
Soumis le : 10 Mars 2012

Forme révisée acceptée le : 19 Novembre 2012

Email de l'auteur correspondant :

asaadi@usthb.dz

Etude des propriétés de surface des oxydes alcalino-terreux par la réaction test de décomposition de l'isopropanol

SAADI Adel.^a, BACHARI Khaldoun.^b, HALLICHE Djamilia.^a et RABIA Cherifa.^a

^aLaboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté, USTHB, BP 32 El-Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Alger, Algérie

^bCentre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (C.R.A.P.C). BP 248,16004, Alger, Algérie.

Résumé

L'étude de la transformation de l'isopropanol à pression atmosphérique et sous gaz inerte a été réalisée sur une série d'oxydes alcalino-terreux (CaO, BaO, MgO et SrO). Cette réaction produit compétitivement de l'acétone et du propène et le rendement dépend du caractère acido-basique de l'oxyde et de la température de la réaction. Cette réaction permet de caractériser les solides sans modifier la nature des espèces chimiques présentes à la surface. La formation de l'acétone, produit de déshydrogénation, est probablement liée à la présence des sites basiques forts. Alors que la formation du propène, issu de la déshydratation, est associée à l'existence de centres acides de Lewis.

Mots clés : Oxydes, acide/base, redox, isopropanol, propène, acétone

Abstract

The study of isopropanol transformation over alkali earth oxides was carried out at atmospheric pressure under inert gas. The results obtained on isopropanol conversion show that propene and acetone were produced competitively with yields depending on the acid/base properties of the oxide and reaction temperature. This reaction makes it possible to characterize the solids without modifying the nature of the surface chemical species. The acetone formation, product of dehydrogenation reaction, is probably related to the presence of the strong basic sites. Whereas, the propene formation resulting from dehydration reaction is associated to the existence of Lewis acid centers.

Keyword : Oxides, acid/base, redox, isopropanol, propene, acetone

1. Introduction

Les corrélations établies entre les propriétés acides d'un solide et les propriétés catalytiques dans une réaction de type acide sont très nombreuses [1-9]. K. Tanabe et ses co-auteurs [5] ont répertorié les réactions de type acides ou basiques qui sont souvent utilisées pour la détermination du nombre de sites acides ou basiques. Le choix de la réaction peut permettre de classer les solides en fonction de leurs forces ou de la nature de leurs sites. A. Auqour a réalisé un classement de certaines réactions en fonction de la force croissante des sites acides: déshydratation des alcools < isomérisation par migration de la double liaison < craquage < isomérisation squelettale des oléfines < isomérisation des paraffines [10]. Il a montré que la réaction de déshydratation des alcools nécessite des sites de force acide très modérée.

Dans le cas des solides basiques, les corrélations entre les propriétés basiques et les propriétés catalytiques existent de la même façon, mais sont, toutefois, moins nombreuses et moins évidentes car les solides basiques sont souvent bifonctionnels. Parmi les réactions de type basique, nous citons la réaction de déshydrogénation des alcools, l'alkylation de la chaîne latérale des aromatiques et les réactions d'interconversion du thiophène en furanne ou en pyrrole [10].

La transformation des alcools sur des oxydes possédant simultanément des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices conduit soit à une déshydratation soit à une déshydrogénation. Depuis fort longtemps, la déshydratation est associée à l'existence de centres acide de Lewis (cations coordinativement insaturés) ou de centres acide et basique de Brønsted alors que la déshydrogénation semble liée à l'existence de degrés d'oxydation 'anormaux' des oxydes semi-conducteurs [11]. Généralement, en ce qui concerne la déshydratation,

les réactions d'élimination envisagées dans la littérature font intervenir des sites basiques forts ou acides forts [5].

L'isopropanol est une molécule test très utilisée car sa transformation conduit respectivement par déshydratation et déshydrogénation à la production de propène et d'acétone ou de l'éther diisopropylique. Pour de nombreux auteurs [12-18], la production du propène est liée à l'acidité de surface. Leurs affirmations s'appuient sur des corrélations établies entre ce pouvoir déshydratant et l'acidité estimée à partir d'autres réactions tests (craquage, isomérisation [13], déshydratation de méthanol ou de méthylbutynol [19] etc..) ou de caractérisations physico-chimiques. La force et le nombre des sites acides de surface sont le plus souvent évalués par titrimétrie (utilisation d'indicateur colorés, pH de neutralisation de charges) ou par des mesures d'adsorption-désorption de bases (ammoniac, pyridine,...) suivant diverses techniques : la thermodésorption [15-16] la thermogravimétrie [16,19], l'absorption infrarouge [20,21] ou la microcalorimétrie [22]. L'ensemble de ces travaux montre que les échantillons testés présentent des sites acides de natures Lewis ou Brønsted, de forces très différentes et se situent dans un large domaine de force d'acidité [23,24].

Dans le présent travail, nous avons étudié la réactivité de l'isopropanol vis-à-vis des oxydes alcalino-terreux (CaO, BaO, MgO et SrO) par l'intervention des propriétés acido-basique et/ou redox de la surface.

2. Procédures expérimentales

2.1. Préparation et caractérisations

Les oxydes alcalino-terreux CaO, BaO et SrO (99,9%, Fluka) ont été obtenus par calcination, à 1373K, des carbonates métalliques (MCO₃) tandis que l'oxyde MgO (99,9%, Fluka) a été préparé par décomposition thermique, à la même température, d'un hydroxyde commercial Mg(OH)₂. Les aires spécifiques des oxydes ont été déterminées par la méthode classique BET en utilisant un adsorptiomètre automatique de type Micromeritics (ASAP-2000). L'isotherme d'adsorption est enregistrée pour des pressions relatives P/P₀ comprises entre 0,05 et 0,2. La surface spécifique est déterminée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire V_m qui

représente le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche de diazote. L'étude radiocristallographique des catalyseurs a été réalisée sur un diffractomètre de poudre Phillips PW1710 dont la longueur d'onde de la radiation monochromatique Cu (K α) est de 1,5415 Å. L'identification des phases présentes dans les échantillons étudiés est réalisée à l'aide des fichiers ASTM.

2.2. Test catalytique

Les propriétés acido-basiques des oxydes ont été déterminées par la réaction de décomposition de l'isopropanol (propan 2-ol, Aldrich 99,99%). Les produits obtenus sont : l'acétone et/ou propène. La réaction a été menée entre 373K et 623K dans un réacteur en verre pyrex à lit fixe, une masse de catalyseur à 200 mg et un débit total de 17 cm³.min⁻¹. Les oxydes subissent un prétraitement neutre sous flux d'azote. La programmation de température utilisée comporte une montée en température de la température ambiante jusqu'à 623K suivie d'un palier de 120 minutes. Le débit du gaz vecteur de prétraitement est maintenu constant et à 17 cm³.min⁻¹.

Les tests ont été effectués à pression atmosphérique et la vapeur saturante du réactif propan2-ol gazeux (P₀ = 4 mmHg à T = 273K) est obtenue en faisant barboter de l'azote (380 mmHg) dans le propan2-ol liquide placé dans un saturateur plongé dans un bain de glace.

Les produits et l'isopropanol sont analysés à 323K par un chromatographe en phase gazeuse à ionisation de flamme (FID) équipé d'une colonne, de 2 m, remplie d'une phase de 8% Carbowax1540/Chromosorb.

3. Résultats

3.1. Caractérisation physico-chimique des oxydes

La détermination des aires spécifiques des oxydes regroupés dans le tableau 1 montre que les oxydes alcalino-terreux possèdent une faible surface spécifique (entre 7,0 et 15,0 m².g⁻¹) avec un volume poreux qui varie entre 0,032 et 0,073 cm³.g⁻¹. L'analyse de ces résultats montre que l'augmentation du numéro atomique Z entraîne une diminution du volume poreux et par conséquent, la surface spécifique dans l'ordre : MgO > CaO > SrO > BaO.

Tableau 1

Propriétés physico-chimiques des oxydes alcalino-terreux.

Oxyde	Origine	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _P (cm ³ .g ⁻¹)	Identification des espèces par DRX	D (nm) par XRD	E° ₂₋₀ /Volt
MgO	Fluka	15.0	0.073	MgO, Mg(OH) ₂	64-70	-1.86
CaO	Fluka	11.0	0.045	CaO, CaCO ₃	85-89	-2.26
SrO	Fluka	10.0	0.039	SrO, SrCO ₃	104-112	-2.59
BaO	Fluka	7.0	0.032	BaO, BaCO ₃	136-143	-1.59

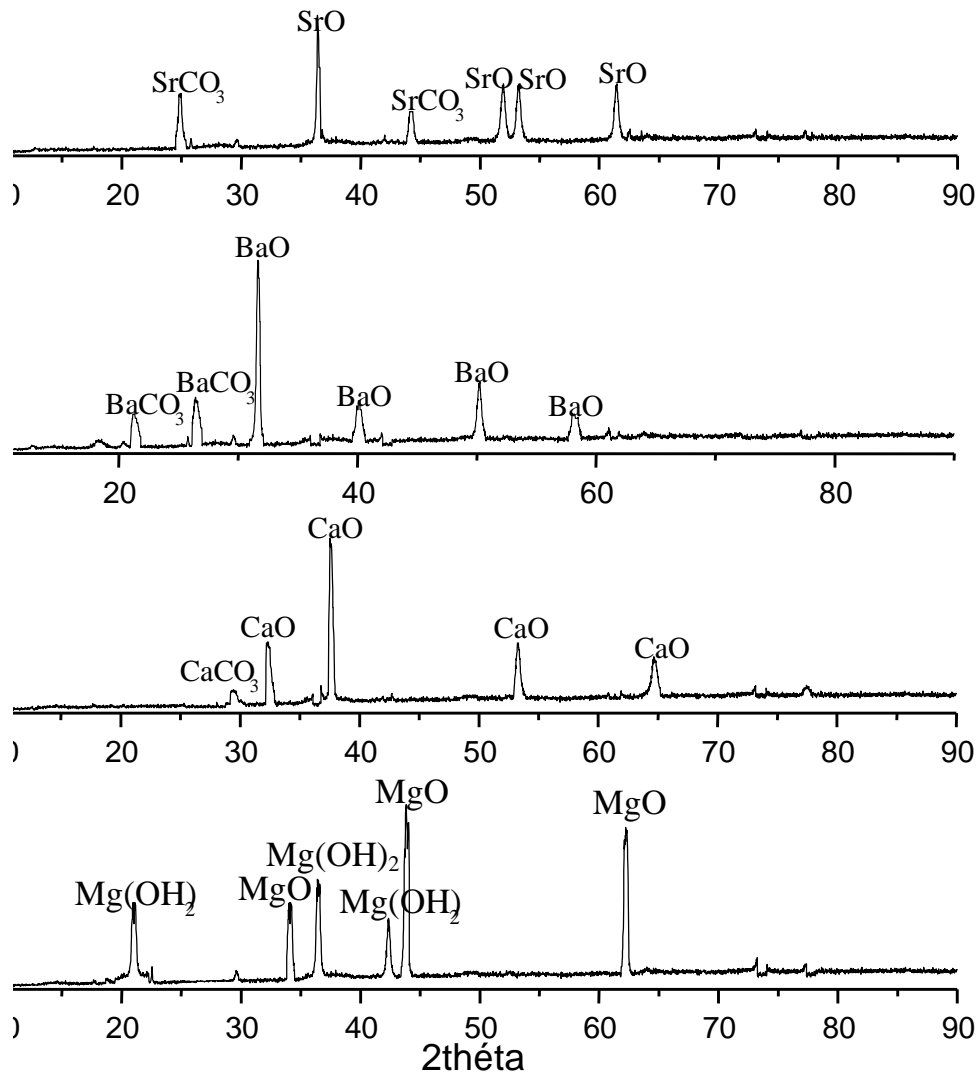


Figure 1 :
Spectres DRX des différents oxydes alcalino-terreux.

D'autre part, l'analyse de spectres de DRX regroupés dans la figure 1 révèle l'apparition des bandes intenses correspondantes aux différents oxydes ainsi que de petits pics caractéristiques des phases carbonates (CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3) ou hydroxyde (Mg(OH)_2) qui résistent au traitement thermique. Les différents oxydes obtenus sont bien cristallisés et la détermination de la taille des particules par la méthode de Debye-Scherrer montre qu'elle varie entre 60 nm et 150 nm. En effet, les résultats obtenus révèlent un accroissement de la taille des cristallites avec le numéro atomique Z.

3.2. Décomposition de l'isopropanol

L'activité catalytique ainsi que la mise en régime sont illustrées par la figure 2.

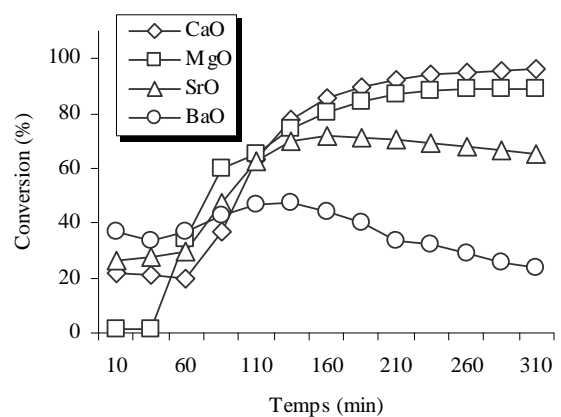


Figure 2 :
Conversion de l'isopropanol et mise en régime de l'ensemble des oxydes ($T_R = 623\text{K}$)

Tableau 2 :

Activité intrinsèque et sélectivités obtenues après mise en régime de l'ensemble des oxydes élaborés.

Oxydes Métalliques	Prétraitement/N ₂ /623K											
	Réaction/N ₂ /T _R (K)											
	373			433			523			623		
	A ^a (Conv) (%)	Acét (%)	Prop (%)	A ^a (Conv) (%)	Acét (%)	Prop (%)	A ^a (Conv) (%)	Acét (%)	Prop (%)	A ^a (Conv) (%)	Acét (%)	Prop (%)
MgO	0.1 (0.4)	100	0	1.4 (6.5)	88.5	11.5	7.0 (31.6)	69.8	30.2	20.8 (94.6)	37.4	62.6
CaO	0.1 (0.5)	100	0	0.2 (0.8)	100	0	5.0 (27.1)	96.4	3.6	14.5 (79.1)	44.2	55.8
SrO	0.3 (0.5)	100	0	1.5 (2.8)	100	0	19.5 (35.5)	57.3	42.7	23.5 (42.7)	50.3	49.7
BaO	0.7 (0.6)	100	0	0.8 (0.7)	100	0	3.9 (3.5)	86.2	13.8	28.8 (26.2)	81.6	18.4

^a Activité intrinsèque en $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (Conversion %)

Dans le domaine de la température étudié, les résultats obtenus révèlent une augmentation de l'activité des oxydes au cours du temps de travail pour atteindre le régime stationnaire au bout de 3 heures de réaction. Cette activation est un phénomène déjà observé en catalyse hétérogène et a été particulièrement observé sur des catalyseurs à base de métaux de transition nobles et a été également signalé pour les catalyseurs à base de cuivre [25].

A 623K, la figure 2 révèle que les oxydes de baryum (BaO) et de strontium (SrO) n'ont pas le même comportement car ils subissent une légère désactivation au delà de 2 heures de réaction. Ce résultat pourrait être lié à un phénomène de saturation ou d'empoisonement de certains sites actifs par des espèces intermédiaires formées lors de la décomposition de l'isopropanol.

Les résultats de l'activité catalytique obtenus après une mise en régime des oxydes à différentes températures de réaction sont rapportés dans le tableau 2. Nos résultats sont classés par ordre croissant de numéro atomique Z :

- Les oxydes alcalino-terreux sont actifs dans la réaction de décomposition de l'isopropanol et l'activité catalytique varie très peu sur l'ensemble des oxydes pour atteindre des valeurs maximales sur BaO et SrO.
- L'élévation de la température de la réaction se traduit par une augmentation de la transformation de l'isopropanol pour atteindre à 623K des maximums d'activités sur l'ensemble des oxydes. A cette température de réaction, la vitesse de la réaction est maximale sur l'oxyde BaO ($28.8 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$).

Les résultats des sélectivités obtenus en propène et en acétone (tableau 2) à différentes températures de réaction montrent que :

- A basse température de réaction (373K), l'acétone est le seul produit obtenu sur toute la série. A 333K, la faible augmentation de l'activité catalytique sur l'ensemble des oxydes est toujours favorable à la formation de l'acétone, produit de déshydrogénation.

- Le propène, produit de déshydratation, apparaît dès 333K sur l'oxyde CaO (11.5%) et dès 523K sur les oxydes SrO et BaO.
- A 623K, le propène est obtenu majoritairement sur CaO et MgO et sa sélectivité diminue quand le numéro atomique (Z) augmente.
- L'élévation de la température de réaction favorise plutôt la déshydratation de l'isopropanol en donnant du propène qui augmente régulièrement en fonction de la température pour atteindre environ 63% pour MgO, 49.7% pour SrO, 55.8 % pour CaO et ne dépasse pas 20 % pour BaO.
- A l'inverse, l'évolution de la transformation de l'isopropanol en acétone diminue quand la température de réaction augmente jusqu'à 623K. On notera qu'à cette température, la sélectivité en acétone augmente avec le numéro atomique (Z) de 37.4% sur MgO à 81.6% sur BaO.

En se référant toujours au tableau 2, les oxydes sont disposés selon leur numéro atomique (Z) croissant. Les rapports $R = f_a/f_p$ des sélectivités en acétone et en propène de l'ensemble des oxydes étudiés sont regroupés dans le tableau 3 :

Tableau 3 :

Rapport de la sélectivité en acétone et en propène sur les oxydes étudiés.

	T _R (K)	MgO	CaO	SrO	BaO
R	373	---	---	---	---
	433	7.7	---	---	---
	523	2.3	26.8	1.3	6.3
	623	0.6	1.8	1.0	4.5

Dans le domaine de température de réaction : 373-433K, la série des oxydes étudiés est moins active. A l'exception de l'oxyde MgO où l'on voit apparaître du propène à 433K, l'acétone est considérée comme le seul produit de réaction.

Les propriétés catalytiques observées dans le domaine de température 523-623K n'ont pas les mêmes tendances que celles observées à basse température. En effet, on constate une évolution irrégulière de la transformation de l'isopropanol sur les oxydes alcalino-terreux (sélectifs en déshydrogénation) en fonction du numéro atomique Z et l'oxyde CaO reste le plus déshydrogénant de la série ($R = 26.8$ à 523K).

4. Discussion

La décomposition de l'isopropanol en propène et/ou en acétone est un test de caractérisation largement utilisé pour la mise en évidence des propriétés acido-basiques des catalyseurs [6,13]. Les résultats de la littérature [6,13] nous indiquent que la déshydrogénation de l'alcool en acétone est capable de révéler le caractère basique des catalyseurs. Cependant, ce dernier point reste controversé car la formation d'acétone peut également faire intervenir un mécanisme d'oxydo-réduction et ce, particulièrement à basse température [6,26]. A haute température de réaction (623K), seule la basicité intervient pour la production d'acétone [6,13].

Généralement, dans le domaine de température 373–623K, la déshydratation et la déshydrogénation sont des réactions compétitives. A basse température de réaction, l'acétone apparaît comme le produit le plus abondant alors que le propène fait partie des produits de haute température de réaction. Toujours, selon les résultats de la littérature [5,27], si on retient que la formation d'acétone est liée au critère de basicité, les résultats obtenus à des températures inférieures à 433K (sélectivité 100%) traduisent et confirment le caractère basique des oxydes alcalino-terreux.

A l'examen des résultats obtenus, en comparant le comportement catalytique de ces oxydes métalliques en réaction de décomposition de l'isopropanol, on constate que les oxydes alcalino-terreux (CaO, MgO, SrO, BaO) manifestent une activité catalytique nettement élevée avec une sélectivité en acétone très prononcée comparativement aux restes des oxydes [28]. Les oxydes alcalino-terreux présentant initialement des surfaces spécifiques faibles, semblent indiquer qu'ils sont très sensibles aux températures de réaction. En effet, l'activité catalytique est multipliée par 140 voir jusqu'à 230 si on passe de 373K à 623K.

A conversion élevée, généralement ce ne sont plus les facteurs cinétiques qui influencent la distribution des produits de réaction et il devient très difficile de donner une signification précise aux sélectivités observées. Les tendances ne peuvent être établies que par extrapolation des

résultats obtenus aux faibles conversions et c'est dans ce but que la réaction a été étudiée à des températures inférieures ou égales à 623K en fonction de la nature de l'oxyde.

La température de réaction influe considérablement sur la sélectivité en propène et/ou en acétone. En effet, l'examen du comportement des oxydes vis-à-vis de l'isopropanol montre que l'élévation de la température est toujours favorable au produit de déshydratation. Du point de vue thermodynamique, si on exclut tout changement de la structure cristalline, l'élévation de température est un facteur qui agit sur les équilibres d'adsorption et de désorption des réactifs et des produits de réaction. L'eau, produit de la réaction accompagnant la formation du propène, se réadsorbe probablement et partiellement sur la surface catalytique à des températures de réaction inférieures à la température de prétraitement $t_r < t_{pr}$. Cette réhydratation de la surface pourrait expliquer en partie et pour certains oxydes une limitation de l'activité et de la sélectivité en propène aux faibles températures de réaction [28].

Les énergies d'activations de la formation du propène $E_a(P)$ et d'acétone $E_a(A)$ dans le domaine de température sus mentionné, sont calculées en utilisant la loi d'Arrhenius [4]. Les calculs réalisés pour les températures les plus faibles en considérant un ordre zéro, permettent de retrouver les tendances décrites par Gervasini [4].

$$TTG = A.exp(-E_i/RT)$$

Les résultats regroupés dans le tableau 4 montrent que l'énergie d'activation relative à la formation du propène $E_a(P)$ est toujours supérieure à l'énergie d'activation relative à la formation d'acétone $E_a(A)$, l'écart devient important entre eux quand la sélectivité en propène augmente rapidement avec l'élévation de la température. En effet, on constate que l'écart est moins important sur les oxydes à caractère basique (oxydes alcalino-terreux). Nos résultats rejoignent les travaux publiés par Gervasini [4] et confirmés par Haffad et al. [3] qui sur certains oxydes, ont montré d'un point de vue cinétique (si on suppose un ordre zéro de la réaction par rapport à l'alcool), dans un domaine de température moins élevé ($\approx [503 ; 533K]$) que $E_a(P) > E_a(A)$. Donc, les résultats observés montrent bien que le facteur cinétique reste le paramètre fondamental qui permet de mieux comprendre les conversions et les sélectivités observées. Toujours sur les oxydes étudiés, Gervasini a également observé que $E_a(P)$ est nettement supérieure à 100 KJ/mol et que $E_a(A)$ est très inférieure à cette valeur, en accord avec nos résultats.

Tableau 4 :

Paramètres d'Arrhenius obtenus lors de la décomposition de l'isopropanol.					
Oxydes	Domaine de température (K)	Réaction en propène		Réaction en acétone	
		Ea (KJ/mol)	r ^a	Ea (KJ/mol)	r ^a
MgO	433 – 523	108.7	0.989	79.5	0.992
CaO	523 – 573	135.8	0.997	84.3	0.978
SrO	523 – 573	112.4	0.986	91.7	0.984
BaO	523 – 573	116.7	0.992	88.7	0.968

^a Coefficient de corrélation linéaire.

Ces résultats obtenus sur la famille d'oxydes alcalino-terreux permettent d'établir les tendances suivantes :

Pour expliquer comment se produit la réaction de déshydratation, tous les mécanismes décrits dans la bibliographie font intervenir une attaque acide de l'oxygène alcoolique suivie du transfert d'un hydrogène vers un site basique. Dans la première étape, l'isopropanol se comporte comme une base vis-à-vis de la surface puis la forme intermédiaire résultante se comporte comme un acide dans la seconde étape. La formation du propène nécessite un équilibre entre les sites acides et les sites basiques de l'oxyde. Le mécanisme (figure 3) suggère la formation du propène sur une surface acide de Brønsted ou sur un site acide de Lewis [3].

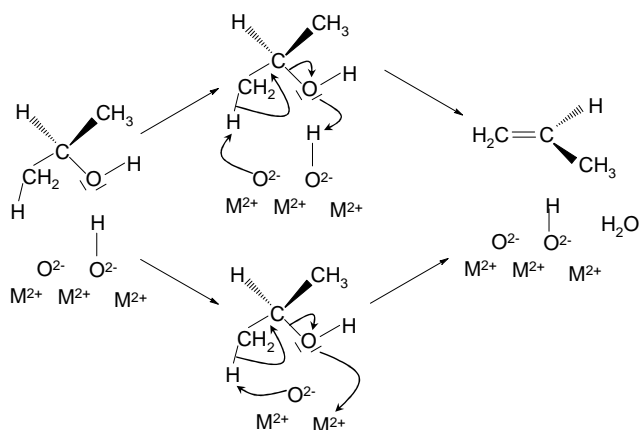


Figure 3 : Déshydratation de l'isopropanol : modèle acide-base [6,20].

Un raisonnement comparable pourrait être retenu pour la réaction de déshydrogénation. Les oxydes qui produisent l'acétone possèdent des valeurs élevées de basicité dans l'échelle de Parks [29].

On peut donc supposer que l'alcool va d'abord se comporter comme un acide vis-à-vis de ces surfaces et perdre l'hydrogène alcoolique au moment de l'adsorption. La formation d'acétone à partir de la forme alkoxy adsorbée nécessite la perte d'un ion hydruide donc la participation d'un centre acide. En accord avec les hypothèses habituellement admises, une surface 'basique' favoriserait donc la déshydrogénation [3]. Le mécanisme (figure 4) suggère la formation d'acétone sur les oxygènes

basiques de surfaces O²⁻ qui attaquent l'hydrogène. La seconde étape nécessite l'intervention du cation.

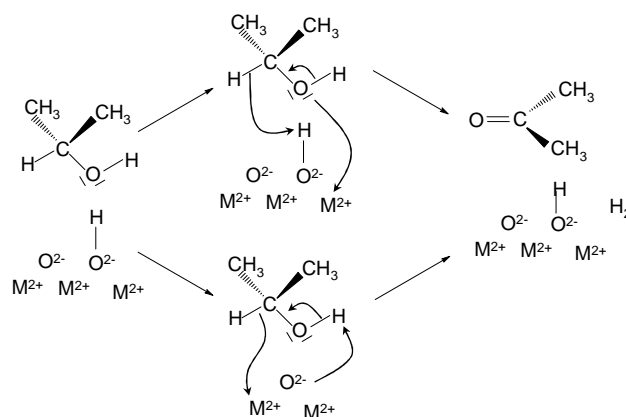


Figure 4 : Formation de l'acétone : modèle 'acide-base' [20].

Contrairement aux oxydes à valences variables, les oxydes à valences fixes comme les oxydes alcalino-terreux (degré d'oxydation = 2) ne présentent pas des propriétés rédox. Des étapes d'oxydo-réduction ne sont pas envisageables au cours de cette réaction.

5. Conclusion

La réaction de décomposition de l'isopropanol apporte d'intéressantes informations sur l'état de la surface catalytique, les propriétés acido-basiques et les propriétés d'adsorption et de transformation de cette molécule sonde.

L'étude de cette réaction sur les oxydes alcalino-terreux a révélé l'existence de mécanismes réactionnels différents selon le comportement de la molécule sonde vis-à-vis de la surface. La formation d'acétone et de propène nécessite la présence de paires acido-basiques et l'orientation de la réaction est plutôt favorable à la déshydrogénation sur les oxydes à caractère basique. La formation ou l'existence de lacunes en oxygène et plus généralement la labilité des oxygènes de surface influencent nettement la proportion acétone/propène. Le caractère nucléophile ou électrophile de la surface peut se traduire par une attaque basique ou acide et/ou un transfert de paires d'électrons. La molécule d'isopropanol réagit dès lors comme un acide ou une base respectivement.

6. Bibliographie

- [1] R. Issaadi, F. Garin, C.E. Chitour, *Catal. Today* 113 (3-4) (2006)166.
- [2] A. Gevasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catal. Letters* 43 (1997) 226.
- [3] D. Haffad, A. Chambellan, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A* 168 (2001) 153.
- [4] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* 13 (1991) 190.
- [5] K. Tanabe, H. Misono, Y. Ono, H. Hattori, "New solids acids and bases", *Stud. Surf. Sci.* 51 (1989).
- [6] D. Haffad, U. Kameswari, M.M. Bettahar, A. Chambellan, J.C. Lavalley, *J. Catal.* 172 (1997) 91.
- [7] A. Borgna, A. Sepulveda, S. Magni, C. Apesteguia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2624.
- [8] T. Mazari, C. Marchal-Roch, A. Saadi, C. Rabia, *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 174 (2008) 993.
- [9] J. Bedia, J.M. Rosas, D. Vera, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, *Catal. Today* 158 (1-2) (2010) 89.
- [10] A. Ouqour, Thèse de Doctorat, Lyon I (1991).
- [11] J.E. Germain, "Catalytic conversion of hydrocarbons" Academic Press, N. Y. (1969).
- [12] P. Sabatier, R. Maihl, *Ann. Chim. Phys.* 20 (1910) 289.
- [13] M. Ai, *J. Catal.* 40 (1975) 318.
- [14] G. Feng, C-F. Huo, C-M. Deng, L. Huang, Y-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*304 (1-2) (2009) 58.
- [15] J.R. Sohn, H.J. Jang, *J. Mol. Catal.* 64 (1991) 349.
- [16] A.M. Youssef, A.I. Ahmed, S.E. Smara, *Matter. Lett.* 10 (4-5) (1990) 175.
- [17] L.C.A. Oliveira, F. Zaera, I. Lee, D.Q. Lima, T.C. Ramalho, A.C. Silva, E.M.B. Fonseca, *Appl. Catal. A: Gen* 368 (1-2) (2009) 17.
- [18] J. H. Zhang, X.L. Zhon, J.A. Wang, *J. Mol. Catal. A : Chem* 247 (1-2) (2006) 222.
- [19] A. Aboulayt, Thèse de Doctorat, Université de Caen (1994).
- [20] C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* 84 (1993) 283.
- [21] D. Carriago, C. Martin, V. Rives, *Catal. Today* 126 (1-2) (2007) 153.
- [22] A. Auroux, A. Gervasini, *J. Chem. Phys.*, 94 (1990) 6371.
- [23] A.M. Youssef, A.L.B. Khalil, B.S. Girgis, *Appl. Catal., A. General*, 81 (1992) 1.
- [24] A.R. Ferens, R.D. Weinstein, R. Giuliano, J.A. Hull, *Carbon* 50 (1) (2012) 192.
- [25] A. Saadi, M.M. Bettahar, Z. Rassoul, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 2261.
- [26] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Chem. Soc.*, 100 (1978) 170.
- [27] M.A. Aremendia, V. Borau, I.M. Garcia, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A* 184 (1999) 115.
- [28] A. Saadi, M.M. Bettahar, R. Merabti, Z. Rassoul, *J. Soc. Alg. Chim.* 11(2), (2002) 231-240.
- [29] G.A. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 177.