



Mémoire/Full paper

Nature du dépôt formé au cours de l'oxydation en voie humide catalysée du phénol

Nature of the deposit formed during catalytic wet air oxidation of phenol

Sylvain Keav*, Agnès Martin, Jacques Barbier Jr, Daniel Duprez

Université de Poitiers, LACCO UMR 6503, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France

INFO ARTICLE

Historique de l'article :

Reçu le 8 juin 2009

Accepté après révision le 4 février 2010

Disponible sur internet le 11 mars 2010

Mots clés :

Oxydation en voie humide catalysée

Phénol

Platine

Ruthénium

Cérine dopée

Dépôt carboné

Keywords:

Catalytic wet air oxidation

Phenol

Platinum

Ruthenium

Doped-ceria

Carbonaceous deposit

RÉSUMÉ

La formation d'un dépôt carboné a pu être observée au cours de la réaction d'oxydation en voie humide catalysée du phénol sur des catalyseurs monométalliques à base de platine ou de ruthénium supportés sur cérine ou sur cérine dopée. Ce dépôt se présente sous la forme d'une couche d'espèces organiques adsorbées sur toute la surface du catalyseur. Des composés polycycliques aromatiques de la famille des chroménones, des xanthonones et des fluorénones ont pu être extraits et identifiés par des techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse. Ces espèces sont issues de la condensation du phénol avec des produits de son oxydation incomplète.

© 2010 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

ABSTRACT

The formation of a carbonaceous deposit was shown to occur during catalytic wet air oxidation of phenol over ceria and doped-ceria supported platinum and ruthenium monometallic catalysts. This deposit came in the form of a layer of organic species adsorbed on the catalytic surface. Polycyclic aromatic compounds of the chromenone, xanthenone and fluorenone families could be extracted and identified via chromatographic techniques coupled with mass spectroscopy. These species result from the condensation of phenol with products of its partial oxidation.

© 2010 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Dans le but d'améliorer son niveau de vie, l'être humain a continuellement développé de nouvelles technologies. La diversification des secteurs d'activité et la production de masse sont à l'origine de substances chimiques variées en quantités importantes et chacune d'entre elles représente un polluant environnemental potentiel.

De par son vaste emploi dans l'industrie, sa forte toxicité mais aussi sa qualité d'intermédiaire dans l'oxydation de

nombreux composés aromatiques, le phénol est souvent sélectionné comme polluant modèle. De nombreux travaux se sont intéressés à l'élimination de ce composé et de ses dérivés par des techniques aussi variées que l'adsorption [1], le traitement biologique [2] et les traitements oxydants. Au sein de cette dernière catégorie, l'oxydation en voie humide (OVH) consiste en une oxydation totale des polluants organiques en phase aqueuse à température élevée (125–320 °C) et sous forte pression d'air ou de dioxygène (5–200 bar) [3]. Le recours à un système catalytique permet d'améliorer l'efficacité du procédé, ce qui autorise l'usage de conditions opératoires plus douces et, en conséquence, facilite sa mise en œuvre et le rend économiquement plus attractif. Si les catalyseurs homogènes, tels les sels de cuivre, s'avèrent particulièrement efficaces, leur utilisation

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : sylvain.keav@univ-poitiers.fr (S. Keav),

jacques.barbier.jr@univ-poitiers.fr (J. Barbier Jr),

daniel.duprez@univ-poitiers.fr (D. Duprez).

implique nécessairement une étape supplémentaire de précipitation, visant à les retirer de l'effluent après traitement [4]. L'emploi de catalyseurs solides se heurte également à certaines limitations, notamment en raison de leur tendance à se désactiver [5].

Le mécanisme de l'oxydation non catalysée du phénol a été étudié en détails par Devlin et Harris qui ont proposé un schéma réactionnel de cette réaction en phase aqueuse [6]. L'oxydation en voie humide catalysée (OVHC) du phénol a également fait l'objet de nombreuses études. Dans la majorité des cas, une désactivation des catalyseurs hétérogènes a pu être constatée, que le catalyseur soit un oxyde métallique [7] ou un métal noble supporté [8]. Ces pertes d'activité ont généralement été attribuées :

- à la lixiviation des espèces actives [7], ce phénomène étant rarement observé lors de l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles, tels que le platine et le ruthénium [9] ;
- au recouvrement des sites actifs par des espèces organiques [7,8].

Les auteurs s'accordent généralement sur le fait que ce dépôt est constitué par un polymère fortement adsorbé [8,10]. D'après Pintar et Levec, ce polymère est issu, d'une part, de la polymérisation progressive du glyoxal avec le phénol et, d'autre part, de la polymérisation du glyoxal [10]. Nousir et al. ont également suggéré que, dans le cas de catalyseurs supportés sur cérine et cérine-zircone, la désactivation pouvait être attribuée au recouvrement de la surface par des espèces organiques mais aussi au piégeage d'espèces carbonates dans le réseau du support [11].

Les travaux présentés dans cet article sont qualitatifs et visent à identifier la nature et la structure du dépôt carboné formé au cours de la réaction d'OVHC du phénol en présence de catalyseurs à base de platine ou de ruthénium et supportés sur cérine ou sur cérine dopée. L'emploi de supports oxydes à base de cérium se justifie, d'une part, par leur stabilité en conditions d'OVHC et, d'autre part, par leurs remarquables propriétés d'oxydo-réduction (connues sous l'appellation de « capacités de stockage de l'oxygène ») [12]. En plus de cela, la présence de cérium semble avoir une influence sur la formation de la phase adsorbée. En effet, Kim et Ihm ont observé que l'ajout de cérium à des oxydes de transition supportés sur alumine conduisait à une augmentation de la quantité d'espèces adsorbées [7] et Hamoudi et Larachi ont constaté, sur des catalyseurs composites $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, que le dépôt d'espèces carbonées se faisait préférentiellement sur les atomes de cérium plutôt que sur ceux de manganèse [13].

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des catalyseurs

Les supports sélectionnés pour cette étude comprennent une cérine commerciale HSA 5 fournie par Rhodia et des oxydes mixtes de formules $\text{Zr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$ et $\text{Zr}_{0,1}(\text{Ce}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_{0,9}\text{O}_2$ préparés par voie sol-gel, selon la méthode décrite par Mikulová et al. [14]. Les supports ont d'abord été calcinés dans un four à moufle pendant

300 minutes à la température désirée puis la phase métallique a été déposée par la méthode d'imprégnation par échange ionique. Après avoir été agité pendant 240 minutes, le mélange de support et de solution de sel précurseur ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$) a été évaporé sous vide à 30 °C. Les teneurs en métal ont été fixées à 1,25 %_{mass}, pour le ruthénium et à 2,50 %_{mass}, pour le platine, de manière à conserver des teneurs molaires similaires en espèces métalliques. L'activation a été réalisée par réduction sous flux d'hydrogène (30 mL/minute) à 350 °C pendant 180 minutes.

Dans un souci de clarté, le système de nomenclature présenté en Éq. (1) a été utilisé. Dans ce dernier, Me indique la nature du métal déposé (Ru ou Pt), Supp désigne le support (les abréviations Ce, ZrCe et ZrCePr sont employées respectivement pour les supports CeO_2 , $\text{Zr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$ et $\text{Zr}_{0,1}(\text{Ce}_{0,75}\text{Pr}_{0,25})_{0,9}\text{O}_2$), T_{Calc} et $T_{\text{Réd}}$ sont les températures de calcination du support et de réduction de la phase métallique exprimées en degrés celsius.

$$\text{MeSupp}_{T_{\text{Calc}}-T_{\text{Réd}}} \quad (1)$$

2.2. Procédure expérimentale

Les réactions d'OVHC ont été réalisées dans un réacteur fermé de 440 mL constitué d'un alliage Hastelloy C22. L'effluent modèle était une solution aqueuse de phénol de concentration $[\text{PhOH}]_0 = 2,098 \text{ g/L}$ et de volume 160 mL. La concentration en catalyseur, la pression partielle en dioxygène, la température de réaction et la vitesse d'agitation étaient respectivement fixées à $C_{\text{Catalyseur}} = 4 \text{ g/L}$, $P(\text{O}_2) = 20 \text{ bar}$, $T = 160 \text{ °C}$ et $\omega = 1000 \text{ trs/min}$. Après 180 minutes de réaction, le réacteur a été refroidi et le catalyseur récupéré par filtration puis rincé et séché une nuit à 120 °C.

2.3. Techniques d'analyse

Les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisés sur un microscope électronique TEM/STEM Philips CM120.

Les teneurs en carbone dans les catalyseurs récupérés après test ont été quantifiées par :

- oxydation en température programmée (OTP) dans un mélange 1% O_2/He (12 mL/min) sur l'intervalle de températures 30–700 °C avec une rampe de 7 °C/minute ;
- analyse élémentaire sur un appareil NA 2100 Protein de CE Instruments.

Les incertitudes relatives associées aux valeurs des teneurs en carbone obtenues par ces deux techniques sont de 10 % pour l'OTP et de 5 % pour l'analyse élémentaire.

L'extraction des molécules constituant le dépôt carboné a été effectuée par le dichlorométhane : une masse de 0,4 g de catalyseur a été placée dans une cartouche et exposée au reflux du solvant pendant 360 minutes. Après concentration de l'extrait, celui-ci a été analysé par :

- chromatographie en phase gazeuse (appareil Varian CP3800) couplée à la spectrométrie de masse

(appareil Varian 1200 TQ, mode EI, gamme de masses 50–500 uma) (CPG-SM) ;

- chromatographie liquide haute performance (chaîne Surveyor de Thermo Electron) couplée à la spectrométrie de masse (appareil LCQ Deca XP MAX de Thermo Electron, mode APCI, gamme de masses 50–500 uma) (CLHP-SM).

3. Résultats et discussion

3.1. Morphologie de la phase adsorbée

Le catalyseur PtCe800_350 a été examiné par MET avant et après test catalytique (Fig. 1 (a) et (b)). Les tailles des particules de support sont similaires sur les deux clichés et comparables à celles calculées à partir des diffractogrammes des mêmes échantillons (en moyenne, $d = 15$ nm). Les particules de métal, bien que toujours visibles, sont plus difficilement discernables sur le second cliché, vraisemblablement à cause d'un manque de netteté de l'image, occasionné par la présence du dépôt à la surface du catalyseur. En effet, la dispersion du platine sur le catalyseur récupéré après OVHC a été vérifiée par chimisorption d'hydrogène, après combustion de la phase adsorbée à 350 °C sous un flux d'oxygène dilué dans l'azote. Une valeur de dispersion identique à celle du catalyseur frais ($D_{Me} = 44\%$) a été obtenue, confirmant qu'aucune altération de la phase métallique n'avait eu lieu au cours de la réaction.

La phase adsorbée se présente sous la forme d'une couche répartie de façon plutôt régulière à la surface des grains de catalyseur. Ce résultat est en accord avec les observations de Delgado et al. [15]. Wang et al., s'ils n'ont pu observer ce dépôt par microscopie sur des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur pellets, ont tout de même démontré sa présence par spectroscopie photo-électronique X (XPS) [16]. L'analyse XPS a également été employée par Hamoudi et al. qui ont ainsi mis en évidence que la déposition d'espèces organiques se faisait principalement sur le support et pouvait entraîner une diminution d'un facteur 5 de la quantité de métal de surface [17].

Tableau 1

Teneurs en carbone et en hydrogène obtenues par oxydation en température programmée (OTP) et par analyse élémentaire des catalyseurs après test catalytique.

Catalyseur	OTP	Analyse élémentaire	
	n(C) (mmol/g)	n(C) (mmol/g)	n(H) (mmol/g)
RuCe800_350	7,2	8,3	4,3
RuZrCe500_350	7,1	6,5	4,7
RuZrCePr800_350	10,9	8,8	4,6
PtCe800_350	6,0	4,6	2,2
PtZrCe400_350	6,4	7,4	5,0
PtZrCePr800_350	11,3	10,3	7,0

3.2. Composition de la phase adsorbée

Les profils OTP ne présentent qu'un seul pic entre 250 et 400 °C. La quantité d'oxygène consommée n'est que très légèrement supérieure à la quantité de dioxyde de carbone formée. Cela signifie soit que le dépôt carboné est principalement de type graphitique, soit qu'il comporte approximativement deux fois plus d'atomes d'hydrogène que d'atomes d'oxygène, auquel cas la consommation de dioxygène occasionnée par l'oxydation des atomes d'hydrogène serait presque totalement compensée par les atomes d'oxygène déjà présents dans la phase adsorbée.

Les teneurs en carbone obtenues à partir de l'analyse OTP sont en accord avec celles issues de l'analyse élémentaire (Tableau 1). Une dépendance linéaire entre la teneur en hydrogène et la teneur en carbone peut être observée. Il est donc très probable que des espèces adsorbées de nature similaire, c'est-à-dire appartenant aux mêmes familles de composés, soient formées sur les différents catalyseurs testés, ce qui est également en accord avec l'observation d'un seul pic en OTP.

3.3. Nature moléculaire du dépôt carboné

Les phases adsorbées sur les catalyseurs PtCe800_350, PtZrCePr800_350 et RuCe800_350 après test catalytique ont été extraites par le chlorure de méthylène, avec des rendements variant de 2 à 26%. Les structures des

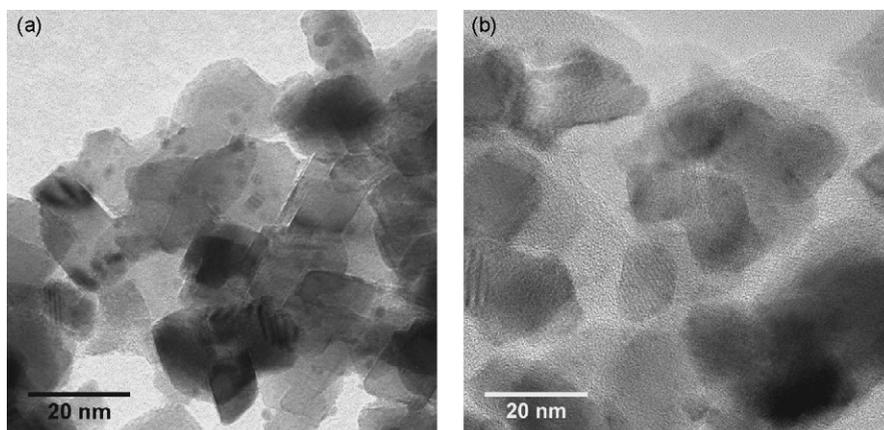


Fig. 1. Clichés MET du catalyseur PtCe800_350 avant (a) et après (b) test catalytique.

Tableau 2

Noms, poids moléculaires (PM) et formules brutes et développées des espèces adsorbées identifiées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) et chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse (CLHP-SM).

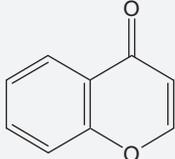
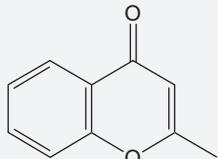
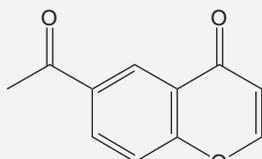
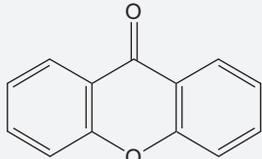
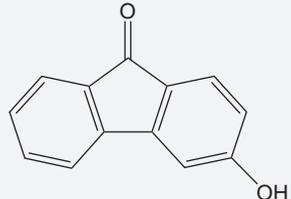
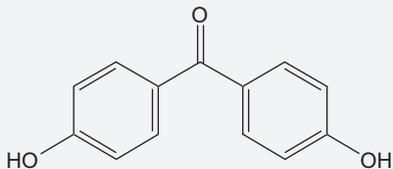
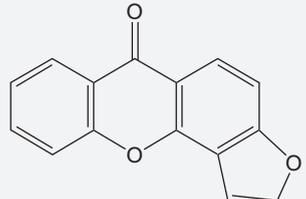
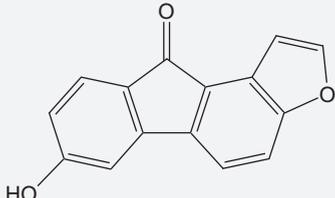
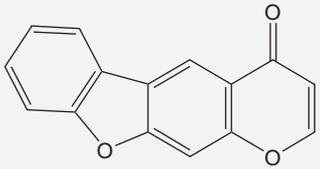
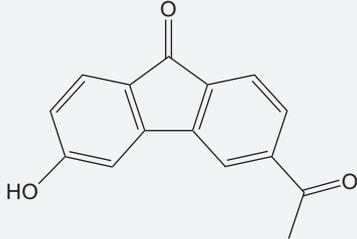
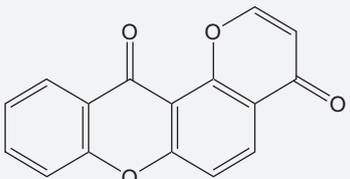
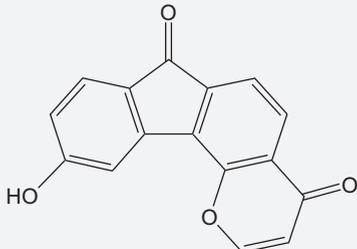
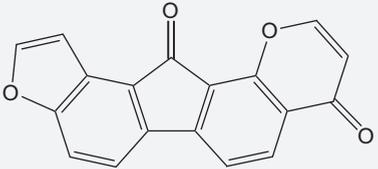
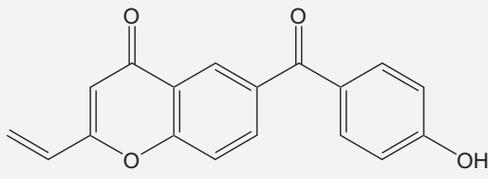
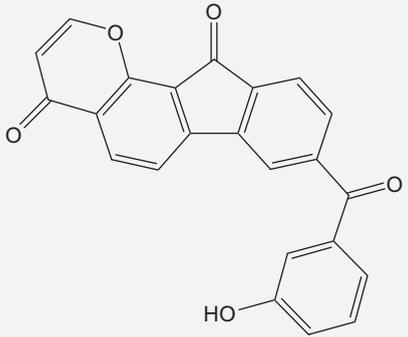
Nom	PM (uma)	Formule brute	Formule développée
4H-Chromén-4-one	146	C ₉ H ₆ O ₂	
2-Méthyl-4H-chromén-4-one	160	C ₁₀ H ₈ O ₂	
6-Acétyle-4H-chromén-4-one	188	C ₁₁ H ₈ O ₃	
9H-Xanthén-9-one	196	C ₁₃ H ₈ O ₂	
3-Hydroxy-9H-fluorén-9-one	196	C ₁₃ H ₈ O ₂	
Bis(4-hydroxyphényl)méthanone	214	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	
6H-Furo[2,3-c]xanthén-6-one	236	C ₁₅ H ₈ O ₃	
7-Hydroxy-10H-fluoréno[2,1-b]furan-10-one	236	C ₁₅ H ₈ O ₃	

Tableau 2 (Suite)

Nom	PM (uma)	Formule brute	Formule développée
4H-Benzofuro[3,2-h]chromén-4-one	236	C ₁₅ H ₈ O ₃	
3-Acétyle-6-hydroxy-9H-fluorén-9-one	238	C ₁₅ H ₁₀ O ₃	
Pyrano[2,3-a]xanthène-4,12-dione	264	C ₁₆ H ₈ O ₄	
10-Hydroxyindéno[2,1-h]chromène-4,7-dione	264	C ₁₆ H ₈ O ₄	
3,11-dioxa-benzo[a]cyclopenta[i]fluorène-8,12-dione	288	C ₁₈ H ₈ O ₄	
6-(4-Hydroxy-benzoyl)-2-vinyl-chromén-4-one	292	C ₁₈ H ₁₂ O ₄	
8-(3-Hydroxy-benzoyl)-1-oxa-benzo[a]fluorène-4,11-dione	368	C ₂₃ H ₁₂ O ₅	

molécules extraites (Tableau 2) ont été attribuées à partir des analyses CPG-SM et CLHP-SM, en se basant :

- sur le pic moléculaire afin d'établir les formules brutes envisageables pour chaque composé ;
- en comparant les spectres de masse obtenus expérimentalement avec les bases de données du NIST et de l'AIST.

Les structures des molécules de plus haut poids moléculaire, indisponibles dans les banques de spectres consultées, ont été proposées en prenant comme référence :

- les fragments déjà identifiés car rencontrés dans les spectres de masse de composés plus légers ;
- les fragmentations observées.

Dans le cas de composés présentant plusieurs isomères de position, un seul de ces isomères a été représenté. Le chromatogramme en phase gazeuse de l'extrait obtenu pour le catalyseur RuCe800_350 est proposé en Fig. 2. La totalité des molécules identifiées n'y est pas présentée car certaines espèces visibles en CLHP ne l'étaient pas en CPG.

Les molécules extraites sont des composés aromatiques polycycliques et davantage oxygénés que le phénol. La dernière observation n'est guère surprenante puisque la formation du dépôt se déroule au cours d'une réaction d'oxydation et il a, par ailleurs, été vérifié expérimentalement qu'elle n'avait lieu qu'en présence d'oxygène. Les cycles aromatiques à six atomes de carbone, correspondant aux unités phénoliques condensées, sont liés entre eux par des fonctions éthers, carbonyles et/ou directement par liaison entre deux atomes de carbone. Les structures proposées n'ont pas été vérifiées par des techniques d'analyse complémentaires mais l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des catalyseurs « cokés » confirme la présence de groupements

O–H (3400–3500 et 3270/cm), C–H (3075, 2835/cm et plusieurs bandes entre 980 et 750/cm), C=O (1710/cm), C–O (1020 et 1430/cm) et C=C (1670, 1590–1600 et 1560/cm). Ces spectres FT-IR étaient toutefois trop compliqués pour être interprétés de manière plus approfondie. La présence dans le dépôt de composés de type aromatique, aliphatique et/ou présentant des fonctions alcools et éthers a également été rapportée dans la littérature [7,13,18].

Il est généralement reconnu que la réaction d'oxydation du phénol procède selon un mécanisme impliquant des radicaux libres [10,19]. Il n'est donc pas surprenant de constater la formation d'espèces de hauts poids moléculaires à laquelle ce type de mécanisme peut facilement mener. Bien que de structures différentes, des dimères et des trimères aromatiques hydroxylés de la famille des diphenyléthers, des biphenyles, des dibenzofuranes et des dibenzodioxines ainsi que d'autres espèces aromatiques polycycliques ont été identifiés au cours de l'élimination du phénol en phase aqueuse par :

- l'oxygène moléculaire en conditions supercritiques [20] ;
- le réactif de Fenton [21] ;
- adsorption sur charbon actif en milieu oxydant [22].

La formation de ces espèces a été attribuée au couplage oxydant du phénol. Compte tenu des structures des composés rencontrés dans la présente étude, il paraît impossible d'attribuer leur formation uniquement à une réaction de couplage du phénol avec lui-même et l'implication, dans le mécanisme de polymérisation, d'intermédiaires issus de l'oxydation incomplète du phénol semble requise. La formation de liaisons C–C et C–O pontantes peut s'expliquer simplement par la perte de molécules d'eau : par exemple, une bis(hydroxyphényl)méthanone (PM=214 uma) en se déshydratant peut donner, en fonction des positions des groupements hydroxyles sur chacun de ses cycles aromatiques, soit la

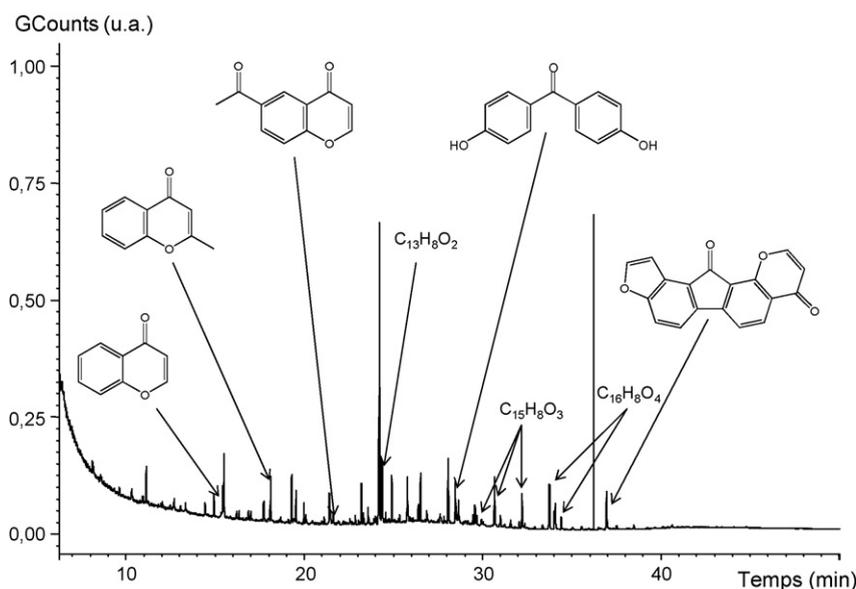


Fig. 2. Chromatogramme en phase gazeuse de l'extrait obtenu pour le catalyseur RuCe800_350.

9H-xanthén-9-one soit une hydroxy-9H-fluorén-9-one (PM = 196 uma). En revanche, l'existence de groupements carbonyles pontants entre deux unités phénoliques laisse envisager la participation d'espèces autres que le phénol. Par exemple, le glyoxal est susceptible de produire des radicaux formyle HCO [23] qui pourraient être à l'origine de ces fameux ponts carbonyles. Il est important de noter que si la structure des dimères et trimères identifiés dans nos travaux diffère de celles mentionnées dans les trois études citées précédemment, ces dernières ont été effectuées dans des conditions de température et de pression différentes et, dans certains cas, en employant un agent oxydant autre que l'oxygène. De plus, elles ont été réalisées, pour la première, en l'absence de catalyseur et, pour les deux autres, en présence de sulfate de fer(II) aqueux ou de charbon actif. Or la présence d'un catalyseur modifie le chemin réactionnel et la nature du dépôt carboné peut changer en fonction du catalyseur [7]. Enfin, les faibles rendements obtenus lors des extractions interdisent d'écarter la présence de ces composés, dont la non-détection pourrait être due à un manque d'affinité avec le solvant d'extraction.

Les nombres d'atomes d'oxygène et d'hydrogène dans les molécules identifiées sont en accord avec l'observation d'une consommation d'oxygène légèrement supérieure à la formation de dioxyde de carbone en OTP. De plus, le rapport $n(H)/n(C)$ entre le nombre d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone de ces molécules varie entre 0,44 et 0,80, ce qui coïncide avec les valeurs expérimentales, qui s'étendent de 0,47 à 0,73 (avec une moyenne de 0,60) sur l'ensemble des catalyseurs étudiés. La valeur de ce rapport $n(H)/n(C)$ diminue avec le poids moléculaire des composés, c'est-à-dire avec le degré de polymérisation, ce qui est logique puisque la polymérisation se fait par formation de liaisons C–C et C–O au détriment des liaisons C–H et O–H. Compte tenu de l'absence de réel motif de répétition dans les dimères et trimères identifiés, il est difficile de proposer une formule brute pour un polymère de haut degré de polymérisation. Cela est d'autant plus vrai que le dépôt carboné évolue en fonction du temps de réaction [18], puisqu'il peut, lui aussi, être dégradé par oxydation. Toutefois, si un tel polymère venait à être formé, il présenterait un rapport $n(H)/n(C)$ bien inférieur à ceux des produits de condensation présentés dans le Tableau 2. La concordance entre les formules des molécules identifiées et les analyses globales de la phase adsorbée que sont l'analyse élémentaire et l'OTP, suggère que ces composés, qui résultent principalement de la condensation de deux à trois unités phénoliques, seraient représentatifs de la phase adsorbée. Néanmoins, si cette hypothèse est, effectivement, appuyée par les conclusions de Hamoudi et al., selon lesquelles le dépôt carboné serait constitué d'aromatiques de faible

degré de polycondensation (approximativement quatre cycles aromatiques) [18], les faibles rendements d'extraction ne permettent, une nouvelle fois, pas d'exclure totalement la formation d'autres espèces, et notamment celle d'un polymère plus lourd.

4. Conclusion

Une diminution de l'activité au cours de la réaction d'OVH du phénol sur des catalyseurs à base de ruthénium et de platine supportés sur cérine et cérine dopée a pu être observée. Ce phénomène de désactivation résulte du blocage des sites actifs par une couche d'espèces adsorbées sur la totalité de la surface catalytique. Des molécules de la famille des chroménones, des xanthénones et des fluorénones ont pu être extraites de cette phase adsorbée et identifiées par GC-SM et CLHP-SM. Elles sont vraisemblablement formées, selon un mécanisme radicalaire, par la condensation du phénol avec des produits de son oxydation incomplète.

L'identification des composés responsables de la désactivation des catalyseurs d'OVH est une étape clé à la mise au point de stratégies visant soit à empêcher ou, tout du moins, restreindre leur formation soit à favoriser leur élimination.

Références

- [1] S.-H. Lin, R.-S. Juang, *J. Environ. Manage* 90 (2009) 1336.
- [2] M. Bajaj, C. Gallert, J. Winter, *J. Hazard. Mat* 162 (2009) 1330.
- [3] V.S. Mishra, V. V. Mahajani, J.B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res* 34 (1995) 2.
- [4] F. Luck, *Catal. Today* 53 (1999) 81.
- [5] A. Cybulski, *Ind. Eng. Chem. Res* 46 (2007) 4007.
- [6] H.R. Devlin, I.J. Harris, *Ind. Eng. Chem. Res. Fundam* 23 (1984) 387.
- [7] S.-K. Kim, S.-K. Ihm, *Topics Catal.* 33 (2005) 171.
- [8] S. Hamoudi, A. Sayari, K. Belkacemi, L. Bonneviot, F. Larachi, *Catal. Today* 62 (2000) 379.
- [9] M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* 81 (2003) 547.
- [10] A. Pintar, J. Levec, *J. Catal* 135 (1992) 345.
- [11] S. Nouisir, S. Keav, J. Barbier Jr., M. Bensitel, R. Brahmi, D. Duprez, *Appl. Catal. B Environ* 84 (2008) 723.
- [12] A. Trovarelli, C. De Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- [13] S. Hamoudi, F. Larachi, *Ind. Eng. Chem. Res* 37 (1998) 3561.
- [14] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Appl. Catal. B Environ* 72 (2006) 1.
- [15] J.J. Delgado, J.A. Pérez-Omil, J.M. Rodríguez-Izquierdo, M.A. Cauqui, *Catal. Commun* 7 (2006) 639.
- [16] J. Wang, W. Zhu, S. Yang, W. Wang, Y. Zhou, *Appl. Catal. B Environ* 78 (2008) 30.
- [17] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, *J. Catal* 177 (1998) 247.
- [18] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Adnot, A. Sayari, *J. Catal* 185 (1999) 333.
- [19] A. Sadana, J.R. Katzer, *J. Catal* 35 (1974) 140.
- [20] T.D. Thornton, P.E. Savage, *J. Supercrit. Fluids* 3 (1990) 240.
- [21] J. Poerschmann, U. Trommler, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 5570.
- [22] E.Y. Osei-Twum, N.S. Abuzaid, G. Nahkla, *Bull. Environ. Contam. Toxicol* 56 (1996) 513.
- [23] J. Tadić, G.K. Moortgat, K. Wirtz, *J. Photochem. Photobiol. A Chem* 177 (2006) 116.