

## ETUDE DU PROCEDE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU M-XYLENE AVEC LE CATALYSEUR INDUSTRIEL LE AC-37

Zoubida CHEMAT-DJENNI<sup>1</sup>, Maria S. BRADEA<sup>2</sup>, Boudjemaa HAMADA<sup>3</sup>

*Transformarea xilenilor a fost studiată la zeolitul AC-37. Randamentul în produși de izomerizare crește cu creșterea procentului de conversie în m-xilen și atinge valoarea maximă (35%-36%) în timpul unei conversii cu aproximativ 50%. La această reacție, a fost studiată și influența temperaturii (360°C- 460°C). Utilizarea promotorilor halogeni la AC-37 permite creșterea proprietății lui de donator-acceptor și prezintă o influență pozitivă pentru activitatea de selecție la reacția de izomerizare a m-xilenului și a fracției xilen. În plus, prin introducerea de vapori de apă la catalizatorul AC-37, în reacția de izomerizare a lui m-xilen s-a produs o creștere a procesului de selectivitate de la (80,6% la 91,1%) cu variații ale raportului molar H<sub>2</sub>O : m-xilen (de 0,075 :1 la 1,2 :1).*

*Studies of xylene transformation performed on zeolithe AC-37 show that isomerisation yields increases with conversion ratio of m-xylene. In this respect, a maximum yield of 36% was obtained for a conversion of 50%. In parallel, our results show that the use of halogenated promoters in AC-37 zeolithe enhances its donor-acceptor property, which had a positive effect on the activity and selectivity of isomerisation reaction of m-xylene. In addition, the introduction of water vapour on the catalyst AC-37 has increased the process selectivity from 80% to 91% for H<sub>2</sub>O:m-xylene ratios stretching from 0.075:1 to 1.2:1. We can note that the influence of temperature (360°C-460°C) on yields was also investigated.*

*La transformation des xylènes a été étudiée sur la zéolithe AC-37. Le rendement en produit d'isomérisation augmente avec l'accroissement du taux de conversion en m-xylène, il atteint un maximum (35-36%) lors d'une conversion aux environs de 50%. L'influence de la température (360°C-460°C) sur la réaction a été étudiée. L'utilisation des promoteurs halogénés sur le AC-37 augmente sa propriété donneur-accepteur et présente une influence positive sur l'activité et la sélectivité de la réaction d'isomérisation du m-xylène et de la fraction xylène. De plus, l'introduction de la vapeur d'eau sur le catalyseur AC-37 dans la réaction d'isomérisation du m-xylène a fait augmenter la sélectivité du procédé (de 80,6 à 91,1 %) avec les variations du rapport molaire H<sub>2</sub>O : m-xylène de 0,075 : 1 à 1,2 : 1).*

<sup>1</sup> Maître.Conf., Lab.de Génie Chimique, Fac. des Scien. de l'Ing., Univ. Saad Dahlab, Blida, Algérie, Prof. Lab. de Synthèse Pétroch., Fac. des Hydrocr. et de la Chimie, Univ. M'hamed Bougara, Boumerdes, email : z.chemat@yahoo.fr

<sup>2</sup> Maître.Conf., Lab. de Biotech., Univ. Saad Dahlab, Blida, Algérie

<sup>3</sup> Prof. Lab. de Synthèse Pétroch., Fac. des Hydrocr. et de la Chimie, Univ. M'hamed Bougara, Boumerdes, Algérie

**Mots clés:** xylènes, Zéolithe AC-37, isomérisation, dismutation

## 1. Introduction

L'isomérisation des xylènes, et plus précisément du méta-xylène, est une réaction bien connue de la catalyse acide. Elle a suscité l'intérêt des chercheurs ces deux dernières décennies pour deux raisons essentielles. D'une part, vu le taux de croissance prévu de demande annuelle de 6% à 8% dans la prochaine décennie pour le para xylène, un des isomères le plus consommé au monde près de 18 millions de tonnes par an [1] par rapport aux autres isomères, un marché potentiel pour l'industrie pétrochimique [2, 3]. D'autre part, la réaction d'isomérisation des xylènes est devenue un modèle de réaction pour la caractérisation de certains catalyseurs afin de vérifier leurs activités, leurs stabilités et leurs sélectivités [4-6].

Toutefois, des publications de plus en plus récentes [7-10] mettent en évidence une grande complexité dans les modes de transformations des xylènes et dans leur dépendance vis à vis de l'acidité et la porosité. Cette transformation met en jeu deux réactions compétitives :

- L'isomérisation en ortho- et para-xylènes généralement considérée comme monomoléculaire.
- Et sa dismutation en toluène et triméthylbenzènes par un mécanisme bimoléculaire.

Cependant, les particularités structurales spécifiques des zéolithes avec de différents rapports silicium/aluminium de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physico-chimiques de ces composés.

## 2. Expérience

Le catalyseur industriel AC-37 employé dans le procédé d'isomérisation de la fraction xylène possède une composition élémentaire (tableau 1) présentant un rapport Si/Al de 8,2 avec une surface spécifique de 360 m<sup>2</sup>/g et un volume des micropores de 0,14 cm<sup>3</sup>/g. Dans le but de stabiliser la surface du AC-37, avant chaque expérience, le catalyseur est prétraité 'in situ' à 480°C, en faisant passer un courant de gaz inerte (Argon) pendant 30 min ensuite pendant 90 min.

Tableau 1

Composants du AC-37	Composition (% poids)
SiO <sub>2</sub>	87,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13
CaO	0,22
MgO	0,10
TiO <sub>2</sub>	0,025
Na <sub>2</sub> O	0,22
CuO	0,0014

Les propriétés catalytiques ont été déterminées sur une installation fonctionnant avec un réacteur en courant continu. Les expériences se sont déroulées avec une vitesse spatiale de 1 h<sup>-1</sup> et la pression atmosphérique.

### 3. Résultats et discussions

Les résultats de l'activité et de la sélectivité du catalyseur AC-37 de l'isomérisation du *m*-xylène sont présentés dans le tableau 2. Il en ressort que durant les premières heures de fonctionnement du catalyseur les paramètres du procédé changent remarquablement: la conversion du *m*-xylène et les rendements en *p* et *o*-xylène diminuent tandis que la sélectivité augmente. Vraisemblablement, la diminution de la conversion, est conditionnée par le blocage d'une partie des centres actifs par les produits de cokage. Tandis que l'augmentation de la sélectivité due à une diminution brusque du rendement en produits de dismutation par rapport à la diminution du rendement en produits d'isomérisation.

Tableau 2

Composition du catalysât (%mass)	Temps (heure)					
	1	2	3	4	5	6
<i>p</i> -xylène	17,6	16,3	16,6	15,1	15,0	15,5
<i>m</i> -xylène	53,0	59,3	59,5	61,3	64,2	64,9
<i>o</i> -xylène	17,8	14,7	14,3	15,1	12,3	12,3
Toluène	6,2	4,0	4,3	3,6	3,4	2,7
TMB	5,4	5,7	5,3	4,9	5,1	4,6
Conversion (%)	47,0	40,7	40,5	38,7	35,8	35,1
Sélectivité (%)	75,4	76,0	76,0	78,0	76,3	79,2

La relation rendements en produits d'isomérisation et de dismutation en fonction du temps de contact (figure 1) montrent que l'allure de la courbe change

avec la température à 360-385°C. Le rendement en isomère en fonction du temps diminue d'une façon continue; avec des températures plus élevées, durant les 30 premières minutes, il est remarqué une augmentation du rendement en produits d'isomérisation, ensuite une diminution brusque.

D'après le figure 2, il en ressort que le taux de conversion à l'équilibre de la réaction d'isomérisation à toutes les températures diminue en fonction du temps. L'accroissement du rendement en *o*- et *p*-xylène, au début de l'expérience, à une température supérieur à 385°C, est conditionné, vraisemblablement, à une diminution brusque de la vitesse de réaction de dismutation.

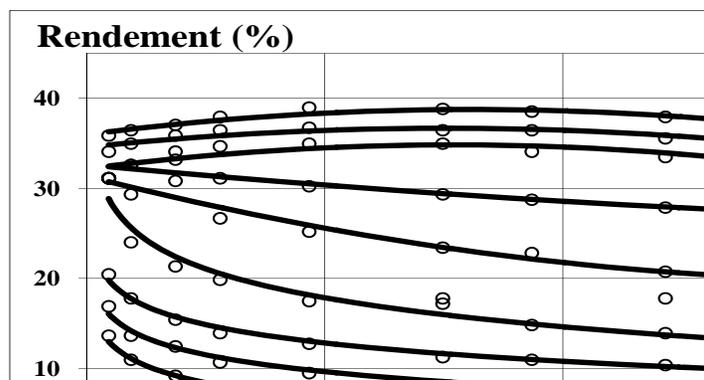


Fig. 1. Relation entre le rendement en produits d'isomérisation (1-5) et de dismutation (1'-5') en fonction du temps de contact  $\tau$  à différentes températures. (1) et (1') : 360°C ; (2) et (2') : 385°C ; (3) et (3') : 410°C ; (4) et (4') : 435°C ; (5) et (5') : 460°C

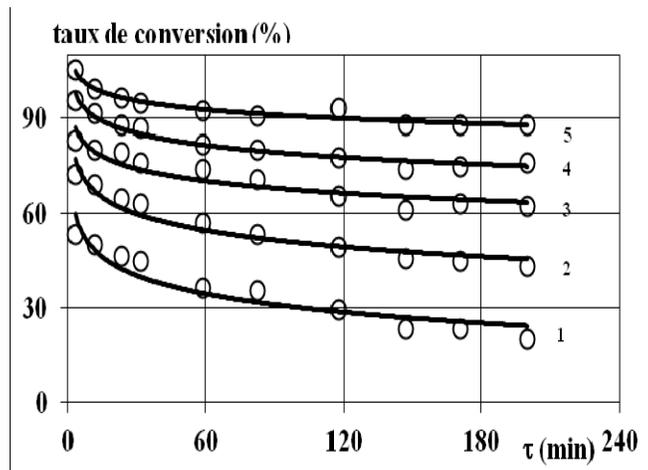


Fig. 2. Relation du taux de conversion à l'équilibre du *m*-xylène en fonction du temps de contact  $\tau$  à différentes températures. (1) : 360°C ; (2) : 385°C ; (3) : 410°C ; (4) : 435°C ; (5) : 460°C

Pour élucider l'interaction des réactions d'isomérisation et de dismutation, nous avons mis en place spécialement certaines expériences.

D'après la figure 3, il est clairement démontré que la relation des rendements en produits d'isomérisation et de dismutation en fonction de la conversion globale du *m*-xylène.

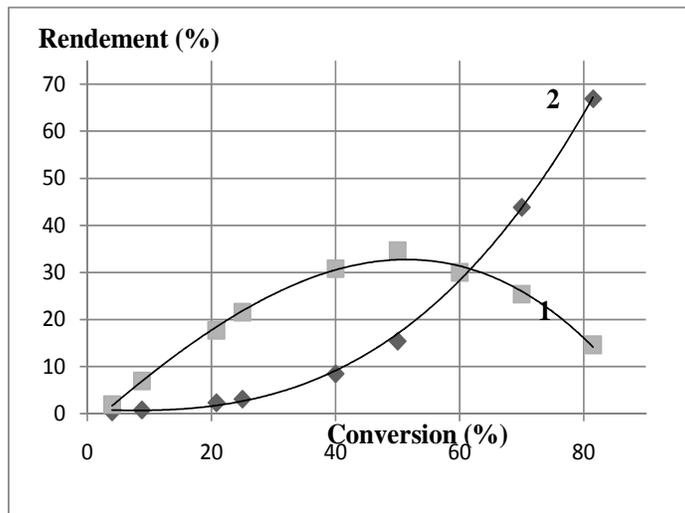


Fig. 3. Rendement en produit d'isomérisation (1) et de dismutation (2) en fonction de la conversion du *m*-xylène

Pour construire ce graphe, on a utilisé des données obtenues suite à la variation de la température et de la vitesse spatiale de la charge dans un large intervalle. Il est montré, que le rendement en produit d'isomérisation augmente avec l'accroissement du taux de conversion du *m*-xylène, il atteint le maximum (35-36%) lors d'une conversion aux environs de 50%, ensuite il diminue.

Le rendement en produit de dismutation augmente fortement, surtout après que le maximum d'isomérisation a été atteint. Lors de l'extrapolation des courbes correspondant, d'après nos données, à 88%, le rapport des produits d'isomérisation et de dismutation s'avère proche de l'équilibre thermodynamique (77% de dismutation et 11% en produits d'isomérisations).

En même temps, l'allure des courbes montre qu'aux faibles conversions (jusqu'à 10%) le *m*-xylène ne donne pratiquement pas de produits de dismutation.

Les résultats obtenus montrent bien le caractère consécutif du mécanisme de la réaction de dismutation du xylène, le premier stade induit la réaction d'isomérisation.

Sur la figure 4, il est montré la relation du rendement des produits de dismutation en fonction du temps de contact lors de l'introduction dans le réacteur des isomères purs de xylène, ainsi que du mélange d'isomère *m* et *p*-xylène avec des rapports molaire 1 :1. Les conditions de l'expérience (température 350°C, VVH : 1h<sup>-1</sup>) ont permis d'obtenir une relation nette. Premièrement, la capacité de dismutation du *p* et *o*-xylène est de 3,5 et 1,5 fois respectivement supérieur au *m*-xylène. Deuxièmement, le rendement en produits de réaction de dismutation, lors de l'utilisation du mélange *m* et *p*-xylène n'augmente pas. Les données obtenues expérimentalement du rendement en toluène et triméthylbenzènes, se trouvent décalés par rapport aux courbes théoriques, obtenus selon les données en *m* et *p*-xylène purs.

Ce fait peut être employé en tenant compte des spécificités des structures des isomères du xylène. Il est connu que les groupements méthyles sont orientés dans les positions para et ortho. C'est pourquoi les molécules de *p* et *o* xylène, ne sont pas les meilleures cibles pour des attaques électrophiles.

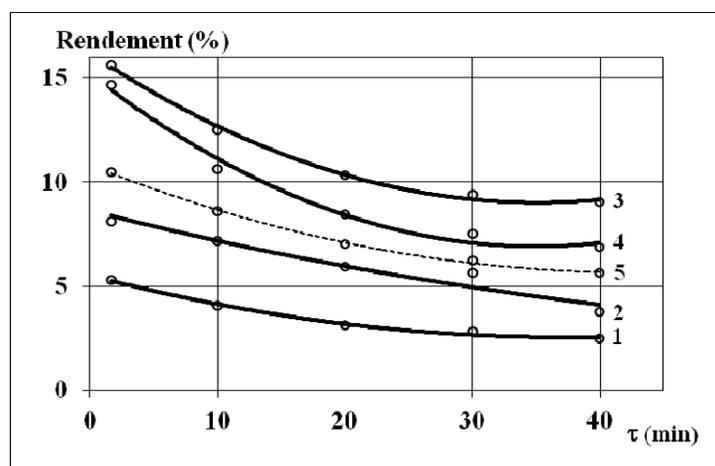


Fig. 4. Rendement des produits de dismutation du *m*-xylène (1), *o*-xylène (2), *p*-xylène (3), mélange (*m+p*) (4) et la courbe théorique (5) (calculée) en fonction du temps de contact  $\tau$

D'après le diagramme moléculaire des isomères xylènes [11] représenté par la figure 5, il ressort clairement que les atomes de carbone du noyau aromatique, occupant les positions 2, 4, 6 dans la molécule du *m*-xylène possèdent une charge négative relativement forte. Ceci crée des conditions favorables pour le déroulement des réactions de substitutions électrophiles.

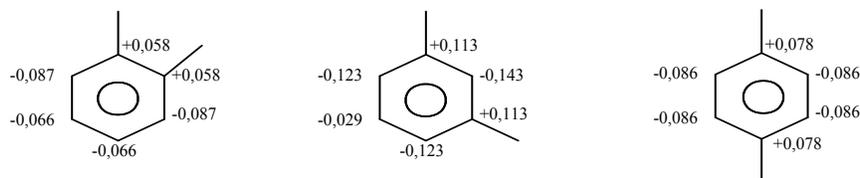


Fig. 5. Diagramme moléculaire des xylènes

En plus, le *m*-xylène possède une basicité plus forte par rapport aux *p* et *o*-xylène [12] et par conséquent, une plus forte aptitude d'adsorption sur la surface du catalyseur aluminosilicate. On peut conclure par supposition que la molécule du *m*-xylène possède une capacité minimale à l'adsorption par rapport aux autres isomères. En effet, on peut augmenter la vitesse globale de dismutation des xylènes, en faisant intervenir des centres d'adsorption plus forts sur la surface des aluminosilicates. Il a été judicieux d'ajouter des promoteurs halogénés au catalyseur AC-37 qui augmentent sa propriété donneur-accepteur et d'étudier son influence sur l'activité et la sélectivité dans la réaction d'isomérisation du *m*-xylène et de la fraction xylène. Les promoteurs utilisés ( $C_2H_4Cl_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CCl_4$ ) ont été introduits dans la zone réactionnelle par deux moyens, la première a consisté, en l'introduction pendant une heure, dans le réacteur au début de l'expérience, du *m*-xylène contenant 0,05% de promoteur, ensuite on suspend l'alimentation du promoteur, et on laisse passer que le *m*-xylène. Le deuxième moyen consiste en l'utilisation d'un gaz inerte (l'hélium) à travers la couche catalytique à une température de  $450^\circ C$ , dans lequel par le biais d'une micro seringue, on fait passer le promoteur avec un débit qui ne dépasse pas 0,05% de la masse catalytique.

Tableau 3

**Résultats d'isomérisation du *m*-xylène sur catalyseur AC-37 avec admission du promoteur avec la charge  $T = 450^\circ C$   $VVH = 1h^{-1}$** 

Paramètres Composition du catalysât ((%) mass)	Temps (h)				Temps (h)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Promoteur dichloroéthane ( $C_2H_4Cl_2$ )				Promoteur Chlorométhane ( $CH_3Cl$ )			
<i>p</i> -xylène	19,4	19,2	19,5	19,1	18,6	20,4	18,2	19,0
<i>m</i> -xylène	49,1	54,9	57,0	54,2	56,0	54,0	61,0	60,5
<i>o</i> -xylène	17,1	16,8	16,2	18,3	15,5	16,0	14,3	14,2
Toluène	6,9	3,9	4,2	3,7	4,6	4,3	2,7	2,3
TMB	7,5	5,2	3,1	4,7	5,3	5,3	3,8	4,0
conversion (%mass)	50,9	45,1	43,0	45,8	44,0	46,0	39,0	39,5
sélectivité (%)	71,8	79,9	80,7	81,7	77,4	77,3	83,3	84,0

Tableau 4

**Résultats d'isomérisation du m-xylène sur catalyseur AC-37 traité par les chlorures T = 450°C VVH = 1h<sup>-1</sup>**

Paramètres Composition Du catalysât ((%) mass)	Temps (h)				Temps (h)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Promoteur dichloroéthane (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )				Promoteur Chlorométhane (CH <sub>3</sub> Cl)			
<i>p</i> -xylène	20,1	20,5	20,1	19,9	18,8	20,0	19,3	16,8
<i>m</i> -xylène	52,2	53,3	56,5	58,6	54,2	54,4	56,0	63,8
<i>o</i> -xylène	17,8	16,4	15,3	14,7	16,2	16,3	15,1	12,9
Toluène	4,5	3,9	3,7	3,0	5,1	4,2	4,4	2,3
TMB	5,4	5,9	4,4	3,8	5,7	5,1	5,2	4,2
conversion (%mass)	47,8	46,8	43,5	41,4	45,8	45,6	44,0	36,2
sélectivité (%)	79,3	79,0	81,1	83,6	76,5	79,6	78,1	82,0

Les données des tableaux 3 et 4 montrent que l'utilisation du promoteur dans la zone réactionnelle augmente substantiellement l'activité et la sélectivité du catalyseur.

D'après le tableau 5, il en ressort que l'utilisation du diluant gazeux dans la zone réactionnelle (Argon) augmente le rendement en *p* et *o*-xylène de 3-4% dans les produits d'isomérisation de la fraction xylène. Le rendement en produits de dismutation diminue de 10 ÷ 15% mass. Les résultats obtenus témoignent sur l'influence positive du diluant gazeux sur le procédé d'isomérisation.

Tableau 5

**Bilan matière (%mass) de l'isomérisation de la fraction xylène en présence du diluant gazeux (Argon) T = 450°C**

Constituants	VVH (h <sup>-1</sup> )			
	1,0	0,5	1,0	0,5
	Rapport molaire argon : charge		Pas de diluant	
	2,5 :1	5 :1		
Produits gazeux	/	/	0,1	0,2
<i>p</i> -xylène	17,8	17,4	16,2	15,8
<i>m</i> -xylène	43,4	42,9	38,7	35,3
<i>o</i> -xylène	20,9	20,6	19,0	17,7
Benzène	0,5	0,5	1,3	1,6
Toluène	5,3	5,4	8,5	11,5
Ethylbenzène	7,4	7,9	6,7	6,0
TMB	4,4	5,0	7,9	9,9
TTMB	/	/	1,3	1,6
Pertes	0,3	0,3	0,3	0,4
Total	100	100	100	100

Par les méthodes mathématiques de planification des expériences, il a été arrêté des valeurs optimums des paramètres du procédé d'isomérisation du *m*-xylène avec utilisation dans la zone réactionnelle du diluant gazeux :

$$T = 445^{\circ}\text{C} , \text{ rapport molaire diluant : } m\text{-xylène : } 3,8 : 1$$

L'établissement des résultats de l'expérience du contrôle et celle de l'utilisation dans la zone réactionnelle du diluant (Ar) dans les conditions optimales de l'expérience (tab 6) montrent que la sélectivité du procédé d'isomérisation des xylènes sur l'action du diluant augmente brusquement (de 58,6 à 83,7%), le rendement en isomères augmente de 32,6 à 38,8 % le *p*-xylène de 16,5 à 20,4 %.

Tableau 6

**Isomérisation du *m*-xylène dans les conditions optimales de dilution par l'argon T = 445°C**  
**VVH = 0,5 h<sup>-1</sup>**

Conditions d'expériences	Composition du catalysât (% mass)						Sélectivité (%)
	<i>p</i> -xylène	<i>m</i> -xylène	<i>o</i> -xylène	Benzène	Toluène	TMB	
Sans diluant	16,5	44,4	16,1	0,4	12,2	10,4	58,6
Rapport molaire Argon : charge = 3,8 : 1	20,4	53,9	18,4	/	5,2	2,1	83,7

Puisque les promoteurs halogénés et le diluant gazeux, influent favorablement sur la réaction d'isomérisation, ils améliorent par conséquent la fonction donneur-accepteur dans le premier cas, et la diminution du rôle des réactions de dismutation dans le deuxième.

Il serait plus intéressant de voir leur effets simultanées dans le procédé.

Il en ressort du tableau 7 que l'introduction simultanément du promoteur CCl<sub>4</sub> et du diluant (Ar), on atteint un effet plus remarquable. Dans les conditions optimales du procédé, le rendement en *p*-xylène est de 21,8% (mass) avec une sélectivité de 96,5% (mass). La distribution des isomères xylènes dans le catalysât (calculé en fonction de la fraction C<sub>8</sub>) est la suivante (% mass) :

$$p\text{-xylène : } 23,6 \% ; - m\text{-xylène : } 54,8 \% ; - o\text{-xylène : } 21,6 \%$$

Ce qui est pratiquement proche de l'équilibre thermodynamique.

Tableau 7

**Composition du catalysât et sélectivité du procédé dans la réaction d'isomérisation du *m*-xylène sur catalyseur AC-37 avec introduction simultanée de l'argon et du CCl<sub>4</sub>. T = 445°C VVH = 0,5 h<sup>-1</sup>**

Paramètres Composition du catalysât (% mass)	Rapport molaire Ar : CCl <sub>4</sub> : <i>m</i> -xylène			
	Essai de Contrôle	4 : 1.10 <sup>-5</sup> :1	4 : 1.10 <sup>-4</sup> :1	4 : 5.10 <sup>-4</sup> :1
<i>p</i> -xylène	18,8	21,0	21,8	21,3
<i>m</i> -xylène	56,7	52,3	50,6	49,8
<i>o</i> -xylène	18,1	20,1	20,0	20,8
Toluène	4,5	4,6	4,6	4,9
TMB	1,9	2,0	3,0	3,2
Sélectivité (%)	85,2	86,2	86,5	84,6

Il nous a semblé intéressant de voir comment pourra influencer la vapeur d'eau sur la réaction d'isomérisation du *m*-xylène sur le catalyseur AC-37.

Tableau 8

**Bilan matière de l'isomérisation du *m*-xylène sur catalyseur AC-37 avec ajout de la vapeur d'eau dans la zone réactionnel T = 450°C , VVH = 0,8 h<sup>-1</sup>**

Constituants	Rapport molaire H <sub>2</sub> O : <i>m</i> -xylène					
	1,2 :1	0,6 :1	0,3 :1	0,15 :1	0,075 :1	Sans diluant
<i>p</i> -xylène	14,9	17,5	19,8	20,3	20,5	17,5
<i>m</i> -xylène	70,5	61,4	55,7	54,2	52,6	43,9
<i>o</i> -xylène	12,0	15,9	17,5	17,7	17,7	16,2
Benzène	/	/	/	/	/	0,1
Toluène	1,3	2,6	3,5	4,1	4,7	11,2
TMB	1,3	2,6	3,5	3,7	4,5	11,1
Conversion (% mass)	29,5	38,6	44,3	45,8	47,4	56,1
Sélectivité (%)	91,1	86,5	84,2	83,2	80,6	60,0

Les données du tableau 8 montrent l'influence de la quantité de vapeur d'eau dans le procédé. Les variations du rapport molaire H<sub>2</sub>O : *m*-xylène de 0,075 : 1 à 1,2:1) mènent à l'augmentation de la sélectivité du procédé (de 80,6 à 91,1 %). Avec un taux de dilution relativement élevé (rapport molaire H<sub>2</sub>O : *m*-xylène = 1,2 : 1) la conversion diminue fortement et représente 29,5% (mass). La diminution de la réaction de transformation du *m*-xylène par l'introduction de la vapeur d'eau dans la zone réactionnelle, s'explique par une réaction conventionnelle entre les molécules d'H<sub>2</sub>O les hydrocarbures aromatiques sur les sites actifs. Une dilution optimale par l'eau sera atteinte avec un rapport molaire H<sub>2</sub>O : *m*-xylène 0,15 ÷ 0,075 : 1.

#### 4. Conclusion

La transformation du *m*-xylène avec le AC-37 a montré, que le rendement en produit d'isomérisation augmente avec l'accroissement du taux de conversion du *m*-xylène, il atteint le maximum (35-36%) lors d'une conversion aux environs de 50%, ensuite il diminue. Le rendement en produit de dismutation augmente fortement, surtout après que le maximum d'isomérisation a été atteint.

La relation du rendement des produits de dismutation en fonction du temps de contact lors de l'introduction des isomères purs de xylène, ainsi que du mélange d'isomère *m* et *p*-xylène montre la capacité de dismutation du *p* et *o*-xylène qui est de 3,5 et 1,5 fois respectivement supérieur au *m*-xylène. De plus, le rendement en produits de dismutation, lors de l'utilisation du mélange *m* et *p*-xylène n'augmente pas. L'utilisation des promoteurs halogénés sur le AC-37 augmente sa propriété donneur-accepteur et présente une influence positive sur l'activité et la sélectivité de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène et de la fraction xylène. De plus, il est intéressant de signaler comment la vapeur d'eau sur le catalyseur AC-37 dans la réaction d'isomérisation du *m*-xylène a fait augmenter la sélectivité du procédé (de 80,6 à 91,1 %) avec les variations du rapport molaire H<sub>2</sub>O : *m*-xylène de 0,075 : 1 à 1,2 : 1).

#### REFERENCES

- [1] G. Graph, Purchasing Magazine, 19 Juin 2003
- [2] F. Kapteijn, J. van de Graaf et J. Moulijn, Proc. 4<sup>th</sup> Workshop on the Optimisation of Catalytic Membrane Reactor Systems, Oslo, 1997, pp. 67
- [3] M. Tsapatsis, G. Xomeritakis, H. Hillhouse, S. Nair, V. Nikolakis, G. Bonilla et Z. Lai, Zeolite membranes, Cat.Tech., **3**, 1999, pp. 148
- [4] S. Laforge, D. Martin et M. Guisnet, Xylene transformation over H-MCM-22 zeolites 3. Role of the three pore systems in *o*-, *m*- and *p*-xylene transformations, Appl. Catal. A: Gen. 268, 2004, pp. 33-41
- [5] F.J. Llopis, G. Sastre et A. Corma, Isomerization and disproportionation of *m*-xylene in a zeolite with 9- and 10-membered ring pores: Molecular dynamics and catalytic studies, J. Catal. 224, 2006, pp. 195-206
- [6] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber, B. Sulikowski, Immobilization of dodecatungstophosphoric acid on dealuminated zeolite Y: a physicochemical study, Appl. Catal. A: Gen. **194**, 2000, pp. 137
- [7] S. Al-Khattaf et H.I. de Lasa, Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5 tri-iso-propyl-benzene in FCC catalysts Chem. Eng. Sc. **57**, 2002, pp. 4909
- [8] S. Laforge, D. Martin, J.L. Paillaud et M. Guisnet, *m*-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite 1, Mechanisms and location of the reactions, J. Catal. **220**, 2003, pp. 92
- [9] F.J. Llopis, G. Sastre et A. Corma, Xylene isomerization and aromatic alkylation in zeolites NU-87, SSZ-33,  $\beta$ , and ZSM-5: molecular dynamics and catalytic studies, J. Catal. **227**, 2004, pp. 227-24

- [10] *M. Stöcker*, Gas phase catalysis by zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, **82**, 2005, pp. 257-292
- [11] *V.D. Choumakoua*, Thèse de Doctorat, Moscou, (1973)
- [12] *E.L. Mackor, A. Hafstra et J.A. Vander Waals*, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1958, pp. 186-194.