

HYDROGÉNATION DU MONOXYDE DE CARBONE : EFFET DU CUIVRE SUR LES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DU RUTHÉNIUM

M.N. KALAI* et A. GHORBEL**

* École Nationale d'Ingénieurs, B.P. 37, 1002 Tunis Belvédère, Tunisie

** Laboratoire de catalyse hétérogène, Département de chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

RÉSUMÉ : L'hydrocondensation du monoxyde de carbone, effectuée entre 210 °C et 270 °C en présence de catalyseurs au ruthénium et ruthénium-cuivre, déposés sur une alumine γ , produit essentiellement du méthane à côté des oléfines et des paraffines en C_2 , C_3 et C_4 . Cette réaction est sensible à la taille des particules métalliques et semble procéder par un mécanisme initié par la dissociation du monoxyde de carbone et la formation de fragments CH_x suivie d'une étape de propagation qui consiste en la polymérisation des CH_x formés. L'adjonction du cuivre au ruthénium conduit à une chute de son activité. Ce résultat est interprété en terme d'effet géométrique du cuivre sur le métal du groupe VIII. Suite à cette addition les sélectivités vis-à-vis des différents produits de la réaction sont également modifiées. Ces variations de sélectivité semblent traduire une diminution de l'activité hydrogénante du ruthénium sous l'influence du cuivre.

1. Introduction.

La formation catalytique du méthane à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène a fait l'objet d'abondantes recherches depuis la découverte de la réaction en 1902 par Sabatier et Senderens [1]. L'utilisation de catalyseurs à base de certains métaux du groupe VIII oriente la réaction vers la production sélective des hydrocarbures supérieurs à côté du méthane. Plusieurs travaux [2-12] ont été consacrés à l'étude des propriétés catalytiques du ruthénium dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone. Il a été constaté que la méthode d'imprégnation pour la préparation des catalyseurs fournit des échantillons où la taille des particules de ruthénium augmente avec la teneur en métal lorsque ce dernier est supporté sur un même support [12]. De plus, il a été rapporté que l'activité catalytique dépend de la dispersion du ruthénium. Dans certains cas, il a été suggéré que le taux de conversion du monoxyde de carbone est à l'origine de la distribution des produits [12].

Les catalyseurs bimétalliques supportés occupent une place de choix en catalyse hétérogène. Parmi ces catalyseurs, ceux à base de nickel ou de ruthénium associés au cuivre ont été les plus utilisés dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone. L'addition d'un métal inactif, tel que le cuivre, au nickel ou au ruthénium conduit à une chute importante de l'acti-

tivité catalytique [13-19]. L'ensemble des chercheurs interprètent cette baisse d'activité par un effet géométrique du métal du groupe IB sur le métal du groupe VIII. S'agissant de l'influence du cuivre sur la sélectivité dans la synthèse de Fischer-Tropsch, les résultats sont plutôt contradictoires. C'est ainsi que, suite à l'adjonction du cuivre, le rapport S_2+S_1 (S_2 : sélectivité en hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone, S_1 : sélectivité en méthane) a été trouvé soit inférieur [13, 16, 18], soit supérieur [17] à celui obtenu en présence du métal noble. Dans une récente note, Barneveld et Ponec [19] ont montré que les résultats de la littérature sont tous corrects pourvu que l'on tienne compte de la température. En effet, ils ont trouvé qu'au-dessous d'une température de 240-250 °C, les bimétalliques Ni-Cu et Co-Cu fournissent plus de méthane que leurs homologues monométalliques. À plus haute température, les résultats sont inversés. Malgré la tentative de réconciliation présentée par Barneveld et Ponec [19], cette question nécessite davantage d'investigations.

En dépit des efforts déployés, plusieurs aspects relatifs au mécanisme réactionnel suscitent encore des controverses. Pour certains auteurs [15], l'étape d'initiation se traduit par une dissociation du monoxyde de carbone suivie de l'hydrogénation partielle du carbone déposé en CH_x ($x = 1, 2, 3$). D'autres

chercheurs suggèrent que cette étape consiste en l'hydrogénation du CO adsorbé pour former un intermédiaire oxygéné [20]. La nature de l'étape de propagation reste encore controversée.

Les arguments en faveur de l'une ou de l'autre de ces hypothèses font encore l'objet d'une discussion [15, 20-22]. Cependant, l'ensemble des études récentes [23] semble prouver que sur des catalyseurs tels que le Ni et le Ru, l'hydrogénation de CO procède par la dissociation de celui-ci et la polymérisation des espèces CH_x . Une autre question, récemment discutée [20], consiste à savoir si l'hydrogénation du monoxyde de carbone est une réaction facile ou exigeante [24]. Deux approches expérimentales sont généralement utilisées pour éclaircir une telle question. Il s'agit soit d'utiliser des échantillons monométalliques de différentes dispersions, soit d'associer au métal de transition un métal inactif. Malgré le volume important des travaux portant sur ce sujet, les conclusions restent encore incertaines [24].

Le présent travail se propose d'étudier l'hydrogénation du monoxyde de carbone en présence d'une série de catalyseurs au ruthénium ayant différentes dispersions, ainsi que l'effet du cuivre sur les propriétés catalytiques du ruthénium. Une approche mécanistique de la réaction sera aussi proposée.

2. Techniques expérimentales.

Les catalyseurs employés dans ce travail sont supportés sur une alumine du type γ (Dégussa). Sa surface spécifique, mesurée par adsorption physique de l'azote à 77 K, est de 114 m² par gramme. Pour l'élaboration de nos catalyseurs, nous avons utilisé la méthode d'imprégnation. Une solution de chlorure de ruthénium $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ a servi à la préparation d'une série de catalyseurs monométalliques pour laquelle le pourcentage pondéral en ruthénium est variable entre 0,25 % et 2 %. Une deuxième solution de chlorure cuivrique $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ utilisée conjointement avec la première, permet d'obtenir les bimétalliques. Au sein de cette dernière série de catalyseurs la teneur pondérale en cuivre est variable entre 0,1 et 5 %, alors que le pourcentage en ruthénium est gardé constant et égal à 2 % en poids. Le support imprégné est enfin séché à l'étuve à 120 °C pendant 24 heures. La surface métallique des échantillons mono et bimétalliques a été déterminée par chimisorption pulsée de l'hydrogène à 175 °C. Cette température a été choisie en fonction d'une étude préliminaire qui a montré que c'est précisément vers 175 °C que l'adsorption d'hydrogène est maximale.

L'hydrogénation du monoxyde de carbone a été réalisée dans un microréacteur dynamique différentiel. Il s'agit d'un tube en U en acier inoxydable de

diamètre 1/4 de pouce. Ce type de réacteur présente l'avantage d'obtenir, moyennant des conditions adoptées, un faible taux de conversion des réactifs ($TTG \leq 5\%$) et par conséquent, de limiter les effets thermiques de la réaction. Les masses de contacts utilisées à cet effet sont comprises entre 20 et 50 mg selon la nature et la composition du solide. Le débit global du mélange réactionnel ($CO : 1, H_2 : 9$) a été fixé à 3 l/h afin d'éviter la diffusion intergranulaire. La réaction entre le monoxyde de carbone et H_2 a été réalisée à différentes températures de l'intervalle 210 °C-270 °C. Avant d'effectuer les tests catalytiques l'échantillon est activé par réduction sous courant d'hydrogène à 400 °C pendant trois heures. Les gaz sortant du réacteur sont canalisés vers deux chromatographes, montés en série, pour l'analyse. Les hydrocarbures sont séparés dans une colonne remplie de sphérosil imprégné à 10 % de squalane et analysés par le deuxième chromatographe à catharomètre.

3. Résultats et discussion.

Caractérisation des catalyseurs.

Tous les catalyseurs ont été caractérisés par chimisorption de l'hydrogène et par étude I.R. de l'adsorption de CO. Les résultats détaillés de cette étude peuvent être consultés ailleurs [25], cependant nous reproduisons, à titre d'exemple, quelques résultats concernant la dispersion du ruthénium dans certains échantillons mono- et bimétalliques (tableau I).

Échantillon	V_{H_2} cm ³ /g	D %	S_c m ² /g de cata.	S_M m ² /g de méta.
0.25 Ru Al ₂ O ₃	0.20	66	0.84	334
0.5 Ru Al ₂ O ₃	0.19	31.6	0.80	154
2 Ru 0.2 Cu Al ₂ O ₃	0.52	21.6	2.18	109
2 Ru 0.5 Cu Al ₂ O ₃	0.35	14.5	1.45	73

TABLEAU I : Résultats d'adsorption de l'hydrogène sur quelques catalyseurs Ru/Al₂O₃ et Ru-Cu/Al₂O₃ à 175 °C.

Hydrogénation du monoxyde de carbone sur le ruthénium supporté sur l'alumine γ .

Afin de limiter les phénomènes de diffusion, une étude préliminaire de l'effet du débit a été effectuée à 233 °C sur une masse de 40 mg du catalyseur 1 Ru Al₂O₃. La figure 1 représente la variation de la vitesse de disparition de CO en fonction du débit global. D'après ces résultats, l'activité catalytique devient indépendante du débit global à partir de la valeur

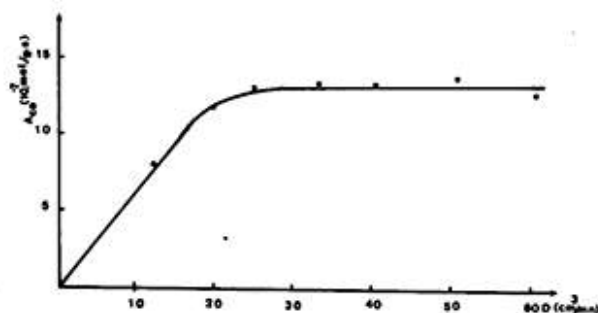


Fig. 1 : Variation de l'activité catalytique en fonction du débit global du mélange réactionnel (1 Ru A γ , 233 °C).

1,44 l/h. Pour la commodité des mesures des débits, tous les tests catalytiques présentés dans cette étude ont été réalisés avec un débit global de 3 l/h.

Le comportement catalytique du ruthénium a été étudié dans la réaction CO/H_2 sur des échantillons à différentes teneurs en métal. La figure 2 montre que l'activité spécifique croît avec la teneur des catalyseurs en ruthénium. Le tableau II montre que, conformément à certains résultats de la littérature [12], la vitesse de disparition du monoxyde de carbone rapportée à l'atome de ruthénium superficiel « Turnover number : N_{CO} » croît lorsque la taille des particules métalliques augmente. Cependant, cette évolution ne semble pas être suivie par l'échantillon IV. Ce résultat pourrait être dû à un écart de taille très différent dans les échantillons 1 Ru et 2 Ru bien que la taille moyenne des particules soit identique dans les deux catalyseurs. L'échantillon 2 Ru semble renfermer une proportion plus importante de particules métalliques de grande dimension. Cette hypothèse rend compte de l'accroissement de N_{CO} observé en présence de l'échantillon IV.

Il est admis que les grosses particules contiennent plus d'atomes de métal adjacents et de ce fait le nombre « d'ensembles » actifs serait plus élevé dans les échantillons à faible dispersion. Par ailleurs, une diminution de la dispersion du ruthénium favoriserait l'adsorption multicentrée de CO réputée plus forte que les autres formes d'adsorption de monoxyde de carbone [26] ; il en découle une plus grande facilité de dissociation de CO provoquant ainsi un accroissement de N_{CO} dans les échantillons à faible dispersion. Cette interprétation de l'effet de taille sur l'activité catalytique est en harmonie avec l'hypothèse d'un mécanisme initié par la dissociation de CO [15].

La sélectivité des catalyseurs dépend également de leur teneur en ruthénium. Le tableau III montre la variation de la sélectivité en méthane en fonction du pourcentage de ruthénium dans les catalyseurs ainsi que la tendance de la réaction à produire sélectivement des oléfines et des hydrocarbures plus lourds

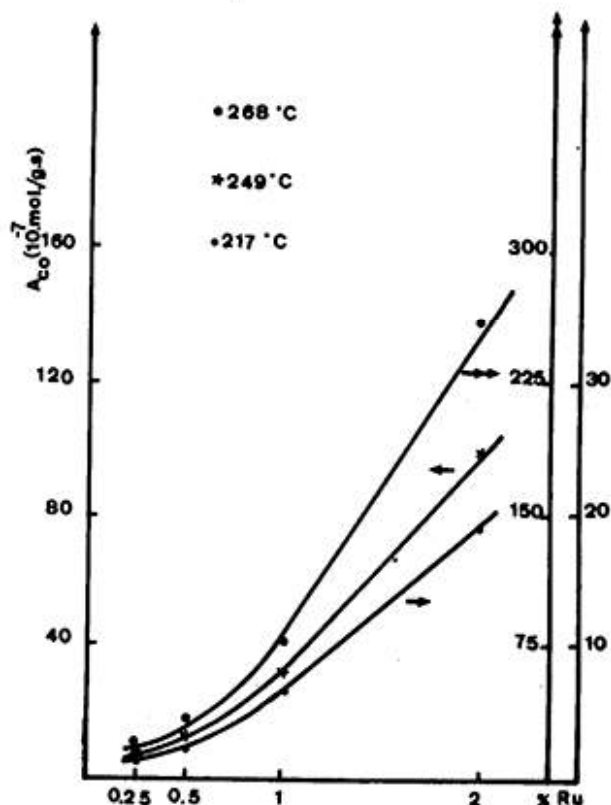


Fig. 2 : Variation de l'activité en monoxyde de carbone en fonction du pourcentage en ruthénium à différentes températures.

Échantillon	I 0.25 Ru	II 0.5 Ru	III 1 Ru	IV 2 Ru
$10^9 N_{\text{CO}}$ mol/s.at.	10.5	33.7	107.2	177.6
D %	66.0	31.6	17.6	17.4
$d(\text{Å})$	15	31	56	56

TABLEAU II : Variation du N_{CO} en monoxyde de carbone en fonction de la dispersion du ruthénium sur les échantillons utilisés. ($t = 240 \text{ °C}$, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/9$).

Échantillon	I 0.25 Ru	II 0.5 Ru	III 1 Ru	IV 2 Ru
$d(\text{Å})$	15	31	56	56
$C = \text{C}/\text{C}-\text{C}$	1.50	1.32	1.00	0.64
$\text{C}_2 + \text{C}_1$	0.82	0.67	0.47	0.24
CH_4	54.9	60.0	67.9	81.1

TABLEAU III : Variation de la distribution des produits en fonction de la taille des particules de ruthénium ($t = 240 \text{ °C}$).

que le méthane. Il est clair qu'un accroissement de la teneur en ruthénium engendre, parallèlement à une augmentation du N_{CO} , une amélioration sensible de la sélectivité en méthane accompagnée d'une diminution de la sélectivité en oléfines et en hydrocarbures en C_2 , C_3 et C_4 . Dans les conditions expérimentales choisies (température, masse de catalyseur), le taux de conversion du monoxyde de carbone est assez faible et ne dépasse pas les limites de l'intervalle (1 à 4,5 %). Il ne semble pas que l'augmentation de la sélectivité en méthane ainsi que la diminution de la sélectivité en éthyléniques soient uniquement liées à une différence de conversion de CO. Il est plutôt suggéré que ces variations de sélectivités traduisent une augmentation du pouvoir hydrogénant du ruthénium lorsque sa dispersion diminue. En effet, une hydrogénation plus poussée a pour effet, à la fois, de former davantage de méthane et de diminuer le nombre de carbones dans la chaîne.

Le mélange réactionnel $CO/H_2 = 1/3$ a été souvent sélectionné pour étudier l'hydrogénation de CO dans les conditions typiques de la synthèse de Fischer-Tropsch. Nous montrons dans cette étude que le rapport CO/H_2 a une influence certaine sur les performances catalytiques du ruthénium. L'étude a été réalisée avec les rapports $CO/H_2 : 1/3, 1/9$ et $1/15$ sur un échantillon à 2 % en ruthénium. Le débit global du mélange réactionnel est maintenu à 3 l/h. Les pressions partielles de CO et H_2 varient alors avec le rapport CO/H_2 . Comme le montre la figure 3, l'activité catalytique croît lorsque le mélange réactionnel s'enrichit en hydrogène. D'autre part, la variation du rapport CO/H_2 modifie la distribution des produits. C'est ainsi que l'utilisation des mélanges réactionnels les plus riches en CO favorise à la fois la formation de produits lourds (C_2+) par rapport au méthane (figure 5) et la formation des éthyléniques par rapport aux hydrocarbures saturés (figure 4). Cependant, dans tous les cas étudiés le méthane reste le produit majoritaire. Des résultats analogues ont été enregistrés par Vannice [11]. Ces résultats semblent indiquer que l'augmentation de la pression partielle de l'hydrogène le rend plus compétitif à s'adsorber et se dissocier à la surface du catalyseur. Il en résulte un accroissement de l'activité catalytique dû à une hydrogénation plus rapide du carbone déposé ainsi que des intermédiaires CH_x engendrés. D'autre part, en admettant que les hydrocarbures saturés sont formés par hydrogénation des produits primaires de la réaction (α -oléfines), une augmentation de l'activité hydrogénante aura pour conséquence une limitation du nombre de carbones dans les produits de la réaction ainsi qu'une diminution de leur degré d'insaturation.

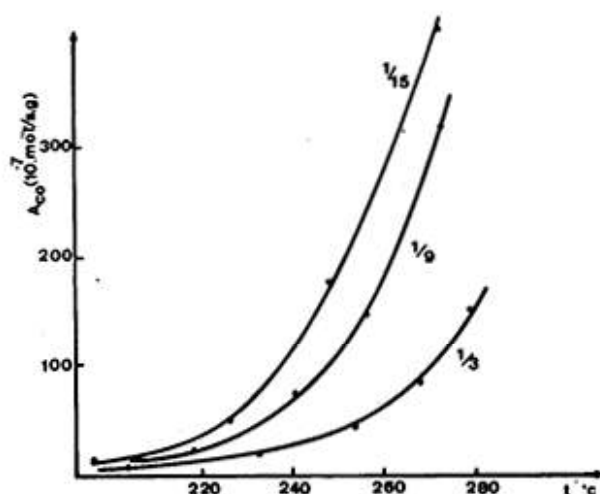


Fig. 3 : Variation des activités en monoxyde de carbone en fonction de la température à différents rapports CO/H_2 .

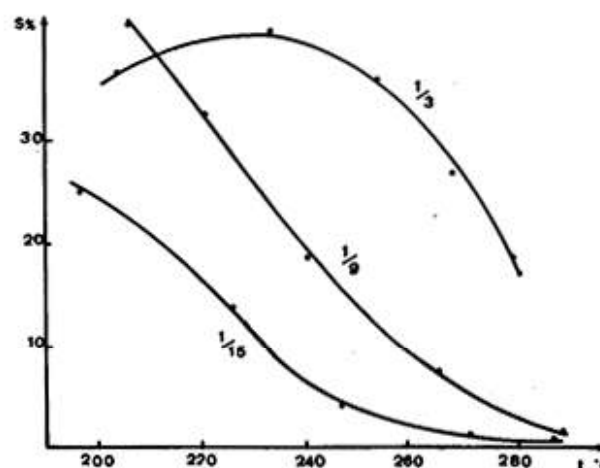


Fig. 4 : Variation des sélectivités en oléfines en fonctions de la température à différents rapports CO/H_2 .

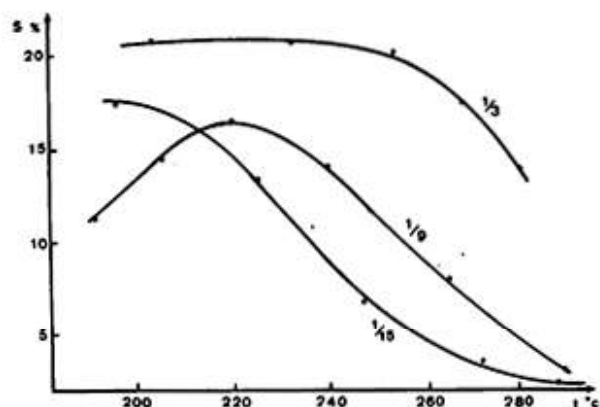


Fig. 5 : Variation des sélectivités en hydrocarbures à trois atomes de carbone en fonction de la température à différents rapports CO/H_2 .

Effet du cuivre sur les propriétés catalytiques du ruthénium supporté sur l'amine γ .

L'effet du cuivre sur les propriétés catalytiques dans les bimétalliques M-Cu a été largement étudié [13-17, 27-29]. Une chute rapide de l'activité, due à la présence de faibles quantités de cuivre dans les catalyseurs, a été souvent observée, particulièrement avec l'association Ru-Cu [13, 14, 16, 17, 28]. Les résultats obtenus dans le présent travail sont, dans l'ensemble, cohérents avec ceux de la littérature. En effet, le « Turnover number » relatif à la disparition du CO chute rapidement dès l'adjonction de faibles quantités de cuivre. Au-delà d'environ 1 % en Cu cette baisse d'activité est beaucoup plus lente (tableau IV) (fig. 6).

% Cu	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5
$10^3 N_{CO}$ mol/s.at. Ru	197.6	15.9	11.8	6.5	2.8	2.3	1.3

TABLEAU IV : Variation du N_{CO} en monoxyde de carbone en fonction du pourcentage en Cu dans les catalyseurs $2RuXCuA \gamma$ ($t = 240^\circ C$).

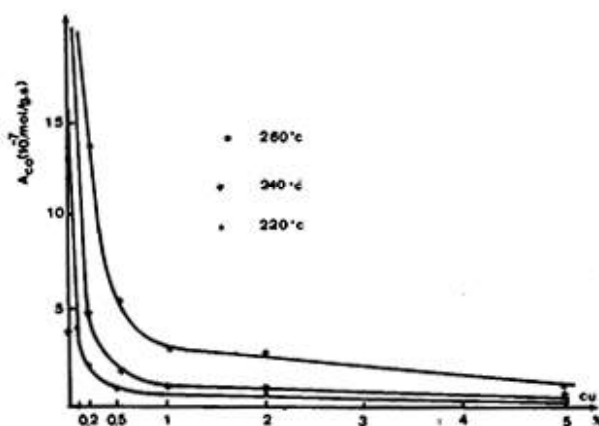


Fig. 6 : Variation de l'activité en monoxyde de carbone en fonction de la teneur du catalyseur en cuivre à différentes températures.

L'addition du cuivre n'affecte pas seulement l'activité catalytique ; les sélectivités vis-à-vis des différents produits réactionnels sont aussi profondément modifiées. Ainsi, l'addition de cuivre au ruthénium favorise la formation des hydrocarbures lourds (C_2+) ainsi que la fraction d'oléfines qu'ils contiennent. Les distributions des produits obtenues en présence des différents catalyseurs étudiés sont rassemblées dans le tableau V. Ce tableau montre, en plus, que l'addition du cuivre aux catalyseurs inhibe la formation d'hydrocarbures ramifiés représentés par le rapport $S_1-C_4H_8/SC_4H_8$. Il est à noter que les valeurs expérimentales du tableau IV ainsi que celles du tableau V

montrent que l'effet du cuivre est plus ressenti lorsqu'il se trouve en faibles teneurs dans les catalyseurs. Ceci semble traduire une forte interaction entre le ruthénium et le cuivre dès l'addition de faibles quantités de ce dernier. Pour des concentrations plus fortes, l'excès de cuivre pourrait former des agrégats isolés sans interactions significatives avec le ruthénium.

La diminution du N_{CO} du monoxyde de carbone (tableau IV) enregistrée après adjonction du cuivre au ruthénium semble traduire un effet de dilution du métal actif par le cuivre. Cet effet a pour conséquence une diminution du nombre « d'ensembles » d'atomes métalliques supposés être les sites actifs de la réaction. Cette conclusion est en bon accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de l'activité catalytique du ruthénium présentant différentes dispersions. Si la plupart des travaux [16, 28] ont attribué la baisse d'activité à un effet géométrique dû au métal du

% Cu	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5
S (%)	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5
CH_4	80.1	64.6	64.7	61.5	60.7	65.2	63.4
$C = C/C-C$	0.64	1.18	1.55	1.77	1.89	1.52	1.70
$C_2 + I_{C_2}$	0.24	0.53	0.54	0.66	0.68	0.56	0.58
iC_4H_8/C_4H_8	2.46	1.62	1.26	0.38	0.28	0.34	-

TABLEAU V : Distribution des produits réactionnels en fonction de la teneur en cuivre dans les catalyseurs $2RuXCuA \gamma$ ($t = 240^\circ C$).

groupe IB, la situation est complètement différente lorsqu'il s'agit de l'effet du cuivre sur la distribution des produits. En effet, pour certains auteurs [17], la proposition de produits lourds ($S_2 + S_1$) serait favorisée sur les catalyseurs bimétalliques par rapport à leurs homologues monométalliques. Pour d'autres chercheurs [13, 16, 18], c'est plutôt l'effet inverse qui a été obtenu. Dans une récente note, Barneveld et Ponc [19] ont rapporté les résultats d'une étude de l'hydrogénation de CO sur M et M-Cu ($M = Ni, Co$) à différentes températures. Ils ont trouvé que la formation d'hydrocarbures lourds est inhibée ou favorisée selon que la température est inférieure ou supérieure à $240-250^\circ C$. Il n'est pas exclu que cette température à laquelle se manifeste l'inversion soit dépendante de la taille des particules métalliques et des conditions expérimentales. Bien que la raison de cette inversion de sélectivité ne soit pas très claire, il est important de rappeler que l'adjonction d'un métal du groupe IB à un métal de transition entraîne une inhibition des réactions d'hydrogénolyse [30]. L'im-

portance relative de cette inhibition pourrait être dépendante de la température. Il faut ajouter à cela la possibilité qu'à basse température la concentration des espèces CH_x serait suffisamment faible de manière que leur polymérisation reste très limitée.

Les résultats rapportés dans le tableau V ont été obtenus à 240 °C. Ce tableau montre qu'à cette température, l'addition du cuivre favorise la formation d'hydrocarbures lourds par rapport au méthane. Ceci est conforme à l'ensemble des travaux effectués à des températures relativement élevées [17, 19]. S'agissant de l'effet du cuivre sur la sélectivité en éthyléniques, nos résultats expérimentaux peuvent être expliqués par une diminution de l'activité hydrogénante du ruthénium sous l'effet du cuivre [14, 17, 31]. Ceci justifie en même temps l'obtention de produits lourds au détriment du méthane. En effet, le cuivre semble être en forte interaction avec le ruthénium. Cette interaction ressemble à une chimisorption du premier métal sur le second [28] ; probablement sur ses atomes les plus actifs. Ceci aurait pour conséquence de limiter la capacité du ruthénium à chimisorber et dissocier l'hydrogène.

4. Conclusion.

L'ensemble des résultats obtenus, avec des échantillons au ruthénium et au ruthénium-cuivre, montre que la synthèse de Fischer-Tropsch, en termes d'activité et sélectivité, dépend étroitement de la taille des particules du ruthénium. Ceci permet de la classer parmi les réactions exigeantes au sens de Boudart [24].

Le cuivre est inactif dans l'hydrocondensation du monoxyde de carbone, mais il exerce un effet de dilution sur le ruthénium conduisant simultanément à une diminution de son activité catalytique et une profonde modification de la distribution des produits. Ainsi, la réaction favorise la formation des éthyléniques et de composés à chaîne plus longue au détriment du méthane. Ces variations de sélectivité semblent être liées à une diminution de l'activité hydrogénante du ruthénium sous l'influence du cuivre.

Les résultats obtenus dans ce travail s'interprètent bien par un mécanisme réactionnel, faisant intervenir à sa première étape, une adsorption dissociative du monoxyde de carbone. Il est probable que ce mécanisme évolue par une étape de propagation qui

consiste en la polymérisation des fragments CH_x formés lors de l'étape d'initiation.

soumis en septembre 1985
accepté en mars 1987

RÉFÉRENCES

1. Sabatier P. & Senderens J.B. : *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 1902, 134, 514.
2. Nijs H. & Jacobs P.A. : *J. Catal.*, 1980, 66, 401.
3. Cant N.W. & Bell A.T. : *J. Catal.*, 1982, 73, 257.
4. McVicker G.B. & Vannice M.A. : *J. Catal.*, 1980, 63, 25.
5. Dalla Betta R.A., Piken A.G. & Shelef M. : *J. Catal.*, 1975, 40, 173.
6. Vannice M.A. : *J. Catal.*, 1975, 37, 462.
7. Vannice M.A. : *J. Catal.*, 1977, 50, 228.
8. Rabo J.A., Rish A.P. & Poutsma M.L. : *J. Catal.*, 1978, 53, 295.
9. King D.L. : *J. Catal.*, 1980, 61, 77.
10. Vannice M.A. & Garten R.L. : *J. Catal.*, 1980, 63, 255.
11. Vannice M.A. : *J. Catal.*, 1975, 37, 449.
12. King D.L. : *J. Catal.*, 1978, 51, 386.
13. Bond G.C. & Turnham B.D. : *J. Catal.*, 1976, 45, 128.
14. Elliott D.J. & Lunsford J.H. : *J. Catal.*, 1979, 57, 11.
15. Araki M. & Ponc V. : *J. Catal.*, 1976, 44, 439.
16. Luyten L.J.M., Eck M.V., Grondelle J.V. & Hoff J.H.C.V. : *J. Chem. Phys.*, 1978, 82, 2000.
17. Van Barneveld W.A.A. & Ponc V. : *J. Catal.*, 1978, 51, 426.
18. Dalmon J.A. & Martin G.A. : *Proceedings 7th Cong. Int. Catal.*, Tokyo-1980, 402. Elsevier, Amsterdam, 1981.
19. Van Barneveld W.A.A. & Ponc V. : *J. Catal.*, 1984, 89, 542.
20. Henrici-Olive G. & Olive S. : *Angew. Chem. Int.*, Ed. Eng., 1976, 15, 136.
21. Biloen P., Helle J.N. & Sachtler W.M.H. : *J. Catal.*, 1979, 58, 95.
22. Vannice M.A. : *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1976, 14, 153.
23. Biloen P. & Sachtler W.M.H. : *Advances in Catalysis.*, 1981, 30, 165.
24. Boudart M. & McDonald M.A. : *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 2185.
25. Kalai N. : Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Tunis, 1985, 39.
26. Little L.H. : *Infrared spectra of adsorbed species*. Academic Press, 1966, London and New York.
27. Sinfelt J.H. : *J. Catal.*, 1973, 29, 308.
28. Sinfelt J.H., Lam Y.L., Cusumano J.A. & Bennett A.E. : *J. Catal.*, 1976, 42, 227.
29. Shimizu H., Kristman K. & Ert G. : *J. Catal.*, 1980, 61, 412.
30. Ponc V., *Catal. Rev.*, 1975, 11, 41.
31. Ott G.L., Fleisch T. & Delgass W.N. : *J. Catal.*, 1979, 60, 394.