de la phase gaz après désorption.

La nature des intermédiaires formés reste peu élucidée malgré de nombreuses tentatives de caractérisation de la surface du catalyseur en conditions réactionnelles. Ukharskii *et al.* [65-66] ont cependant mis en évidence par spectroscopie infrarouge que ceux-ci sont de type anhydrides ou

carboxylates peroxydiques (**RCO-O-O-CO-R**). Ils peuvent occuper de 20 à 30% de la surface du catalyseur.

Ces résultats ne rentrent pas en contradiction avec de récents résultats obtenus par Barresi *et al* [68-69] mais différent des propositions de Kiperman (figure 16).

- 1) $O_2 \rightarrow 2 O_{ads}$
- 2) $C_6H_6 + O_{ads} \rightarrow C_6H_6O_{ads}$ **A**
- 3) $C_6H_6O_{ads} + O_{ads} \rightarrow C_6H_6O_{2ads}$ **B**
- 4) $C_6H_6O_{2ads} + O_{ads} \rightarrow C_6H_6O_{3ads}$ **C**
- 5) $C_6H_6O_{3ads} \rightarrow 3 H_2C=C=O_{ads}$
- 6) $H_2C=C=O_{ads} + O_2 \rightarrow H_2C=O_{ads} + CO_2$
- 7) $H_2C=O_{ads} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
- 8) $C_6H_6O_{2ads} + O_{ads} \rightarrow (C_6H_6O_3)$ **D**
- 9) $(C_6H_6O_3) \rightarrow 3 (H_2C=C=O)$
- 10) $(H_2C=C=O) + O_2 \rightarrow CO_2 + (H_2C=O)$
- 11) $(H_2C=O) + 2 O_{ads} \rightarrow CO_2 + H_2O$
- 12) $(C_6H_6O_3) + \# \rightarrow (C_6H_6O)^* + O_2 + \#$
- 13) $(C_6H_6O_3) + C_6H_6 \rightarrow (C_6H_6O)^* + (C_6H_6O_2)^{**}$
- 14) $(C_6H_6O_2)^{**} + C_6H_6 \rightarrow 2 C_6H_6$
- 15) $(C_6H_6O)^* + O_{ads} \rightarrow C_6H_6 + O_2$

: garnissage (« packing site »)

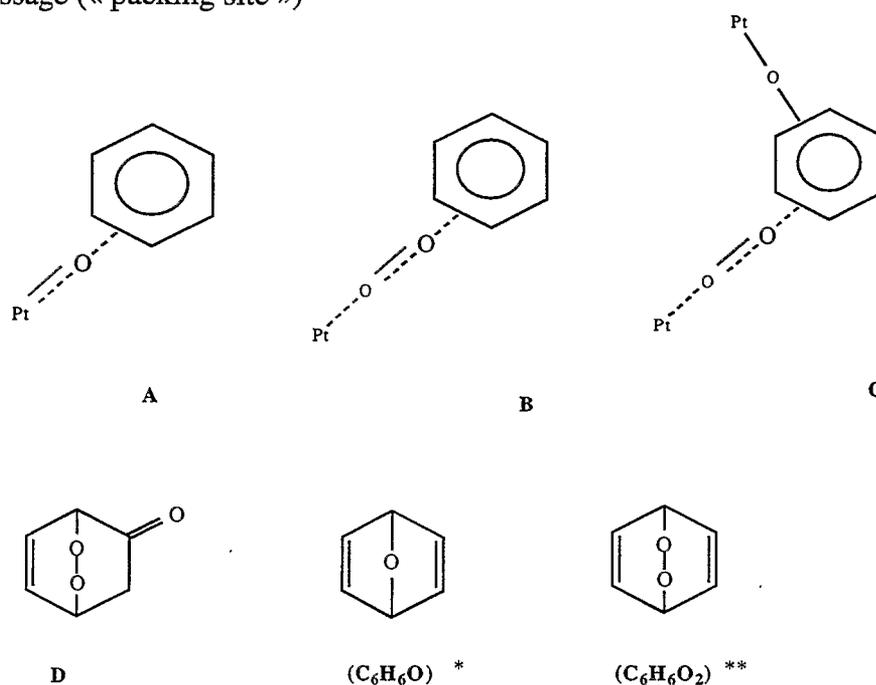


Figure 16 : Proposition de mécanisme d'oxydation du benzène sur Pt-alumine d'après [62].

L'oxydation totale des homologues supérieurs du benzène ou de ses dérivés alkylés a fait l'objet de très peu d'études.

Weng *et al.* [73-74] ont étudié l'oxydation du toluène sur des catalyseurs de type pérovskite : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ avec $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. Leurs résultats cinétiques montrent que le mécanisme réactionnel est compatible avec un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood avec adsorption compétitive du toluène et de l'oxygène pour des valeurs élevées de pression partielle en oxygène et faibles en toluène.

Vignerot *et al.* [75] ont étudié l'oxydation du toluène sur un catalyseur monolithique à base de platine supporté sur alumine. Leur étude cinétique permet de déterminer un ordre nul en toluène et un incrément thermique de l'ordre de 18 kcal/mol pour la réaction d'oxydation. Ces résultats sont obtenus pour une très faible concentration en toluène dans l'air, environ 800 ppm éq. C_1). Ils confirment la forte adsorption du toluène sur le catalyseur au même titre que le benzène. Les dérivés xyléniques ont en général un comportement décrit comme étant proche de celui du toluène [8, 76]. Les composés à plus d'un noyau aromatique n'ont pas fait l'objet d'études spécifiques même s'il est possible de trouver quelques données sur leurs domaines de conversion [8, 77-79]. Il semblerait que leur oxydation soit plus difficile que celle des dérivés monoaromatiques substitués, comme le suggèrent les résultats de Lox *et al.* [78] avec le 1-méthyl-naphtalène.

III.C. Cas des mélanges :

L'étude de l'oxydation des composés hydrocarbonés seuls, a montré dans le chapitre III.B, leur grande diversité de comportement catalytique en fonction de leur structure et de leur réactivité chimique.

Le grand nombre d'applications industrielles faisant intervenir des charges diverses et variées en amont du catalyseur a entraîné nombre d'auteurs [13, 62, 68, 70, 71, 80-88] à s'intéresser au comportement des hydrocarbures sous forme de mélanges afin de mieux prédire le mode de fonctionnement du catalyseur et d'optimiser le design du procédé industriel (unités d'incinération catalytique des composés organiques volatils, pots catalytiques, etc.).

La plupart du temps, l'oxydation d'un mélange d'hydrocarbures est plus défavorable que l'oxydation des hydrocarbures pris isolément, l'inhibition de l'oxydation due au mélange se traduisant par une température plus élevée pour atteindre un niveau de conversion moyen, satisfaisant et constant [68]. Cette observation est souvent traduite comme étant la résultante d'une compétition entre les divers hydrocarbures du mélange et l'oxygène pour l'occupation des sites actifs. Ces "effets de mélange", complexes et souvent constatés [85], n'ont malheureusement donné lieu qu'à très peu d'études approfondies apportant en particulier un éclairage non-équivoque sur les mécanismes réactionnels d'oxydation dans le cas des mélanges [70, 71, 81, 86-88].

Beaucoup de questions restent en suspens, par exemple :

- quel(s) hydrocarbure(s) limite(nt) la cinétique d'oxydation du mélange ?
- peut-on prévoir le comportement d'un mélange à partir des seules données obtenues depuis les conversions des hydrocarbures du mélange pris isolément ?
- quel est le type de mécanisme entraînant les phénomènes d'inhibition ?

En d'autres termes, cette inhibition est-elle provoquée par une importante différence d'adsorption entre les hydrocarbures du mélange ou est-elle la conséquence de la formation d'intermédiaires d'oxydation, spécifiques à un ou plusieurs hydrocarbures du mélange, qui modifierait la cinétique d'oxydation globale du mélange par altération de l'état de surface du catalyseur ?

III.D. Sensibilité de l'oxydation à la structure du catalyseur :

De nombreux travaux portant sur l'étude des effets de taille des particules métalliques des catalyseurs ont été publiés. Dans une très bonne revue récente, Che et Bennett [90] mentionnent plus de 3500 références puisées dans les volumes 66 à 101 des *Chemical Abstracts*. Toutes, bien entendu, ne concernent pas la catalyse d'oxydation totale mais les principes généraux de ce champ d'application de la catalyse lui sont aisément transposables (influence de la préparation des métaux supportés, évaluation des propriétés catalytiques et caractérisation des particules métalliques, effet de leur taille sur le *turn-over* (TOF) et la sélectivité des réactions etc..). Comme le rappelle Boitiaux [93], la catalyse hétérogène est une catalyse de contact. S'il convient de développer la plus grande surface de contact utile possible (d'autant plus que pour beaucoup d'applications, le métal actif, souvent précieux, est très onéreux), il est nécessaire de bien connaître les relations entre les caractéristiques des catalyseurs et leurs propriétés vis-à-vis des réactions recherchées, ce qui se traduit par une meilleure description, à l'échelle atomique, du site actif spécifique de chaque réaction.

En catalyse d'oxydation les trois réactions de loin les plus étudiées sont respectivement l'oxydation de l'hydrogène, l'oxydation de CO et celle du méthane, sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés.

Ainsi, Boudart *et al.* [91] ont montré que l'oxydation de H₂ à 0 °C sur Pt/SiO₂ était sensible à la taille des particules métalliques en milieu réducteur (excès d'hydrogène) et insensible en milieu oxydant (excès d'oxygène) mais Boreskov *et al.* [92] contredisent les résultats de Boudart, sur l'effet antagoniste de la taille des particules, après avoir effectué des études sur le même catalyseur mais à une température supérieure (25 °C) et un pré traitement différent . Ces derniers observent qu'il y a insensibilité à la structure dès qu'un des deux réactifs est en excès. En milieu oxydant, l'insensibilité est expliquée par l'adsorption corrosive uniforme de l'oxygène à la surface au détriment du réseau

cristallin formé par le Pt. La surface du catalyseur serait entièrement définie par la présence d'oxygène adsorbé et non pas par une différence de structure ou de taille des particules métalliques. En excès d'hydrogène, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en oxygène; Boreskov *et al.* supposent que l'adsorption dissociative de l'oxygène serait favorisée par le platine faiblement coordonné donc celui présent dans les petites particules.

L'étude de l'oxydation de CO sur catalyseur à base de métal noble a fait l'objet de bien plus de débats contradictoires sur la nature des réactions mises en jeu et sur la sensibilité de la réaction à la structure du catalyseur. Il est fort probable que ceci doive être imputé au caractère particulier de la molécule de monoxyde de carbone qui lui confère des propriétés d'adsorption bien supérieures à celle de l'hydrogène. Cependant en règle générale il apparaît que le *turn-over* s'accroît avec la taille moyenne des particules métalliques [94-96]. Pour une synthèse de la question voir la revue d'Engel et Ertl [19].

L'étude de l'oxydation totale des hydrocarbures a donné lieu à un certain nombre de publications intéressantes qui montrent que la nature physico-chimique de l'hydrocarbure influe grandement sur la relation *turn-over* / taille de particules [97-102].

Oxydation des alcanes :

Ainsi, Uchijima *et al.* [97] ont étudié l'influence de la taille des particules sur l'activité des catalyseurs à base de platine supporté dans l'oxydation du propane. Ils ont montré, sans ambiguïté, c.-à-d. en s'affranchissant de facteurs apparents tels que diffusion interne ou externe et élévation de la température effective de surface des catalyseurs, que l'augmentation de l'activité spécifique d'oxydation du propane était sensiblement proportionnelle à l'augmentation de la taille des particules de Pt (la TOF du propane est multipliée par 100 (de 0.001 à 0.1 min⁻¹) lorsque la dispersion (i.e. fraction du platine accessible sur le platine total) passe de 100 à 9 %. Ces résultats ont été confirmés, par les travaux ultérieurs de Otto *et al.* [98], bien que non cités en référence par ces derniers. Otto *et al.* suggèrent que le grossissement des cristallites de Pt, permet l'augmentation du nombre de sites favorables à l'oxydation du propane. Ils ne précisent malheureusement pas la nature de ces sites. Par ailleurs, Otto *et al.* ont comparé leurs résultats obtenus avec le propane avec ceux obtenus antérieurement par leur laboratoire avec le méthane [98]. Le méthane requérant uniquement la rupture de liaisons C-H alors que le propane requiert la rupture de liaisons C-H et C-C, on peut s'attendre à ce qu'il existe une dépendance de la réaction d'oxydation à la taille de particules qui soit différente pour ces deux hydrocarbures. La figure 17 regroupe les résultats obtenus par Otto *et al.*.

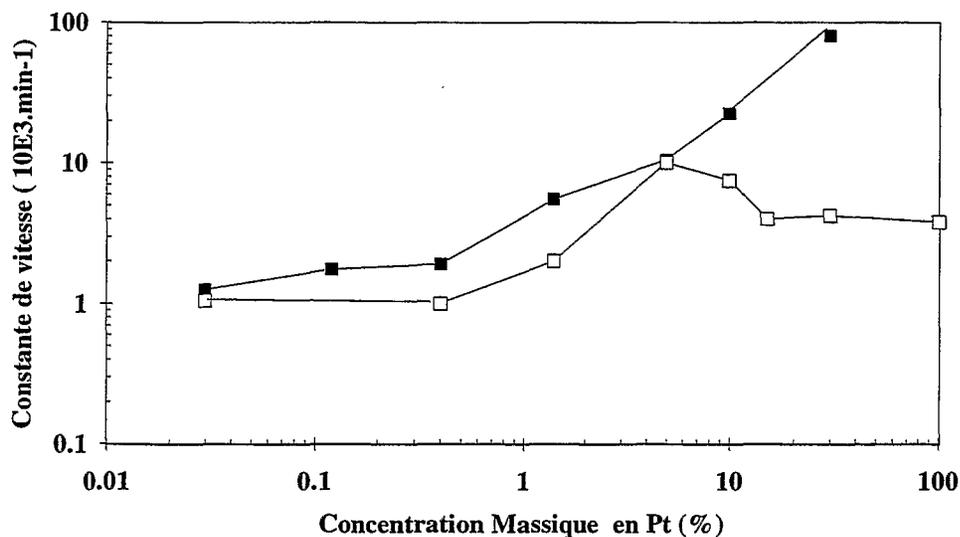


Figure 17 : Constante de vitesse d'oxydation de (□) CH₄ (T=400°C) et (■) C₃H₈ (T=275°C) en fonction de la teneur en platine (après normalisation de la surface de Pt ne tenant compte que du Pt accessible) d'après [98-99].

Otto conclue que les deux réactions sont qualitativement dépendantes de la structure mais quantitativement de façon différente. L'effet est plus marqué avec le propane et le *turn-over* maximal est observé pour une taille de particule supérieure à celui observé avec le méthane en terme de dispersion (< 9 % pour propane contre 33 % pour CH₄).

Le mécanisme d'oxydation du propane possède une cinétique compatible avec un mécanisme Langmuir-Hinshelwood dans lequel l'oxygène présent à la surface faciliterait la dissociation des molécules de propane. Dans le cas du méthane, la cinétique d'oxydation est compatible avec l'existence de deux entités du platine (l'une très dispersée, l'autre sous la forme de grosses particules) présentant des particularités de taille et d'état d'oxydation différentes.

La nature du prétraitement semble influencer grandement les observations cinétiques. Ce sont également les conclusions des travaux de Völter *et al.* [101] qui ont étudié l'oxydation de l'heptane sur Pt supporté et ont montré l'existence de deux types de sites actifs du platine. L'un est constitué de platine métallique très actif et l'autre de Pt de surface oxydé à l'état d'oxydation + IV beaucoup moins actif. Des effets oscillatoires prononcés sont même observés dans certaines conditions expérimentales. Des travaux de Hubbard *et al.* [102] avec du propane et du Pt supporté sur zircone montrent que l'effet du support peut également être très important (décroissance de la vitesse d'oxydation catalytique lorsque la teneur en Pt augmente, c.-à-d. une évolution opposée à celle observée avec l'alumine γ). Dans ce cas, l'interaction du platine dispersé avec la zircone serait beaucoup moins important qu'avec l'alumine.

L'oxydation des alcanes est donc une réaction particulièrement sensible à la structure. Comme le rappelle Duprez [103], l'activité spécifique, par gramme d'un métal donné, est proportionnelle au produit de la dispersion par le *turn-over*. C'est donc une donnée très intéressante permettant de suivre l'évolution de l'activité d'un catalyseur au cours de son frittage dans le temps. Duprez a repris les données cinétiques de Yu Yao [30] sur l'oxydation du propane (à 250°C) et du butane (à 225°C) sur Pt et Pd. Pour le platine, l'activité spécifique passe par un maximum pour une dispersion comprise entre 15 et 40 %. Pour Pd, la dispersion correspondant à cette activité maximale est plutôt de l'ordre de 50 %. Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus par différents auteurs [98, 106-108].

Cette augmentation de l'activité du catalyseur d'oxydation totale avec la taille de particule n'est pas encore bien élucidée. Elle semble énormément dépendre des conditions de prétraitement, de la nature du support, de la nature du métal précieux outre les propriétés intrinsèques de géométrie et électronique des particules métalliques.

En étudiant récemment l'effet de la taille des particules sur les vitesses d'équilibrage isotopiques $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$ et $\text{H}_2 + \text{D}_2$, Taha et Duprez [104] ont montré que ces vitesses augmentaient de façon considérable lorsque la taille des cristallites augmente. La modification de structure du catalyseur et de ses sites actifs serait donc particulièrement bénéfique au phénomène d'adsorption-dissociation de l'oxygène moléculaire.

Oxydation des autres hydrocarbures :

Carballo *et al.* [105] ont étudié l'oxydation du propène à 130°C sur Pt supporté sur alumine, pour différentes tailles moyennes de cristallites (1.1, 6 et 14.4 nm) et différentes concentrations en propène (0 à 2% dans O_2). Ils concluent que le *turn-over* s'accroît de façon significative avec l'augmentation de la taille moyenne des cristallites.

L'effet de taille semble cependant moins marqué avec les alcènes, comparativement aux alcanes. Yu Yao [55] a étudié lui aussi l'oxydation du propène à 250 °C sur platine supporté et massif (composition de la phase gazeuse : 0,1 % C_3H_6 + 1 % O_2 dans l'azote). Il observe également une dépendance de la réaction d'oxydation à la structure mais dans le cadre de ses études ce sont les petites particules qui semblent favoriser la réaction. Ses résultats sont comparables à ceux obtenus en particulier par Fakche [106] et Carberry [109].

Yao interprète cette différence de sensibilité à la structure entre les alcanes et les alcènes par des étapes limitantes différentes dans les mécanismes d'oxydation. Dans le cas des alcènes, l'étape limitante est l'adsorption et la coupure de la liaison C=C alors que dans le cas des alcanes (voir en III.B.1.b.1.), c'est la déshydrogénation oxydante d'une liaison C-H qui se trouve en compétition sur les mêmes sites que l'adsorption-dissociation de l'oxygène. Dans ce dernier cas le caractère plus

métallique des gros cristallites favoriserait la déshydrogénation alors que les petites particules, aisément oxydables en PtO₂, sont défavorables à cette même réaction.

Les résultats portant sur des hydrocarbures plus lourds sont bien plus rares. Cependant, récemment, Papaefthimiou *et al.* [110], ont étudié l'oxydation sur Pt du benzène, du butanol et de l'acétate d'éthyle sur Pt et Pd supporté. Ils mettent en évidence une forte dépendance de la réaction à la taille des particules de platine (entre 1 et 60 nm) pour le benzène et l'acétate d'éthyle. Concernant le butanol, le *turn-over* semble indépendant de la taille des cristallites de Pt. Mais sur Pd, pour ces trois hydrocarbures, la dépendance à la taille de particule est faible.

IV. Conclusions :

L'étude bibliographique de ce chapitre II met en évidence le caractère très complexe des mécanismes d'oxydation totale des hydrocarbures en particulier sur les métaux nobles. Les catalyseurs les plus actifs sont de loin les catalyseurs à base de platine et de palladium, le premier métal semblant plus actif pour les hydrocarbures possédant plus de trois atomes de carbone. Cette haute activité des métaux nobles est liée à leur faculté à activer la dissociation de l'oxygène moléculaire et pour le cas du platine à l'instabilité de la couche oxyde de surface qui accélère le processus d'oxydation selon le principe de Sabatier. phases oxydes qu'ils forment en surface Beaucoup de mécanismes ne sont pas élucidés car il est très difficile dans de nombreux cas d'observer la formation d'intermédiaires d'oxydation suffisamment stables ou en suffisamment grande quantité. Les études publiées concernent à une très large majorité des hydrocarbures légers possédant moins de 5 à 6 atomes de carbone. Parmi les hydrocarbures plus lourds, seuls le benzène et ses dérivés proches (toluène) ont donné lieu à des études mécanistiques

Références bibliographiques 2^{ème} Partie

- 1 Bielanski A. and Haber J., in "Oxygen in Catalysis", M. Dekker Inc., New-York, (1991).
- 2 Che M. and Tench A.J. *Adv. Catal.*, **31**, (1982), p.77.
- 3 Che M. and Tench A.J. *Adv. Catal.*, **32**, (1983), p.1.
- 4 Kon' M.Y., Schvets V.A. and Kazanski V.B., *Kinet. Katal.*, **13**, (1972), p. 635; et *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **203**, (1972), p. 624.
- 5 Bielanski A. and Haber J., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**(1), (1979), pp. 1-41.
- 6 Sokolovskii V.D., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **32**(1&2), (1990), pp. 1-49.
- 7 Sokolovskii V.D., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35**(1&2), (1987), pp. 337-347.
- 8 Golodets G.I., in "Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen", Elsevier, Amsterdam, (1983), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **15**, (1983).
- 9 Bond G.C. in "Heterogeneous Catalysis : Principles and Applications", Oxford University Press, Oxford, UK, (1974).
- 10 Satterfield C.N. in "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, New-York, (1980).
- 11 Balandin A.A., *Adv. Catal.*, **10**, (1958), p. 96 et **19**, (1969), p. 1.
- 12 *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th edition, p. F-181, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA, (1983).
- 13 Spivey J.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(11), (1987), pp. 2164-2180.
- 14 Moro-Oka Y. and Ozaki A., *J. Catal.*, **5**, (1966), pp. 116-124.
- 15 Roiter V.A., Golodets G.I., Pyatnitskii Yu.I., *Proceedings of the IVth International Congress on Catalysis*, Moscou, (1968), pp. 466-476.
- 16 Fierro J.L.G., de la Banda J.F.G., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **28**(2&3), (1986), pp.265-333.
- 17 Katzer J.R., Schuit G.C.A., Van Hooff J.H.C., *J. Catal.*, **59**, (1979), pp.278-292.
- 18 Gland J.L., Sexton B.A., Fisher G.B., *Surf. Science*, **95**, (1980), pp. 587-602.
- 19 Engel T., Ertl G., *Adv. Catal.*, **28**, (1979), pp. 1-73.

- 20 Engel T., Ertl G., in "Chemical Physicas of Solids Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol.4, (King D.A, Woodruff D.P. eds), Elsevier, Amsterdam, (1982), p. 73
- 21 Gland J.L., Korchak V.N., *Surf. Science*, **75**, (1978), pp. 733-750.
- 22 Gland J.L., *Surf. Science*, **93**, (1980), pp. 487-514.
- 23 Boreskov G.K., in "Catalysis Science and Technology", Vol.3, (Anderson J.R. and Boudart M. eds), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, (1982), pp. 39-137.
- 24 Ivanov V., Savchenko V.I., Boreskov G.K., Taylor K., *Kinet. Katal.*, **19**, (1978), p. 210.
- 25 Morgan A.E., Somorjai G.A., *Surf. Science*, **12**, (1968), p. 405.
- 26 Collins D.M., Spicer W.E., *Surf. Science*, **69**, (1977), p. 85.
- 27 Ertl G., in "Catalysis Science and Technology", Vol.4, (Anderson J.R. and Boudart M. eds), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, (1983), p. 241.
- 28 Stacey M.H., in "Catalysis", Vol.3, (Kemball C. and Dowden D.A. eds), The Chemical Society, Londres, (1980), p.101.
- 29 Il'chenko N.I., Golodets G.I., *J. Catal.*, **39**, (1978), p.57.
- 30 Yu Yao Y.F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, (1980), p.293.
- 31 Drozdov V.A., Tsyrunikov P.G., Popovskii V.V., Bulgakov N.N., Moroz E.M. and Galeev .G., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**(2), (1985), p.425.
- 32 Oh S.H., Mitchell P.J. and Siewert R.M., *J. Catal.*, **132**, (1991), p.287.
- 33 Burch R. and Loader P.K., *Appl. Catal. B*, **5**, (1994), p.149.
- 34 Trimm D.L. and Lam C.W., *Chem. Eng. Sci.*, **35**, (1980), p.1405.
- 35 Cullis C.F., Keene D.E. and Trimm D.L., *J. Catal.*, **19**, (1970), p.378.
- 36 Stein K.S, Feenan J.J., Hofer L.J.E and Anderson R.B., *Bull. 608, Bur. Mines, US Dept. Int.*,(1962), p. 1.
- 37 Stein K.S, Feenan J.J., Thompson G.P., Schultz J.F., Hofer L.J.E and Anderson R.B., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, (1960), p. 671.
- 38 Accomazzo M.A. and Nobe N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, **4**, (1965), p.425.
- 39 Anshits A.G., Sokolovskii V.D., Boreskov G.K., Davydov A.A., Budneva A.A., Avdeev V.I. and Zakharov I.I, *Kinet. Katal.*, **16**(1), (1975), p. 95.
- 40 Popovskii V.V., *Kinet. Katal.*, **13**(5), (1972), p. 1190.

- 41 Schwartz A., Holbrook L.L. and Wise H., *J. Catal.*, **21**, (1971), p. 199.
- 42 Hiam L., Wise H. and Chaikin S., *J. Catal.*, **9-10**, (1968), p. 273.
- 43 Umstead M.E., Woods F.J. and Johnson J.E., *J. Catal.*, **5**, (1966), p. 293.
- 44 Salnikov V., Sorokina T., Tsyulnikov P., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **30(2)**, (1986), p. 209.
- 45 Ryndin Y.A., Nogin Y.N., Drozdov V.A. and Tsyulnikov P.G., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36(2)**, (1988), p. 281.
- 46 Wanke S.E, *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, (1973), p. 454.
- 47 Wang W.J., Chen Y.W., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44(1)**, (1991), p. 165.
- 48 Amon-Mézière I., Castagna F., Prigent M. and Pentenero A., *SAE Paper n° 950932*, (1995).
- 49 Mabilon G., Durand D. and Courty P., in "Catalysis and Automotive Pollution Control, CaPoC 3", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **96**, (1995), p. 445.
- 50 Moro-Oka Y., Morikawa Y. and Ozaki A., *J. Catal.*, **7**, (1967), p. 23.
- 51 Germain J.E., in "Catalytic Conversion of Hydrocarbons", Academic Press, New-York, (1969).
- 52 Dryakhlov A.S., Golubeva N.N., Kalinkina L.I., Prokhorov V.A., Kisarov V.M. and Kiperman S.L., *Kinet. Katal.*, **22(2)**, (1981), p. 403.
- 53 Grant R.B. and Lambert R.M, *J. Catal.*, **92**, (1985), p. 364.
- 54 Khasin A.V., *Kinet. Katal.*, **34(1)**, (1993), p. 42.
- 55 Yu Yao Y.F., *J. Catal.*, **87**, (1984), p. 152.
- 56 Adams C.R., Voge H.H., Morgan C.Z. and Armstrong W.F., *J. Catal.*, **3**, (1964), p. 379.
- 57 Ai M., *Bull. Soc. Chim. Jap.*, **43**, (1970), p. 3490.
- 58 Popovskii V., Sazonov V., Bobrova I. and Dobrynkin N., *Kinet. Katal.*, **30(3)**, (1989), p. 745.
- 59 Bart J.M., *Thèse*, Nancy I, 1992.
- 60 Marques Da Silva A., Marecot P. and Barbier J., in "Environmental Catalysis 1995", Centi G. *et al.* (Eds), (1995), p. 375.
- 61 Barresi A.A. and Baldi G., *Chem. Eng. Comm.*, **123**, (1993), p. 17.
- 62 Dryakhlov A.S. and Kiperman S.L., *Kinet. Katal.*, **22(1)**, (1981), p. 188.
- 63 Dryakhlov A.S. and Kiperman S.L., *Kinet. Katal.*, **22(1)**, (1981), p. 193.

- 64 Grin' S.A., Sergeeva T.U., Tenyanko N.V., Gaidai N.A., Gudkov B.S., Dryakhlov A.S. and Kiperman S.L., in "Proc. VIth Int. Symp. Het. Catal.", Sofia, (1987), p. 306 (prt. 1) et *Kinet. Katal.*, **31**(2), (1990), p. 395.
- 65 Ukharskii A.A. and Berman A.D., *Kinet. Katal.*, **33**(5&6), (1981), p. 1101.
- 66 Ukharskii A.A. and Berman A.D., *Kinet. Katal.*, **33**(5&6), (1981), p. 1107.
- 67 Qiquan Y., Yun J. and Fajun S., *J. Environ. Sci. (China)*, **2**(2), (1990), p.41.
- 68 Barresi A.A., Mazzarino I. and Baldi G., *Can. J. Chem. Eng.*, **70**(2), (1992), p.286.
- 69 Barresi A.A., Pommereul J., Pelissero M. and Baldi G., *Odours&VOC's J.*, **1**(5), (1996), p.407.
- 70 Gangwal S.K., Mullins M.E, Spivey J.J. Caffrey P.R. and Tichenor B.A., *Appl. Catal.*, **36**, (1988), p. 231.
- 71 Gangwal S.K. and Rogers T.N., Catalysis 1987, (Ward J.W. ed.), Elsevier, Amsterdam, (1988), p. 671.
- 72 Matsukata M., Okanari E., Kikuchi R. and Morita Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **34**(1), (1991), p. 36.
- 73 Liang J.J. and Weng H.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, (1993), p. 2563.
- 74 Chang C.C. and Weng H.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, (1993), p. 2930.
- 75 Vigneron S and Hermia J., *Catal. Today*, **17**, (1993), p. 349.
- 76 Blanco J., Avila P., Bahamonde A., Alvarez E., Sanchez B and Romero M., *Catal. Today*, **29**, (1996), p. 437.
- 77 Carnö J., Björnbom E. and Järas S., in "Environmental Catalysis 1995", Special Supplement "Recent Research Report", (1995), p. 5.
- 78 Engler B.H., Leyrer J., Lox E.S. and Ostgathe K., "Catalysis and Automotive Pollution Control, CaPoC 3", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **96**, (1995), p. 529.
- 79 Lox E.S., Engler B.H., Glück K.H., Leyrer J and Teyssset O., Congrès SIA, Paris, 13 et 14/04/1993.
- 80 Noordally E, Richmond J.R. and Tahir S.F., *Catal. Today*, **17**, (1993), p. 359.
- 81 Agarwal S.K., Spivey J.J. and Butt J.B., *Appl. Catal A*, **81**, (1992), p. 239.
- 82 Barresi A.A. and Baldi G., *Chem. Eng. Sci.*, **47**(8), (1992), p. 1943.
- 83 Barresi A.A. and Baldi G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, (1994), p. 2964.

- 84 Mazzarino I and Barresi A.A., *Catal Today*, **17**, (1993), p. 335.
- 85 Palazzolo M.A., Steinmetz J.I., Lewis D.L. and Beltz J.F., in "Parametric evaluation of VOC/HAP destruction via catalytic incinerations", (1985), US Environmental Protection Agency, Report n° EPA/600/2-85/041.
- 86 Pyatniskii Y.I. and Skorbilina T.G., *Kinet. Katal.*, **21**(2), (1980), p. 451.
- 87 Yu Yao Y.F., *J. Catal.*, **28**, (1973), p. 139.
- 88 Yu Yao Y.F. and Kummer J.T., *J. Catal.*, **28**, (1973), p. 124.
- 89 Moro-Oka Y., Morikawa K. and Ozaki A., *J. Catal.*, **7**, (1967), p. 23.
- 90 Che M. and Bennett C.O., *Adv. Catal.*, **36**, (1989), pp. 55-160.
- 91 Hanson F.V. and Boudart M., *J. Catal.*, **53**, (1978), p. 56.
- 92 Marshneva V., Boreskov G.K., Pankratova G. and Solomennikov A., *Kinet. Katal.*, **23**, (1982), p. 1349.
- 93 Boitiaux J.P., *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **48**(5), (1993), p. 527.
- 94 Herskowitz M., Holliday M., Cutlip M.B. and Kenney C.N., *J. Catal.*, **74**, (1982); p. 408
- 95 McCarthy E., Zahradnik J., Kuczynski G.C. and Carberry J.J., *J. Catal.*, **39**, (1975), p. 29.
- 96 Cant N.W, Hicks P.C. and Lennon B.S., *J. Catal.*, **54**, (1978), p. 372.
- 97 Tokoro Y., Hori K., Nagira T., Uchijima T. and Yoneda Y., *J. Chem. Soc. Jap.*, **12**, (1979), p. 1646.
- 98 Otto K; Andino J.M. and Parks C.L., *J. Catal.*, **131**, (1991), p. 243.
- 99 Otto K., *Langmuir*, **5**, (1989), p. 1364.
- 100 Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R.G., Han W.J. and Kooh A.B., *Chem. Eng. Sci.*, **45**(8), (1990), p. 2647.
- 101 Völter J., Lietz G., Spindler H. and Lieske H., *J. Catal.*, **104**, (1987), p. 375.
- 102 Hubbard C.P., Otto K., Gandhi H.S. and Ng K.Y.S., *J. Catal.*, **139**, (1993), p. 268.
- 103 Duprez D., *J. Chim. Phys.*, **92**, (1995), p. 1952.
- 104 Taha R. and Duprez D., *J. Chim. Phys.*, **92**, (1995), p. 1307 et Taha R., *Thèse*, Poitiers, (1994).
- 105 Carballo L.M. and Wolf E.E., *J. Catal.*, **53**, (1978), p. 366.
- 106 Fakche A., *Thèse*, Poitiers, (1991).

- 107 Kobayashi M., Andino J.M., Kanno T., Konoshi A. and Takeda H.,
React. Kinet. Katal. Lett., **37**, (1988), p. 89.
- 108 Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R., *J. Catal.*, **122**, (1990), p. 280 et p. 295.
- 109 Carberry J.J., *Acc. Chem. Res.*, **18**, (1985), p.358.
- 110 Papaefthimiou P., Ioannides T. and Verykios X.E., in "Environmental Catalysis 1995",
Centi G. *et al.* (Eds), (1995), p. 563.