

ADSORPTION DE CO SUR UN CATALYSEUR AU FER : ISOTHERMES ET CHALEURS D'ADSORPTION

H. BATIS

Faculté des Sciences - Département de chimie 1060 Tunis, Tunisie.

RÉSUMÉ : Les différentes isothermes d'adsorption de CO sur un catalyseur au fer sont représentées à l'aide de l'équation de Freundlich. La décroissance de la chaleur d'adsorption lorsque le taux de recouvrement croît indique que la surface du catalyseur est hétérogène. La variation d'entropie due à l'adsorption de CO est plus faible que celle calculée pour un modèle d'espèces adsorbées complètement mobile où la molécule interagit avec des sites fer ioniques sans modification de sa structure.

I. Introduction

L'interaction du monoxyde de carbone avec la surface des catalyseurs au fer a fait l'objet de nombreuses études. Ces études sont de deux types : 1/ des investigations cinétiques des sites superficiels dans la réaction d'hydrocondensation de CO (1-7) et 2/ des études de spectroscopie infrarouge des espèces superficielles formées lors de l'adsorption de CO (8, 9).

Dans la première catégorie il a été trouvé qu'un grand nombre de molécules (paraffines, oléfines, alcools etc...) se forment et que la sélectivité du catalyseur en un produit donné dépend des conditions expérimentales (1).

La nature des espèces superficielles qui résultent de l'adsorption de CO a été étudiée essentiellement par I.R. (8, 9). Différentes bandes observées sur les catalyseurs au fer supporté (1800 - 2300 cm^{-1}) indiquent que ce catalyseur présente des propriétés superficielles qui dépendent non seulement de la nature du traitement préalable (oxydant ou réducteur), mais également des conditions de préparation des catalyseurs (xérogels, aérogels ou aérosols) (10). Le degré d'oxydation du fer, son environnement ainsi que sa dispersion varient avec ces facteurs. Alors que le nombre et la position des bandes I.R. de CO adsorbé varient notablement avec le traitement préalable pour les catalyseurs préparés par voie humide (aérogel, xérogel), seule l'intensité de l'unique bande à 2130 cm^{-1} est affectée pour les catalyseurs aérosols (10). La région spectrale (1800 - 2300 cm^{-1}) où sont généralement observées les bandes caractéristiques d'adsorption de CO peut être subdivisée en deux parties : une partie inférieure à 2143 cm^{-1} (fréquence d'adsorption de CO gazeux) où l'adsorption de CO

sur le fer réduit ne modifie pas la structure originale de la molécule. Une autre partie où les bandes d'adsorption de CO sur le fer oxydé s'étale entre 2140 et 2300 cm^{-1} .

Les bandes observées dans la région supérieure à 2000 cm^{-1} sont assignées à des espèces CO adsorbées sous forme linéaire par l'atome de carbone (11). Les bandes inférieures à 2000 cm^{-1} sont dues à des liaisons entre l'atome de carbone et deux ou plusieurs sites métalliques. Cette espèce pontée est plus fortement liée à la surface que la forme linéaire et donc sa fréquence de vibration est plus faible. Blyholder (12) considère que l'adsorption de CO se fait par un recouvrement des orbitales 5 σ de CO et les orbitales d du métal entraînant une rétrodonation d'électrons dans les orbitales antiliantes 2 Π' de CO. Dans tous les cas lorsque le taux de recouvrement augmente, les interactions dipôle-dipôle deviennent importantes et la fréquence de vibration des espèces CO adsorbées augmente (13 - 15).

Malgré cette variété d'études, des données thermodynamiques et quantitatives sur l'adsorption de CO sur le catalyseur au fer font défaut dans la littérature. Le présent travail est entrepris pour déterminer les chaleurs et entropies d'adsorption de CO sur un catalyseur Fe/Al₂O₃ aérosol. L'objectif est de corréler les résultats avec ceux déjà obtenus par I R pour mieux comprendre les modes d'interaction dans le système CO/Fe/Al₂O₃.

Techniques expérimentales

La préparation de l'échantillon Fe₂O₃/Al₂O₃ est réalisée dans un réacteur à flamme à partir du chlorure ferrique et du chlorure d'aluminium. Les chloru-

res sont vaporisés et entraînés par un courant d'azote dans la tubulure centrale d'un chalumeau multitubulaire alimenté séparément par de l'hydrogène et de l'oxygène. Après réaction des chlorures dans la flamme et condensation, les particules du solide sont récupérées par précipitation électrostatique. les débits de ces chlorures régissent le taux du fer, fixé à 3 % (16). La température de la flamme utilisée pour cette préparation est de 3000 K. Le diagramme de diffraction X de l'échantillon indique principalement la présence de $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$. Sa surface spécifique déterminée par la méthode BET après traitement sous oxygène à 773 K pendant 20 heures est de $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cette surface reste inchangée (aux erreurs d'expérience près $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$) si l'échantillon est préalablement traité sous hydrogène à 743 K pendant 20 heures : la présence d'un milieu dispersant tel que l'alumine (promoteur physique) empêche le frittage des particules d'oxyde de fer. Cet effet bénéfique du support limite aussi fortement le degré de réduction de la phase active (17).

Les clichés de microscopie électronique ont révélé la présence de grains sphériques (grains d'alumine) et de grains facettés (grains de Fe_2O_3) environ de même taille que ceux d'alumine. Les grains Fe_2O_3 sont contournés par les plans (100) et (111) (18). Les plans (110) apparaissent crantés par formation des plans (111) en dents de scie. Les particules de Fe_2O_3 sont souvent maclées [le plan de macle est le plan (111)].

Les mesures volumétriques sont effectuées dans une rampe de volume 47,9 ml reliée à une pompe à diffusion de mercure permettant d'avoir une pression inférieure à 10^{-5} Torr. La pression est mesurée à l'aide d'un détecteur de pression type Barocel 590. La masse de l'échantillon utilisée est de 350 mg.

Les gaz utilisés sont desséchés par passage dans des pièges à azote liquide.

Résultats expérimentaux

L'interaction de CO avec l'alumine δ préparée par la méthode du réacteur à flamme n'a pas révélé d'adsorption quantitativement appréciable. Par ailleurs aucune bande IR n'a été observée lors de l'adsorption de CO sur l'alumine δ , en revanche le monoxyde de carbone se chemisorbe faiblement sur l'oxyde ferrique pur Fe_2O_3 (19) et sur l'oxyde supporté $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ préalablement oxydé ou réduit (20) en donnant une bande IR à $2130 - 2110 \text{ cm}^{-1}$. Lorsque l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ est préalablement réduit, la bande IR est située à 2110 cm^{-1} . Cette dernière a été attribuée à une adsorption sur un site fer partiellement oxydé (20).

Isothermes d'adsorption :

Les quantités de CO adsorbées sur l'échantillon

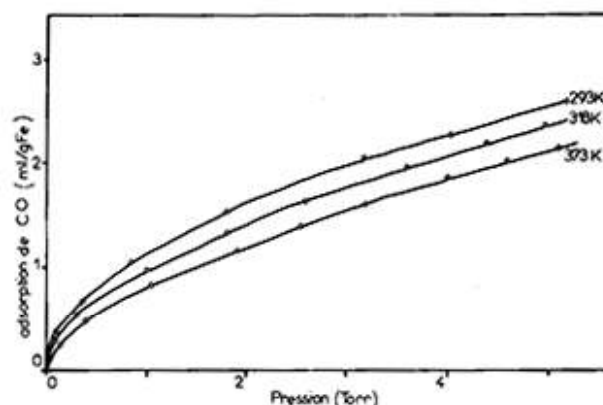


Fig. 1 : Isothermes d'adsorption de CO.

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit sous H_2 pendant 20 heures puis évacué sous 10^{-4} Torr à 743 K (perte de poids = 8 % alors que la perte de poids nécessaire à une réduction complète est de 30 %) ont été appréciées quantitativement à partir des isothermes d'adsorption obtenues à 293,318 et à 373 K. La quantité de CO adsorbée est représentée en fonction de la pression pour chacune des températures sur la (fig. 1). Ces courbes sont réversibles et sont des isothermes de Langmuir de type I, mais n'obéissent pas à l'équation de Langmuir

$$\left(\frac{P}{V} = \frac{1}{aV_m} + \frac{P}{V_m}\right), V_m \text{ est le volume nécessaire}$$

pour le remplissage d'une monocouche, a est une constante.

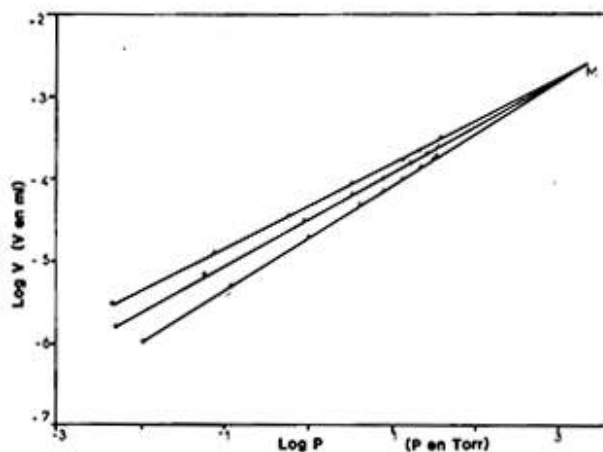


Fig. 2 : Transformées logarithmiques des isothermes d'adsorption de CO.

L'équation de Freundlich $V = C p^{1/n}$ où V est le volume adsorbé sous la pression P, C et n sont des quantités dépendant de la température, permet une représentation correcte des différentes isothermes (fig. 2). Fréquemment une telle représentation est habituellement attribuée à une hétérogénéité de la

surface. L'équation de Freundlich peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\text{Log } V = \text{Log } V_m + \frac{RT}{q_m} \text{Log } a. + \frac{RT}{q_m} \text{Log } P.$$

où q_m (chaleur d'adsorption pour la formation d'une monocouche) est constant, $n = \frac{q_m}{RT}$ et a_0 est une constante.

Les valeurs de C et de n déterminées à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des droites de Freundlich (fig. 2) ainsi que les valeurs de q_m sont portées dans le tableau I.

T (K)	C x 10 ⁻³ (ml)	n	q _m (KJ/mol)
293	2,78	2,04	5,04
318	2,07	1,89	5,04
373	1,36	1,67	5,20

TABLEAU I : Variation des grandeurs intervenant dans l'équation de Freundlich en fonction de T.

Les valeurs de C et de n ainsi déterminées décroissent comme prévu lorsque la température d'adsorption croît. En revanche la chaleur d'adsorption q_m nécessaire à la formation d'une monocouche est quasiment indépendante de T.

Les transformées logarithmiques de la figure 2, concourent en un point dont l'ordonnée est indépendante de la température et correspond au logarithme du volume V_m nécessaire au remplissage de la monocouche ($\text{Log } V_m = -2,76$ ou $V_m = 63,3 \cdot 10^{-3}$ ml). Ce résultat signifie que le modèle d'adsorption, obéissant à l'équation de Freundlich et obtenu pour les faibles pressions d'adsorption, reste valable au moins jusqu'à la pression nécessaire au remplissage de la monocouche ($\text{Log } P_m = 3,4$ ou $P_m = 29,96$ Torr).

En tenant compte de la masse de catalyseur réduit utilisée, l'ordonnée du point M correspond aussi à $8,1 \cdot 10^{18}$ molec.m⁻², la surface de l'échantillon étant celle obtenue par la méthode B.E.T.. Ce nombre est celui nécessaire au remplissage d'une monocouche en prenant pour aire d'encombrement de la molécule CO adsorbée 12,4 Å² valeur proche de celle habituellement utilisée (13,2 Å²) (21). Cependant l'écart entre la valeur déterminée et celle habituellement utilisée pourrait être dû à une adsorption de CO perpendiculairement à la surface de l'adsorbant. Dans cette configuration la molécule CO occupe une aire plus faible que si elle est adsorbée parallèlement. Ceci est en accord avec les résultats I.R. (20, 22) qui montrent un plus fort déplacement de la fréquence de vibration

de la molécule CO lorsque celle-ci est adsorbée sur la surface réduite (2110 cm⁻¹) que lorsqu'elle est adsorbée sur la surface oxydée (2130 cm⁻¹) comparée à la fréquence de vibration de la molécule CO en phase gazeuse (2143 cm⁻¹).

L'application de l'équation de Clausius-Clapeyron à l'équilibre d'adsorption permet d'obtenir la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement θ .

$$[1] \quad q = RT^2 \left(\frac{\partial \text{Log } P}{\partial T} \right)_\theta \quad \text{où } \theta = \frac{V}{V_m}$$

Elle est habituellement calculée à partir de la forme intégrée de l'équation [1] appliquée à deux isothermes T_1 et T_2 en supposant q constant dans l'intervalle $T_1 - T_2$:

$$[2] \quad q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \text{Log } \frac{P_2}{P_1}$$

La valeur de q ainsi obtenue est relative à une isotherme moyenne dont la température est donnée par :

$$\left(\frac{1}{T} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \right)$$

et la pression par :

$$P = (P_1 P_2)^{1/2}$$

Les chaleurs isostériques ont donc été déterminées à 305 et 343 K. Leurs variations en fonction du taux de recouvrement sont sensiblement linéaires (fig. 3). La décroissance plus rapide de la chaleur d'adsorption (pente plus forte) pour les faibles taux de recouvrement est peu compatible avec l'existence de forces de répulsion entre espèces adsorbées. Comme la différence d'énergie d'adsorption q décroît lorsque le taux de recouvrement croît, la mobilité des espèces adsorbées devient plus importante. Deux facteurs peuvent influencer la mobilité d'une couche formée dans des conditions bien définies. Le premier est la valeur de l'énergie d'activation de migration : les couches les plus fortement adsorbées auront une grande tendance à être localisées, et par conséquent l'énergie d'activation de migration décroît avec la chaleur d'adsorption. Le second facteur est l'énergie cinétique des espèces adsorbées. Comme cette énergie croît avec la température, la mobilité devient importante à haute température.

À température constante, l'entropie dépend de la pression et la différence d'entropie due à l'adsorption déduite de la chaleur isostérique correspond au passage d'une mole de l'état gazeux à la pression d'équilibre p à l'état adsorbé en équilibre avec cette pression :

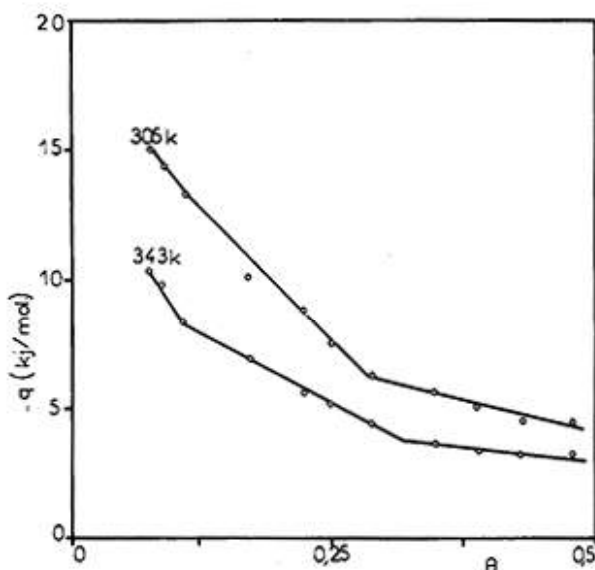


Fig. 3 : Variation de la chaleur isostérique en fonction du taux de recouvrement.

$$[3] \quad \Delta \bar{S} = \bar{S}_a - S_G = \frac{q}{T}$$

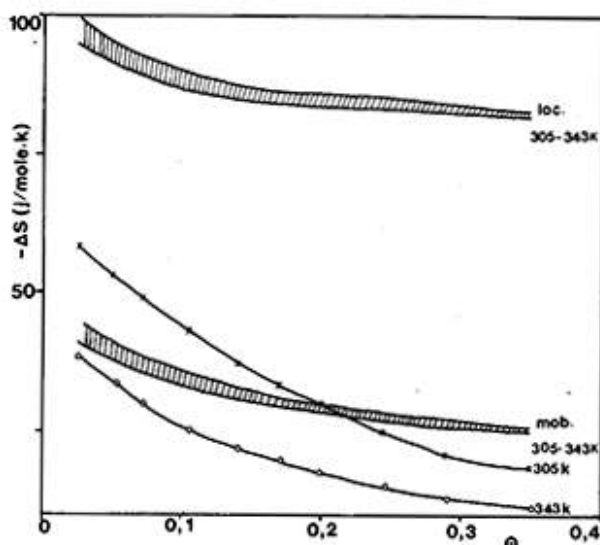


Fig. 4 : Variation d'entropie partielle molaire due à l'adsorption de CO. Les zones hachurées correspondent aux valeurs calculées.

Ces variations d'entropie expérimentales sont portées sur la figure 4 en fonction du taux de recouvrement. Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles calculées à partir de la thermodynamique statistique en supposant que les fonctions de partition des différents degrés de liberté sont séparables. Dans une première approximation, il est supposé que les mouvements de rotation et de vibration interne ne sont pas modifiés par passage à l'état adsorbé. La variation d'entropie est alors essentiellement due à la perte

de 1 ou 3 degrés de liberté de translation selon que la molécule adsorbée est mobile ou localisée, compensée par autant de degrés de liberté de vibration de la molécule par rapport à l'adsorbant.

L'entropie molaire de translation d'un gaz à la pression P est donnée par :

$$[4] \quad {}_1S_G = R \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{P} e^{5/2} \right]$$

Lorsque la molécule CO est asservie à la surface, elle peut se mouvoir librement dans l'espace bidimensionnel constituée par la phase superficielle. Dans ces conditions la translation qui s'effectuait selon trois degrés de liberté dans la phase gazeuse ne comporterait plus, à l'état adsorbé, que deux degrés de liberté. L'entropie différentielle molaire de translation est alors donnée par :

$$[5] \quad {}_1\bar{S}_a = R \ln \left[\frac{2mkT}{h^2} A e^2 \right] - R$$

A est l'aire disponible par molécule adsorbée $A = \frac{\sigma}{\theta}$

(est l'aire d'encombrement d'une molécule adsorbée, $\sigma = 12,4 \text{ \AA}^2$ pour CO).

Lorsque l'adsorption est localisée, la perte d'entropie correspond à l'entropie de translation du gaz diminuée de l'entropie de vibration de la molécule par rapport à la surface (1 mode perpendiculaire et 2 modes parallèles).

$$[6] \quad (\Delta S_{loc} = {}_1S_G - {}_1\bar{S}_a - ({}_1S_{\perp} + 2{}_1S_{\parallel}))$$

L'entropie différentielle configurationnelle qui représente l'entropie de X molécules distribuées sur X_0 sites (23) est donnée par :

$$[7] \quad {}_c\bar{S} = -R \ln \frac{\theta}{1-\theta}$$

L'entropie de vibration est difficile à évaluer. Pour le mode perpendiculaire, la fréquence de vibration dépend de l'énergie d'adsorption et de la masse de la molécule. Si l'on suppose que l'oscillation est anharmonique, ce qui revient à décrire l'énergie potentielle par une fonction du type de Morse (24), cette fréquence devient :

$$[8] \quad \nu = \frac{a}{\hbar} \sqrt{\frac{q}{2m}}$$

En prenant pour a une valeur de $2,5 \text{ \AA}^{-1}$ (25), une valeur approximative de la fréquence de vibration dans le cas de CO est donc :

$$[9] \quad \nu = 4,8 \cdot 10^{10} \sqrt{q}$$

Pour une énergie d'adsorption de 15 KJ. mole⁻¹, ν vaut 5,9 10¹² sec⁻¹. Comparée aux fréquences des vibrations internes de la molécule (> 10¹³ sec⁻¹), la fréquence de vibration de la molécule adsorbée par rapport au site est donc relativement faible. L'entropie de vibration qui est donnée par :

$$[10] \quad \nu S_{\perp} = R \left\{ \frac{h\nu/kT}{\exp(h\nu/kT)-1} - \ln [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})] \right\}$$

est de l'ordre de 2 u. e aux températures choisies. Par approximation les valeurs correspondant aux modes de vibration parallèle sont égales à νS_{\perp} .

Lorsque l'adsorption n'est pas localisée, la variation d'entropie est donnée par :

$$[11] \quad \Delta S_{\text{mob}} = S_G - \bar{S}_a - \nu S_{\perp}$$

Les variations d'entropie correspondant à la formation soit d'une couche adsorbée fixe soit d'une couche adsorbée mobile ont été calculées à partir des relations précédentes et comparées aux valeurs expérimentales (eq. [3]) sur la figure 4. Malgré les approximations faites il apparaît que la phase adsorbée peut être considérée comme mobile.

Discussion et conclusion

La représentation des différentes isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation de Freundlich est habituellement attribuée à une hétérogénéité de surface où le nombre de site décroît lorsque q croît (26) (ou $\theta = e^{-q/q_m}$). Ceci est montré par la décroissance de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement. Un tel comportement est aussi expliqué par l'importance de l'interaction latérale adsorbé-adsorbant lorsque la population superficielle est importante, mais cette interaction est peu probable lorsque le taux de recouvrement est faible. Pour $\theta = 0,12$ par exemple, la population superficielle de CO est inférieure à une molécule par 100 Å². De plus une décroissance exponentielle de la chaleur d'adsorption ne peut être expliquée sur la base d'une répulsion latérale entre les molécules adsorbées (27).

L'interdépendance entre le mode de liaison adsorbé-adsorbant et le taux de recouvrement pourrait aussi contribuer à la variation observée de q en fonction de θ . En effet l'adsorption compétitive sur les sites libres (pour les valeurs élevées de θ) peut, par exemple, induire une transition d'une forme pontée prédominante en une forme linéaire pour des taux de recouvrement élevés. Cependant l'étude I.R. de l'adsorption de CO (20) n'a pas permis de déceler une forme pontée ($\nu \sim 1900$ cm⁻¹). Il a été aussi montré (10) que le degré d'oxydation du fer obtenu après traitement sous hydrogène à 743 K dépend de la

nature du support et de la méthode de préparation. Par ailleurs, différents types de sites superficiels, existent à la surface du catalyseur Fe₂O₃/Al₂O₃ préalablement réduit (20) : des sites Fe²⁺, en interaction forte avec le support, se trouvent à l'interface entre les particules d'oxyde de fer et celles d'alumine. Ces sites pourraient former une phase superficielle type aluminate de fer (FeAl₂O₄). Des sites Fe⁽³⁻⁵⁾⁺ et Fe²⁺ partiellement réduits se trouvent à la surface des particules "d'oxyde de fer libre". Cette multiplicité des sites d'adsorption de CO peut être à l'origine de l'hétérogénéité superficielle du catalyseur étudié. Il importe de signaler que l'existence de défauts superficiels tels que les arrêtes, les sommets et les macles (18) ainsi que les différents plans cristallographiques exposés sont des causes supplémentaires qui influencent l'énergie superficielle du catalyseur.

Les plans cristallographiques exposés sont les plans (100) ; (110) et (111) sur lesquels l'aire d'encombrement d'un site fer est assimilée respectivement à 8,14 ; 14,6 et 5,76 Å² (28) donnant une valeur moyenne de 9,3 Å² par site. Si chaque molécule de CO occupe un ou deux sites, l'aire d'encombrement de CO à l'état adsorbé sera de 9,3 Å² ou 18,6 Å². Les résultats expérimentaux (12,4 Å²/CO) sont plutôt proches d'une adsorption sur un seul site actif. De plus l'écart entre la valeur déterminée et celle habituellement utilisée (13,2 Å²) pourrait être dû à une adsorption perpendiculaire à la surface occupant une aire plus faible que si l'adsorption est parallèle (20).

La variation d'entropie $\bar{S}_a - S_G$ due à l'adsorption de CO est plus faible pour des valeurs de θ supérieures à 20 %, que celle calculée pour un modèle d'espèces adsorbées complètement mobile. Cette supermobilité reflète la tendance à la désorption de CO qui augmente avec la température. Ceci est en accord avec le changement (relativement faible) dans la position de la bande d'absorption de CO. ($\Delta\bar{\nu} \sim -30$ cm⁻¹) observé lors de l'étude I.R. (20). Cette corrélation entre la force des sites superficiels et la variation de la fréquence d'absorption de la molécule CO lors de l'adsorption a été étudiée par Kurchenko et Col. (29) pour des fréquences d'absorption supérieures à 2143 cm⁻¹ qui varient linéairement avec la chaleur d'adsorption. En extrapolant la relation $\Delta\bar{\nu} = f(q)$ trouvée, on détermine une chaleur d'adsorption de -6kJ/mole pour $\bar{\nu} = 2110$ cm⁻¹ (20). Une telle valeur est proche de celle déterminée dans ce travail (tableau I).

Il est difficile de spéculer sur la nature de la liaison entre les espèces CO adsorbées et les sites superficiels. Cependant les résultats obtenus antérieurement par I.R. sur les catalyseurs au fer supportés (10, 20) et qui sont retrouvés sur l'oxyde de fer α -Fe₂O₃ pur (19) suggèrent qu'une adsorption par interaction dipolaire a

probablement lieu. Une attraction dipolaire dans un cas analogue a été suggérée pour l'oxyde de zinc (30). La mobilité obtenue pour les espèces CO adsorbées (fig. 4), peut par conséquent être expliquée par une faible liaison S---CO dans une structure linéaire. Cette configuration reflète une tendance à une désorption rapide de la molécule sans changement moléculaire.

soumis en janvier 1986
accepté en mai 1986

RÉFÉRENCES

1. R.B. Anderson, *Catalysis*, 1956, 4, 119.
2. W. Erley, P.H. Mc Breen et H. Ibach, *J. Catal.* 1983, 84, 229.
3. J.A. Amelse, J.B. Butt et L.H. Schwartz, *J. Phys. Chem.* 1978, 82, 558.
4. J.B. Benziger et R.J. Madix, *J. Catal.*, 1982, 74, 67.
5. H.E. Atwood et C.O. Bennet, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1979, 18, 163.
6. W. Moulina, V. Perrichon, R.P.A. Sneed et P. Turlier, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1980, 13, 69.
7. A. Ekstrom et J. Lapzewicz, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 4577
8. L.H. Little, "Infrared Spectra of adsorbed species", Academic press Ed. London 1966.
9. M.L. Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry" *M. Dekker Ed.* N.Y. 1967.
10. D. Bianchi, H. Batis Landoulsi, C.O. Bennet, G.M. Pajonk, P. Vergnon et S.J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1981, 9-10, 345.
11. R.P. Eischens et W.A. Pliskin, *Adv. Catal.* 1958, X, *Acad Press. N.Y.*
12. G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 2772.
13. R.M. Hammaker, S.A. Francis et R.P. Eischens, *Spectrosc. Acta* 1965, 21, 1295.
14. A. Crossley et D.A. King, *Surf. Sci.* 1977, 68, 528.
15. M. Mokovits et J.E. Hulse, *Surf. Sci.* 1978, 78, 397.
16. H. Batis Landoulsi et P. Vergnon, *I & Ec Prod. Res. & Dev.*, 1980, 19, 147.
17. T.E. White JR, *Catal. Rev.*, 1973, 8, 117.
18. H. Batis, Ch-Leclercq et P. Vergnon, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 1982, 7, 149.
19. H. Batis, N. Harrouch et A. Ghorbel, *J. Soc. Chim. Tun.* 1985, 2, 51.
20. H. Batis, *J. Soc. Chim. Tun.* soumis à publication.
21. M. Boudart, A. Delbouille, J.A. Dumesic, S. A. Kamouma et H. Topsoc, *J. Catal.* 1975, 37, 486.
22. N.S. Husch et M.L. Williams, *J. Mol. Spectr.*, 1974, 50, 349.
23. J.J.F. Scholten et S. Kruyer "Physical and chemical Aspects of Adsorbents and catalysts" *B. G. Linsen Ed.*, Acad. Press. London 1970.
24. J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli, "Chimie physique des phénomènes de surface", Masson (Paris), 1971 p 59.
25. T.L. Hill, *J. Chim. Phys.* 1946, 14, 441.
26. G.D. Halsey et H.S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 1946, 14, 441.
27. G.C. Bond "Catalysis by metals" Acad. Press. London 1962.
28. S. Brunaver et P.H. Emmet, *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, 62, 1732.
29. E.A. Pankshtis, R.I. Soltanov et E.N. Yurchenko, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1981, 16, 93.
30. J.H. Taylor et C.H. Taylor, *Canad. J. Chem.* 1961, 39, 535.