

EFFET DE LA DÉSALUMINATION DU SUPPORT ZÉOLITIQUE SUR L'ACTIVITÉ DU PALLADIUM DANS LA COMBUSTION DU MÉTHANE

ZEOLITIC SUPPORT DEALUMINATION EFFECT ON METHANE COMBUSTION OVER PALLADIUM CATALYST

Hanene NAJAR,* Mongia SAÏD ZINA et Abdelhamid GHORBEL

Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse
Faculté des Sciences de Tunis, Université El-Manar, 2092 Campus Universitaire, Tunisie

Reçu le 18 Mars, 2008

The objective of this work is to evaluate the effect of dealumination of zeolitic support on the catalytic activity of palladium based catalysts in the combustion of methane. Series of Y-zeolites were dealuminated via four ways. Catalysts then were prepared by an exchange of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ solution with dealuminated zeolites. These catalysts were characterised by means of several techniques such as H_2 chemisorption, UV-Visible spectroscopy and N_2 adsorption-desorption. It was found that the increase in the Si/Al ratio, determined by XRD, enhances the activity of Pd on the methane combustion. Furthermore, the characterization results show that the physico-chemical, textural and structural properties of the solids are dependent on the nature and the concentration of dealuminated reagent. Those properties have significant influence on the methane conversion.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'effet de la désalumination du support zéolithique des catalyseurs à base de palladium sur leur activité dans la réaction de combustion du méthane. Une série de zéolithes-Y a été désaluminée selon quatre modes. Les catalyseurs sont ensuite préparés par échange ionique en solution du précurseur $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Ces catalyseurs sont caractérisés à l'aide de la chimisorption de H_2 , la spectroscopie UV-Visible et la physisorption de N_2 . Les résultats montrent qu'une augmentation du rapport Si/Al améliore l'activité du catalyseur. De plus, la caractérisation de ces catalyseurs a mis en évidence l'effet de la nature et de la concentration de l'agent désaluminant sur les propriétés texturales, structurales et physico-chimiques des solides. Ces propriétés influent fortement sur le taux de conversion du méthane.

INTRODUCTION

La combustion catalytique des hydrocarbures a fait l'objet de nombreux travaux de recherche^{1,2,3} et plus particulièrement la combustion du méthane qui est le composant majoritaire du gaz naturel. En outre, à cause des normes environnementales qui sont de plus en plus strictes en matière d'émissions gazeuses toxiques, la combustion catalytique du méthane contribue à la réduction des problèmes causés par les émissions des oxydes d'azote (NO_x) et de carbone (CO_x) dans l'atmosphère qui sont responsables de l'effet de serre et des pluies acides.

Les catalyseurs qui sont particulièrement importants en raison de leurs spécificités pour la

réaction d'oxydation du méthane sont à base de palladium ou de platine.^{4,5,6} En effet, ces métaux sont capables de catalyser l'oxydation totale du méthane dans la gamme de température 300–700°C.⁷ En outre, il y a un consensus général que l'activité catalytique du palladium dans la réaction de combustion du méthane dépend de plusieurs facteurs tels que l'interaction Pd/PdO,⁸ les conditions opératoires (température et mélange réactionnel)^{9,10} et l'interaction métal/support.¹¹ Les zéolithes sont des matériaux particulièrement appropriés pour étudier l'effet du support. D'une part, ces solides présentent des surfaces spécifiques développées, des propriétés acides remarquables et une bonne sélectivité. D'autre part, il est facile de contrôler la quantité et la force des sites acides de ces supports en modifiant le rapport Si/Al par la

* Corresponding author: hanenenaj@yahoo.fr

méthode de désalumination. Par ailleurs, plusieurs auteurs ont suggéré que le caractère acide/base du support influe sur l'état d'oxydation du métal et par la suite permet de contrôler son activité catalytique.^{12,13} Ainsi, le but de ce travail consiste à étudier l'influence de la structure et du rapport Si/Al du support zéolithique désaluminé sur les performances catalytiques du palladium supporté. Des mesures d'adsorption-désorption de N₂, la chimisorption de H₂, la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-Visible ont été employées pour assurer cette étude.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Préparation des catalyseurs

Les matériaux de départ utilisés dans ce travail sont une faujasite NaY (Si/Al = 2,43) fournie par "Union Carbide", une faujasite NaX (Si/Al = 1,23) de "UOP", une USY (Si/Al = 15) et une MFI (Si/Al = 15 et Si/Al = 26) fournies par "Zeolyst". Dans le but d'augmenter le rapport Si/Al du support, nous avons eu recours à l'utilisation de plusieurs modes de désalumination effectués avec le support NaY. A la fin de chaque traitement, le solide est filtré, lavé puis séché à l'étuve à 80°C. La forme HY est obtenue selon la méthode décrite dans la littérature.¹⁴

1.1. Désalumination du support

Différents modes de désalumination ont été adoptés dans ce travail :

a) La zéolithe Y, mise en contact d'une quantité d'eau, est agitée dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration (C = 0,05 ou 0,1), pendant 2 h à température ambiante. Les supports obtenus à partir de NaY sont désignés respectivement par YDA1 et YDA2.

b) La zéolithe Y est mise en suspension avec une solution d'acide nitrique (0,1 M). Le mélange est agité pendant 4 h à 80°C: support YDA3.

c) La zéolithe Y est mise en suspension avec une solution de H₂Na₂EDTA (0,1 M). Le mélange est agité pendant 6 h à 90°C: support YDA4.

d) La zéolithe Y mise en contact d'une quantité d'eau, est désaluminée par addition d'une solution aqueuse d'acide hexafluorosilicique (0,05 M) avec un débit de 0,25 mL.min⁻¹. Le mélange est agité pendant 4 h à 70°C: support YDA5.

1.2. Échange par le palladium

La préparation des catalyseurs contenant 1% en poids de palladium consiste en un échange ionique des zéolithes précédemment désaluminées ou d'autres zéolithes avec une solution diluée de Pd(NH₃)₄Cl₂ (Palliac, Soc. Engelhardt). Les solides sont ensuite calcinés sous flux d'oxygène pendant 12h en montée lente de température (1°C/min) jusqu'à 500°C. Les catalyseurs au palladium seront désignés par Pd/support.

2. Mesure de la dispersion du palladium

La dispersion du palladium sur le support zéolithique est déterminée à l'aide de la chimisorption d'hydrogène. Cette dernière est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Chaque échantillon est préalablement réduit sous hydrogène

en régime dynamique et en montée de température de 5°C/min jusqu'à 300°C puis maintenu à cette température pendant 30 min. L'échantillon est ensuite balayé sous flux d'azote pendant 40 min à 320°C. Après refroidissement de la cellule contenant l'échantillon, un mélange d'hydrogène et d'azote avec un rapport volumique 1:4 et un débit global de 50 cm³/min est envoyé dans la cellule. La mesure de la quantité d'hydrogène adsorbé permet alors de déterminer la dispersion du palladium.

3. Analyse texturale

La surface spécifique et le volume des pores des supports zéolithiques sont déterminés par physisorption de N₂ à la température -196°C. Les échantillons sont préalablement dégazés sous vide à 250°C pendant une nuit. Les mesures d'adsorption/désorption de l'azote ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000.

4. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les espèces palladium présentes dans les catalyseurs préparés sont caractérisées en adoptant la technique spectroscopique UV-Visible. L'analyse des échantillons a été effectuée en réflexion diffuse sous atmosphère ambiante dans le domaine 200-800 nm et l'enregistrement des spectres a été réalisé à l'aide d'un spectromètre modèle Perkin Elmer type Lambda 45 muni d'un détecteur photodiode.

5. Test catalytique

La réaction de combustion catalytique du méthane est réalisée sous pression atmosphérique en régime dynamique dans un réacteur à lit fixe traversé en continu par le mélange réactionnel. Ce dernier est constitué de CH₄:O₂:He dans les proportions (1:4:95), le débit volumique global est de 6 L/h. Les catalyseurs utilisés pour le test de combustion du méthane (60 mg) sont préalablement calcinés à 500°C sous oxygène. La température de la réaction est variée entre 300°C et 500°C. Dans ces conditions la réaction est totalement sélective en CO₂. L'analyse du gaz effluent du réacteur est effectuée par chromatographie en phase gazeuse. Avant le passage du mélange réactionnel gazeux sur l'échantillon, le catalyseur est activé sous flux d'oxygène (4 mL.min⁻¹) à 500°C. Le chromatographe utilisé est de type Intersmat IGC muni d'un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium de débit égal à 25 cm³.min⁻¹.

RESULTATS

1. Caractérisation des catalyseurs

1.1. Analyse texturale

Les différents échantillons préparés à partir du support NaY présentent la même allure d'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote et montrent ainsi le caractère microporeux prédominant des solides. Les principales caractéristiques texturales des échantillons dont la surface spécifique et le volume poreux, mesurés par physisorption de N₂, sont présentées dans le tableau I.

D'après ces résultats, on note une similarité concernant la surface BET (S_{BET}), le volume microporeux (V_{μ}) et le diamètre des pores de l'échantillon PdNaY par rapport au support NaY, ce qui indique l'absence de blocage des canaux de la zéolithe par le métal. Concernant les autres échantillons, la diminution de S_{BET} et V_{μ} est assez importante et dépend de la concentration et de la nature de l'acide utilisé durant la désaluminisation. En effet, dans le cas du traitement avec l'acide chlorhydrique, on constate que S_{BET} et V_{μ}

diminuent quand la concentration croît. Ceci est probablement dû à l'effondrement de la structure cristalline et au blocage de plus en plus important des pores de la zéolithe par la phase amorphe qui se forme. Cependant, les propriétés texturales des échantillons Pd/YDA4 et Pd/YDA5 sont peu modifiées comparées à celles de la zéolithe mère, ce qui montre que la désaluminisation par $\text{H}_2\text{N}_2\text{EDTA}$ ou l'acide hexafluorosilicique affecte peu la texture en dépit de l'augmentation du rapport Si/Al (tableau I).

Tableau I

Propriétés texturales, structurales et dispersion métallique des différents catalyseurs préparés

	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{T ot}}$ ($\text{cm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$)	$V_{\mu\text{pores}}$ ($\text{cm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$)	Si/Al*	Cristallinité*	Dispersion
NaY	608	0,31	0,31	2,96	100	-
PdNaY	601	0,32	0,31	2,70	96	20
PdHY	556	0,33	0,28	3,80	85	30
Pd/YDA1	370	0,23	0,18	4,40	83	41
Pd/YDA2	221	0,15	0,09	-	40	15
Pd/YDA3	251	0,16	0,13	5,00	79	18
Pd/YDA4	583	0,35	0,30	3,20	94	32
Pd/YDA5	564	0,33	0,29	4,80	94	48

* déterminé par diffraction des rayons X

1.2. Dispersion métallique

Les résultats de la colonne 7 du tableau I montrent que les échantillons préparés à partir des supports dont la structure a été conservée durant la désaluminisation, c'est-à-dire qui n'ont pas subi de dommages importants dans la charpente zéolithique, présentent des dispersions plus élevées que l'échantillon de référence PdNaY. Ceci est probablement expliqué par le fait que suite à une désaluminisation, il y a une partielle protonation du support par substitution des ions Na^+ par H^+ , et comme les protons sont plus mobiles que les ions sodium par conséquent plus facilement échangeables avec les ions palladium ce qui confère à une meilleure dispersion. En effet, les résultats de DRX (tableau I) ont montré que suite à une désaluminisation par H_2SiF_6 (0,05M) ou HCl (0,05M) la cristallinité du support demeure élevée (> 80%) et l'échantillon au palladium développe dans ce cas une dispersion élevée. D'autre part, le palladium est moins dispersé dans le cas des échantillons désaluminés par HCl et HNO_3 (0,1M) et ayant éventuellement les rapports Si/Al les plus élevés. Cette faible dispersion est probablement due à des particules métalliques de grande taille

formées sur la phase amorphe présente dans ces échantillons. En fait, Guillemot et coll.¹⁵ ont attribué la faible dispersion métallique à la formation d'agglomérat de palladium, alors que Bergeret et coll.¹⁶ ont suggéré que les atomes de palladium, qui sont isolés dans les cages sodalites, ne chimisorbent pas l'hydrogène à cause de leur déficience électronique marquée. Lucas et coll.¹⁷ ont suggéré que, quoi qu'il en soit, la dispersion métallique décroît toujours avec l'augmentation du rapport Si/Al. Par ailleurs, on constate pour les échantillons préparés avec le support Y que le palladium est plus dispersé dans HY que dans NaY. Ce résultat confirme l'idée que la dispersion est plus élevée dans le cas des supports protonés.

1.3. Spectroscopie UV-Visible

Les modifications apportées au support zéolithique par désaluminisation peuvent entraîner des changements dans la géométrie, la nature et le nombre de ligands du complexe de palladium. La figure 1 représente les spectres UV-Visible des différents échantillons traités sous atmosphère oxydante à 500°C.

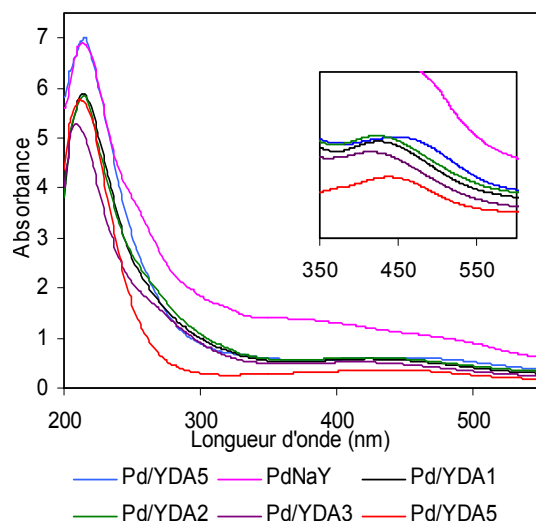


Fig. 1 – Spectres UV-Visible des différents échantillons préparés à partir de NaY désaluminée.

Le spectre du catalyseur PdNaY montre essentiellement deux bandes d'absorption à 211 et 439 nm et un épaulement vers 341 nm. Celui-ci est attribué à un transfert de charge des ligands oxygène vers le métal dans des sites $O^{2-} \rightarrow Pd^{2+}$ qui résultent de la substitution des ligands NH_3 par des ligands oxygène du support zéolithique suite à la décomposition par calcination du complexe $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$. La bande large à 439 nm est due aux transitions électroniques d-d des ions Pd^{2+} , et caractérise la présence des ions Pd^{2+} complètement désaminés et coordonnés aux oxygènes de la zéolithe. Ce résultat est en accord avec les travaux de Zina et coll.⁵

Les bandes d'absorption pour la plupart des échantillons sont observées vers 210, 420 et 450 nm. La première bande est due à une réflexion de la zéolithe et correspond à celle observée par Garbowski et coll.¹⁸. Quant aux deux autres bandes situées vers 420 et 450 nm, elles correspondent à des transitions électroniques d-d, la première est visible sur les spectres des échantillons présentant une faible phase amorphe (Pd/YDA1, Pd/YDA2 et Pd/YDA3), alors que la deuxième apparaît sur les spectres des échantillons qui ont conservé le caractère cristallin. Notons que le déplacement des bandes d'absorption et leurs intensités sont fonction de la nature du traitement et du degré de la désalumination. Par ailleurs, compte tenu de l'hypothèse de Consul et coll.¹⁹ qui admet que l'intensité des bandes dues aux transitions d-d dépend de la taille des particules métalliques, on peut avancer que les particules de palladium sont de grande taille dans l'échantillon PdNaY, en

accord avec la faible dispersion métallique pour cet échantillon.

2. Test catalytique

2.1. Étude de l'activité catalytique en fonction du temps

Les activités des différents catalyseurs sont suivies pendant environ 3 heures. La figure 2(a) illustre les différentes courbes traduisant la conversion du méthane en fonction du temps pour la réaction réalisée à 500°C en présence des différents catalyseurs préparés avec le support NaY. Ces courbes révèlent que la conversion du méthane la plus élevée (70%) est obtenue en présence du catalyseur au palladium supporté sur la zéolithe désaluminée par HNO_3 (0,1M). L'analyse des résultats de la figure 2(b) représentant le taux de conversion du méthane en fonction du temps des catalyseurs au palladium supporté sur les différentes zéolithes NaY, HY, USY, NaX, ZSM-5 (15) et ZSM-5 (26), montre que le taux de transformation globale le plus élevé (97%) est obtenu en présence du catalyseur PdZSM-5 (26) admettant une dispersion métallique égal à 26%. De plus, ces résultats révèlent que le catalyseur supporté sur NaY est plus actif que celui supporté sur NaX (de rapport Si/Al plus faible et de dispersion égal à 48%). Par conséquent, le taux de conversion dépend de la nature de la zéolithe et du rapport Si/Al du support; en particulier l'activité catalytique s'améliore lorsque ce rapport croît.

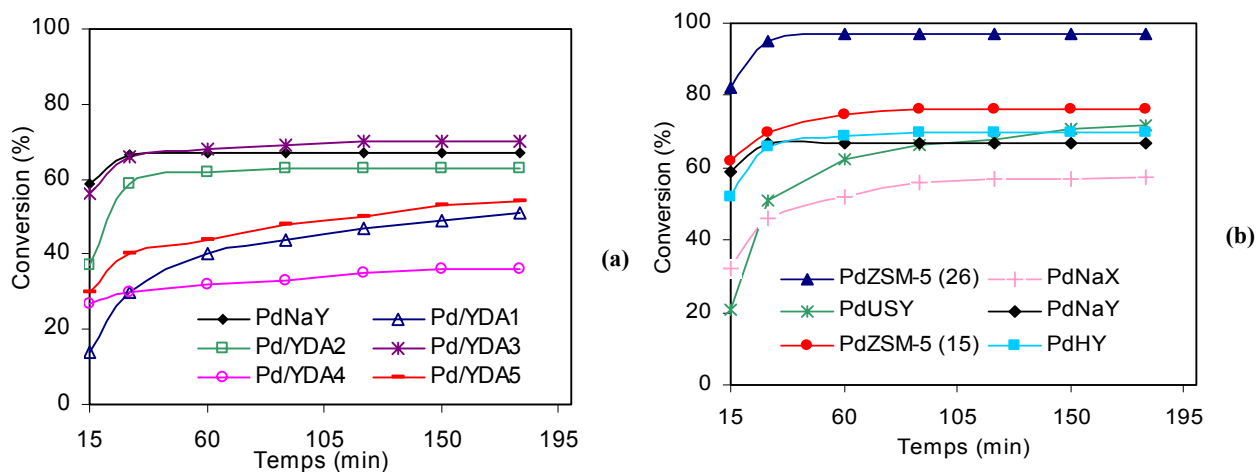


Fig. 2 – Variation de la conversion du méthane en fonction du temps pour (a) les catalyseurs au palladium déposés sur le support NaY désaluminé et (b) les catalyseurs au palladium déposés sur divers supports zéolithiques.

2.2. Étude de l'activité catalytique en fonction de la température

Les résultats obtenus montrent que tous les échantillons sont pratiquement inactifs à une température inférieure à 300°C. Les courbes de la figure 3(a) présentant la variation de la conversion du méthane en fonction de la température pour tous les catalyseurs préparés, montrent que l'échantillon désaluminé par EDTA s'active lentement en fonction de la température. De plus, pour les supports désaluminés avec le même acide (HCl), l'effet de la température sur l'activité catalytique est d'autant plus prononcé que la concentration de l'acide est importante.

L'étude de la combustion du méthane en présence des catalyseurs préparés sur les différents supports zéolithiques révèle que le catalyseur PdZSM-5 (15) est le moins actif à des températures inférieures à 475°C, alors que pour des températures plus élevées c'est le catalyseur PdNaX qui est le moins actif (figure 3(b)). De plus, l'échantillon PdZSM-5 (26) reste le catalyseur le plus actif pour tout l'intervalle de température.

L'activité des catalyseurs à des températures supérieures à 500°C est estimée à partir de la pente de la tangente à la courbe à cette température. Les échantillons PdNaY et PdZSM-5 (15) présentent les pentes les plus élevées (0,60) et conduisent vraisemblablement aux valeurs les plus basses pour T_{100} , température de 100% de conversion.

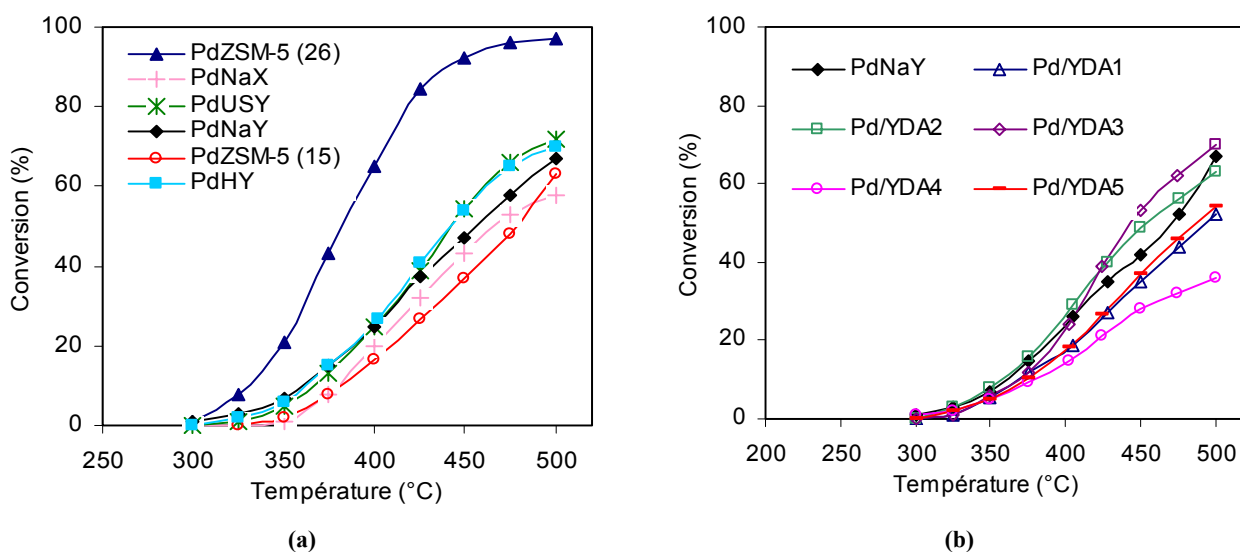


Fig. 3 – Variation de la conversion du méthane en fonction de la température pour (a) les catalyseurs au palladium déposés sur le support NaY désaluminé et (b) les catalyseurs au palladium déposés sur divers supports zéolithiques.

DISCUSSION

La caractérisation des catalyseurs au palladium déposé sur le support NaY montre une modification du caractère textural de la plupart des échantillons dépendant de la concentration de l'acide utilisé lors du traitement de désaluminisation et de la nature de cet acide. On note en particulier une diminution de la surface spécifique et du volume microporeux qui indique la détérioration de la charpente zéolithique, ce qui correspond à la diminution de la cristallinité déterminée par l'étude par DRX. De même, la modification des propriétés texturales et structurales du support influe sur la dispersion métallique. En effet, l'étude de la chimisorption de H₂ montre que le palladium est moins dispersé sur les supports les plus affectés. Ceci résulte probablement du blocage de la porosité ce qui favorise la formation d'agglomérats sur la phase amorphe. Cette observation est confirmée par l'étude par spectroscopie UV-Visible, qui montre une augmentation de l'intensité des bandes dues aux transitions d-d des différents échantillons présentant une dispersion faible.

Le rapprochement entre les résultats de la caractérisation et ceux de l'évaluation des propriétés catalytiques du palladium supporté par NaY désaluminée, révèle que l'augmentation du rapport Si/Al a une influence dominante sur l'activité catalytique. En fait, dans le cas du support NaY, la conversion du méthane à 500°C varie selon la séquence : Pd/YDA3 > Pd/YDA2 > Pd/YDA5 > Pd/YDA1 > Pd/YDA4. Compte tenu des résultats du tableau I, on constate que l'activité catalytique augmente avec le rapport Si/Al du support zéolithique. Cette observation est confirmée en se référant aux résultats obtenus en présence des catalyseurs au palladium déposés sur divers supports zéolithiques. En effet, il s'avère que le catalyseur le plus actif concerne le support zéolithique ZSM-5 de rapport Si/Al = 26, de même la plus faible conversion du méthane a été notée en présence du catalyseur PdNaX de rapport Si/Al le plus faible (1,23). Ce résultat est en accord avec ceux de Pieterse et coll.²⁰ qui ont trouvé que l'activité catalytique dans la réaction de combustion du méthane décroît selon l'ordre suivant : Pd-HZSM-5 (12) > Pd-HMOR (10) > Pd-HBEA (11) > Pd-FER (9). De plus, comme la modification du rapport Si/Al change le caractère acido-basique de la zéolithe, la différence de l'activité des solides serait liée à la modification de l'acidité du support zéolithique. Cette observation

est appuyée par les travaux d'Okumura et coll.¹¹ qui ont rapporté que l'acidité du support influe sur l'activité des catalyseurs palladiés dans la réaction de combustion du méthane. Liu et Flytzani-Stephanopoulos²¹ ont prouvé que la force et la géométrie des sites acides à la surface du catalyseur jouent un rôle important dans la rupture des chaînes C-H.

Par ailleurs, nos résultats montrent que le catalyseur préparé sur le support désaluminé par une solution d'acide nitrique (0,1M) est le plus actif. Il a été montré par analyse par diffraction des rayons X que la structure cristalline du catalyseur préparé selon ce mode de désaluminisation est partiellement affectée, de plus le rapport Si/Al est le plus élevé. Ainsi, l'activité élevée de ce catalyseur résulterait de l'augmentation du rapport Si/Al. On relève d'après ce travail que la diminution de la surface spécifique du support affecte très faiblement l'activité du métal déposé, puisque même avec une faible surface spécifique du support, l'activité du palladium dans la combustion du méthane est prononcée. Ce résultat est à la fois vérifié pour Pd/YDA3 et Pd/YDA2. Il est important de noter également que cette activité dépend vigoureusement de la structure du matériau sur lequel le catalyseur est préparé contrairement à la dispersion métallique, ceci suggère que pour la combustion catalytique du méthane le support a un effet très déterminant comparé à la dispersion métallique. Ce résultat est appuyé par les travaux de Burch et coll.²²

On remarque également, que l'échantillon désaluminé par EDTA s'active lentement en fonction de la température puisque pour les taux de conversion 10 et 50%, les températures T₁₀ et T₅₀ sont de 389°C à 580°C respectivement. Certains catalyseurs comme celui dont le support NaY est désaluminé par HCl (0,05 M) ainsi que PdUSY n'ont pas atteint l'état stationnaire même après plus de 3 heures de réaction. Ceci est probablement dû à une restructuration du catalyseur sous mélange réactionnel. En effet, certains auteurs ont proposé un changement de morphologie du catalyseur et donc une restructuration de la phase active sous mélange réactionnel.²³ Nous constatons par ailleurs, après le test catalytique, que les catalyseurs présentent une couleur rouge brique indiquant la formation des espèces de palladium Pd²⁺. La remise à l'air des échantillons calcinés peut réduire une faible quantité de palladium sous forme Pd⁰ qui ne peut être réoxydée même en présence d'un mélange riche en oxygène.⁵

Cependant, après traitement réducteur l'activité diminue, ce qui confirme que le palladium métallique Pd⁰ n'est pas le site actif dans cette réaction, et que pour les échantillons ayant subi une calcination en présence d'un mélange riche en oxygène le site actif est vraisemblablement des clusters de PdO localisés dans les supercages de la zéolithe.

CONCLUSION

Les catalyseurs au palladium déposé sur zéolithe Y désaluminée montrent une activité catalytique assez élevée dans la réaction de combustion de méthane à basses températures. Le mode de désalumination du support a une grande influence sur l'activité de ces catalyseurs. En effet, l'activité catalytique croît avec le rapport Si/Al. La structure du support exerce une grande influence sur l'activité du palladium dans la réaction de combustion totale du méthane.

REFERENCES

1. E. Diaz, S. Ordonez, A. Vega et J. Coca, *Appl. Catal. B: Envir.*, **2005**, *56*, 313-322.
2. J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J. J. M. O. Rfao et J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. B: Envir.*, **2005**, *57*, 117-123.
3. R. López-Fonseca, J. I. Gutiérrez-Ortiz et J. R. González-Velasco, *Appl. Catal., A: General*, **2004**, *271*, 39-46.
4. K. Persson, K. Jansson et S. G. Järås, *J. Catal.*, **2007**, *245*, 401-414.
5. M. Saïd Zina et A. Ghorbel, *Sol. Stat. Sci.*, **2004**, *6*, 973-980.
6. M. V. Twigg, *Appl. Catal. B: Envir.*, **2007**, *70*, 2-15.
7. Y. Traa, B. Burger et J. Weitkamp, *Micro. Mesop. Mater.*, **1999**, *30*, 3-41.
8. H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa et T. Hattori, *Appl. Catal. B: Envir.*, **2007**, *71*, 70-79.
9. Y. Li et J. N. Armor, *Appl. Catal. B: Envir.*, **1994**, *3*, 275-282.
10. S. Fessi et A. Ghorbel, *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **2003**, *26*, 837-841.
11. K. Okumura, S. Matsumoto, N. Nishiiaki et M. Niwa, *Appl. Catal. B: Envir.*, **2003**, *40*, 151-159.
12. H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa et T. Hattori, *Appl. Catal. B: Envir.*, **2007**, *71*, 70-79.
13. K. Okumura, H. Tanaka et M. Niwa, *Catal. Lett.*, **1999**, *58*, 43-45.
14. R. Dimitrijevic, W. Lutz et A. Ritzmann, *J. Phys. Chem. Sol.*, **2006**, *67*, 1741-1748.
15. D. Guillemot, M. P. Tohfoin et J. Fraissard, *J. Phys. Chem., B.*, **1997**, *101*, 8243-8249.
16. G Bergeret, T. Manh Tri et P. Gallésot, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1160-1165.
17. A. de Lucas, M. J. Ramos, F. Dorado, P. Sanchez et J. L. Valverde, *Appl. Catal., A: Gener.*, **2005**, *289*, 205-213.
18. E. D. Garbowski, M. Primet et M. V. Mathieu, *Catal. Lett.*, **1978**, *4*, 515-520.
19. J. M. D. Consul, C. A. Peralta, E. V. Benvenuti, J. A. C. Ruiz, H. O. Pastore et I. M. Baibich, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *246*, 33-38.
20. J. A. Z. Pieterse, R.W. van den Brink, S. Booneveld et F.A. de Bruijn, *Appl. Catal. B: Envir.*, **2003**, *46*, 239-250.
21. W. Liu et M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, **1995**, *153*, 304-316.
22. R. Burch et P. K. Loader, *Appl. Catal. B*, **1994**, *5*, 149-156.
23. P. Briot et M. Primet, *Appl. Catal.*, **1991**, *68*, 301-314.

