

STUDY OF THE METHYLCYCLOHEXANE OPENING CYCLE REACTION ON MOLYBDENUM AND TUNGSTEN OXIDES♦

ETUDE DE LA REACTION D'OUVERTURE DE CYCLE DU METHYLCYCLOHEXANE SUR LES OXYDES DE MOLYBDENE ET DE TUNGSTENE

Amel Djeddi*, Yu Liu, Ioana Fechete, François Garin

*Université Louis Pasteur, Laboratoire des Matériaux, Surfaces et
Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 CNRS ECPM and ELCASS
(European Laboratory for Catalysis and Surface Sciences), 25 rue
Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France*

*Corresponding author: amel.djeddi@ulp.u-strasbg.fr

Received: 07/01/2008

Accepted after revision: 21/01/2008

Abstract: Hydrogenolysis of methylcyclohexane was studied over molybdenum and tungsten di-tri oxides. The products obtained were 2-methylhexane, 3-methylhexane and *n*-heptane and dimethylpentanes (DMPs). The oxides were characterized before and after reduction by XRD, N₂ sorption and SEM. Molybdenum oxides were reduced 12 h at 400 °C while tungsten oxides at 500 °C. We noticed that selectivity to ring opening on molybdenum oxides is minority, while the isomerization to dimethylcyclopentanes and ethylcyclopentane is the main reaction. On the

♦ Paper presented at the fifth edition of: "Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008", 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

tungsten oxides, the ring opening reaction occurred with the formation of DMPs although the isomerization, the aromatization and the cracking reactions are dominant.

Keywords: *MoO₃, WO₃, MoO₂, WO₂, methylcyclohexane, ring opening*

INTRODUCTION

La possibilité de remplacer les métaux nobles par les oxydes est devenue une nécessité économique et écologique. Les oxydes de tungstène et de molybdène MO₂ (M = Mo, W) sont des potentiels catalyseurs dans la réaction d'ouverture de cycle de composés aromatiques, grâce à leurs propriétés métalliques. Ces oxydes ont en commun la présence d'une structure bifonctionnelle MO₂(H_x)_{ac} sur leur surface. Le comportement catalytique de cette phase [MO₂(H_x)_{ac}] est similaire à celui observé [1] lorsque le Pt est déposé sur des supports acides. L'espèce active MO₂(H_x)_{ac} est obtenue via un processus de réduction contrôlé du MO₃ par l'hydrogène à des températures différentes. La réduction du MO₃ en MO₂ donne lieu à la présence de 2 électrons libres. Les deux liaisons π et σ sont formées entre chaque atome M adjacent placé tout au long de l'axe c de la structure rutile déformée de MO₂. La délocalisation des électrons π produit les propriétés métalliques de cette phase [1-6].

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclohexane (MCH) en présence des oxydes de molybdène et de tungstène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les oxydes étudiés dans la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclohexane sont MoO₂, MoO₃, WO₂ et WO₃ fournis par Stream Chemicals. Le méthylcyclohexane avec une pureté 99,5% a été commercialisé par Fluka.

Caractérisation physico-chimique des oxydes

Les morphologies et les analyses chimiques de surface d'oxydes ont été réalisées sur un appareil JEOL JSM-6700F. Les études d'adsorption-desorption d'azote à 77 K ont été réalisées sur un appareil Micromeritics TrisStar3000. Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre BrukerD8 équipé avec une anticathode de cuivre (raie K α , $\lambda = 1,5406$ Å). La taille des cristaux des oxydes a été calculée à partir de l'équation de Scherrer.

Réactivité catalytique

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en quartz à lit fixe, par injection d'une quantité de 5 μ L de méthylcyclohexane. Le réacteur catalytique est connecté à un chromatographe Varian 3300 contenant une colonne capillaire de 50 m. La pression d'hydrogène est fixée à 1 atm avec un débit de 20 cm³/min. La réaction est étudiée dans

l'intervalle de température de 180 - 400 °C pour les oxydes de molybdène et de 180 - 500 °C dans le cas des oxydes de tungstène. La quantité du catalyseur utilisée est de l'ordre de 0,2 g. Avant les tests catalytiques, les oxydes ont été réduits sous flux d'hydrogène pendant 12 heures à 400 °C pour MoO_x et à 500 °C pour WO_x.

Les produits formés dans la conversion du méthylcyclohexane sont classés en :

- *produits d'ouverture de cycle* : n-heptane (nC7), les méthylhexanes (2-MH, 3-MH), les diméthylpentanes (2,3-DMP, 3,3-DMP, 2,4-DMP, 2,2-DMP) ;
- *produits de craquage* : n-hexane (nH), méthylcyclopentane (MCP), 2-méthylpentane (2MP), 3-méthylpentane (3MP), benzène, cyclohexane ;
- *produits de contraction de cycle* : éthylcyclopentane (Ecp), les diméthylcyclopentanes (1,1-DMCP, 1,2-DMCP, 1,3-DMCP) ;
- *produit d'aromatisation* : toluène.

Les performances catalytiques sont exprimées par les conversions et les sélectivités :

1. La conversion α (%) :

$$\alpha = \frac{\text{no. total de moles transformées}}{\text{no. total de moles initiales}} \times 100 \quad (1)$$

2. La sélectivité S_i (%) d'un produit i :

$$S_i(\%) = 100 \times \frac{Nb_i}{Nt_{\text{réagit}}} \quad (2)$$

où Nb_i est le nombre de moles du produit i et $Nt_{\text{réagit}}$ est le nombre total de moles de tous les produits de la réaction.

Les notations qui interviennent dans le texte sont les suivantes :

α (%) : la conversion du méthylcyclohexane (MCH) ;

S_{crq} (%) : la sélectivité en produits de craquage ;

S_{OC} (%) : la sélectivité en produits d'ouverture de cycle ;

S_{iso} (%) : la sélectivité en isomères ;

S_{ar} (%) : la sélectivité en produit aromatique (toluène).

RESULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation physico chimique des oxydes de tungstène et de molybdène

Adsorption-désorption d'azote à 77 K

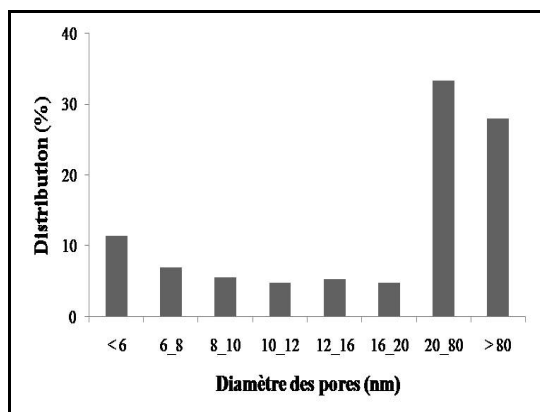
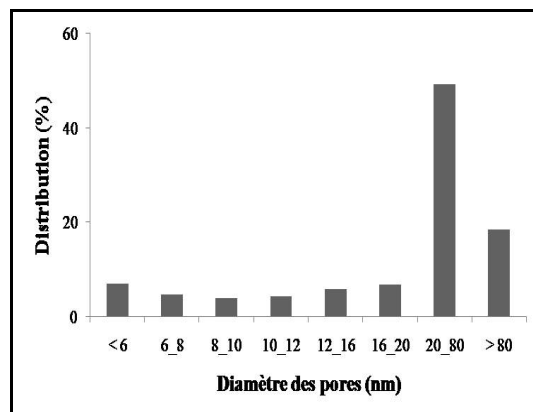
L'évolution de la surface spécifique des oxydes de tungstène et de molybdène a été suivie en fonction des conditions de réduction sous hydrogène. Les mesures ont été effectuées ex-situ, avant et après le traitement réducteur. Notons que les mesures effectuées ex-situ impliquent la remise à l'air des échantillons et une réadsorption de l'oxygène. Ceci laisse dire que les valeurs obtenues pour les surfaces spécifiques seraient inférieures aux valeurs réelles.

Les valeurs des surfaces spécifiques obtenues pour les oxydes de molybdène et de tungstène sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1. Les valeurs des surfaces spécifiques des oxydes de molybdène et de tungstène avant et après réduction sous hydrogène

Oxydes	Traitement	Surface BET (m ² /g)
MoO ₃	Pas de traitement	0,35
	Réduction 12 h à 400 °C	6
MoO ₂	Pas de traitement	2,40
	Réduction 12 h à 400 °C	4,50
WO ₃	Pas de traitement	0,54
	Réduction 12 h à 500 °C	24,30
WO ₂	Pas de traitement	0,40
	Réduction 12 h à 500 °C	17,05

Nous pouvons constater que, pour le dioxyde de molybdène, la réduction sous H₂ modifie très peu la texture du solide ; nous observons une faible augmentation de la surface spécifique 2,4 - 4,5 m²/g. Les surfaces spécifiques des oxydes de tungstène bruts ont des valeurs très faibles (0,5 et 0,4 m²/g). Après un traitement réducteur prolongé à 500°C, nous constatons une forte augmentation de la surface spécifique (24 et 17 m²/g). La distribution de la taille des pores pour les échantillons bruts de WO₃ et WO₂ est illustrée dans les Figures 1 et 2. La distribution des pores a été déterminée en utilisant la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda).

**Figure 1.** Distribution des pores sur une surface de WO₃ brut**Figure 2.** Distribution des pores sur une surface de WO₂ brut

Pour les deux échantillons, il apparaît nettement deux principaux types de pores correspondant à des diamètres se situant entre 20 et 80 nm et à des diamètres supérieurs à 80 nm.

Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des oxydes MoO₃ et MoO₂ sous forme brute et réduite sont représentées sur les Figures 3 et 4.

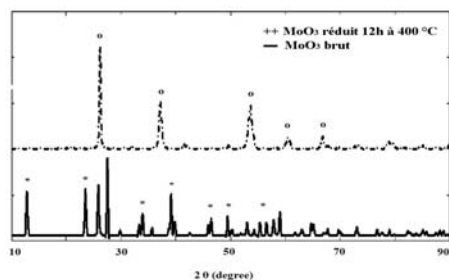


Figure 3. Diffractogramme de rayons X du MoO_3 (*) MoO_3 , (o) MoO_2

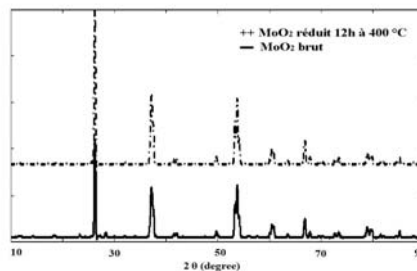


Figure 4. Diagramme de diffraction X du MoO_2

L'analyse des échantillons de MoO_3 brut révèle la présence d'une seule phase. La réduction prolongée du MoO_3 sous hydrogène pendant 12 h à 400 °C a permis de réduire tout le MoO_3 en MoO_2 . Selon Benadda et al. [7], la réduction partielle du MoO_3 en MoO_2 a été observée suivant l'exposition de l'échantillon sous hydrogène pendant 6 h à 350 °C. Un large pic à 44,3° représentant un composé non identifié (MoO_x) a été observé lors de la réduction du MoO_3 aux faibles températures. Ce pic reste présent lors d'une exposition sous hydrogène à 350 °C pendant 24 h. L'exposition prolongée d'un autre échantillon MoO_3 sous hydrogène pendant 12 h à 400 °C est capable de transformer et de convertir tout le MoO_3 en MoO_2 , avec l'apparition d'une légère quantité de Mo (métallique) se situant aussi à 44,3°. D'après les travaux de Belatel [8], un traitement réducteur d'un échantillon MoO_3 , à une température supérieure à 380 °C et d'une durée supérieure à 2 h, est suffisant pour réduire complètement le MoO_3 en MoO_2 .

Le diffractogramme de rayons X de MoO_2 (Figure 4) montre la présence de la phase de MoO_2 en exclusivité. L'exposition de l'échantillon sous un flux d'hydrogène à 400 °C pendant 12 h ne semble pas affecter la structure.

La Figure 5 présente les diffractogrammes de diffraction des rayons X des échantillons WO_3 brut et celui réduit 12 h à 500 °C.

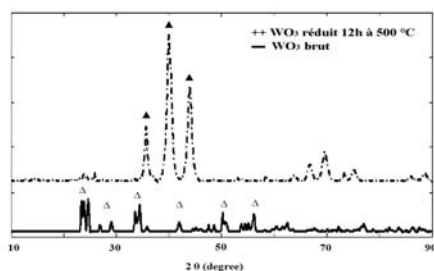


Figure 5. Diagramme de diffraction X du WO_3 (Δ) : WO_3 , (▲) : W_3O

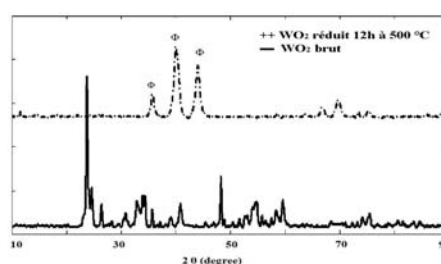


Figure 6. Diagramme de diffraction X du WO_2 (*) : W_3O

Le WO_3 brut a une structure monoclinique et l'analyse de l'échantillon montre l'apparition d'une seule phase caractéristique du WO_3 . Une réduction à 500 °C pendant 12 h affecte clairement la structure du WO_3 . Il apparaît des raies intenses à 36°, 40° et 44° caractéristiques du W_3O . Benadda et al. [7] ont trouvé que la réduction de WO_3 , dans les mêmes conditions expérimentales aux nôtres, conduit à la réduction complète

du WO_3 en WO_2 . Par contre, les travaux de Belatel [8] montrent que par la réduction, le WO_3 se transforme en tungstène métallique.

La Figure 6 présente les diagrammes de diffraction X des échantillons WO_2 brut et celui réduit 12 h à 500 °C. Le diffractogramme d'un échantillon WO_2 brut ne montre pas la présence de la phase WO_2 mais celle de sous oxydes ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$). Une réduction prolongée de 12 h à 500 °C a provoqué des modifications importantes au niveau de la structure. Les raies observées sont appropriées au tungstène métallique W_3O correspondant aux raies 36°, 40° et 44°.

Le tableau 2 contient les valeurs des tailles de cristaux des oxydes avant et après le traitement réducteur subi. Il est clairement observé que le traitement réducteur a un effet sur l'évolution de la taille des cristaux. Il y a une augmentation de la taille des cristaux des oxydes de molybdène réduits par rapport à ceux bruts.

Tableau 2. Evolution de la taille des cristaux des oxydes de molybdène et de tungstène avant et après réduction

Oxydes	Taille des cristaux (nm)
MoO_3 brut	24
MoO_3 réduit 12 h à 400 °C	27,3
MoO_2 brut	42,4
MoO_2 réduit 12 h à 400 °C	51
WO_3 brut	21,7
WO_3 réduit 12 h à 500 °C	Absence des cristaux du WO_3
WO_2 brut	Absence des cristaux du WO_2
WO_2 réduit 12 h à 500 °C	Absence des cristaux du WO_2

Le calcul de la taille des cristaux du WO_3 réduit à 500 °C pendant 12 h montre que des cristaux d'une taille de 8,5 nm correspondent aux raies W_3O .

Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

Une analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage, nous a permis de vérifier la morphologie des échantillons avant et après traitement réducteur à 400 (MoO_3) et 500 °C (WO_3).

Avant le traitement réducteur, la surface composée du MoO_3 (Figure 7a) montre une structure sous forme de plaques qui sont caractéristiques du MoO_3 orthorhombique, ce qui coïncide avec les résultats de diffractions de rayons X. L'exposition prolongée de l'échantillon sous hydrogène (12 h) entraîne un changement dans la morphologie des cristaux qui adoptent une forme de bâtonnets (Figure 7b).

En comparant les clichés de MEB du MoO_2 brut (Figure 8a) et celui réduit pendant 12 h à 400 °C (Figure 8b), on remarque l'apparition de petites fissures au niveau de la structure apparente de l'échantillon réduit. Nous rappelons qu'une légère augmentation de la surface spécifique est observée après la réduction du MoO_2 . Elle passe de 2,4 m²/g à 4,5 m²/g après réduction.

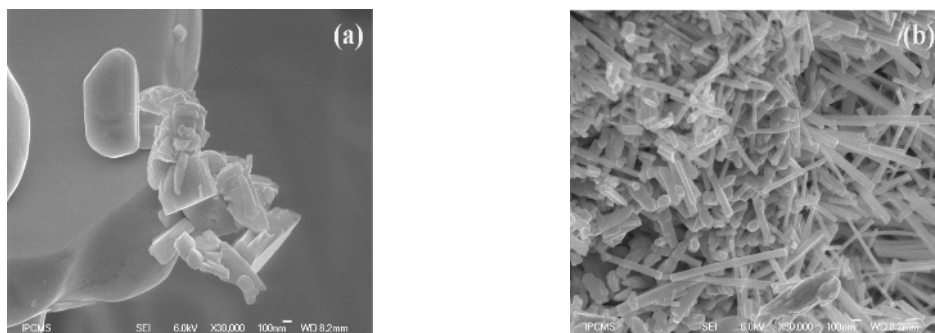


Figure 7. Clichés de microscopie électronique à balayage du MoO_3
(a) avant réduction (b) après réduction 12 h à 400 °C

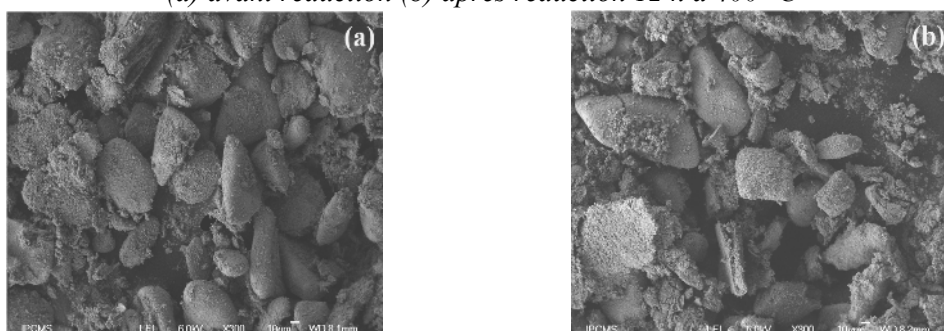


Figure 8. Clichés de microscopie électronique à balayage du MoO_2
(a) avant réduction (b) après réduction 12 h à 400 °C

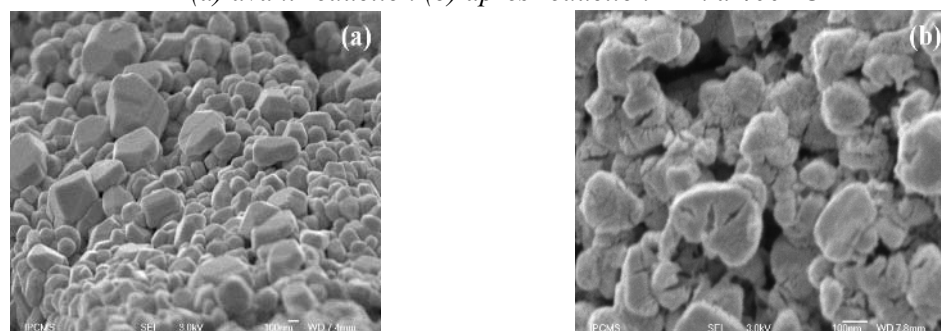


Figure 9. Clichés de microscopie électronique à balayage du WO_3
(a) avant réduction (b) après réduction 12 h à 500 °C

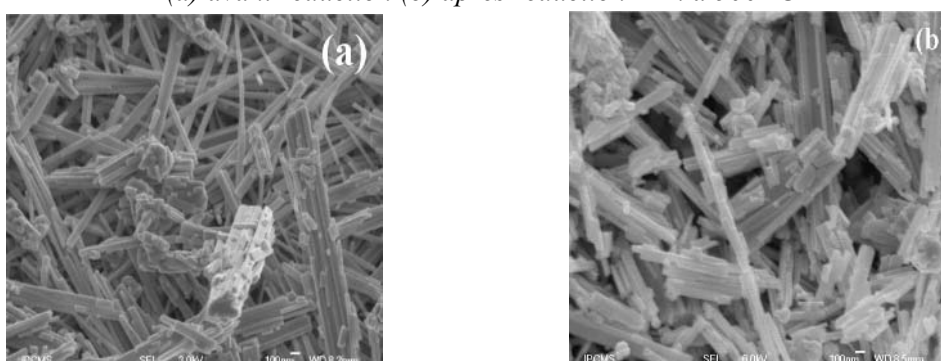


Figure 10. Clichés de microscopie électronique à balayage du WO_2
(a) avant réduction (b) après réduction 12 h à 500 °C

La Figure 9 représente la morphologie du WO_3 non réduit (Figure 9a) et celui exposé 12 h à 500 °C sous hydrogène (Figure 9b). Il apparaît clairement la présence de pores après la réduction de l'échantillon, ce qui est en accord avec les valeurs des surfaces spécifiques mesurées. On obtient pour un WO_3 brut une surface de 0,54 m^2/g qui augment à 24,3 m^2/g suite à son exposition au flux d'hydrogène.

La microscopie électronique à balayage réalisée sur un échantillon WO_2 avant réduction (Figure 10a) montre la présence de cristaux longitudinaux de type bâtonnet. Après réduction (Figure 10b), la morphologie des cristaux est presque inchangée, mais leurs dimensions ont grandi. Egalement, nous rappelons que la surface spécifique pour l'oxyde brut est de 0,40 m^2/g , mais après la réduction elle passe à 17,05 m^2/g .

Réactivité du Méthylcyclohexane

Afin d'étudier l'influence du degré d'oxydation du Mo et du W sur l'activité catalytique du méthylcyclohexane (MCH), nous avons testé 4 types d'oxyde qui sont MoO_2 , MoO_3 , WO_2 et WO_3 . On notera :

α (%) : la conversion du MCH ;

S_{crq} (%) : la sélectivité en produits de craquage ;

S_{OC} (%) : la sélectivité en produits d'ouverture de cycle ;

S_{iso} (%) : la sélectivité en isomères ;

S_{ar} (%) : la sélectivité en produit aromatique (toluène).

La Figure 11 montre les différents produits susceptibles d'être formés à partir du méthylcyclohexane lors de l'ouverture du cycle en C_6 (réaction d'hydrogénolyse) ou du raccourcissement du cycle (réaction d'isomérisation) formant des cyclopentanes substitués. Ces derniers produits peuvent aussi s'ouvrir.

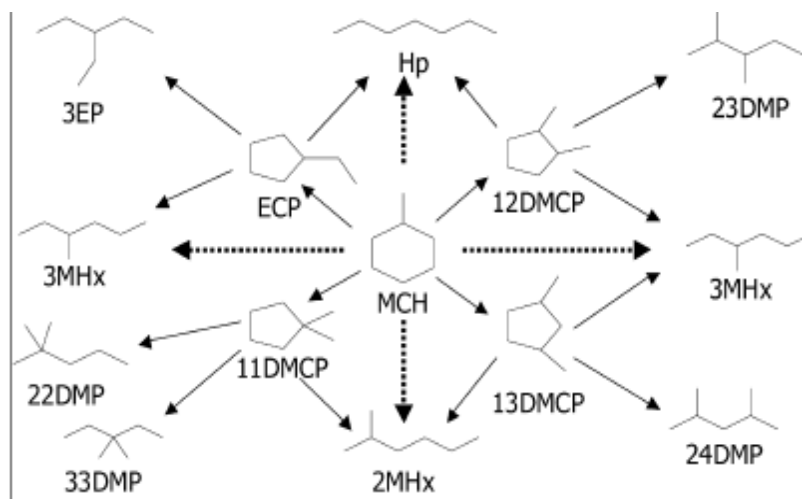


Figure 11. Produits en C_7 pouvant se former lors de la conversion du MCH [9]

Il y a donc deux modes de réaction impliquant la liaison C-C du cycle en C_6 :

- une ouverture directe du cycle qui se produit plutôt sur la fonction métallique.
- une ouverture de cycle indirecte qui conduit par contraction du cycle du MCH à la formation d'alkylcyclopentanes. Cette réaction a plutôt lieu sur la fonction

acide des catalyseurs. Cette étape est suivie d'une hydrogénolyse des liaisons endocycliques C-C des alkylcyclopentanes [9].

Résultats

MoO₂ est le matériau initial

Dans le Tableau 3 sont mentionnés les résultats de l'activité catalytique du MoO₂ réduit sous hydrogène à une température de 400 °C durant 12 h. Il apparaît dans l'intervalle de températures de réaction 180-220 °C la formation des produits de l'ouverture (directe) du cycle S_{OC}. Avec un faible taux de conversion (<1), l'obtention de n-C₇ du MCH est dominante. On associe cette hydrogénolyse à la contribution de la fonction métallique du MoO₂.

Tableau 3. Conversion et sélectivité des produits de conversion du méthylcyclohexane (MCH) sur MoO₂ réduit 12 h à 400°C en fonction de la température de réaction

Température de réaction (°C)	MoO ₂ réduit 12h à 400 °C				
	α (%)	S _{crq} (%)	S _{OC} (%)	S _{iso} (%)	S _{ar} (%)
180	0,5	0	100	0	0
220	0,7	0	100	0	0
260	1,2	0	25,2	74,8	0
300	8,5	0	0	100	0
340	24,2	0	0	100	0
400	62,1	0	0,95	99,05	0

Dans l'intervalle de température 220 – 260 °C, il y a l'apparition de produits de contraction de cycle (DMCPs), S_{iso}% = 74,8 à 260 °C. Cette réaction est suivie par une ouverture de cycle à la température de réaction de 260 °C. L'isomérisation est assurée par la fonction acide [10, 11] et selon Belatel et al. [2] cette réaction prend place sur les sites de Bronsted W-OH. La conversion du MCH augmente avec l'augmentation de la température de réaction. Au-delà de 260 °C on favorise l'obtention des produits isomérisés (DMCPs). Ces résultats montrent que la fonction acide est plus activée que la fonction métallique car elle n'est active qu'à plus haute température.

MoO₃ est le matériau initial

Le Tableau 4 montre les différentes valeurs des sélectivités des groupes de produits obtenus lors de la conversion du MCH en fonction de la température. Dans l'intervalle de température 180 – 200 °C il n'y a pas de réactivité. Même après 12 h de réduction à 400 °C, le « MoO₃ » est inactif jusqu'à 220 °C. Au-delà de 220°C, la contraction de cycle avec formation de DMCP est majoritaire. Il semble que jusqu'ici seul le caractère acide de l'oxyde intervient.

Tableau 4. Conversion et sélectivité des produits de conversion du méthylcyclohexane (MCH) sur MoO_3 réduit 12 h à 400 °C en fonction de la température de réaction

Température de réaction (°C)	MoO_3 réduit 12h à 400 °C				
	α (%)	S_{crq} (%)	S_{OC} (%)	S_{iso} (%)	S_{ar} (%)
180	0	0	0	0	0
220	0	0	0	0	0
260	1,75	0	6,6	93,4	0
300	7,34	0	0	100	0
340	31	0	0	100	0
400	88,8	0	4,04	94,2	1,7

WO_2 est le matériau initial

Notons dans le cas du WO_2 réduit 12 h à 500 °C (Tableau 5), que cet oxyde est inactif dans l'intervalle de température de réaction compris entre 180 et 220 °C. A 260 °C, il y a contraction de cycle avec la formation principale d'Ecp. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 340 °C, la formation du toluène est concurrente à celle de la contraction de cycle (Ecp + DMCPs). Dès 400 °C le craquage apparaît et la production du toluène diminue. Des isomères se forment vers 470 °C.

Tableau 5. Conversion et sélectivité des produits de conversion du méthylcyclohexane (MCH) sur WO_2 réduit 12 h à 400 °C en fonction de la température de réaction

Température de réaction (°C)	WO_2 réduit 12h à 500 °C				
	α (%)	S_{crq} (%)	S_{OC} (%)	S_{iso} (%)	S_{ar} (%)
180	0	0	0	0	0
220	0	0	0	0	0
260	0.3	0	0	100	0
300	7.57	0	0	57.86	42.14
340	33.57	0	0	32.04	67.96
400	78.12	25.56	0	0.98	73.45
440	92.81	43.57	3.02	0	53.4
470	100	61.28	10.53	0	28.2
500	100	83.27	9	0	7.73

WO_3 est le matériau initial

Le trioxyde de tungstène réduit 12 h à 500 °C n'est réactif qu'à partir de 300 °C. Entre 300 et 340 °C, on note la formation du toluène et des produits de contraction de cycle constitués majoritairement de DMCP et Ecp. L'augmentation de la température jusqu'à 500 °C favorise le craquage et une diminution de la formation du toluène et des isomères. On peut remarquer que les taux de sélectivité des produits formés ainsi que les conversions dans le cas des oxydes de tungstène sont presque identiques, ce qui laisse penser qu'ils ont des propriétés voisines.

Tableau 6. Conversion et sélectivité des produits de conversion du méthylcyclohexane (MCH) sur WO₃ réduit 12 h à 400°C en fonction de la température de réaction

Température de réaction (°C)	WO ₃ réduit 12h à 500 °C				
	α (%)	S _{crg} (%)	S _{OC} (%)	S _{iso} (%)	S _{ar} (%)
180	0	0	0	0	0
220	0	0	0	0	0
260	0	0	0	0	0
300	17.63	0	0	59.65	40.35
340	47.34	0	0	24.96	75.04
400	86.72	25.05	4.14	0	70.81
440	99.75	51.51	7.9	0	41
470	100	76.85	10.6	0	12.6
500	100	93.2	0.37	0	0

CONCLUSION

Les oxydes de tungstène et de molybdène développent des propriétés métalliques hydrogénolysantes grâce à leur structure bifonctionnelle MO₂(H_x)_{ac} sur leurs surfaces. L'ouverture de cycle du méthylcyclohexane sur ces catalyseurs est assurée par une contraction de cycle assumée par la fonction acide, suivie par l'ouverture de cycle assurée par la fonction métallique de l'oxyde. Aux hautes températures et dans le cas des oxydes de tungstène, la formation du toluène est imminente. La formation de ce dernier est réalisée par la déshydrogénation du MCH sur le caractère (π) métallique. Comme le flux d'hydrocarbure a été maintenu constant, ainsi que la masse du catalyseur nous obtenons à 340 °C, comme ordre de réactivité, le classement suivant :

$$\begin{array}{ccccc} 340\text{ °C} & \text{WO}_3 > \text{WO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{MoO}_2 \\ \alpha\text{ (\%)} & 47 & 33 & 31 & 24 \end{array}$$

REFERENCES

1. Katrib, A., Benadda, A., Sobczak, J.W., Maire, G.: XPS and catalytic properties of the bifunctional supported MoO₂(H_x)_{ac} on TiO₂ for the hydroisomerization reactions of hexanes and 1-hexene, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 242 (1), 31-40;
2. Belatel, H., Al-Kandari, H., Al-Kharafi, F., Garin, F., Katrib, A.: Catalytic reactions of methylcyclohexane (MCH), on partially reduced tungsten oxide(s), *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 318, 227-233;
3. Al-Kandari, H., Al-Khorafi, Belatel, H., Katrib, A.: The bifunctional catalytic properties of a partially H₂-reduced MoO₃, *Catalysis Communications*, **2004**, 5 (5), 225-229;
4. Al-Kandari, H., Al-Khorafi, Al-Awadi, N., El-Dusouqui, O.M., Katrib, A.: Surface electronic structure-catalytic activity relationship of partially reduced WO₃ bulk or deposited on TiO₂, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2006**, 151 (2), 128-134;

5. Katrib, A., Mey, D., Maire, G.: Molybdenum and tungsten dioxides, XO_2 ($X=Mo, W$), as reforming catalysts for hydrocarbon compounds, *Catalysis Today*, **2001**, 65 (2-4), 179-183;
6. Al-Kandari, H., Al-Khorafi, Al-Awadi, El-Dusouqui, O.M., Ali, S.A., Katrib, A.: The catalytic active sites in partially reduced MoO_3 for the hydroisomerization of 1-pentene and n-pentane, *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 295 (1), 1-10;
7. Benadda, A., Katrib, A., Barama, A.: Hydroisomerization of n-heptane and dehydration of 2-propanol on $MoO_2(H_x)_{ac}$ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 251 (1), 93-105;
8. Belatel, H. : *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, **2005** ;
9. Lecarpentier, S., Gestel, J.V., Thomas, K., Houalla, M., Gilson, J.P.: Study of $Ir/WO_3/ZrO_2-SiO_2$ ring opening catalysts, Part II: reaction network, kinetic studies and structure-activity correlation, *Journal of Catalysis*, **2008**, 254 (1), 49-63;
10. Belatel, H., Al-Kandari, H., Al-Khorafi, F., Katrib, A. Garin, F.: Catalytic reactions of methylcyclohexane (MCH), on partially reduced MoO_3 , *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 275, 141-147.
11. Benadda, A. : *Thèse de l'Université d'Alger*, **2005**.