



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Full paper/Mémoire

Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de type MgAlCe pour l'oxydation catalytique de l'acide acétique

Preparation and characterization of MgAlCe mixed oxides for catalytic oxidation of acetic acid

Vanessa Melang Me Nze, Céline Fontaine*, Jacques Barbier Jr.

Université de Poitiers, CNRS UMR 7285, IC2MP, 4, rue Michel-Brunet, 86073 Poitiers cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 October 2015

Accepted 15 February 2016

Available online xxxx

Mots clés:

Oxydes

Cérium

Basicité

Réductibilité

Oxydation

Acide acétique

Keywords:

Oxides

Ceria

Basicity

Reducibility

Oxidation

Acetic acid

R É S U M É

Les oxydes mixtes de type MgAl ont été synthétisés *via* les méthodes co-précipitation (cp) et sol–gel (sg). Sur chaque catalyseur, du cérium est déposé en surface (0,14% molaire) afin d'en améliorer les propriétés réductrices initiales. Les échantillons MgAlCe_{0,14_cp} et MgAlCe_{0,14_sg} ont montré des propriétés intéressantes dues à la multiplicité des espèces oxygène (O₂²⁻, O²⁻ et/ou O₂⁻) de surface provenant de la cérine (CeO₂). En effet, la capacité de stockage de l'oxygène des échantillons a augmenté pour le catalyseur MgAlCe_{0,14_sg}, tandis que pour MgAlCe_{0,14_cp} un effet de synergie apparaît. Il semble que la réductibilité des matériaux soit relativement indépendante du mode de préparation. En revanche, la basicité est supérieure pour les catalyseurs préparés par co-précipitation par rapport à ceux préparés par voie sol–gel. Cette basicité accrue des catalyseurs co-précipités leur confère une activité supérieure, mais limitée par la formation supposée de carbonates au cours de la réaction d'oxydation de l'acide acétique.

© 2016 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

A B S T R A C T

MgAl mixed oxide catalysts were prepared by co-precipitation and sol–gel methods. On each catalyst, cerium is deposited on the surface (0.14 mol%) in order to improve its reducibility. MgAlCe_{0,14_cp} and MgAlCe_{0,14_sg} catalysts have shown interesting properties caused by various oxygen species (O₂²⁻, O²⁻ and/or O₂⁻) located on the surface of the materials and provided by ceria (CeO₂). In fact, the oxygen-storage capacity of these catalysts is increased for MgAlCe_{0,14_sg}, whereas a synergy effect appears for MgAlCe_{0,14_cp}. The results have shown that the reducibility of the catalysts is not related to the preparation method. However, the basicity of the catalysts prepared by the co-precipitation method is higher than that of the catalysts prepared by the sol–gel method. This basicity gives a high activity to co-precipitated catalysts, which is limited by the possible formation of carbonates during the oxidation reaction of acetic acid.

© 2016 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

* Corresponding author.

E-mail address: celine.fontaine@univ-poitiers.fr (C. Fontaine).<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.018>1631-0748/© 2016 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).Please cite this article in press as: V. Melang Me Nze, et al., Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de type MgAlCe pour l'oxydation catalytique de l'acide acétique, *Comptes Rendus Chimie* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.018>

1. Introduction

Les composés organiques volatils (COV) sont des composés toxiques et/ou précurseurs d'ozone, qui sont libérés dans l'atmosphère à température ambiante et contribuent de cette manière à la pollution de l'air [1,2]. Réduire leur émission dans l'atmosphère constitue une préoccupation environnementale et un réel enjeu de santé publique. Plusieurs procédés ont été mis en place pour limiter les émissions de COV dans l'atmosphère (biofiltres, oxydation thermique ou catalytique) [2]. Parmi ces méthodes, l'oxydation catalytique reste une technique de choix pour l'élimination, à faibles concentrations, des COV. Toutefois, l'efficacité de cette méthode dépend essentiellement de catalyseurs efficaces qui présentent une surface spécifique élevée, une bonne stabilité thermique ainsi que de bonnes propriétés oxydo-réductrices.

Plusieurs études ont été réalisées sur l'oxydation catalytique des composés organiques volatils [3–6]. L'élimination de polluants tels que le toluène, le propène ou encore le butanol a déjà été discutée dans la littérature. Cependant, les recherches concernant l'acide acétique en font rarement référence comme COV, bien qu'il soit nocif pour la santé humaine. En effet, l'acide acétique est plutôt étudié en oxydation par voie humide et considéré comme la molécule la plus réfractaire à l'oxydation d'un grand nombre de composés [7–10]. Il est présent dans l'atmosphère, car il est susceptible d'être émis par plusieurs végétaux dont il constitue la sève. Il est également émis de manière naturelle par l'homme à travers les urines, la sueur, le lait, etc. D'autres sources d'émission de l'acide acétique dans l'atmosphère proviennent des gaz d'échappement des véhicules et de la combustion de végétaux, de plastiques ou d'autres déchets [11]. L'acide acétique pur est une substance dangereuse, très corrosive et irritante. C'est un composé stable, peu dégradable mais capable de se décomposer à 442 °C en méthane, dioxyde de carbone, cétène et eau. L'oxydation voie humide catalysée (OVHC) est une technique d'élimination de polluants industriels en phase aqueuse. Elle consiste à oxyder les effluents gazeux (phénol, acide acétique...) à pression et température basses. L'OVHC de l'acide acétique a fait l'objet de plusieurs études dans la communauté scientifique. En effet, l'acide acétique est connu comme étant un intermédiaire réactionnel dans les réactions d'oxydation des composés organiques telles que l'oxydation du phénol [7].

Lors de l'oxydation par voie humide catalysée (OVHC), l'acide acétique formé en phase aqueuse peut facilement, puisque volatil, se retrouver dans la phase gazeuse. Ainsi, l'objectif de ce travail est d'utiliser des matériaux catalytiques novateurs et peu onéreux afin que leurs propriétés acido-basiques et/ou redox aident à l'oxydation totale de l'acide acétique en phase gazeuse.

Les catalyseurs choisis sont des mélanges d'oxydes à base de magnésium (Mg) et d'aluminium (Al), issus de la famille des hydrotalcites, sur lesquels un dépôt de cérium a été réalisé afin d'améliorer leur réductibilité. En effet, la littérature montre que, selon le mode de préparation et/ou par suite de l'ajout d'un métal réducteur fort tel que le cérium, il est possible d'améliorer les performances des catalyseurs [4,12]. De la même manière, les oxydes mixtes MgAl(O)

obtenus après calcination d'hydrotalcites précurseurs MgAl possèdent une grande surface spécifique capable d'améliorer l'activité des catalyseurs, une forte basicité susceptible de favoriser l'adsorption de l'acide acétique et une résistance thermique élevée. Dans ce travail, une série de catalyseurs MgAlCe_y (y: pourcentage molaire de cérium), préparés par co-précipitation et par voie sol–gel puis caractérisés par différentes techniques ont été testés dans l'oxydation de l'acide acétique à basse température ($T \leq 500$ °C) afin de déterminer leurs performances catalytiques.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des catalyseurs

2.1.1. Co-précipitation

Le catalyseur obtenu par co-précipitation a été préparé à partir d'une solution (1 mol.L⁻¹) de précurseurs de nitrates de magnésium (Mg(NO₃)₂·6H₂O) (MERCK) et d'aluminium (Al(NO₃)₃·9H₂O) (MERCK) dissous goutte à goutte dans une solution basique NaOH (1 mol.L⁻¹)/Na₂CO₃ (0,5 mol.L⁻¹) (SIGMA–ALDRICH). Le mélange est maintenu à pH ≥ 10 sous agitation pendant une nuit à 80 °C. Le précipité obtenu est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché à l'étuve à 100 °C pendant 24 h, puis calciné dans un four à moufle à 500 °C pendant 4 h (2 °C/min). Après calcination, le solide homogène Mg_(1-x)Al_(x)(O) obtenu est nommé MgAl_cp (avec $x = 0,25$ et ratio molaire Mg/Al = 3). Le catalyseur MgAlCe_{y_cp} ($y = 0,14$) est préparé par imprégnation voie humide à partir d'une solution colloïdale éthanolique d'acétate de cérium sesquihydraté Ce(C₂H₃O₂)₃·5H₂O et des précurseurs de la phase MgAl. Le mélange reste sous agitation vigoureuse pendant 1h30, puis est séché sur un banc de sable à 80 °C et calciné à 500 °C pendant 4 h. La teneur métallique en cérium est vérifiée par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES).

2.1.2. Sol–gel

Le catalyseur Mg_(1-x)Al_(x)(O), nommé MgAl_sg (avec $x = 0,25$ et ratio molaire Mg/Al = 3), est également synthétisé par la méthode sol–gel. Le précurseur éthoxyde de magnésium (C₄H₁₀MgO₂) est dissout dans un volume d'éthanol nécessaire (rapport molaire solvant/précurseur = 17). Le mélange est chauffé à reflux sous agitation vigoureuse jusqu'à 70 °C. Après 15 min d'agitation, quelques gouttes d'acide nitrique sont ajoutées pour favoriser la condensation du gel. Lorsque le pH est proche de 5, la solution obtenue est maintenue sous agitation pendant 2h30. Après cette étape, le tri-sec-butoxide d'aluminium (Al(C₄H₉O)₃) est additionné au mélange accompagné d'un volume d'eau ultra pure approprié ($n_{\text{solvant}}/n_{\text{précurseur}}$ égal à 100). L'agitation est maintenue pendant 15 min à 350 tr.min⁻¹. Le gel obtenu est ensuite séché sur un banc de sable à 80 °C, puis calciné à 500 °C pendant 4 h. Le catalyseur MgAlCe_{y_sg} ($y = 0,14$) est préparé par imprégnation voie humide, dans les mêmes conditions que le matériau obtenu en co-précipitation et sa teneur en cérium est également vérifiée par analyse ICP-OES.

La cérine (CeO₂) est obtenue par calcination d'acétate de cérium sesquihydraté à 500 °C pendant 4 h.

2.2. Caractérisations des catalyseurs

2.2.1. Surface spécifique (BET)

Les surfaces spécifiques des catalyseurs sont mesurées selon la méthode BET (Brunauer–Emmet–Teller) à l'aide d'un appareil Micromeritics TriStar 3000. Environ 200 mg de poudre sont prétraités sous vide, dans une cellule spécifique, pendant une nuit à 250 °C. Après analyse, les surfaces spécifiques sont déduites des isothermes d'adsorption–désorption de N₂ à 77 K.

2.2.2. Capacité de stockage en oxygène (CSO)

La capacité de stockage en oxygène correspond à la quantité d'oxygène immédiatement disponible sur l'échantillon. La technique utilisée consiste à suivre, en régime pulsé de monoxyde de carbone, la réduction à 400 °C par le CO des échantillons pré-calcinés à 500 °C sous O₂ [4]. Le CO₂ formé est purgé par un flux d'hélium (30 mL.min⁻¹), puis analysé en sortie du réacteur via un système chromatographique (détecteur TCD). Après un calcul numérique, la valeur obtenue, nommée CSO, représente la capacité de stockage en oxygène.

2.2.3. Chimisorption du CO₂

La chimisorption du CO₂ est une technique qui permet de mesurer la basicité des échantillons à l'aide d'un montage de chromatographie pulsée. L'échantillon est préalablement traité sous flux d'hélium (30 mL.min⁻¹) à 500 °C pendant 15 min, puis des pulses de CO₂ sont injectés toutes les 3 min jusqu'à saturation de la surface. La quantité de sites basiques correspond ainsi à la proportion du CO₂ chimisorbé sur le matériau.

2.2.4. Adsorption du CO₂ suivie par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-CO₂)

Le dioxyde de carbone est utilisé comme molécule sonde pour caractériser la basicité de surface des matériaux par l'identification des espèces carbonates formées. Le catalyseur est compressé sous 2 tonnes.cm⁻² à l'aide d'une presse hydraulique et la pastille formée (20–30 mg), de diamètre 16 mm et de surface 2 cm², est prétraitée sous vide à 450 °C pendant une nuit. L'adsorption du CO₂ est réalisée en saturant la pastille durant 30 min sous une pression de 25 mbar. Les spectres infrarouge, normalisés à 10 mg, sont enregistrés à 24 °C, 150 °C, 250 °C, 350 °C et 450 °C à l'aide du spectrophotomètre Nicolet 5700 à transformée de Fourier. La thermo-désorption du CO₂, enregistrée dans la région 1800–1200 cm⁻¹, permet d'évaluer la force des sites basiques. Le nombre de sites basiques identifiés est obtenu à température ambiante (24 °C) par la relation suivante:

$$\text{Nombre de sites (u.a.)} = \frac{\sum [\text{Aire des bandes carbonates}]}{\text{Aire totale des bandes d'adsorption}}$$

2.3. Test catalytique

Les performances catalytiques des matériaux sont évaluées au cours de la réaction d'oxydation de l'acide acétique. Cette réaction est réalisée sur la base du protocole

utilisé par Sedjame *et al.* [4], à l'aide d'un réacteur tubulaire à lit fixe, selon les conditions suivantes : mélange gazeux air synthétique-polluant contenant 20% d'O₂, 76,9% de N₂, 3% d'H₂O et 0,1% de COV avec une masse de catalyseur fixée à 140 mg, diluée dans 1 g de cordiérite. Le flux total est de 70 mL.min⁻¹. Les tests sont effectués entre 100 °C et 500 °C. En effet, les gaz sont préalablement envoyés dans le réacteur à T = 100 °C pendant 1h30, puis, une montée de température est mise en place jusqu'à 500 °C avec une rampe de 3 °C.min⁻¹. Les produits de réaction sont analysés par micro-chromatographie en phase gazeuse pilotée par un logiciel intégré (Galaxie Chromatographie). Les formules suivantes permettent le calcul de la conversion du réactif et du rendement en produits:

$$\text{Conversion} = \left(\frac{[\text{réactif}]_0 - [\text{réactif}]_t}{[\text{réactif}]_0} \right) \times 100$$

$$\text{Rendement} = \left(\frac{v_i \times [\text{produit}]_t}{v_j \times [\text{réactif}]_0} \right) \times 100$$

avec [réactif]₀: Concentration initiale du réactif, [réactif]_t: Concentration du réactif en sortie du réacteur, v_i: coefficients stœchiométriques du réactif, v_j: coefficients stœchiométriques du produit, [produit]_t: Concentration du produit en sortie du réacteur.

3. Résultats et discussions

3.1. Influence de la cérine à la surface des matériaux

Les résultats d'analyse de surface spécifique (BET) des matériaux sont représentés dans le [Tableau 1](#) et montrent que les solides sont mésoporeux. Les oxydes mixtes MgAl_cp et MgAl_sg, synthétisés par les deux méthodes, possèdent une surface spécifique élevée (S_{BET} ≥ 150 m².g⁻¹). Les traitements des catalyseurs par calcination induisent des phénomènes de déshydroxylation, de déshydratation et de décarboxylation [13,14] à l'origine de la formation de lacunes anioniques dans la structure, ce qui augmente la porosité des matériaux et leur confère une surface spécifique élevée. De plus, la surface spécifique et le volume poreux du catalyseur MgAl sont nettement plus importante lorsque celui-ci est préparé par co-précipitation plutôt que par voie sol–gel à cause de la formation d'espaces inter-feuillets via l'intercalation d'anions carbonate (CO₃²⁻) dans la structure cristalline liée à la méthode de synthèse [15]. Lorsque les catalyseurs MgAlCe_{0,14}_cp et MgAlCe_{0,14}_sg sont imprégnés de cérium, la surface spécifique et le volume poreux des échantillons diminuent. Ce phénomène est néanmoins moins marqué pour le catalyseur préparé par voie sol–gel. En effet, lors de l'étape d'imprégnation, la surface spécifique élevée des solides favorise la dispersion et le dépôt de la cérine. Sous agitation vigoureuse, l'insertion du cérium au sein des pores du catalyseur MgAl engendre une baisse des valeurs des surfaces spécifiques, notamment pour le matériau co-précipité, qui présente la plus grande porosité initiale. La diffraction des rayons X ([Fig. 1](#)) montre que le matériau

Tableau 1

Propriétés physico-chimiques des échantillons synthétisés par co-précipitation (cp) et sol–gel (sg). Taille des cristallites calculée d'après la raie du plan (022) des diffractogrammes commune à tous les matériaux.

Échantillons	$S_{S_{BET}}$ ($m^2.g^{-1}$)		Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)		Diamètre des pores (nm)		CSO ($\mu mol.g_{cat}^{-1}$)		Nombre de sites basiques ($\mu mol.m^{-2}$)		Taille des cristallites (nm)	
	cp	sg	cp	sg	cp	sg	cp	sg	cp	sg	cp	sg
MgAl	276	218	0,76	0,41	10,9	7,52	0	8	0,3	0,9	3,8	4,3
MgAlCe _{0,14}	164	175	0,38	0,33	9,27	7,52	156	129	0,5	1,8	3,5	5,5
CeO ₂	72		0,10		5,65		137		1		8,5	

MgAl_cp avant calcination présente en effet les pics de diffraction caractéristiques d'un hydrotalcite. Une fois calcinés, les solides MgAl deviennent caractéristiques de la structure MgO. La cérine est également conforme à ce qui est attendu. Les deux mélanges d'oxydes présentent les pics de diffraction des deux matériaux, et il semble que les solides préparés par voie sol–gel soient mieux cristallisés que ceux préparés par co-précipitation. Les tailles de cristallites, inférieures à 10 nm, ont été calculées à partir de la raie (022) commune aux trois matériaux (Tableau 1). De plus, la dispersion de CeO₂ dans le catalyseur MgAlCe_{0,14_sg} est plus faible de par ses tailles de particules plus élevées. Généralement, la synthèse par procédé sol–gel favorise la formation d'une phase pure d'oxydes mixtes [13,16], contrairement à la co-précipitation, avec laquelle la cristallinité diminue avec la présence de cations Al³⁺ [17,18].

Les capacités de stockage d'oxygène de l'ensemble des matériaux synthétisés sont présentées dans le Tableau 1. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de la phase active CeO₂ augmente la capacité de stockage des solides. Pour l'échantillon MgAlCe_{0,14_cp}, l'ajout de cérium fait croître la CSO jusqu'à 156 $\mu mol.g_{cat}^{-1}$, et un effet de synergie est observé. La CSO, exprimée par gramme de catalyseur, est plus forte pour le matériau dopé que pour la cérine

pure. Pour l'échantillon MgAlCe_{0,14_sg}, la présence de cérine influence également la CSO. La valeur obtenue est plus faible que pour le matériau obtenu par co-précipitation (129 $\mu mol.g_{cat}^{-1}$). La CSO représente l'oxygène réactif susceptible d'être stocké ou libéré par le catalyseur. La mobilité de surface de cet oxygène est donc directement liée aux propriétés redox du matériau. Martin et Duprez [19,20] ont démontré que la réductibilité de la cérine est due à la présence de différentes espèces d'oxygène (O_2^{2-} , O^{2-} et/ou O_2^-) en surface, lesquelles augmentent la capacité de stockage. Plusieurs auteurs ont montré que l'ajout de cérium à une composition catalytique permettait, en conférant aux matériaux d'excellentes propriétés oxydo-réductrices, d'augmenter grandement leurs activités [4,21,22]. L'activité catalytique du matériau MgAlCe_{0,14_cp} serait ainsi plus élevée que celle du catalyseur MgAlCe_{0,14_sg}. En comparant les catalyseurs synthétisés entre eux, il semble que MgAlCe_{0,14_cp} soit plus réducteur que MgAlCe_{0,14_sg}. Afin d'évaluer le nombre de couches atomiques d'oxygène (NC) susceptibles d'être impliquées dans le processus de stockage du matériau réductible, le rapport entre la CSO_{mesurée} et la CSO_{surface} (CSO théorique) est calculé selon les équations suivantes [12]:

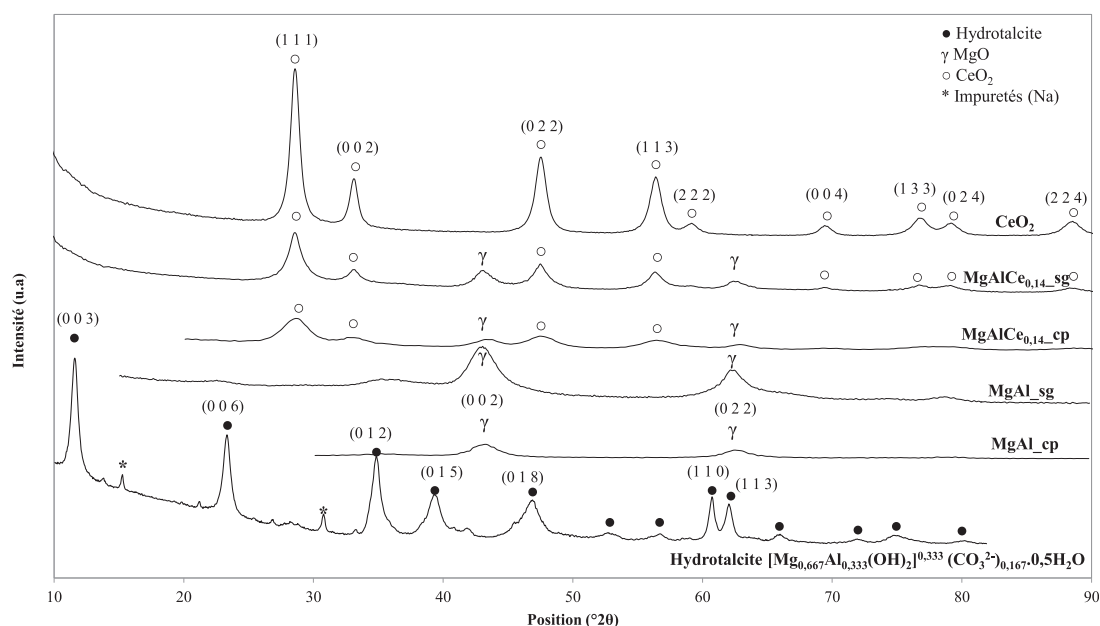


Fig. 1. Diffractogrammes des matériaux synthétisés obtenus après calcination.

$$CSO_{\text{surface}} = \frac{b \times S.S_{\text{BET}} \times 10^6}{N_a \times a^2}$$

$$NC = \frac{CSO_{\text{mesurée}}}{CSO_{\text{surface}}}$$

avec b : fraction de cation métalliques de degré d'oxydation +IV capable de se réduire en degré +III ($b=1$ pour CeO_2), $S.S_{\text{BET}}$: proportion de la surface spécifique du matériau réductible (% Ce^* surface spécifique) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), N_a : nombre d'Avogadro $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, a : paramètre de maille du catalyseur homogène réducteur (CeO_2).

Lorsque l'oxygène, disponible au sein du matériau réductible, provient de la première couche d'oxyde de cérium, $NC \leq 1$. Dans le cas où $NC \geq 1$, l'oxygène transféré provient de plusieurs couches. Les matériaux $\text{MgAl-Ce}_{0,14}\text{-cp}$ et $\text{MgAlCe}_{0,14}\text{-sg}$ possèdent respectivement un nombre de couches égal à 1,91 et 1,21. Ces catalyseurs présentent des valeurs de $NC \geq 1$, ce qui signifie que plusieurs couches de cérium sont impliquées dans le transfert de l'oxygène. Une légère différence existe malgré tout en fonction du type de matériau, car le nombre de couches impliquées dans l'échange d'oxygène est plus élevé en co-précipitation qu'en sol-gel. Ce résultat traduit simplement le fait que l'oxygène de surface est en plus grand nombre et plus facilement accessible sur le catalyseur $\text{MgAlCe}_{0,14}\text{-cp}$. De la même manière, la dispersion des particules de cérium est meilleure à la surface du catalyseur préparé par co-précipitation plutôt qu'en sol-gel du fait de la plus petite taille des particules. Par conséquent, la présence de cérium de surface, bien dispersée et accessible, favorise sa réductibilité lors de la mesure de CSO.

La quantité totale de sites basiques des catalyseurs est indiquée dans le [Tableau 1](#). Il apparaît clairement que le catalyseur $\text{MgAlCe}_{0,14}\text{-cp}$ est plus basique que l'échantillon $\text{MgAlCe}_{0,14}\text{-sg}$. De toute évidence, la présence de cérium augmente le nombre de sites basiques des catalyseurs, alors qu'un effet de synergie est constaté sur $\text{MgAlCe}_{0,14}\text{-cp}$. Les

catalyseurs $\text{MgAl}\text{-cp}$ et $\text{MgAlCe}_{0,14}\text{-cp}$ possèdent le plus grand nombre de sites basiques. En effet, les études menées par Bolognini *et al.* [23] ont montré que les propriétés basiques des oxydes mixtes de type MgAl diffèrent entre les deux modes de préparation (co-précipitation et sol-gel). En général, pour un même rapport Mg/Al et comme le confirment nos résultats, le nombre de sites basiques des échantillons synthétisés par voie sol-gel est inférieur à celui des catalyseurs obtenus par co-précipitation. Cette différence est probablement due à la présence d'une quantité de sites basiques moyens ($\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$) supérieure lorsque le matériau est synthétisé par co-précipitation. Lavalley *et al.* [24] ont montré que l'adsorption du CO_2 à la surface des oxydes métalliques génère différentes espèces de carbonates. Ces carbonates caractérisent la force de basicité des matériaux. Les sites faibles sont formés à partir des groupements hydroxy (OH) à la surface du catalyseur tandis que les sites moyens et forts sont dus aux ions O^{2-} dont la coordination dépend de la liaison métal-oxygène $\text{M}^{n+}\text{-O}^-$.

Les analyses infrarouges préalablement réalisées à température ambiante (24°C) ont permis l'identification des espèces carbonate formées à la surface. À partir des aires de bandes spectrales, le nombre et la force de chaque site sont déterminés sur les catalyseurs CeO_2 , MgAl et $\text{MgAlCe}_{0,14}$ préparés par voie sol-gel et par co-précipitation. Les résultats obtenus sur les catalyseurs frais (avant test catalytique) CeO_2 , $\text{MgAl}\text{-cp}$ et $\text{MgAl}\text{-sg}$ sont représentés sur la [Fig. 2](#). Le catalyseur MgAl frais possède, effectivement, un nombre de sites basiques moyens plus élevés en co-précipitation qu'en sol-gel. De plus, ces sites sont majoritairement formés à la surface du catalyseur $\text{MgAl}\text{-cp}$. Cependant, les sites faibles OH sont plus élevés en sol-gel qu'en co-précipitation, alors que le contraire est observé pour les sites forts O^{2-} . La contribution globale des différentes forces des sites de surface semble indiquer que la force basique du matériau $\text{MgAl}\text{-cp}$ est supérieure à celle de $\text{MgAl}\text{-sg}$. Quant à la cérium, la basicité est due à un nombre élevé de sites moyens et forts. En effet, selon plusieurs auteurs [25], la formation de carbonates à la surface

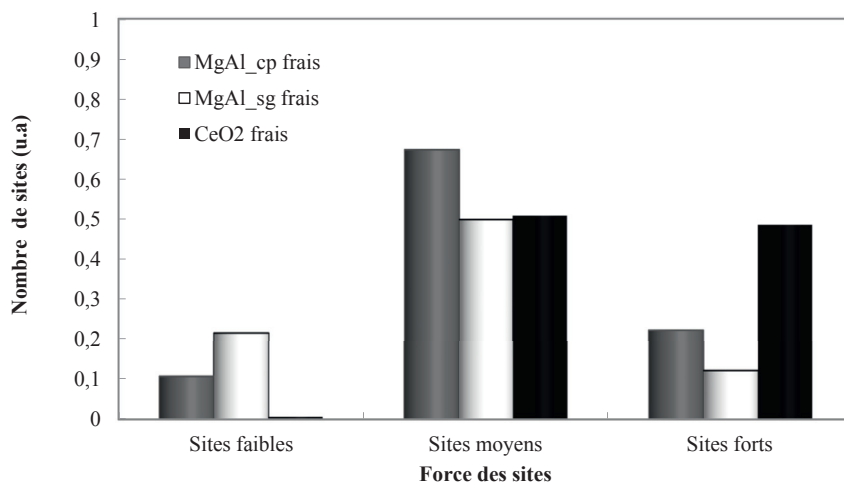


Fig. 2. Quantification des sites basiques faibles, moyens et forts des catalyseurs frais CeO_2 et MgAl préparés par voie sol-gel et par co-précipitation.

de la cérine dépend essentiellement des liaisons métal-oxygène $M^{n+}-O^-$, lesquelles favorisent la formation des sites moyens et forts. Toutefois, l'hétérogénéité de la surface des oxydes mixtes $MgAlCe_{0,14}$ met en évidence la présence de cations Ce^{4+} et Al^{3+} liés à l'existence d'autres sites basiques. En effet, selon le modèle de Knözinger et Ratnasamy [26], les cations Al^{3+} des sites tétraédriques de la structure $MgAl$ sont responsables de l'apparition des groupements hydroxy OH liés à une faible basicité [26] au sein des matériaux. Quant aux cations Ce^{4+} , ils occupent la moitié des sites interstitiels de la maille cubique simple de la structure fluorine de CeO_2 , avec comme voisins des anions oxygène caractéristiques d'une basicité élevée [20,27]. En général, la basicité des catalyseurs est en lien avec le nombre d'espèces métalliques Mg^{2+} , Al^{3+} et Ce^{4+} de surface [19] et les liaisons métal-oxygène $M^{n+}-O^-$ [28]. Les résultats de l'analyse infrarouge obtenus sur les catalyseurs frais et usés (après test catalytique) $MgAlCe_{0,14}$ sont représentés sur la Fig. 3. Il apparaît, sur la Fig. 3a, que le nombre de sites forts du catalyseur frais $MgAlCe_{0,14}$ est plus élevé en sol-gel qu'en co-précipitation. Le contraire est observé sur les sites moyens ($Mg^{2+}-O^{2-}$) à la surface des catalyseurs puisque les valeurs sont plus élevées en sol-gel qu'en co-précipitation. Il n'y a pas de grande différence entre les sites faibles des catalyseurs frais $MgAlCe_{0,14_cp}$ et $MgAlCe_{0,14_sg}$. En effet, la présence de cérine à la surface des catalyseurs favorise la formation des sites moyens ($Mg^{2+}-O^{2-}$) et forts O^{2-} . Il est probable que lorsque la cérine se dépose à la surface des catalyseurs, le recouvrement des sites basiques par les particules d'oxyde de cérium se fait préférentiellement sur les sites moyens ($Mg^{2+}-O^{2-}$) du matériau catalytique $MgAl_cp$ et sur les sites faibles $Al^{3+}-O^-$ du catalyseur $MgAl_sg$. Une partie des sites basiques faibles et moyens est effectivement remplacée par les sites basiques forts O^{2-} de la cérine, de telle sorte qu'en surface, le nombre des sites basiques moyens ($Mg^{2+}-O^{2-}$) et faibles $Al^{3+}-O^-$ diminue. Cependant, le recouvrement des sites du catalyseur $MgAlCe_{0,14_sg}$ crée une augmentation des sites basiques moyens. Sur le catalyseur $MgAlCe_{0,14_cp}$, la formation des sites forts est améliorée. Binet *et al.* [25] ont montré que les sites moyens de la cérine correspondent à la formation d'espèces

carbonatées pontées ou bidentées et que les espèces monodentées ou polydentées caractérisent les sites forts. Leur interaction à la surface des catalyseurs dépend de la coordination de la liaison métal-oxygène $M^{n+}-O^-$. La géométrie précise de cette interaction ne pouvant pas être réalisée, il semble donc que les espèces carbonatées pontées ou bidentées sont favorisées à la surface du catalyseur $MgAlCe_{0,14_sg}$ et les espèces monodentées ou polydentées sont privilégiées en co-précipitation. De toute évidence, la présence de cérium à la surface des catalyseurs améliore la basicité des matériaux. Sur la Fig. 3b sont représentés les résultats de l'analyse infrarouge des catalyseurs $MgAlCe_{0,14_cp}$ et $MgAlCe_{0,14_sg}$ usés après un cycle de conversion de l'acide acétique. Il est intéressant de constater que la contribution en surface des sites basiques des catalyseurs change après la réaction d'oxydation. Le nombre de sites basiques forts du catalyseur usé $MgAlCe_{0,14}$ diminue, pendant qu'un enrichissement des autres sites s'opère à la surface. En effet, en co-précipitation, le nombre de sites faibles et moyens a augmenté et, en sol-gel, les sites basiques moyens sont les seuls à augmenter. D'après Calaza *et al.* [29], les transformations de l'acide acétique à la surface de la cérine affectent la disponibilité de l'oxygène car ce dernier permet la stabilisation et la modification de l'adsorbat. De ce fait, cette modification entraîne un changement de la coordination de la liaison métal-oxygène $M^{n+}-O^-$ et favorise la formation des autres sites.

3.2. Test catalytique

Plusieurs cycles de montée en température ont été effectués sur les matériaux afin de vérifier leur stabilité. La Fig. 4 présente les résultats du premier cycle d'oxydation sur les matériaux et les courbes de conversion se décomposent en deux zones distinctes. À basse température ($T < 250$ °C) des phénomènes d'adsorption importants sont observés sur les catalyseurs contenant $MgAl$, ce qui explique les conversions non nulles. À plus haute température, l'acide acétique est oxydé essentiellement en CO_2 . Les phénomènes d'adsorption, limités par la présence de cérium, sont aléatoires de par la complexité

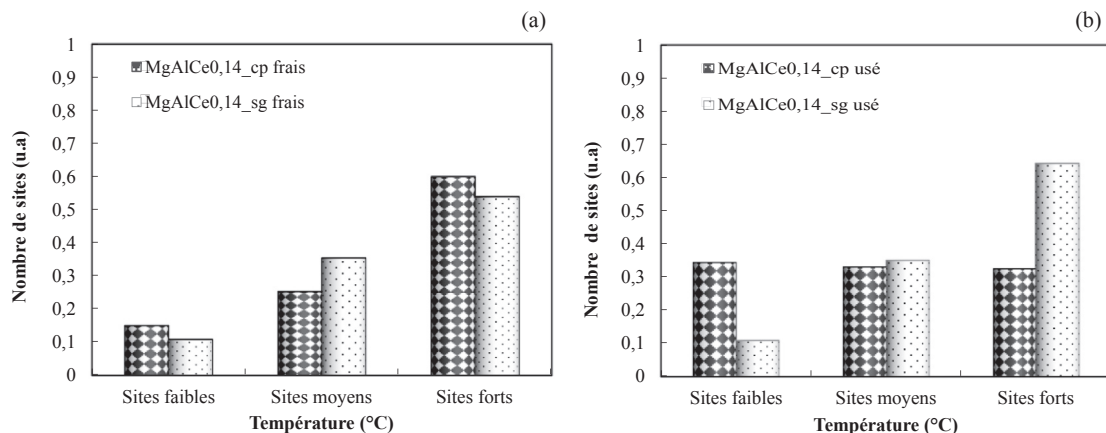


Fig. 3. Quantification des sites basiques faibles, moyens et forts des catalyseurs frais et usés $MgAlCe_{0,14}$ préparés par voie sol-gel et par co-précipitation.

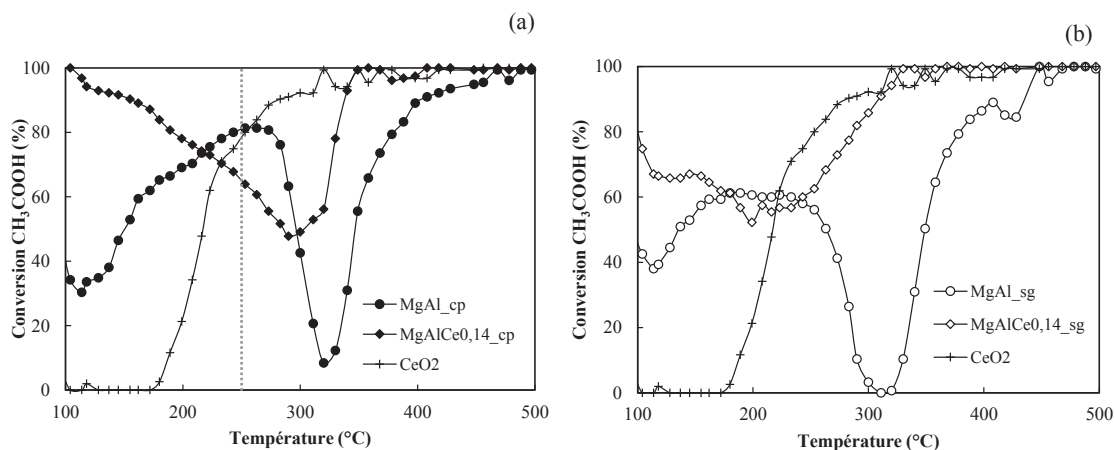


Fig. 4. Conversion de CH_3COOH obtenue au cours du 1^{er} cycle d'oxydation de l'acide acétique sur les catalyseurs CeO_2 , MgAl et $\text{MgAlCe}_{0,14}$ synthétisés par co-précipitation (a) et par voie sol-gel (b).

des surfaces [30], favorisés à basse température [31], et rendent difficile la comparaison de l'efficacité des différents catalyseurs. Il semble donc intéressant d'effectuer un second cycle catalytique afin de vérifier si ces phénomènes d'adsorption à basse température sont reproductibles ou si une modification de la surface des matériaux a lieu lors du premier cycle. Les courbes de rendement en CO_2 présentées

sur la Fig. 5 permettent de mieux comprendre les différents événements qui ont lieu au cours de la réaction d'oxydation de l'acide acétique en fonction de la température. En effet, cette figure présente les résultats obtenus lors des deux premiers cycles d'oxydation. La désactivation du catalyseur a été mesurée sur trois cycles catalytiques et aucune variation de l'allure des courbes n'est observée au-delà du

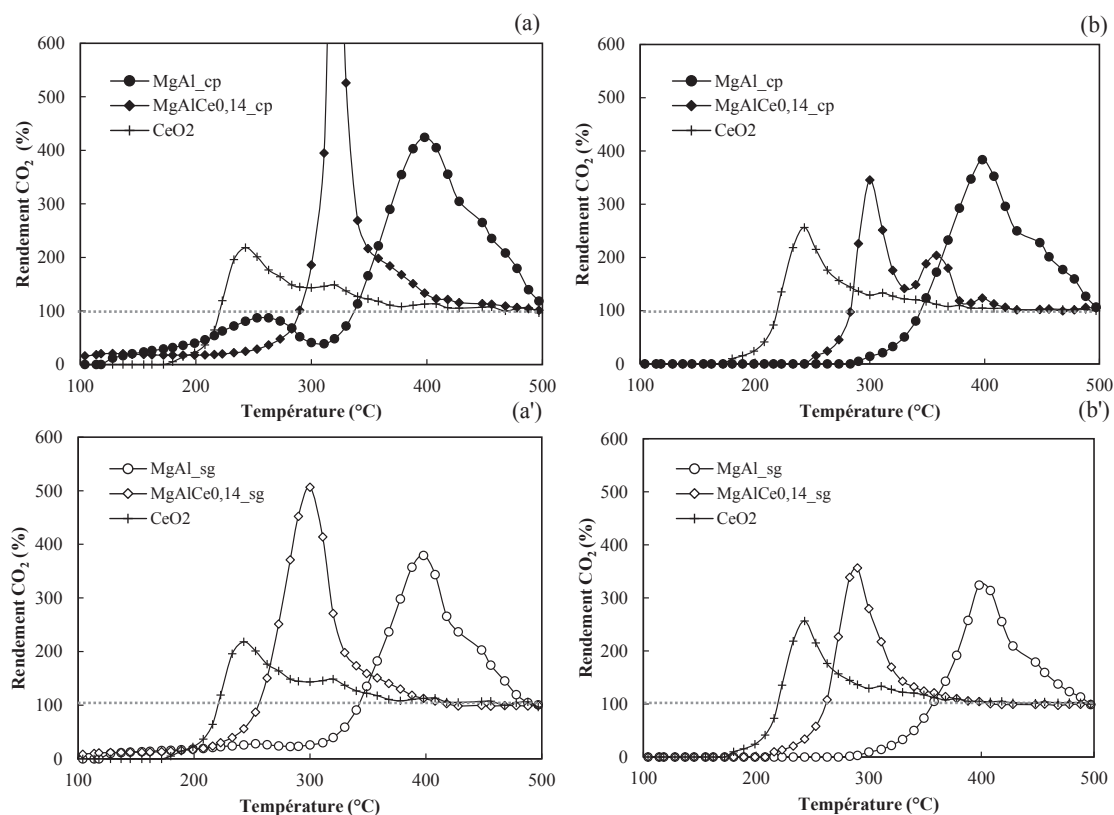


Fig. 5. Rendements en CO_2 obtenus au cours du 1^{er} et du 2nd cycle d'oxydation de l'acide acétique sur les catalyseurs CeO_2 , MgAl et $\text{MgAlCe}_{0,14}$ synthétisés par co-précipitation (1^{er} cycle a, 2nd cycle b) et par voie sol-gel (1^{er} cycle a', 2nd cycle b').

second cycle. Dans tous les cas, le catalyseur CeO_2 semble le plus actif, puisque c'est pour ce matériau que CO_2 est formé à la plus basse température, suivi par $\text{MgAlCe}_{0,14}$ et enfin par MgAl , et ce quelle que soit la méthode de préparation des matériaux.

Le rendement en CO_2 à basse température est quasi-nul, le phénomène d'adsorption de l'acide acétique s'observant sur l'ensemble des matériaux à $T < 150$ °C. Pour les matériaux MgAl et $\text{MgAlCe}_{0,14}$, l'adsorption et la conversion interviennent simultanément à basse température. L'activité des catalyseurs est faible et le rendement en CO_2 entraîne la formation d'un palier en dessous de 20%. Ce palier est d'autant plus marqué que l'adsorption est élevée. À plus haute température, l'activité croît et les rendements en CO_2 augmentent au-delà de 100%. Ces rendements, largement supérieurs à 100%, s'expliquent par le fait que l'acide acétique adsorbé et accumulé sur le catalyseur à basse température est totalement désorbé et oxydé lorsque la température augmente. En comparant les échantillons $\text{MgAlCe}_{0,14_cp}$ et $\text{MgAlCe}_{0,14_sg}$, l'adsorption est visiblement plus élevée en co-précipitation qu'en sol-gel, puisque la production de CO_2 est beaucoup plus importante pour le catalyseur préparé par co-précipitation. Après la fin de la désorption, le rendement en CO_2 se stabilise normalement à 100% au-delà de 400 °C. Tous ces phénomènes influencent la réactivité à la surface des catalyseurs. Cependant, la nature et le nombre de sites basiques des solides modifient l'activité des catalyseurs.

3.2.1. Catalyseurs MgAl

En absence de cérium (Fig. 4), une première phase d'activité est observée à 250 °C sur les catalyseurs MgAl_cp et MgAl_sg . Ce pic d'activité, repérable transitoirement par une production de CO_2 , est beaucoup plus marqué pour MgAl_cp . Lors du premier cycle, à basse température (Fig. 5a et 5b), les rendements maximum en CO_2 sont de 87% pour MgAl_cp et de 28% pour MgAl_sg . Au-delà de 300 °C, l'oxydation reprend et devient totale vers 350 °C avec des rendements en CO_2 excédentaires (> 100%). Ces résultats sont directement liés à la nature et aux nombres de sites basiques des catalyseurs. En effet, à basse température (100 °C < $T \leq 300$ °C), les sites basiques prédominants et actifs sont les sites moyens $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ en dépit de la présence des sites forts O^{2-} . Étant donné que le nombre de sites $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ est plus élevé sur MgAl_cp que sur MgAl_sg , l'activité du matériau co-précipité est plus élevée que celle du catalyseur préparé par voie sol-gel. Par conséquent, le rendement en CO_2 est plus élevé sur MgAl_cp . Entre 250 °C et 300 °C, les activités et les rendements en CO_2 des catalyseurs diminuent. Ce phénomène peut s'expliquer par la neutralisation des sites actifs basiques moyens ($\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$) par les carbonates issus de l'oxydation de l'acide acétique qui a débuté dans cette zone de température. En effet, selon Lavalley [24], les sites basiques O^{2-} favorisent la formation des carbonates via l'interaction acido-basique $\text{CO}_2-\text{O}^{2-}$. Au cours de la première phase d'activité des catalyseurs, le CO_2 formé est probablement chimisorbé sur les sites actifs $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$, lesquels forment des carbonates bidentés et/ou pontés à l'origine de la neutralisation. À plus haute température, les sites forts O^{2-} , prédominants entre 300 °C et 500 °C sont

responsables de la conversion totale de l'acide acétique (Fig. 4). Pour confirmer cette hypothèse, un deuxième cycle d'oxydation de l'acide acétique a été effectué sur les mêmes matériaux et les rendements en produits formés ont été comparés au cours des deux cycles réactionnels sur la Fig. 6. D'après les Figs. 6.1 et 6.2, aucun produit n'est formé avant 300 °C lors du second cycle, contrairement à ce qui est observé lors du premier cycle. Cependant, au cycle 2, les secondes phases d'activité des catalyseurs sont similaires à celles du cycle 1, avec des rendements en produits équivalents. Ce résultat confirme notre hypothèse selon laquelle les sites basiques $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ ont été neutralisés au cours du premier cycle d'oxydation de l'acide acétique. L'activité conservée à haute température prouve la bonne stabilité des sites forts O^{2-} à la surface des catalyseurs. Par ailleurs, les Figs. 6.1' et 6.2' montrent que l'activité des sites basiques forts O^{2-} est à l'origine de la formation de produits secondaires tels que l'acétone (CH_3COCH_3), le formaldéhyde (CH_2O) et le méthanol (CH_3OH). À partir de la décomposition de l'acide acétique et à l'aide de la littérature [32–36], la Fig. 7 montre le schéma réactionnel proposé afin d'expliquer leurs formations.

La décomposition de l'acide acétique adsorbé sur les sites vacants en oxygène génère des réactions parallèles au cours desquelles l'acétone et le dioxyde carbone sont majoritairement formés, par l'intermédiaire d'un cétène (CH_2CO) [32,33]. Le formaldéhyde est formé par l'intermédiaire du cétène (sous forme adsorbée) à l'aide des oxygènes de surface du catalyseur [36]. La formation du méthanol est particulière, étant donné qu'elle ne dépend d'aucun produit intermédiaire. Néanmoins, les recherches effectuées par Abate et Kleiber [35] montrent qu'avec suffisamment d'énergie, la dissociation du complexe $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COOH})$, susceptible d'être créé au cours des phases d'adsorption, est facilitée par la rupture des liaisons faibles C–C de l'acide acétique et engendre les espèces réactives CH_3CO et OH ou encore CH_{3ads} , CO_{ads} et OH_{ads} adsorbées. Ainsi, il est probable que le méthanol soit formé par la combinaison des espèces CH_{3ads} et OH_{ads} . La présence de carbone solide a été suspectée à cause d'un léger noircissement du fritté et des parois du réacteur, après décomposition de l'acide acétique dans un réacteur vide. Ce résultat a conforté notre hypothèse sur la présence de traces de monoxyde de carbone précurseur de coke par la réaction de Boudouard ($2\text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$). Cette réaction est connue pour être thermodynamiquement totalement déplacée vers la formation de C et CO_2 jusqu'à environ 550 °C [37].

3.2.2. Effet de la cérine

Les activités des catalyseurs MgAl et $\text{MgAlCe}_{0,14}$ présentées sur les Fig. (5.A) Et (5.A') ont été comparées au cours du test catalytique. D'une part, à basse température ($T < 250$ °C), il apparaît que la formation du CO_2 est limitée sur le matériau MgAl en présence de CeO_2 , quelle que soit la méthode de préparation. D'autre part, il semblerait que l'activité des catalyseurs dopés par CeO_2 est plus élevée que celle des matériaux MgAl synthétisés par co-précipitation et par voie sol-gel. En effet, le dépôt de cérium à la surface des matériaux imprégnés diminue l'activité des sites moyens $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ et limite la formation du CO_2 à basse

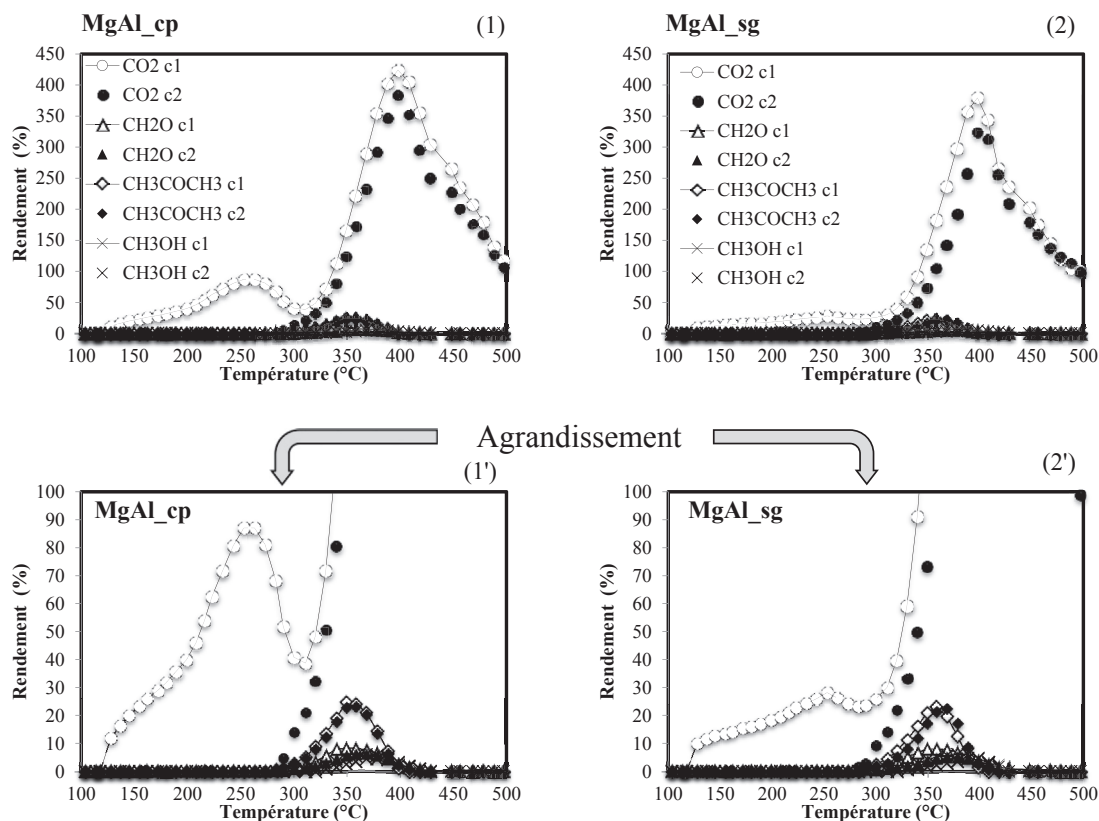
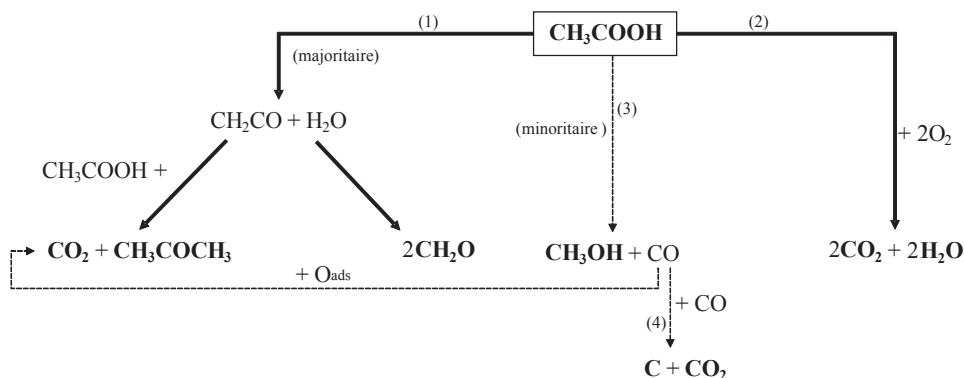


Fig. 6. Oxydation de l'acide acétique sur les catalyseurs MgAl_cp (1 et 1') et MgAl_sg (2 et 2') : rendements des produits formés au cours du cycle 1 (c1) [CO_2 (\ominus), CH_2O (\triangle), CH_3OH (\times), CH_3COCH_3 (\diamond)] et du cycle 2 (c2) [CO_2 (\bullet), CH_2O (\blacktriangle), CH_3OH (\times), CH_3COCH_3 (\blacklozenge)].

température. D'après Martin et Duprez [19], la présence de cérine en surface diminue la force de liaison métal-oxygène $\text{M}^{\text{II}}-\text{O}^-$ des sites basiques des catalyseurs, ce qui réduit finalement la force et le nombre des sites moyens

$\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ et limite leur activité. Parallèlement à cela, la multiplicité des phénomènes de surface complique la comparaison des catalyseurs entre eux, dans la mesure où la réactivité de surface des espèces présentes fait intervenir,



- (1) Décomposition de l'acide acétique
 (2) Oxydation de l'acide acétique
 (3) Adsorption de l'acide acétique sur sites basiques Mg^{2+}
 (4) Réaction de Boudouard
 Réactions directes \longrightarrow
 Réactions éventuelles \dashrightarrow

Fig. 7. Voies réactionnelles possibles pour la conversion de l'acide acétique.

simultanément ou non, la force, la nature et le nombre de sites basiques. En effet, bien que la cérine présente différentes espèces d'oxygène en surface, aucune corrélation évidente avec la force de liaison métal–oxygène Ce–O ou des sites basiques correspondants n'est observée [19]. L'augmentation de la CSO (Tableau 1) confère essentiellement une réductibilité plus élevée, donc une multiplicité de lacunes d'oxygènes favorables à la décomposition de l'acide acétique. En revanche, la basicité est en lien avec le nombre d'espèces métalliques Mg^{2+} et Al^{3+} de surface, lesquels font intervenir la force de liaison métal–oxygène. L'activité du solide pourrait être influencée de différentes manières par la réductibilité de la cérine et/ou par la basicité du matériau, étant donné la complexité de la surface.

L'activité des catalyseurs a été évaluée en déterminant les températures pour lesquelles un rendement de 50% en CO_2 (TR_{50}) est obtenu au cours de la réaction d'oxydation de l'acide acétique (Tableau 2). Plus la TR_{50} est basse, plus le matériau est considéré comme actif vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'acide acétique et il est important de noter que la précision des résultats est de ± 1 °C. Le Tableau 2 présente les TR_{50} pour les différents catalyseurs lors des deux premiers cycles d'oxydation. Dans tous les cas, CeO_2 est le matériau le plus actif, avec un TR_{50} vers 211 °C. Aucune désactivation n'est observée, puisque les courbes des deux cycles sont presque superposables. Les matériaux les moins actifs sont les MgAl, quel que soit leur mode de préparation. Ces matériaux se désactivent légèrement après le premier cycle puisque les TR_{50} augmentent (+6 à +14 °C pour MgAl_cp et MgAl_sg, respectivement), mais restent stables par la suite (vérifié par un troisième cycle non présenté ici). L'introduction de la cérine sur les catalyseurs a donc un effet positif pour les mélanges d'oxydes qui ont une activité intermédiaire entre celles de la cérine et de MgAl. Lors du premier cycle d'oxydation, MgAl- $Ce_{0,14}$ _sg est le catalyseur le plus actif par rapport à MgAl- $Ce_{0,14}$ _cp, puisque la TR_{50} est mesurée 36 °C plus tôt. L'activité de ces deux matériaux n'est pas modifiée lors du deuxième cycle, bien que le solide préparé par voie sol–gel se désactive légèrement, la TR_{50} étant à 249 °C au lieu de 239 °C lors du premier cycle. Le catalyseur MgAl- $Ce_{0,14}$ _cp ne se désactive pas au cours des cycles successifs de réaction. La désactivation observée sur certains matériaux serait due à la neutralisation des sites basiques moyens des catalyseurs au cours du premier cycle. Le catalyseur MgAl- $Ce_{0,14}$ _sg est plus actif que MgAl- $Ce_{0,14}$ _cp, alors que les caractérisations effectuées sur les matériaux dopés à la

cérine montrent une réductibilité et une basicité plus faible en sol–gel qu'en co-précipitation. Les études menées par Saavedra et al. [38], ont démontré que l'activité des oxydes métalliques est inversement proportionnelle à l'adsorption de carbonates à la surface. En effet, une perte d'activité des sites catalytiques de l'oxyde est observée lorsque le nombre de carbonates en surface est élevé. Il est possible que la formation de carbonates à la surface du catalyseur limite, soit l'adsorption du réactif, soit l'activation de l'oxygène sur les sites actifs. Mais il est également possible que les carbonates se déposent en surface sans réagir ou alors qu'ils participent à la réaction en tant qu'intermédiaires réactionnels. Dans tous les cas, la conséquence observée est une baisse d'activité spécifique. Par conséquent, l'activité du catalyseur MgAl- $Ce_{0,14}$ _cp pourrait être limitée par sa forte basicité.

4. Conclusion

Les phénomènes d'adsorption sont largement présents à basse température sur les catalyseurs préparés et favorisés par la nature basique des matériaux. L'ajout de cérium améliore l'activité des catalyseurs préparés par co-précipitation et sol–gel. D'une part, la capacité de stockage en oxygène augmente considérablement à cause de la présence de lacunes d'oxygène en surface issues du cérium et, d'autre part, la basicité des échantillons est améliorée grâce au caractère basique de la cérine. Cependant, au cours de l'oxydation catalytique, la complexité des surfaces fait intervenir le caractère basique et la réductibilité des catalyseurs. La basicité augmente l'interaction acido-basique à la surface des catalyseurs et la réductibilité augmente l'activité des matériaux. Une très forte basicité engendre la formation de carbonates à la surface, lesquels limitent la disponibilité des sites actifs et affectent l'activité des catalyseurs. L'étude de ces matériaux est donc complexe et il n'est pas possible de trouver le paramètre déterminant afin de favoriser l'activité. Des études plus poussées comparant une série de catalyseurs avec une quantité de cérium croissante pourraient permettre de mieux cerner les mécanismes d'oxydo-réduction impliqués dans cette réaction d'oxydation. Une modification de la basicité peut également être envisagée afin de mettre en lumière la participation du caractère basique des catalyseurs à la réaction.

Références

- [1] A. Casset, F. de Blay, *Rev. Mal. Respir.* 25 (4) (2008) 475–485.
- [2] P. Le Cloirec, *Techniques de l'ingénieur*, ref. G1700, 2008.
- [3] H.-J. Sedjame, G. Lafaye, J. Barbier Jr., *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 132–141.
- [4] H.-J. Sedjame, C. Fontaine, G. Lafaye, J. Barbier Jr., *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 233–242.
- [5] C. Gennequin, S. Kouassi, L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, G. Garçon, P. Shirali, F. Cazier, A. Aboukais, S. Siffert, *C. R. Chimie* 13 (5) (2010) 494–501.
- [6] R. Mrad, R. Cousin, N.A. Saliba, L. Tidahy, S. Siffert, *C. R. Chimie* 18 (3) (2015) 351–357.
- [7] A.E. de los Monteros, G. Lafaye, A. Cervantes, G. Del Angel, J. Barbier Jr., G. Torres, *Catal. Today* 258 (Part 2) (2015) 564–569.
- [8] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr., P. Isnard, G. Blanchard, *Catal. Today* 29 (1–4) (1996) 317–322.
- [9] J. Barbier Jr., F. Delanoë, F. Jabouille, D. Duprez, G. Blanchard, P. Isnard, *J. Catal.* 177 (2) (1998) 378–385.

Tableau 2

Températures pour lesquelles un rendement de 50% en CO_2 est obtenu lors de la réaction d'oxydation de l'acide acétique, pour les deux premiers cycles d'expériences.

Échantillons	TR_{50} (°C)	
	Cycle 1	Cycle 2
MgAl_cp	322	328
MgAl_sg	325	339
MgAl- $Ce_{0,14}$ _cp	275	276
MgAl- $Ce_{0,14}$ _sg	239	249
CeO_2	212	211

- [10] P. Gallezot, S. Chaumet, A. Perrard, P. Isnard, *J. Catal.* 168 (1) (1997) 104–109.
- [11] L.J. baron Thénard, *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique : suivi d'un essai sur la philosophie chimique et d'un précis sur l'analyse*, Crochard, Libraire-Éditeur, Paris, 1835, p. 96.
- [12] K.J. František Kovanda, *Catal. Today* 176 (1) (2011) 110–115.
- [13] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (1–2) (2000) 229–247.
- [14] J.S. Valente, M.S. Cantu, J.G.H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. Lopez-Salinas, *J. Phys. Chem. C* vol. 111 (2007) 642–651.
- [15] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (2) (1991) 173–301.
- [16] M.A. Valenzuela, P. Bosch, G. Aguilar-Rios, A. Montoya, I. Schifter, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1–3) (1997) 107–110.
- [17] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Solid State Chem.* 168 (1) (2002) 156–161.
- [18] G. Sposito, *The chemistry of soils*, Ed. Oxford University Press, 2008.
- [19] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* 100 (22) (1996) 9429–9438.
- [20] D. Martin, D. Duprez, *J. Mol. Catal. Chem.* 118 (1) (1997) 113–128.
- [21] G. Lafaye, J. Barbier Jr., D. Duprez, *Catal. Today* 253 (2015) 89–98.
- [22] M. Braja Gopal, et al., *Bull. Catal. Soc. India* 2 (2003) 122–134.
- [23] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Micropor. Mesopor. Mater.* 66 (1) (2003) 77–89.
- [24] J.-C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (3–4) (1996) 377–401.
- [25] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (2) (1999) 207–225.
- [26] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.* 17 (1) (1978) 31–70.
- [27] J. Kašpar, M. Graziani, P. Fornasiero, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 29 (2000) 159–267.
- [28] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apestegua, *J. Catal.* 178 (2) (1998) 499–510.
- [29] F.C. Calaza, T.-L. Chen, D.R. Mullins, Y. Xu, S.H. Overbury, *Catal. Today* 253 (2015) 65–76.
- [30] X. Liang, Y. Zang, Y. Xu, X. Tan, W. Hou, L. Wang, Y. Sun, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 433 (2013) 122–131.
- [31] O. Aschenbrenner, P. McGuire, S. Alsamaq, J. Wang, S. Supasitmongkol, B. Al-Duri, P. Styring, J. Wood, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (9) (2011) 1711–1721.
- [32] E. Karimi, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, A. Gomez, R.M. Lago, G. Penner, S.W. Kycia, M. Schlaf, *Catal. Today* 190 (1) (2012) 73–88.
- [33] R. Pestman, A. van Duijine, J.A.Z. Pieterse, V. Ponec, *J. Mol. Catal. Chem.* 103 (3) (1995) 175–180.
- [34] T. Yokoyama, N. Yamagata, *Appl. Catal. Gen.* 221 (1–2) (2001) 227–239.
- [35] Y. Abate, P.D. Kleiber, *J. Chem. Phys.* 125 (18) (2006) 184310.
- [36] E.J. Grootendorst, R. Pestman, R.M. Koster, V. Ponec, *J. Catal.* 148 (1) (1994) 261–269.
- [37] J. Hunt, A. Ferrari, A. Lita, M. Crosswhite, B. Ashley, A.E. Stiegman, *J. Phys. Chem. C* 117 (51) (2013) 26871–26880.
- [38] J. Saavedra, C. Powell, B. Panthi, C.J. Pursell, B.D. Chandler, *J. Catal.* 307 (2013) 37–47.