

Origine de la désactivation d'une zéolithe HY désaluminée au cours de la synthèse d'hydroxyacétophénones

Isabel Neves, Patrick Magnoux*, Michel Guisnet

UFR Sciences, Université de Poitiers, URA CNRS 350,
Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique,
40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

(reçu le 16 juin 1994, accepté le 17 décembre 1994)

Summary – Origin of the deactivation of a dealuminated HY zeolite during the synthesis of hydroxyacetophenones. Hydroxyacetophenones are produced from phenylacetate or equimolar mixtures of phenylacetate and water or phenol and acetic acid at 400°C on a dealuminated HY zeolite (Si/Al = 15). This reaction is accompanied by the rapid formation of secondary heavy products. These products remain blocked in the zeolite pores because of their great polarity are responsible for the rapid deactivation of the zeolite. Adsorption of nitrogen or *n*-hexane on deactivated zeolites shows that the deactivation is essentially due to the blocking of the access to the active sites of reactants. However, the more pronounced deactivation that occurs when pure phenylacetate is used as reactant is due to the dehydroxylation of the zeolite with transformation of phenylacetate into phenol and acetic acid.

HY zeolite / hydroxyacetophenone / coke composition / deactivation / adsorption

Introduction

La grande acidité des zéolithes et la sélectivité particulière que leur donne leur structure poreuse (sélectivité de forme) font qu'elles sont utilisées comme catalyseurs dans de nombreux procédés du raffinage et de la pétrochimie [1-3]. Les zéolithes acides devraient connaître un grand développement comme catalyseurs pour la synthèse de produits pharmaceutiques [7]. Les premiers travaux [8, 9] ont montré que les hydroxyacétophénones pouvaient être obtenues sur zéolithes HY ou HZSM5 par transformation de l'acétate de phényle ou du mélange phénol-acide acétique. Une désactivation très rapide des zéolithes est toutefois observée.

L'objectif de l'étude réalisée ici sur une zéolithe HY désaluminée est de comprendre l'origine de cette désactivation. On montrera que quel que soit le réactif choisi : acétate de phényle pur ou en mélange avec l'eau, phénol + acide acétique, cette désactivation est due pour l'essentiel au blocage par des molécules polaires retenues dans les pores de l'accès des réactifs aux sites acides internes. Toutefois une autre cause de désactivation est mise en évidence lors de la transformation de l'acétate de phényle pur.

Partie expérimentale

La zéolithe HY désaluminée (HYD) que nous avons utilisée a été fournie par la Société Zéocat. Son rapport Si/Al global obtenu par analyse chimique est voisin du rapport Si/Al du réseau estimé à partir du paramètre de maille (déterminé par diffraction X) par la formule proposée par Breck et Flanigen [10]. On peut donc considérer que cette zéolithe ne présente pas d'espèces aluminiques extraréseau. La formule de maille élémentaire de cette zéolithe s'écrit :



Sa cristallinité estimée par diffraction X selon la méthode ASTM D 3906-80 est élevée (70% de celle d'une zéolithe NH_4NaY très bien cristallisée utilisée dans notre laboratoire comme référence [11]). Les isothermes d'adsorption de l'azote et du *n*-hexane sont proches du type I de la classification de Brunauer [12]. Elles montrent toutefois l'existence à côté des micropores de mésopores créés vraisemblablement lors de la préparation de la zéolithe HY par steaming et traitement acide. La taille de ces mésopores a été estimée [13] comprise entre 30 et 40 Å de diamètre.

Les transformations de l'acétate de phényle (AP), de mélanges équimolaires acétate de phényle-eau et phénol (P)-acide acétique (AA) et de l'acide acétique (AA) ont été étudiées à 673 K dans un réacteur à flux opérant à la pression atmosphérique et contenant 0,5 g de zéolithe. Les conditions de débit et de pression des réactifs sont indiquées dans le tableau I. Les produits de réaction sont collectés dans un piège à glace et analysés par chromatographie en phase gaz (Intersmat IGC 16 équipé d'une colonne capillaire

* Correspondance et tirés à part

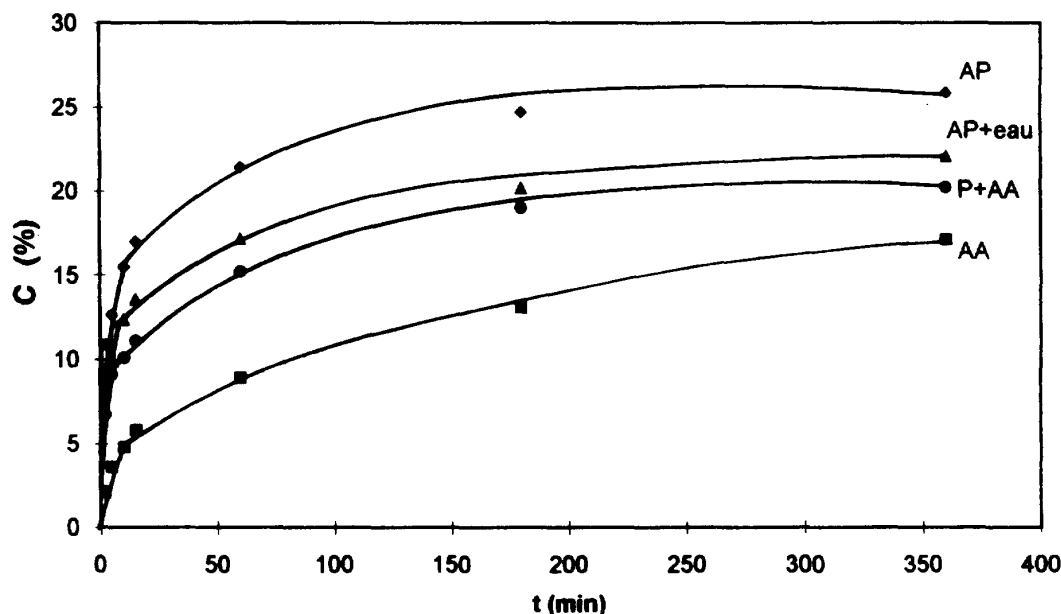


Fig 1. Pourcentage de «coke» en fonction du temps de travail.

CP Sil 5 en silice fondue). Avant récupération pour analyse du «coke» l'échantillon de zéolithe est traité sous débit d'azote (environ $3,5 \text{ Lh}^{-1}$) pendant 30 minutes à 673 K puis refroidi rapidement. Les techniques utilisées pour extraire le «coke» de la zéolithe et déterminer sa composition ont été décrites par ailleurs [14].

Tableau I. Conditions opératoires.

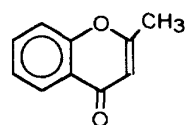
Réactifs	AP ou P		H ₂ O ou AA		Azote
	P (bar)	D (mmol h ⁻¹)	P (bar)	D (mmol h ⁻¹)	P (bar)
AP	0,1	16			0,90
AP + H ₂ O	0,1	16	0,13	21	0,77
P + AA	0,05	14	0,05	14	0,90
AA			0,05	17,5	0,95

Résultats

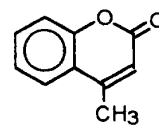
Produits formés et évolution en fonction du temps

A partir de l'acétate de phényle (AP) seul ou en mélange avec l'eau le produit majoritaire est le phénol tandis qu'à partir du mélange phénol (P)-acide acétique (AA) c'est l'acétate de phényle. Les autres principaux produits aromatiques formés sont les *ortho*- et *para*-hydroxyacétophénone (*o*- et *p*-HAP). On observe en outre la formation en quantité plus faible de *p*-acétoxyacétophénone (*p*-AXAP), de 2-méthylchromone et 4-méthylcoumarine (MC). L'acide acétique et l'acétone sont également observés tandis que le cétène, produit probable de conversion de AP pur n'est pas mis en évidence. La récupération de ces produits légers n'étant pas totale, il ne nous a pas été possible d'effectuer de façon précise un bilan matière complet. C'est

pourquoi on ne considèrera ici que les rendements en produits aromatiques.



2-méthyl chromone



4-méthyl coumarine

On observe en outre la formation de composés qui restent bloqués sur le catalyseur et que par analogie avec les produits déposés sur les catalyseurs au cours des réactions d'hydrocarbures nous avons réunis sous le nom de «coke». La figure 1 donne en fonction du temps le pourcentage de «coke» retenu sur la zéolithe au cours de la transformation de AP, AP + H₂O, P + AA et AA. La vitesse de formation de «coke» (exprimée en moles de réactif transformé en «coke» par heure et par gramme de catalyseur) initialement très grande diminue quand le temps de réaction augmente devenant pratiquement nulle après 2 heures de réaction sauf à partir de AA pur. Quel que soit le temps de travail, la vitesse de formation de «coke» dépend du réactif utilisé :

$$V_{AP} > V_{AP+eau} > V_{P+AA} > V_{AA}$$

Après 2 minutes

$$V_{AP} = 1,15 \quad V_{AP+eau} = 1,5 \quad V_{P+AA} = 4,6 \quad V_{AA}.$$

Au cours des deux premières minutes de réaction, AP est totalement transformé en «coke» s'il est utilisé pur et à 92% s'il est utilisé en présence d'eau ; le mélange P + AA est transformé à 76% et AA à 75%. La

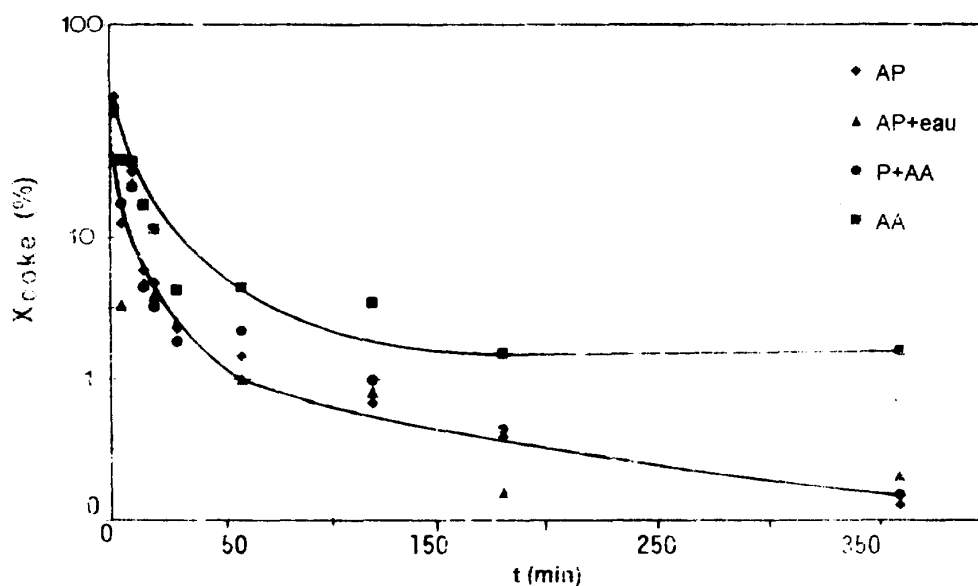


Fig 2. Conversion des différents réactifs en «coke» en fonction du temps de travail. La conversion en «coke» est indiquée en coordonnées logarithmiques.

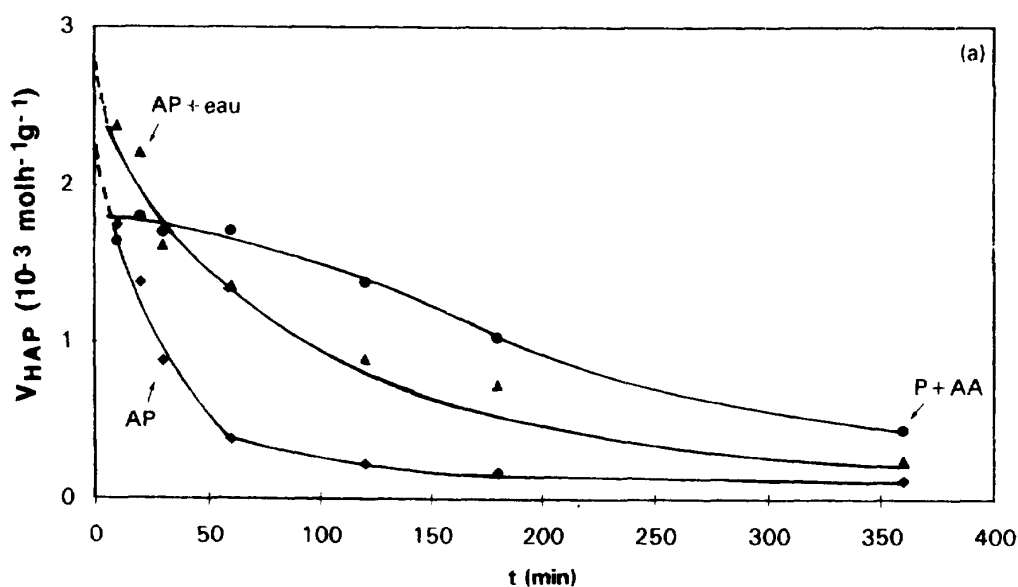


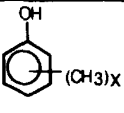
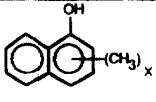
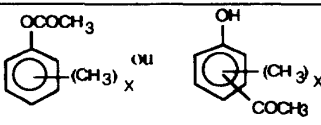
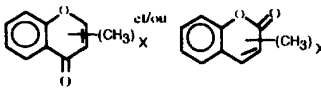
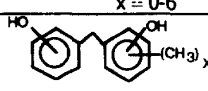
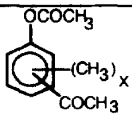
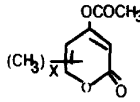
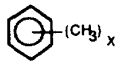

Fig 3. Evolution de la vitesse de transformation de AP ou P en hydroxyacétophénones (HAP) en fonction du temps de travail.

figure 2 montre que la conversion en «coke» diminue par la suite très rapidement devenant inférieure à 1% après 80 minutes de réaction (excepté à partir de l'acide acétique pur).

Pour le calcul des rendements en produits désorbés nous avons tenu compte de cette conversion des réactifs en «coke». La conversion de AP en phénol, très élevée initialement (30% pour AP pur et 45% en présence d'eau) diminue rapidement au cours de la première

heure de réaction puis plus lentement. Au contraire la conversion de P en AP augmente avec le temps de travail (de 2% initialement à 13% au delà de 200 minutes). La figure 3 montre l'évolution avec le temps de travail de la vitesse de transformation de AP ou de P en HAP (*ortho* + *para*). Initialement (extrapolation au temps zéro) la vitesse de production de HAP semble plus élevée à partir du mélange AP + H₂O qu'à partir de AP pur et du mélange P + AA. La désactivation est

Tableau II. Formule des principaux constituants du «coke» soluble formé à partir de AP, AP + H₂O et P + AA sur HY.

Formule générale	Formule développée	T _{eb} (°C)	Taille (Å)
		760 mmHG	
C _n H _{2n-6} O (A)	 x = 0-2	182 - 222	6,0 à 6,5
C _n H _{2n-12} O (B)	 x = 0-3	280 - 340	(7,0x5,0)
C _n H _{2n-8} O ₂ (C)	 x = 0-5	196 - 300	6,0 à 7,5
C _n H _{2n-12} O ₂ (D)	 x = 0-6	298 - 418	(8,0 x 6,0)
C _n H _{2n-14} O ₂ (E)	 x = 0-4	300 - 350	(8,0 x 7,0)
C _n H _{2n-10} O ₃ (F)	 x = 1-4	236 - 316	(9,0 x 6,0)
C _n H _{2n-8} O ₄ (G)	 x = 0-3	245 - 325	7,0
C _n H _{2n-6} (H)	 x = 0-6	80 - 200	6,0
C _n H _{2n-12} (I)	 x = 0-8	218 - 378	(7,0 x 6,0)

très rapide à partir de AP pur, un peu plus lente à partir du mélange AP + eau et encore plus lente à partir du mélange P + AA. Ceci fait qu'après 3 heures de réaction la production de HAP à partir de P + AA est 4 fois plus rapide qu'à partir de AP pur et environ 2 fois plus rapide qu'à partir du mélange AP + eau. Le rapport *o/p* HAP ne dépend pas du temps de travail ce qui montre que la désactivation affecte de façon identique la formation de ces isomères. Ce rapport est plus élevé à partir de P + AA (environ 17) qu'à partir de AP + H₂O (environ 8) et qu'à partir de AP pur (environ 5).

Composition du «coke»

La méthode développée pour déterminer la composition du «coke» résultant de la transformation d'hydrocarbures sur zéolites a été utilisée ici. La zéolithe est tout d'abord dissoute dans une solution d'acide fluorhydrique puis les composants du «coke» solubles dans le chlorure de méthylène sont récupérés.

La solubilité du «coke» dans le chlorure de méthylène dépend à la fois de la teneur en «coke» et du réactif utilisé (AP, AP + eau, P + AA ou AA). Plus la teneur en «coke» est élevée plus le pourcentage de solubilisa-

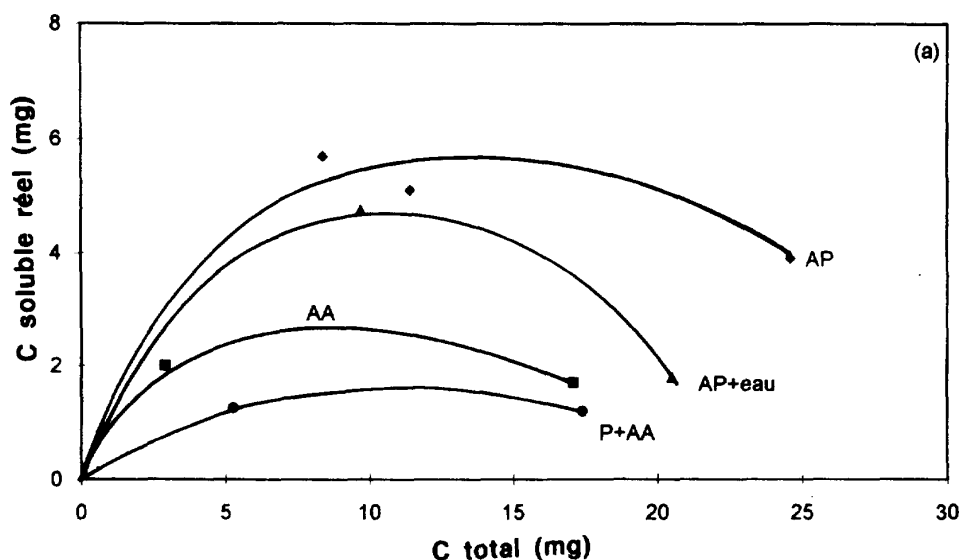


Fig 4a. Evolution de la quantité du «coke» soluble réel en fonction de la quantité totale de «coke» (en mg de «coke» pour 100 mg de zéolithe).

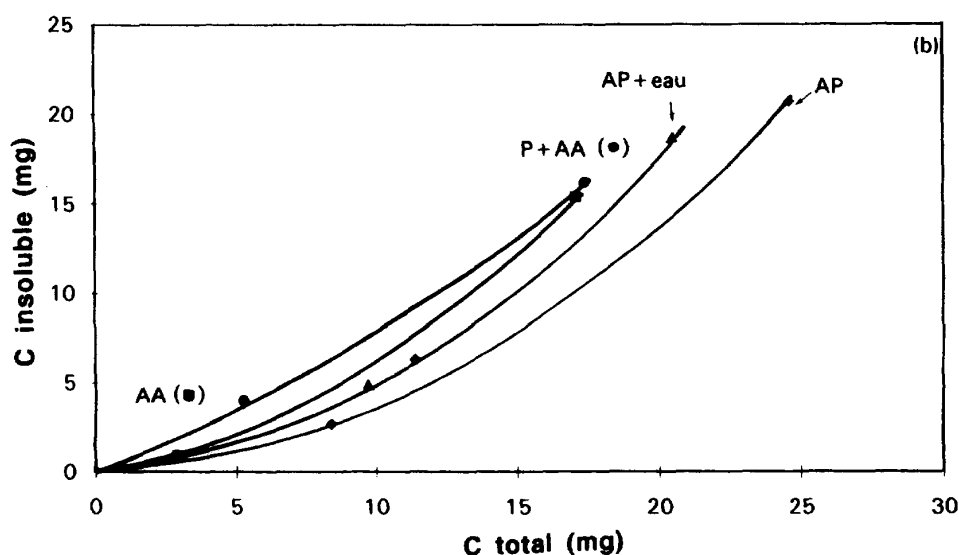


Fig 4b. Evolution de la quantité du «coke» insoluble en fonction de la quantité totale de «coke» (en mg de «coke» pour 100 mg de zéolithe).

tion est faible. Par ailleurs pour une même teneur en «coke» la solubilité est plus faible à partir de AA qu'à partir des mélanges P + AA et AP + H₂O et surtout qu'à partir de AP pur.

L'analyse du «coke» soluble dans le chlorure de méthylène a été réalisée par diverses techniques : analyse élémentaire, résonance magnétique nucléaire du proton (HRMN), chromatographie en phase gazeuse (CPV) et couplage chromatographie phase gazeuse-spectrométrie de masse (CPV-SM). Les composés du «coke» soluble peuvent être classés en neuf familles dont les constituants diffèrent par le nombre de groupes méthyle. Ces familles sont présentées dans le tableau II

avec les températures d'ébullition et les tailles des divers constituants. Le pourcentage massique de chaque famille a été établi par chromatographie en supposant, puisque la détection se fait par ionisation de flamme, que la surface des pics est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone.

On note la présence dans le «coke» soluble d'une quantité non négligeable de phénol et d'hydroxyacétophénone (de 20 à 40% à partir de AP et 70-75% à partir de P + AA). Ces composés, réactif ou produits simples de transformation sont donc retenus très fortement dans les pores de la zéolithe puisque non désorbés par un traitement de 30 minutes à 400°C sous flux d'azote.

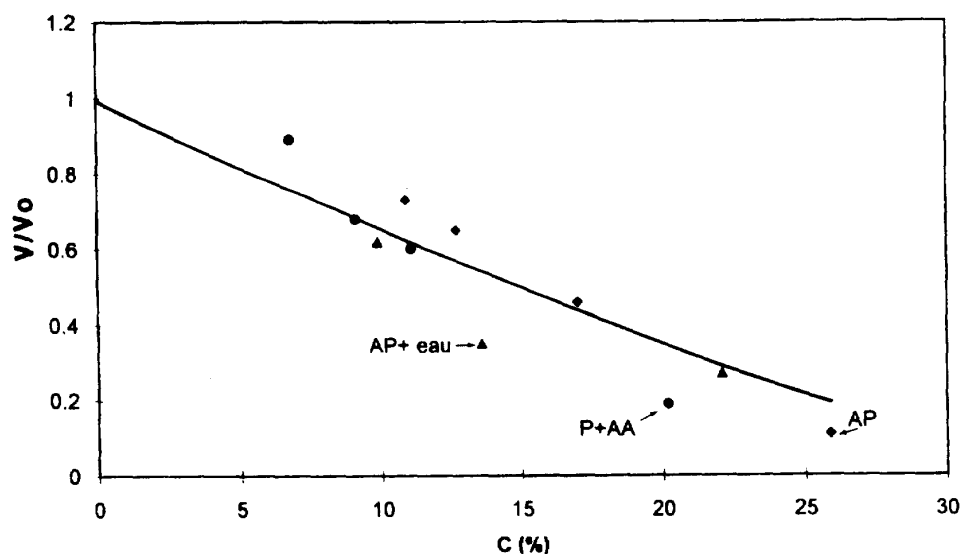


Fig 5. Evolution du rapport des volumes de *n*-hexane adsorbé sur les échantillons cokés et non cokés (V/V_0) en fonction du pourcentage de «coke» total.

L'acétate de phényle n'est observé qu'à l'état de traces ce qu'on pourrait lier à sa transformation en phénol durant le traitement de solubilisation de la zéolithe. Toutefois ceci ne semble pas être le cas : le traitement de solubilisation par l'acide fluorhydrique appliqué à une silice imprégnée d'acétate de phényle n'amène aucune hydrolyse de ce composé. Par ailleurs des composés présentant des groupes acétyle sont identifiés dans le «coke» soluble. Ceci signifie que les phénols sont beaucoup plus retenus que les acétates aromatiques dans les pores de la zéolithe Y.

Les teneurs totales en «coke» et les teneurs réelles en «coke» soluble ont été obtenues par soustraction aux valeurs obtenues expérimentalement des quantités de phénol et d'hydroxyacétophénone présentes dans le «coke» soluble. Les figures 4 a et b donnent l'évolution de la production réelle de «coke» soluble et de la production de «coke» insoluble en fonction de la production totale de «coke» (en mg de «coke» pour 100 mg de zéolithe). Quel que soit le réactif au moins une partie du «coke» insoluble résulte de la transformation du «coke» soluble (maximum sur les courbes de la figure 4 a). A partir de AP pur ou en présence d'eau le «coke» insoluble n'est pas un produit primaire de réaction et résulte donc totalement de la transformation du «coke» soluble. En revanche le «coke» insoluble semble directement formé à partir de AA ou de P + AA.

La distribution des composants du «coke» soluble dépend du réactif utilisé; par ailleurs elle évolue avec le temps de travail donc avec la teneur en «coke». Toutefois, quel que soit le réactif et le temps de travail, les méthylcoumarines et méthylchromones (Famille D, tableau II) sont les produits majoritaires.

Influence du dépôt de «coke» sur la capacité d'adsorption de la zéolithe

Les isothermes d'adsorption de l'azote (à -196°C) et du *n*-hexane (à 0°C) ont été déterminées sur les échan-

tillons cokés à 2, 5, 15 et 360 min. Les isothermes obtenues ne dépendent pas de l'adsorbat utilisé. La forme de l'isotherme évolue avec la teneur en «coke» mais reste toujours voisine du type I dans la classification de Brunauer. Le «coke» bloque l'accès non seulement aux micropores de la zéolithe (diminution du volume adsorbé à P/P_0 faible) mais aussi aux mésopores créés lors de la désalumination (diminution du volume adsorbé entre des valeurs de P/P_0 de 0,1 et 1). Des isothermes nous avons tiré les valeurs des capacités d'adsorption pour $P/P_0 = 1$ et porté ces valeurs en fonction de la teneur en «coke». La figure 5 montre que l'effet du «coke» dépend peu de son origine : les points obtenus pour des échantillons cokés à partir de réactifs différents se placent pratiquement sur la même courbe.

Discussion

La synthèse d'hydroxyacétophénone (HAP) à partir de AP ou des mélanges équimolaires AP + H_2O ou P + AA sur une zéolithe HY est accompagnée d'une formation très rapide de produits lourds qui restent bloqués dans les pores et/ou sur la surface externe des cristallites. Ces produits lourds que nous appellerons «coke» sont vraisemblablement responsables de la désactivation rapide de la zéolithe.

Formation de HAP et formation de «coke»

Initialement la formation de «coke» est très rapide, beaucoup plus rapide que la formation des produits désorbés et notamment des HAP. Ainsi la vitesse initiale de formation des HAP est comprise entre 2 et $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ quel que soit le réactif tandis que la vitesse initiale de formation du «coke» est égale à $26 \cdot 10^{-3}$ à partir de AP pur, à $21 \cdot 10^{-3}$ à partir de AP + H_2O et à $9 \cdot 10^{-3}$ à partir de P + AA. Sur le catalyseur neuf la vitesse de formation du «coke» est donc de 3 à 12 fois

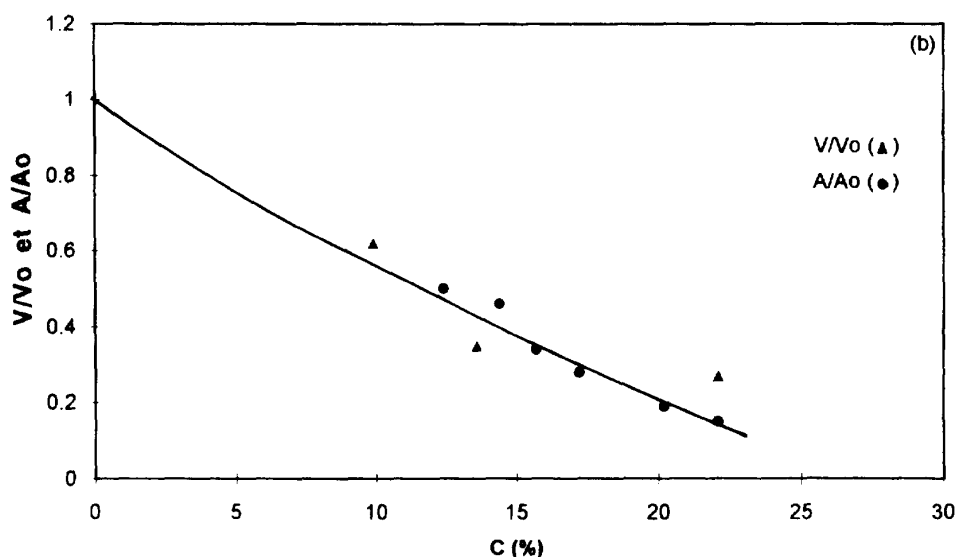


Fig 6a. Evolution de (V/V_o) et du rapport des activités de formation en HAP pour $t = 10$ minutes et $t = 0$ (A/A_o) pendant la transformation du mélange AP + H₂O en fonction du pourcentage de «coke» total.

plus grande que la vitesse de production des HAP. Ce rapport élevé des vitesses de formation de «coke» et de C-acylation s'explique par la très forte rétention des molécules de réactifs et des produits de réaction dans les pores de la zéolithe Y. Leur rétention n'est pas due à un blocage stérique (les molécules sont de taille inférieure à la taille des pores) ni à leur faible volatilité (le phénol qui est très fortement retenu a une température d'ébullition de 182°C, donc très inférieure à la température de réaction). Cette rétention peut être attribuée à une adsorption très forte du phénol et des produits de réaction tels que les HAP, les chromones et coumarines sur les centres acides de la zéolithe.

Localisation des molécules de «coke»

La composition du «coke» permet de discuter de sa localisation. Les molécules de «coke» soluble sont nécessairement localisées dans les supercages de la zéolithe. En effet leur volatilité est trop grande pour qu'elles restent sur la surface externe des cristallites après le traitement de 30 minutes à 400°C qui précède la récupération de l'échantillon. La rétention de ces molécules n'est cependant pas due à un blocage stérique : en effet leur taille est inférieure au diamètre des pores ce qui leur permet de se désorber de la zéolithe. Les composés les plus importants du «coke» soluble (famille D) se retrouvent d'ailleurs en partie dans les produits (désorbés) de la réaction. Leur désorption est probablement limitée à la fois par leur taille et par leur (forte) adsorption sur les sites acides.

Les molécules de «coke» insoluble, quant à elles, proviennent de la croissance des molécules de «coke» soluble (fig 4). Cette croissance peut se faire à l'intérieur des pores de la zéolithe ou encore vers la surface externe des cristallites ou vers les mésopores, à partir des molécules

de «coke» soluble situées dans les supercages au voisinage de la surface externe ou des mésopores. Ce débordement des molécules du «coke» sur la surface externe qui a été observé lors du craquage du *n*-heptane sur diverses zéolithes [15] est également très probable ici. Des expériences complémentaires par microscopie électronique à transmission devraient permettre de discuter cette proposition. Quoi qu'il en soit, les mesures d'adsorption mettent en évidence un blocage par le «coke» de l'accès des réactifs non seulement aux micropores mais aussi aux mésopores créés lors de la désalumination.

Origine de la désactivation de la zéolithe Y

Les mesures d'adsorption démontrent que le dépôt de «coke» est la principale cause de la désactivation de la zéolithe. En effet ce dépôt provoque une diminution très nette du volume poreux accessible aux adsorbats azote et *n*-hexane donc aux réactifs. Lorsque les mélanges sont utilisés comme réactifs, le «coke» a pratiquement le même effet sur le volume poreux que sur la vitesse de production des HAP (fig 6a et b). Ceci indique que la désactivation est due uniquement au blocage de l'accès du réactif au volume poreux. En revanche quand la réaction est réalisée à partir de AP pur, la désactivation est plus marquée que la diminution du volume poreux (fig 6c). La désactivation ne résulte donc pas seulement du blocage de l'accès au volume poreux.

La cause de cette désactivation supplémentaire pourrait être une déshydroxylation de la zéolithe par le cétène résultant de la coupure de l'acétate de phényle. En effet le cétène n'est pas observé dans les produits de transformation de l'acétate de phényle pur ce qu'on peut attribuer à son hydrolyse rapide en acide acétique, l'eau nécessaire provenant de la zéolithe.



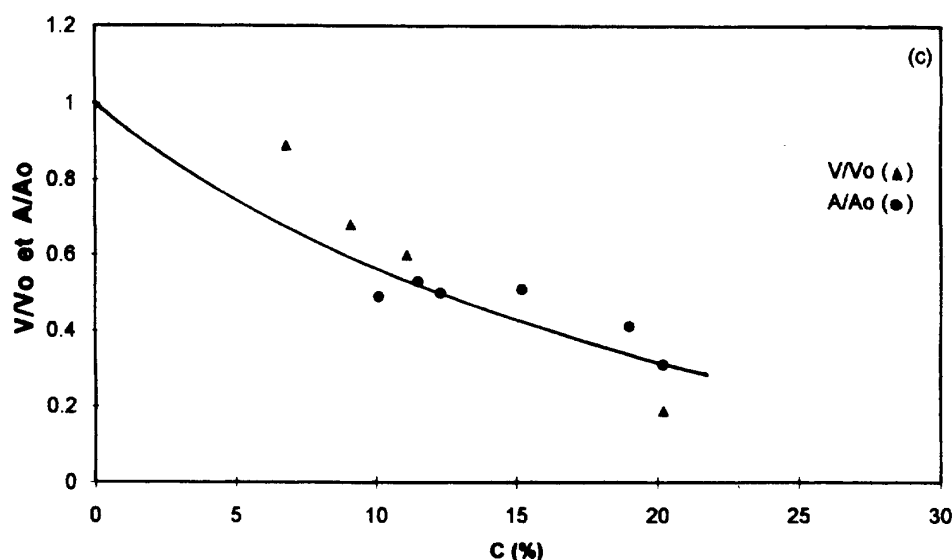


Fig 6b. Evolution de (V/V_0) et du rapport des activités de formation en HAP pour $t = 10$ minutes et $t = 0$ (A/A_0) pendant la transformation du mélange P + AA en fonction du pourcentage de «coke» total.

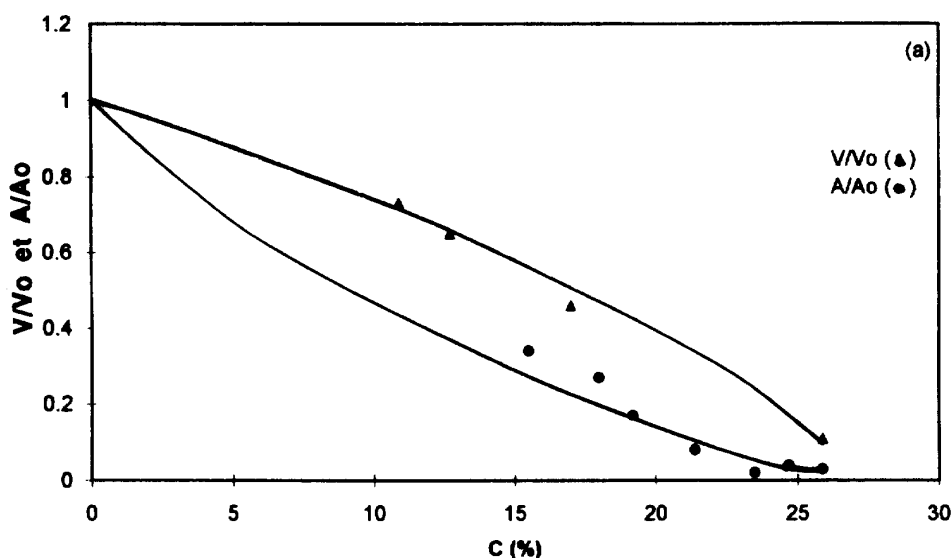
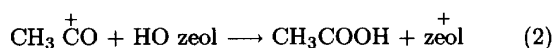


Fig 6c. Evolution de (V/V_0) et du rapport des activités de formation en HAP pour $t = 10$ minutes et $t = 0$ (A/A_0) pendant la transformation de AP en fonction du pourcentage de «coke» total.



Cette déshydroxylation a déjà été invoquée par d'autres auteurs [16, 17] pour expliquer la désactivation des zéolithes. En présence d'eau, ajoutée au réactif (AP + eau) ou formée en cours de réaction (P + AA) le cétène n'est pas formé et la désactivation n'est plus liée qu'au blocage des pores par le «coke».

Afin de mieux comprendre le mode de désactivation de la zéolithe par le «coke», nous avons comparé le volume V_R réellement occupé par le «coke» au volume V_A apparemment occupé déduit des mesures

d'adsorption. Pour estimer V_R nous avons pris pour le «coke» soluble une masse volumique de 1 g cm^{-3} (c'est-à-dire voisine de celle de principaux constituants) et pour le «coke» insoluble la masse volumique du graphite soit $2,2 \text{ g cm}^{-3}$. Cette valeur est probablement surestimée, le «coke» insoluble pouvant comprendre des constituants polyaromatiques moins denses que le graphite. La figure 7 montre que V_R/V_A est presque identique quand AP + eau et P + AA sont utilisés comme réactifs; en revanche V_R/V_A est plus grand à partir de AP ce qui indique un blocage des pores plus limité. Ceci peut être lié à la proportion plus faible des constituants insolubles dans le «coke»

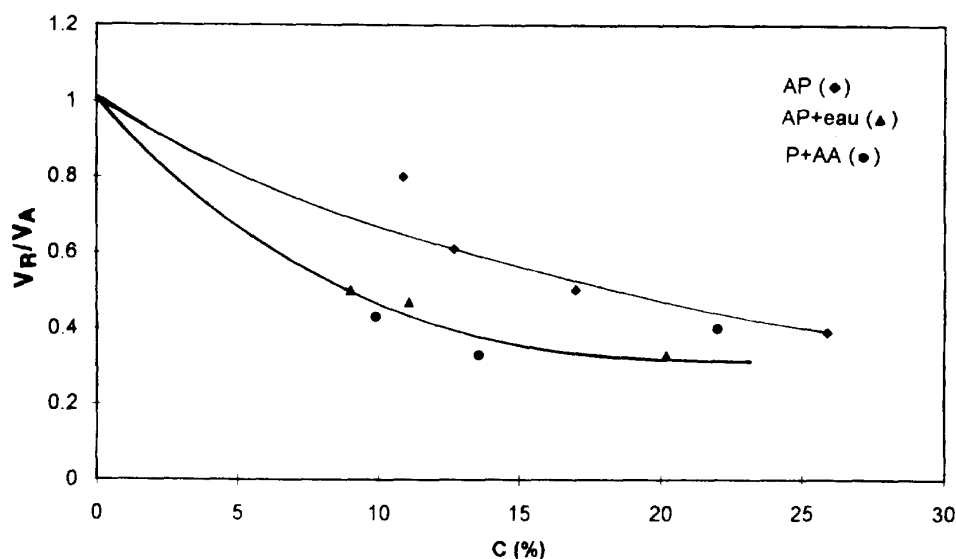


Fig 7. Evolution du rapport des volumes réellement et apparemment occupé par le «coke» (V_R/V_A) en fonction du pourcentage de «coke» total.

(fig 4b). Ce blocage plus limité de l'accès aux pores devrait se traduire par une désactivation plus lente alors qu'on observe une désactivation plus rapide de la zéolithe lors de la transformation de AP pur. Ceci confirme que le dépôt de «coke» n'est pas dans ce cas le seul responsable de la désactivation de la zéolithe.

Comme cela est très généralement observé [18, 19] le «coke» déposé a un effet désactivant plus marqué sur la formation de «coke» que sur celle des produits désorbés : ainsi après 10 à 30 minutes de réaction la vitesse de formation des HAP devient supérieure à la vitesse de formation du «coke». Ceci s'explique en partie par la grande exigence du processus de formation de «coke». Cette formation fait intervenir plusieurs réactions successives ce qui nécessite l'intervention de plusieurs sites acides. Par ailleurs comme on a pu le remarquer les molécules du «coke» formées initialement sont de taille limitée (elles sont toutes solubles dans le chlorure de méthylène). Par la suite ces molécules se condensent entre elles ou avec des molécules de réactif. Cette phase de croissance des molécules est fortement limitée à la fois par des contraintes stériques et par le transport des molécules dans les pores déjà occupés par des molécules de «coke» ce qui n'était pas le cas lors de la formation des premières molécules de «coke».

Conclusion

A 400°C, sur une zéolithe HY désaluminée, la production d'hydroxyacétophénones à partir de l'acétate de phényle pur ou de mélanges acétate de phényle-eau et phénol-acide acétique est accompagnée de la formation très rapide de produits secondaires lourds (réunis ici sous le nom de «coke»). A faibles temps de travail donc à faibles teneurs en «coke», le «coke» est constitué de molécules assez volatiles mais très polaires qui en dépit de la température élevée de réaction sont retenues dans les pores de la zéolithe. A temps de travail plus long,

ces composés sont transformés en produits polyaromatiques. La caractérisation par adsorption d'azote ou de *n*-hexane de la zéolithe désactivée montre que la désactivation est due pour l'essentiel au blocage par le «coke» de l'accès des réactifs aux sites acides internes. Toutefois lors de la transformation de l'acétate de phényle pur la désactivation est aussi due à la consommation des sites protoniques de la zéolithe pour la production de phénol et d'acide acétique.

Références

- Maxwell IE, Stork WHJ, *In : Introduction to Zeolite Science and Practice*, Bekkum Hv, Flanigen EM, Jansen JC, Eds, Stud Surf Sci Catal, Elsevier, Amsterdam, 1991, vol 58, pp 571-628
- Chen NI, Garwood WE, Dwyer FG, *In : Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Dekker, New York, 1989, vol 36
- Corma A, *In : Zeolite Microporous solids : Synthesis. Structure. and Reactivity*, Derouane et al Eds, NATO ASI Series, Dordrecht, 1991, vol C 352, pp 373-436
- Hölderich WF, Bekkum Hv, *In : Introduction to Zeolite Science and Practice*, Bekkum HV, Flanigen EM, Jansen JC, Eds, Stud Surf Sci Catal, Elsevier, Amsterdam, 1991, vol 58, pp 631-726
- Perot G, Guisnet M, *J Mol Catal* (1990), 61, 173
- Hölderich WF, *In : New Frontiers in Catalysis*, Guzzi L et al Eds, Proc 10th Int Congr Catal, Budapest 1992, Stud Surf Sci Catal, Elsevier, Amsterdam, 1993, vol 75, pp 27-163
- Pearson DE, Carter KN, Greer CM, *J Am Chem Soc* (1953), 75, 5905
- Pouilloux Y, Bodibo JP, Neves I, Gubelmann M, Perot G, Guisnet M, *In : Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, Guisnet M et al Eds; Stud Surf Sci Catal, Elsevier, Amsterdam, 1991, vol 59, pp 513-521
- Neves I, Ribeiro FR, Bodibo JP, Pouilloux Y, Gubelmann M, Magnoux P, Guisnet M, Perot G, *In :*

- Proc 9th Int Zeol Conf Montreal, 1992*, Ballmoos R et al Eds, 1993, pp 543-550
- 10 Breck DW, Flanigen EM, *In : Molecular Sieves, Society of Chemical Industry*, London, 1968, pp 47-55
 - 11 Carvalho AP, Wang QL, Giannetto G, Cardoso D, Carvalho MB, Ribeiro FR, Nagy JB, Asswad JEH, Derouane EG, Guisnet M, *J Chim Phys* (1990) 87, 271-288
 - 12 Brunauer S, *In : The Adsorption of Gases and Vapours*, Oxford University Press, 1945
 - 13 Wheeler, *In : Catalysis*, Reinhold, New York, 1953, p 111
 - 14 Magnoux P, Roger P, Canaff C, Fouche V, Gnep NS, Guisnet M, *In : Catalyst Deactivation*, Delmon B, Froment GF Eds, *Stud Surf Sci Catal*, Elsevier, Amsterdam, 1987, vol 34, pp 327-332
 - 15 Gallezot P, Leclercq C, Guisnet M, Magnoux P, *J Catal* (1988), 114, 100-111
 - 16 Servotte Y, Jacobs J, Jacobs PA, *Proc Int Sym Zeol Catal*, Siofok, 1985, 609
 - 17 Chang CD, Chen NY, Koenig LR, Walsh DE, *Prep. ACS Div Fuel Chem* (1983), 28 (2)
 - 18 Froment GF, De Meyer J, Derouane EG, *J Catal* (1990), 124, 391-400
 - 19 Guisnet M, Magnoux P, Canaff C, *In : Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, Setton R Ed, NATO ASI Series, Dordrecht, 1985, vol C 165, pp 131-140