

Étude de la chimisorption de l'hydrogène sur des catalyseurs Ru/Al₂O₃

Hammou Ahlafi², Mostafa Nawdali¹, Abdel Kebir Bencheikh², Daniel Bianchi^{1*}

¹ Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement, UMR 5634,

Université Claude-Bernard-Lyon-I, CPE-Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France ;

² Laboratoire de chimie physique, Unité de catalyse, Faculté des sciences, El jadida, Maroc

(Reçu le 30 juin 1995 ; accepté le 20 mars 1996)

Résumé — La chimisorption de l'hydrogène sur différents catalyseurs à base de ruthénium : 1, 5, 10 %/Al₂O₃ est étudiée par une méthode volumétrique et par désorption à température programmée (DTP). Il est montré qu'une partie de l'hydrogène est chimisorbée avec une énergie d'activation. La méthode volumétrique donne les quantités adsorbées réversiblement et irréversiblement. La DTP indique que l'adsorption irréversible est liée à deux espèces adsorbées donnant deux pics à $T_m = 385$ K et $T_m = 506$ K quelque soit la teneur métallique. La quantité d'hydrogène adsorbé avec une énergie d'activation donne le pic à $T_m = 506$ K.

ruthénium / alumine / chimisorption d'hydrogène / volumétrie / désorption à température programmée

Summary — Hydrogen chemisorption on various ruthenium alumina catalysts. Hydrogen chemisorption on various ruthenium catalysts: 1, 5 and 10% Ru/Al₂O₃, was studied by a volumetric method and by temperature-programmed desorption (TPD). The two analytical methods showed that some of the hydrogen was chemisorbed with an activation energy of adsorption. The volumetric measurements gave the amounts of the reversibly and irreversibly adsorbed species. The TPD spectra revealed two peaks at $T_m = 385$ K and $T_m = 506$ K, whatever the metal loading, indicating two irreversibly adsorbed species. The hydrogen adsorbed with an activation energy of adsorption gave the peak at $T_m = 506$ K.

ruthenium catalyst / hydrogen chemisorption / volumetric measurement / temperature-programmed desorption

Introduction

Au cours des dix dernières années, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation des espèces carbonées adsorbées formées pendant la réaction CO/H₂ sur différents catalyseurs à base de métaux supportés. Diverses techniques analytiques ont été utilisées notamment : l'Auger [1], la RMN [2], l'échange isotopique [3-4], la spectroscopie IR [5 et références citées]. L'hydrogénation des espèces en méthane, dans des conditions dynamiques soit isotherme (HI) [5-8], soit à température programmée (HTP) [9-10] est également fréquemment utilisée. Il est généralement observé, en fonction, soit de la durée (HI) soit de la température (HTP), de un à trois pics de méthane suivant le métal étudié. Chaque pic est caractérisé par son maximum défini d'une part par la valeur v_m de la vitesse de production du méthane et d'autre part pour les HI par le temps t_m d'apparition mesuré par rapport à l'instant initial de l'hydrogénation et pour les HTP par la température T_m .

La détection des pics de CH₄ est attribuée à l'hydrogénation de différentes espèces carbonées adsorbées

communément dénommées : C_α, C_β et C_{graphite} [3, 11-14]. Les espèces C_α et C_β ne représentent pas nécessairement du carbone élémentaire mais peuvent correspondre à du CO adsorbé ou à des structures plus complexes du type C_xH_y [5, 11]. Au cours d'une HTP, les espèces carbonées adsorbées sont révélées et dénombrées essentiellement par leurs différences d'énergie d'activation d'hydrogénation [10]. Dans des conditions isothermes, la présence de pics de CH₄ est liée au mécanisme d'hydrogénation [15]. Ainsi, dans une étude précédente réalisée sur un catalyseur 10 % Fe/Al₂O₃, des HI, effectuées après différentes durées de la réaction CO/H₂, ont conduit à l'observation de trois pics de méthane [8]. Par contre, après différentes durées de contact sous CO/He, les HI conduisent à une courbe de production de CH₄ ayant le profil d'une exponentielle décroissante [8, 10]. Une modélisation cinétique des données [15] a permis d'interpréter ces différentes observations. Le profil d'exponentielle décroissante provient de l'hydrogénation d'espèces carbonées par un mécanisme ayant une étape limitante. Dans le cas de la réaction CO/H₂, la présence de trois pics a été interprétée par des mécanismes d'hydrogénation dans lesquels deux ou plusieurs étapes ont des constantes de vitesse comparables. Un

* Correspondance et tirés à part

déplacement des pics (augmentation des valeurs de t_m) et une diminution des valeurs de v_m ont été observés avec la durée de la réaction sous CO/H_2 . Ceci a pu être expliqué par une diminution des sites hydrogénants, au cours de la réaction sous CO/H_2 , en raison d'une accumulation d'espèces carbonées, dites graphitiques, ne pouvant être hydrogénées qu'à hautes températures [16, 17].

Sur des catalyseurs à base de ruthénium supporté, Winslow et Bell [14] et Zhou et Gulari [11] observent deux pics de production de CH_4 , lors de l'hydrogénation isotherme des espèces carbonées formées après différentes durées de la réaction CO/H_2 . Toutefois, contrairement aux cas des catalyseurs à base de fer, le deuxième pic augmente d'intensité (valeur de v_m) avec la durée de la réaction sans modification de la valeur de t_m . Compte tenu des interprétations proposées dans le cas du catalyseur à base de fer [15-17], ceci devrait signifier que, sur les catalyseurs à base de ruthénium, la quantité des sites hydrogénants ne varie pas avec la durée de la réaction CO/H_2 , bien que la concentration d'une espèce adsorbée augmente (augmentation de v_m).

La présente étude constitue la première étape pour vérifier cette interprétation à partir des modèles cinétiques précédemment développés [10, 15, 17, 18]. La chimisorption de H_2 est étudiée, avant réaction sous CO/H_2 , par une méthode volumétrique et par désorption à température programmée (DTP), sur des catalyseurs $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ayant différents teneurs métalliques. Il doit être remarqué que, malgré les nombreuses études utilisant l'hydrogène comme molécule sonde pour la caractérisation des métaux supportés (dispersion, sites actifs, taille des particules), plusieurs aspects liés à la chimisorption de cette molécule sont encore discutés, notamment dans le cas du ruthénium (voir discussion). Ceci constitue le deuxième centre d'intérêt de ce travail.

Partie expérimentale

Catalyseurs

Les catalyseurs : 1 %, 5 % et 10 % (en poids) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont préparés par l'imprégnation d'alumine (Degussa-Alon C), suivant la méthode dite «incipient wetness», à partir de solutions aqueuses de RuCl_3 de concentrations appropriées pour obtenir la teneur en métal désirée. Le support imprégné est laissé à température ambiante pendant 24 h pour évaporer le solvant, puis traité à 573 K sous air avant d'être broyé finement. Le traitement initial avant chimisorption est réalisé en dynamique selon le protocole suivant : He , 298 K \rightarrow He , 513 K, 1 h \rightarrow He , 593 K, 1 h \rightarrow H_2 , 593 K, 30 min \rightarrow H_2 , 713 K, 2 h. La vitesse de montée en température entre chaque palier est de l'ordre de 5 K/min. La surface BET des solides, après préparation et prétraitement, est proche de celle du support : environ 110 m^2/g .

Désorption à Température Programmée

Le montage expérimental utilisé a été décrit précédemment [10]. Il est constitué principalement : a) d'un système de régulation et de contrôle des débits gazeux sous une atmosphère, b) d'un micro réacteur en quartz d'un volume

d'environ 1 cm^3 et c) d'un spectromètre de masse quadripolaire avec une cage de Faraday comme détecteur. La température du catalyseur est mesurée par un thermocouple (type K) placé à l'intérieur de la masse de catalyseur. Un programmeur électronique, associé à un four de faible inertie, permet des montées linéaires de températures avec des vitesses comprises entre 1 K/min et 300 K/min. La composition de la phase gazeuse, à la sortie du réacteur, est suivie en continu par le spectromètre de masse, via un système d'introduction par capillaire. Le système d'acquisition et de traitement des données permet la détermination de la composition de mélanges à 10 constituants, à la fréquence maximale d'une analyse toutes les 0,7 s. L'adsorption d'hydrogène est effectuée à la pression atmosphérique. Le catalyseur en poudre est légèrement comprimé sous forme de pastille. Celle-ci est ensuite fragmentée et tamisée en grains d'environ 0,7 mm de diamètre. La masse de solide utilisée au cours des mesures est dans la gamme 0,1-0,7 g suivant la teneur en ruthénium de l'échantillon. La vitesse de montée en température lors des DTP est de 5 K/s pour l'ensemble des catalyseurs. La précision sur la détermination des températures T_m au maximum des pics est de ± 5 K.

Mesures volumétriques

Les mesures volumétriques des quantités d'hydrogène chimisorbé sont déterminées en condition statique sur l'appareil ASAP 2000 de Micromeritics, équipé de trois capteurs de pression (un par décade en mesure de pression en torr). La quantité irréversiblement adsorbée à une température donnée est obtenue par la méthode des deux isothermes [19]. Le premier isotherme donne la quantité totale adsorbée (irréversible et réversible). Le deuxième, réalisé après une étape de désorption par mise sous vide (10^{-4} Torr, 10 min) suivant le dernier point d'adsorption du premier isotherme, représente la quantité adsorbée réversiblement. La quantité adsorbée irréversiblement est déterminée par soustraction des valeurs obtenues par extrapolation de la partie linéaire des isothermes à la pression nulle [19]. Avant chimisorption, le traitement réducteur du catalyseur (masse entre 0,4 g et 0,8 g) est effectué en dynamique à l'aide d'une cellule d'adsorption adaptée. Les mesures des aires BET des échantillons ont été effectuées sur le même appareillage. Les volumes morts sont déterminés avec de l'hélium.

Microscopie électronique

Les mesures des quantités d'hydrogène chimisorbé permettent d'avoir accès à la dispersion de la phase métallique et à la taille des particules. Les valeurs obtenues sont comparées à celles déterminées par microscopie électronique sur l'appareil JEOL, JEM100CX.

Résultats

La chimisorption de H_2 sur les trois catalyseurs étudiés a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes : après le traitement initial du solide, l'hydrogène est permuté à 713 K avec de l'hélium pendant 10 min puis après refroidissement à la température d'adsorption T_a , l'hydrogène est introduit pendant une durée t_a . Le retour à l'ambiante est effectué sous H_2 . Nous avons vérifié qu'un échantillon peut subir plusieurs cycles de traitement/adsorption sans modification significative de ses propriétés chimisorbantes vis-à-vis de H_2 . Les quantités d'hydrogène adsorbé sont données en micro moles de H_2 par gramme de catalyseur ($\mu\text{molH}_2/\text{g}$).

Cas du catalyseur 10 % Ru/Al₂O₃

• Méthode volumétrique

La durée d'adsorption avant une mesure est de $t_a = 20$ min (sauf indications contraires dans le texte). La courbe a) figure 1, représente l'isotherme d'adsorption réalisé à $T_a = 298$ K et extrapolé à la pression nulle. La courbe b) figure 1, représente l'isotherme d'adsorption réversible, réalisé après mise sous vide (10^{-4} torr, 10 min) après l'obtention du point A de l'isotherme a). La différence entre les deux isothermes a) et b), extrapolés à la pression nulle, donne la quantité d'hydrogène adsorbé irréversiblement : $45 \mu\text{molH}_2/\text{g}$. Une durée d'adsorption de $t_a = 45$ min pour la courbe a) ne modifie pas de manière significative les quantités adsorbées. Par contre, une durée d'adsorption de $t_a = 14$ h donne le point B courbe c). Les autres points de la courbe c) sont obtenus avec des durées d'adsorption de $t_a = 20$ min. La courbe d) représente l'isotherme obtenu après 10 min de mise sous vide suivant le dernier point d'adsorption de la courbe c).

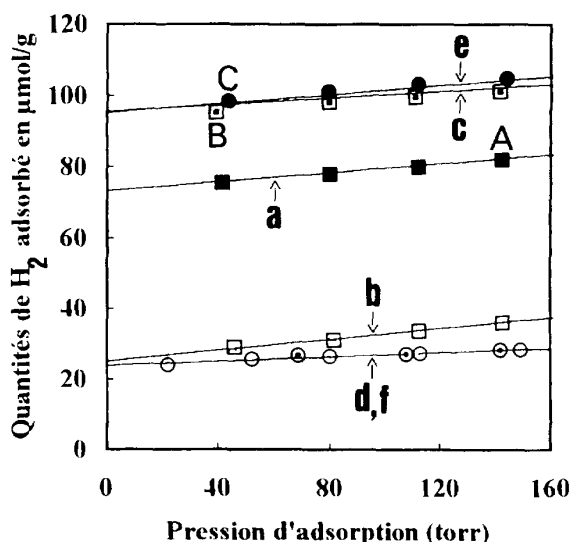


Fig 1. Mesure par une méthode volumétrique de la chimisorption de H₂ sur le catalyseur 10 % Ru/Al₂O₃ : ■ : a) adsorption totale à 298 K pendant $t_a = 20$ min, □ : b) adsorption réversible à 298 K après a), □ : c) adsorption totale à 298 K pendant $t_a = 14$ h, ○ : d) adsorption réversible après c), ● : e) adsorption totale après chimisorption à 383 K suivie d'un refroidissement sous H₂ à 298 K, ○ : f) adsorption réversible à 298 K après e).

La différence entre les deux isothermes c) et d), en extrapolant à pression nulle, donne une quantité irréversiblement adsorbée de $69 \mu\text{molH}_2/\text{g}$. Il apparaît ainsi que l'adsorption irréversible de H₂ à 298 K est un phénomène activé, contrôlé par la cinétique d'adsorption. L'expérience suivante confirme ce caractère activé.

Le point C, de la courbe e) figure 1 représente la quantité d'hydrogène adsorbé après la mise en contact du solide avec le gaz, sous une pression d'environ 45 torr, à $T_a = 383$ K, pendant $t_a = 15$ min, suivie d'un refroidissement à 298 K sous H₂. Les autres points de

la courbe e) sont obtenus par adsorption à $T_a = 298$ K ($t_a = 20$ min). La courbe f) figure 1, représente l'isotherme d'adsorption réalisé à 298 K, après la mise sous vide de l'échantillon suivant la mesure de la quantité adsorbée à la pression la plus élevée de la courbe e). La différence entre les deux courbes e) et f), extrapolées à la pression nulle, donne la quantité d'hydrogène adsorbé irréversiblement : $71 \mu\text{molH}_2/\text{g}$. Une température d'adsorption supérieure à 383 K pour le premier point d'adsorption ne modifie pas les courbes e) et f). Il peut être remarqué que les valeurs des quantités adsorbées irréversiblement mesurées, soit à 298 K après 14 h d'adsorption : $69 \mu\text{molH}_2/\text{g}$, soit après passage à 383 K : $71 \mu\text{molH}_2/\text{g}$, sont analogues et correspondent à la saturation de la surface (notée $Q_{\text{irr}}(s)$, tableau I).

Tableau I. Caractérisation de la chimisorption de H₂ ($\mu\text{molH}_2/\text{g}$) par une méthode volumétrique sur les catalyseurs Ru/Al₂O₃.

Catalyseurs % Ru/Al ₂ O ₃	Q_{irr}	$Q_{\text{irr}}(s)$	A	Q_{rev}
10 %	45	71	1,5	26
5 %	11	32	2,9	11
1 %	2	9	4,5	2,1

– Q_{irr} : quantité adsorbée à $T_a = 298$ K après $t_a = 20$ min.

– $Q_{\text{irr}}(s)$: quantité adsorbée à saturation de la surface après passage à $T_a = 383$ K.

– A : facteur d'activation = $Q_{\text{irr}}(s)/Q_{\text{irr}}$

– Q_{rev} : quantité réversible à saturation de la surface à 298 K.

Remarques :

– Une adsorption sur le support seul, après le cycle de prétraitement utilisé pour les solides contenant du ruthénium, indique une faible quantité d'hydrogène adsorbé réversiblement : $0,06 \mu\text{molH}_2/\text{g}$ de solide à 50 torr. L'adsorption sur le support ne participe donc pas de manière significative aux mesures effectuées sur le catalyseur.

– Pour des pressions d'adsorption supérieures à 200 torr, les quantités adsorbées réversiblement indiquent une saturation des sites : $26 \mu\text{molH}_2/\text{g}$ (noté Q_{rev} , tableau I). Cette valeur est très légèrement supérieure à celle obtenue par extrapolation des isothermes réversibles à pression nulle.

• Méthode DTP

La figure 2 courbe a), donne le spectre DTP, sous He, de H₂ adsorbé à $T_a = 298$ K pendant $t_a = 15$ min sur le catalyseur 10 % Ru/Al₂O₃. Deux pics superposés sont observés à $T_m = 385$ K et à $T_m = 505$ K avec un troisième pic distinct à $T_m = 920$ K. Ce dernier pic, peut être éliminé en adoptant le protocole suivant, utilisé précédemment sur un catalyseur 10 % Fe/Al₂O₃ [11]. Après le traitement initial à 713 K, le solide subit une déshydroxylation par une DTP sous He jusqu'à 873 K (5 K/s) suivi d'un pallier de 30 s. Après refroidissement à 713 K, le solide est traité sous H₂ (10 min) puis sous He (10 min). La courbe (b) de la figure 2, donne le spectre de désorption après chimisorption de H₂ à $T_a = 298$ K pendant $t_a = 30$ min, suivie d'une mise sous hélium pendant 5 min.

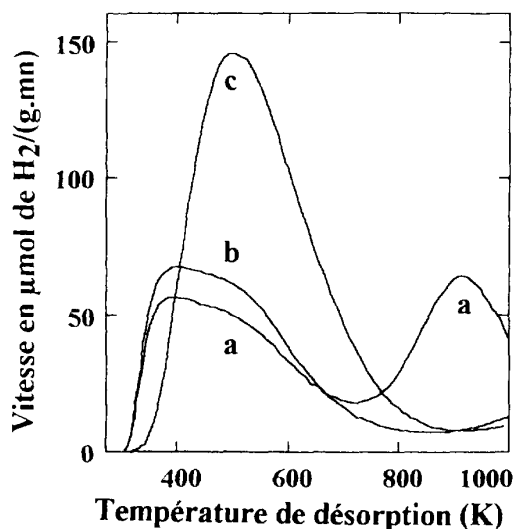
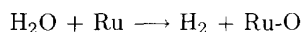


Fig 2. Spectres DTP après chimisorption de H_2 sur le catalyseur 10 % Ru/Al_2O_3 : a) adsorption à $T_a = 298$ K pendant $t_a = 15$ min, b) adsorption à $T_a = 298$ K pendant $t_a = 30$ min après un traitement déshydroxylant, c) adsorption à $T_a = 383$ K pendant $t_a = 15$ min après un traitement déshydroxylant suivie d'un refroidissement à 298 K.

Les formes des deux premiers pics superposés ne sont pas affectées par le traitement de déshydroxylation. Par contre, le troisième pic observé sur la courbe a) n'est plus détecté. Ce pic provient de la dissociation de H_2O , en cours de DTP, selon la réaction :



L'eau est formée par la déshydroxylation de l'alumine, lorsque les températures atteintes au cours de la DTP sont supérieures à celle de prétraitement du solide (713 K). L'élimination préalable des groupements hydroxyle entraîne donc la disparition de ce pic d'hydrogène à hautes températures. Des observations identiques ont été réalisées sur un catalyseur 10 % Fe/Al_2O_3 [11]. Comme le traitement déshydroxylant préalable n'affecte pas notablement le spectre DTP de l'hydrogène adsorbé (fig 2), ce protocole est retenu pour la suite de l'étude de la chimisorption de H_2 par DTP. La quantité totale d'hydrogène désorbé dans les deux premiers pics est de $25 \mu mol H_2/g$, après $t_a = 15$ min. Pour une durée d'adsorption de $t_a = 30$ min, un profil similaire est obtenu avec une plus grande intensité (courbe b)), indiquant une augmentation de la quantité chimisorbée avec la durée d'adsorption : $33 \mu mol H_2/g$.

Une adsorption de H_2 à $T_a = 383$ K pendant $t_a = 15$ min, suivie d'un refroidissement à 298 K sous H_2 , conduit au spectre c) figure 2. L'intensité et le profil du spectre sont différents de ceux des spectres a) et b). Le premier pic apparaît maintenant comme un épaulement du second. L'augmentation de la température de chimisorption affecte donc plus particulièrement l'espèce adsorbée donnant le deuxième pic. A saturation de la surface cette espèce est majoritairement présente sur la surface du solide. La quantité totale

d'hydrogène désorbé est de $72 \mu mol H_2/g$. Une adsorption à $T_a = 423$ K pendant $t_a = 1$ h, suivie d'un refroidissement à 298 K, conduit à un spectre analogue au spectre c). Ceci indique que la saturation de la surface métallique du solide est atteinte après $t_a = 15$ min à une température d'adsorption de 383 K.

Il peut être remarqué que les quantités d'hydrogène mesurées, soit par DTP soit par volumétrie, après saturation de la surface par passage à $T_a = 383$ K sont en bon accord environ : $72 \mu mol H_2/g$ ($Q_{irr}(s)$; tableaux I et II). L'analyse par DTP révèle que cette quantité est liée à la présence de deux espèces adsorbées ayant des énergies d'activation de désorption suffisamment proches pour donner deux pics superposés.

Cas des catalyseurs à 5 % et 1 % Ru/Al_2O_3

La courbe a) figure 3 donne pour le catalyseur 5 % Ru/Al_2O_3 , l'isotherme d'adsorption obtenue par volumétrie et réalisée à $T_a = 298$ K avec une durée d'adsorption de $t_a = 20$ min. La courbe b) correspond à l'isotherme obtenue après 10 min de désorption sous vide suivant le point A de l'isotherme a).

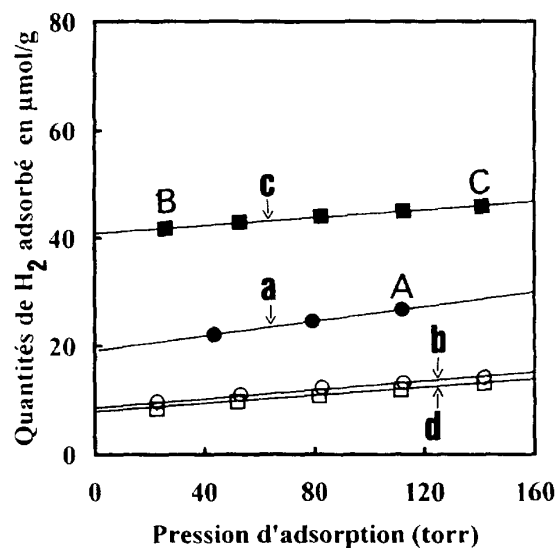


Fig 3. Mesure par une méthode volumétrique de la chimisorption de H_2 sur le catalyseur 5 % Ru/Al_2O_3 : ● : a) adsorption totale à $T_a = 298$ K pendant $t_a = 15$ min, ○ : b) adsorption réversible à $T_a = 298$ K après a), ■ : c) adsorption totale après chimisorption à $T_a = 383$ K suivie d'un refroidissement sous H_2 à 298 K, □ : d) adsorption réversible après c).

La quantité d'hydrogène adsorbé irréversiblement (Q_{irr} , tableau I) obtenue par extrapolation des isothermes a) et b) à la pression nulle est de $11 \mu mol H_2/g$. Le point B de la courbe c) figure 3, donne la quantité d'hydrogène chimisorbé après adsorption à $T_a = 383$ K pendant $t_a = 15$ min, suivie d'un refroidissement à 298 K. Les autres points de la courbe sont obtenus à $T_a = 298$ K avec une durée d'adsorption de $t_a = 20$ min. La courbe d) correspond à l'isotherme réalisée à $T_a = 298$ K après 10 min de désorption suivant

le point C de la courbe c). La quantité d'hydrogène adsorbé irréversiblement à saturation ($Q_{irr}(s)$, tableau I) obtenue par la différence entre les courbes c) et d) extrapolées à pression nulle est de $32 \mu\text{molH}_2/\text{g}$. La saturation de l'isotherme réversible est obtenue pour une pression supérieure à 200 torr avec une quantité de $11 \mu\text{molH}_2/\text{g}$ (Q_{rev} , tableau I).

La courbe a) figure 4, donne le spectre DTP après 15 min de chimisorption de H_2 à 298 K sur le catalyseur 5 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Deux pics sont observés à $T_m = 385 \text{ K}$ et $T_m = 505 \text{ K}$ comme dans le cas du catalyseur 10 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ce qui indique la présence des mêmes espèces adsorbées. La quantité totale d'hydrogène désorbé est de $8 \mu\text{molH}_2/\text{g}$ (tableau I). La courbe b) représente le spectre de DTP après 15 min de chimisorption à 383 K suivie d'un refroidissement sous H_2 à 298 K. Un phénomène identique à celui observé sur le catalyseur à 10 % de Ru est noté : le deuxième pic augmente fortement et le premier pic est détecté comme un épaulement du deuxième pic. La quantité totale d'hydrogène désorbé ($Q_{irr}(s)$ tableau II) est de $32 \mu\text{molH}_2/\text{g}$ en accord avec les mesures volumétriques effectuées avec un passage à 383 K (tableau I). Une température d'adsorption supérieure à 383 K ou une durée d'adsorption

supérieure à 15 min à 383 K ne modifie pas le spectre DTP.

La figure 5 donne les spectres DTP sur le catalyseur 1 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour trois températures de chimisorption et la même durée d'adsorption $t_a = 15 \text{ min}$ avec un refroidissement à 298 K sous H_2 . Le spectre a) obtenu après chimisorption à $T_a = 298 \text{ K}$ montre distinctement les deux pics de DTP à $T_m = 385 \text{ K}$ et $T_m = 505 \text{ K}$. La quantité totale d'hydrogène désorbé est de $1,5 \mu\text{molH}_2/\text{g}$. Pour une température $T_a = 335 \text{ K}$, il peut être observé spectre b), que le deuxième pic augmente (la quantité totale d'hydrogène désorbé est de $4 \mu\text{molH}_2/\text{g}$ de solide). Pour une température $T_a = 383 \text{ K}$ (spectre c)), le premier pic est détecté comme un épaulement du deuxième pic. La quantité totale d'hydrogène désorbé est de $11 \mu\text{molH}_2/\text{g}$ ($Q_{irr}(s)$, tableau II). Le catalyseur à 1 % de ruthénium confirme donc l'existence de deux espèces fortement adsorbées et ayant des énergies d'activation de désorption proches. Les valeurs des températures T_m au maximum des pics sont identiques à celles enregistrées sur les catalyseurs à 5 et 10 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ce qui indique la même nature des sites d'adsorption. Les diverses mesures volumétriques obtenues sur le catalyseur 1 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont indiquées sur le tableau I.

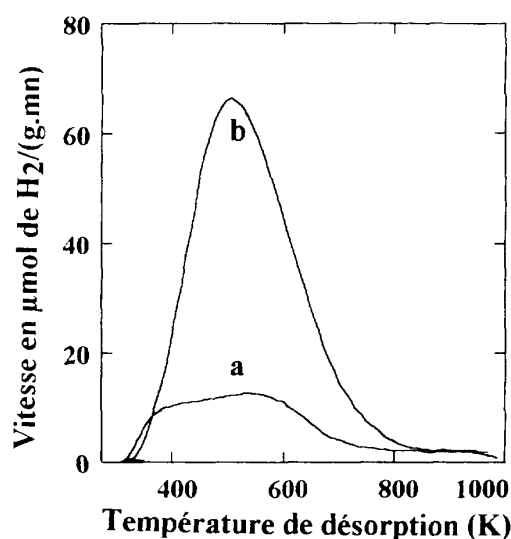


Fig 4. Spectres DTP après chimisorption de H_2 sur le catalyseur 5 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$: a) chimisorption à $T_a = 298 \text{ K}$ pendant $t_a = 15 \text{ min}$ après le traitement déshydroxylant, b) chimisorption à $T_a = 383 \text{ K}$ pendant $t_a = 15 \text{ min}$ suivie d'un refroidissement sous H_2 à 298 K .

Tableau II. Caractérisation de la chimisorption de H_2 ($\mu\text{molH}_2/\text{g}$) par DTP sur les catalyseurs $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Catalyseurs % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Q_{irr}	$Q_{irr} (s)$	A
10 %	25	72	2,8
5 %	8	32	4
1 %	1,5	11	7,3

(notations identiques au Tableau I avec $t_a = 15 \text{ min}$).

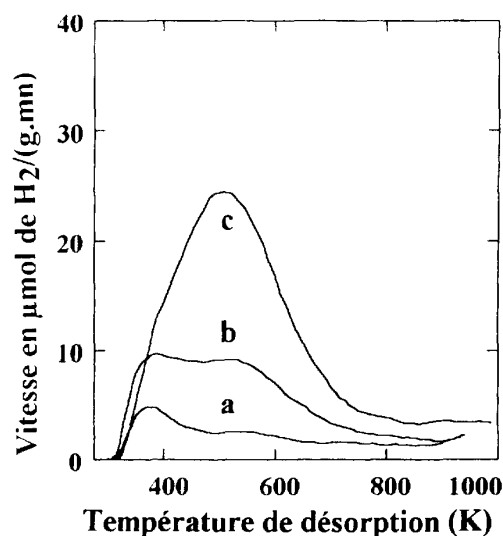


Fig 5. Spectres DTP après chimisorption de H_2 sur le catalyseur 1 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$: a) chimisorption à $T_a = 298 \text{ K}$ pendant $t_a = 15 \text{ min}$, b) chimisorption à $T_a = 335 \text{ K}$ pendant $t_a = 15 \text{ min}$ suivie d'un refroidissement sous H_2 à 298 K , c) chimisorption à $T_a = 383 \text{ K}$ pendant $t_a = 15 \text{ min}$ suivie d'un refroidissement sous H_2 à 298 K .

Discussion

Caractère activé de la chimisorption

Les mesures volumétriques et de DTP montrent que pour les trois catalyseurs, la saturation de la surface par l'hydrogène adsorbé irréversiblement à 298 K est atteinte plus rapidement si le protocole d'adsorption

comprend une étape de mise en contact du gaz à une température T_a supérieure 298 K. Pour le catalyseur 10 % Ru/Al₂O₃, la saturation de la surface (environ 72 $\mu\text{molH}_2/\text{g}$) est atteinte en moins de 15 min si $T_a = 383$ K et en 14 h si $T_a = 298$ K (fig 1). Ces résultats montrent que la chimisorption de l'hydrogène sur les catalyseurs à base de ruthénium présente un caractère activé [19] : la saturation des sites est limitée à basses températures par un facteur cinétique. Ceci a été observé sur différents catalyseurs à base de métaux déposés sur divers supports : Co [20, 24], Fe [16, 21, 22], Ni [22], Rh [22], Pt [23].

Dans le cas du ruthénium, plusieurs études ont montré que la cinétique d'adsorption comporte une étape rapide suivie d'une étape lente [25 et références citées]. Sur des catalyseurs Ru/Al₂O₃, préparés à partir de RuCl₃, Lu et Tatarchuk [25-26] observent une augmentation (facteur 2) de l'hydrogène adsorbé irréversiblement entre une température d'adsorption de 273 K (durée d'adsorption 24 h sous une pression d'environ 30 torr) et la saturation obtenue à 373 K (durée d'adsorption 5,5 h) [25]. Sur des solides préparés à partir d'un précurseur non chloré (Ru₃(CO)₁₂) cet effet de la température d'adsorption n'est pas observé. La chimisorption de H₂ n'est pas activée. Un dépôt de chlore a été réalisé par la mise en contact d'un catalyseur obtenu à partir du précurseur sans chlore, avec des solutions d'acide chlorhydrique. Deux effets ont été observés : d'une part la chimisorption d'hydrogène devient activée, d'autre part la quantité adsorbée à saturation diminue (blocage d'environ 20 % des sites initiaux chimisorbant l'hydrogène). Les auteurs concluent au rôle prépondérant du chlore dans la chimisorption activée de l'hydrogène sur les solides préparés à partir de RuCl₃. Par son caractère électronégatif, le chlore fixé sur la surface du ruthénium (blocage des sites), modifierait également la densité électronique des atomes de ruthénium superficiels voisins [26], ce qui conduirait à une augmentation de l'énergie d'activation d'adsorption de l'hydrogène. Des valeurs approchant 16 kcal/mol ont été obtenues suivant la teneur en chlore [26]. Il doit être remarqué par ailleurs que, comparativement à d'autres métaux (Pd, Pt, Rh) déposés sur SiO₂ à partir de sels chlorés, c'est le ruthénium qui retient le plus de chlore après réduction. Par exemple, dans le cas d'un catalyseur 10,8 % Ru/SiO₂ préparé avec pour sel précurseur RuCl₃, 10 % du chlore de la préparation reste sur le solide, après réduction à 700 K, alors qu'il est totalement éliminé pour un catalyseur préparé à partir de PdCl₂ [28]. Ceci conduit les auteurs à considérer que le chlore est essentiellement associé au ruthénium et non pas au support. Ces observations sont à rapprochées de celles obtenues lors d'une étude de la surface de particules de ruthénium non supportées et préparées à partir de différents précurseurs [29]. Il a été montré que celles issues du sel RuCl₃ et réduites sous H₂ à 676 K pouvaient avoir un recouvrement en chlore de 50 %. Cette valeur ne diminue fortement que pour des réductions à 1200 K.

Compte tenu de la méthode de préparation des catalyseurs utilisée dans la présente étude, le chlore paraît être le facteur principal qui confère à la chimisorption d'hydrogène son caractère activé. Des dosages réalisés après le traitement réducteur initial du catalyseur 10 %

Ru/Al₂O₃, ont montré que 30 % du chlore de la préparation reste sur le solide. Cette valeur plus forte que celle citée ci-dessus [28], peut provenir de l'adsorption d'une fraction du chlore sur l'alumine.

Compte tenu des difficultés liées à la mesure de l'énergie d'activation d'adsorption [24], le caractère activé de la chimisorption est fréquemment évalué par le rapport A entre les quantités irréversiblement adsorbées à saturation et à 298 K après une durée t_a fixée [20, 21, 25, 26]. Il peut être observé sur les tableaux I et II (colonne 4) d'une part que la valeur de A ($t_a = 15-20$ min) est plus importante pour les faibles teneurs en ruthénium. Cette remarque a été faite par le passé aussi bien sur des catalyseurs à base de ruthénium [25-26] que sur des catalyseurs à base de cobalt [20, 24]. D'autre part, pour un catalyseur donné, A dépend de la méthode analytique. Ces deux remarques seront commentées par la suite.

Diversité des sites d'adsorption pour l'hydrogène

Les mesures volumétriques confirment les observations faites par plusieurs auteurs [25-27, 30 et références citées] concernant la présence, sur le ruthénium, d'hydrogène adsorbé réversiblement et irréversiblement à 298 K. La phase adsorbée réversiblement n'est pas activée (l'équilibre est atteint en quelques minutes à 298 K). Les résultats de la présente étude montrent (fig 1 et 3) que, quelque soit la teneur métallique, la quantité adsorbée réversiblement à saturation ne varie pas en fonction de la quantité adsorbée irréversiblement. Par exemple, dans le cas du catalyseur 10 % Ru/Al₂O₃, la quantité adsorbée réversiblement reste constante alors que la quantité irréversible est multipliée par 1,5 en augmentant la durée d'adsorption de $t_a = 20$ min à $t_a = 14$ h. Ceci indique que les sites adsorbant réversiblement et irréversiblement l'hydrogène sont différents. Il peut être observé également, conformément à des travaux antérieurs sur des catalyseurs 0,19-3 % Ru/Y-zeolithe [30], que la quantité réversiblement adsorbée varie linéairement avec la teneur en ruthénium (tableau I, colonne 5). Ceci confirme une relation étroite entre le ruthénium et l'adsorption réversible.

La quantité adsorbée réversiblement paraît représenter plusieurs types d'espèces adsorbées [30-33]. La caractérisation chimique de ces espèces est difficile car peu de techniques spectroscopiques sont applicables dans les conditions de chimisorption (hautes pressions). La RMN semble être la technique la plus adaptée [31-33 et références citées]. L'exploitation des spectres, couplée à des mesures volumétriques ont montré que, sur des catalyseurs Ru/SiO₂, l'adsorption réversible pouvait être attribuée à trois espèces [31-33]. L'une est fixée sur le support à proximité des particules métalliques. Une deuxième espèce, notée β , est attribuée à une adsorption sur le ruthénium, mais la localisation des sites n'est pas précisée. Plutôt que de définir un site d'adsorption, les auteurs visualisent cette espèce fortement mobile comme un «brouillard» ou un «nuage» d'hydrogène à la surface des particules. La troisième espèce réversible, notée α_m présente des caractéristiques proches d'une espèce irréversiblement adsorbée notée α_i . L'espèce α_m

désorbe progressivement par mise sous vide à température ambiante ce qui la différencie de l'espèce α_i . Il doit être noté qu'en présence de gaz, la somme : $\alpha_m + \alpha_i$ reste constante lorsque la pression d'hydrogène augmente. Les formes α_m et α_i correspondraient à de l'hydrogène adsorbé sur des sites Ru de différentes coordinations [31]. Les chaleurs d'adsorption des diverses formes : β , α_m et α_i ont été évaluées respectivement à 10, 40 et 70 kJ/mol. Ces dernières études [31-33] posent clairement le problème de la mesure de la dispersion, à partir de la chimisorption d'hydrogène, en considérant que le rapport H/Ru peut avoir des valeurs nettement supérieures à 1. La nature particulière des sites responsables de l'adsorption réversible de l'hydrogène sur le ruthénium a été également évoquée par Sayari et al [27] sur des solides Ru/zéolithe. En considérant uniquement un facteur géométrique, l'adsorption réversible est attribuée à des centres adsorbant de faibles énergies constitués par plusieurs atomes de Ru (sites B5).

Il a été mentionné dans la présente étude que la quantité réversible varie linéairement avec la teneur métallique et reste, même à hautes pressions, inférieure à la quantité adsorbée irréversiblement (tableau I). Il peut être considéré que les sites adsorbant réversiblement l'hydrogène sont ceux situés à l'interface particule/support et que ceux chimisorbant irréversiblement l'hydrogène sont à la surface des particules. La présence de sites du type $\text{Ru}^{n+}\text{-O}$ à l'interface particule/support a été évoquée lors d'une étude par EXAFS de catalyseurs Ru/ Al_2O_3 [34]. Cette interprétation peut servir d'argument pour justifier le fait que l'adsorption réversible de l'hydrogène n'est pas utilisée pour la détermination de la dispersion des métaux et des tailles de particules.

La quantité adsorbée irréversiblement à 298 K est liée au ruthénium métallique. Les spectres de DTP (figure 2, 4, 5) révèlent deux pics indiquant deux espèces adsorbées. Ces spectres sont similaires à celui observé par Uchida et Bell [35] sur un catalyseur 5 % Ru/ Al_2O_3 avec un épaulement à 400 K et un pic à 450 K. Les auteurs observent également un troisième pic à 720 K attribué à une chimisorption forte de H_2 . Compte tenu de nos observations après un cycle de déshydroxylation, ce dernier pic doit être lié à la décomposition de l'eau, formée par l'élimination des hydroxyles de l'alumine, au cours de la DTP, comme observée sur la figure 2.

Des études réalisées sur les faces de monocristaux de ruthénium [36-39 et références citées] indiquent que la chimisorption n'est pas activée. Les DTP révèlent plusieurs pics notamment dans un domaine de températures de 300-450 K. Ainsi Feulner et Menzel [36] ont montré que l'adsorption de H_2 à 123 K sur la face 001, conduit à deux pics de désorption fortement superposés entre 300 K et 400 K donnant un profil analogue à ceux des spectres b et c de la figure 1). Une adsorption réalisée à 220 K sur la même face [39] conduit à des résultats analogues avec deux pics à 325 K et 380 K. Par échange isotopique, il a pu être montré que les deux espèces adsorbées sont sous forme atomique [39]. Par contre sur la face 1010 [37-38], après adsorption à 80 K, un seul pic de DTP est observé au delà de 300 K, attribué à une adsorption dissociative de H_2 .

Dans notre cas les spectres DTP obtenus après adsorption à différentes températures montrent que le premier pic à $T_m = 385$ K atteint rapidement une valeur à saturation pour une température d'adsorption de 298 K (spectre a, fig 5). Ceci indique que l'adsorption de l'hydrogène sous cette forme n'est pas ou peu activée. La forme symétrique du pic est favorable à une adsorption dissociative de H_2 . Le deuxième pic augmente progressivement avec la température d'adsorption pour $t_a = 15$ min (figure 5 spectres b et c). C'est donc cette espèce, majoritairement présente sur la surface, qui confère à la chimisorption irréversible de H_2 son caractère activé. La forte superposition des pics ne permet pas de juger si cette deuxième espèce correspond à une adsorption dissociative. Toutefois, en reprenant les observations réalisées sur les monocristaux, le pic ayant la température la plus élevée devrait correspondre à une adsorption dissociative [36, 38]. Ceci justifie le fait que de nombreuses études utilisent a priori un rapport H/Ru = 1 pour la détermination des dispersions à partir des quantités d'hydrogène adsorbé irréversiblement. Les spectres DTP (fig 3, 4, 5) montrent que la première espèce commence à désorber à une température légèrement supérieure à l'ambiante. Il est donc possible de faire un rapprochement avec l'espèce observée par RMN [33] et référencé : α_m . Le deuxième pic qui désorbe à plus hautes températures peut être identifié à l'espèce α_i . Les deux pics de DTP observés dans la présente étude peuvent donc correspondre aux espèces α_m et α_i , détectées par RMN et formées sur des sites de différents degrés de coordination.

Remarques complémentaires

a) La quantité d'hydrogène adsorbé irréversiblement à saturation de la surface ($Q_{\text{irr}}(s)$ tableaux I et II) permet le calcul de la dispersion en utilisant un rapport H/M = 1 (avec des réserves sur cette valeur compte tenu de [31-33]). La taille moyenne des particules de ruthénium est obtenue par la formule : $d = 5/(S \rho)$, S la surface par gramme de ruthénium, et ρ la densité du métal. Ce calcul admet des particules de formes cubiques avec une adsorption sur 5 faces et une surface de $8,17 \text{ \AA}^2$ par atome de ruthénium [30]. Pour les catalyseurs à 10 %, 5 % et 1 % Ru/ Al_2O_3 , les valeurs de D et d sont respectivement de 14, 13, 20 % et 5,7, 6,4, 4,1 nm. Il peut être remarqué que la teneur en ruthénium n'affecte que très peu les valeurs de D (15-20 %). Cette observation est en accord avec d'autres travaux sur des catalyseurs obtenus avec comme précurseur le sel RuCl_3 [14, 40, 42]. Ce précurseur conduit à des dispersions de l'ordre de 10-20 % nettement inférieures à celles déterminées avec des précurseurs non chlorés : $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ ($D \simeq 30$ %) [31, 40] et ruthénium carbonyle ($D \simeq 100$ %) [43].

L'analyse par microscopie électronique confirme que les tailles des particules métalliques sont analogues sur les trois catalyseurs. Il est noté une forte proportion de particules dans la gamme 3-6 nm. Quelques particules cubiques de grandes dimensions (15-25 nm) sont observées sur les catalyseurs à 10 % et 5 % en ruthénium. Les variations approximativement linéaires observées au cours de la présente étude, entre les quantités adsorbées

(réversiblement et irréversiblement) et la teneur métallique des solides (tableau I), s'expliquent donc par le fait que c'est principalement le nombre et non pas la taille des particules qui changent avec la quantité de ruthénium.

b) Le caractère activé de la chimisorption de H_2 , évalué par le rapport A (tableaux I et II), a été attribué essentiellement à la présence de chlore. Avec des conditions opératoires identiques, il a été constaté que la valeur de A est fonction de la teneur en métal : A augmente lorsque la teneur diminue. Ceci a été mentionné aussi bien sur des catalyseurs à base de ruthénium [26] que de cobalt [20]. Une différence significative de la taille des particules en fonction de la teneur en Ru ne peut pas être retenue comme explication. Par contre d'autres facteurs tels que la géométrie des particules [20] ou la teneur superficielle en chlore [25-26] peuvent être considérés. Il doit être remarqué que la valeur du facteur d'activation A peut varier fortement à la suite de faibles modifications de l'énergie d'activation d'adsorption E_a , pouvant provenir de changements mineurs dans l'environnement des sites adsorbants. Ceci peut être montré par une simulation de l'évolution du taux de recouvrement $\theta(t)$ des sites adsorbants, ayant une énergie d'activation E_a , en fonction de la durée d'adsorption, à partir de la relation :

$$d\theta(t)/dt = k_a P(1 - \theta(t))^2 - k_d \theta(t)^2$$

Les constantes de vitesse d'adsorption k_a et de désorption k_d peuvent être déterminées en utilisant : a) pour les énergies d'activation E_d et E_a , des valeurs proches de celles citées dans la littérature sur des catalyseurs chlorés et b) pour les facteurs de fréquence, les expressions obtenues par la théorie du complexe activé (espèces adsorbées fixes et perte de trois degrés de liberté de translation).

La figure 6 donne, l'évolution des taux de recouvrement, à 298 K, dans la première heure de contact, sous une pression d'hydrogène de $P = 10^5$ Pa, pour une valeur de $E_d = 120$ kJ/mol [36] et diverses valeurs de E_a proches de 67 kJ/mol [26]. Le facteur A des tableaux I et II représente $\theta(s)/\theta(t)$ (avec $\theta(t)$ le taux de recouvrement à l'instant t et $\theta(s)$ le taux à saturation, toujours égal à 1 pour les conditions citées).

Pour une durée d'adsorption de 1000 s (dans la gamme des valeurs de t_a utilisées expérimentalement), la valeur de A passe de 8 à 1,1 lorsque l'énergie d'activation d'adsorption varie de 70 kJ/mol à 64 kJ/mol. Ceci montre qu'une faible variation de l'énergie d'activation d'adsorption conduit à une modification significative de la valeur de A . Ceci permet d'admettre que d'un catalyseur à l'autre, de faibles modifications de certains paramètres comme la géométrie des particules ou la concentration en chlore superficiel puissent entraîner des variations importantes du facteur A . De la même manière ceci permet de comprendre que la valeur de A dépend de la méthode analytique (volumétrie ou par DTP) en raison de l'influence de traces d'impuretés dans les gaz notamment l'oxygène qui aurait un effet analogue à celui du chlore [21]. Il doit être noté que pour les valeurs $E_d = 120$ kJ/mol et $E_a = 67$ kJ/mol citées dans la littérature, le taux de recouvrement après 10 h d'adsorption à 298 K est de 0,94 pour un taux à

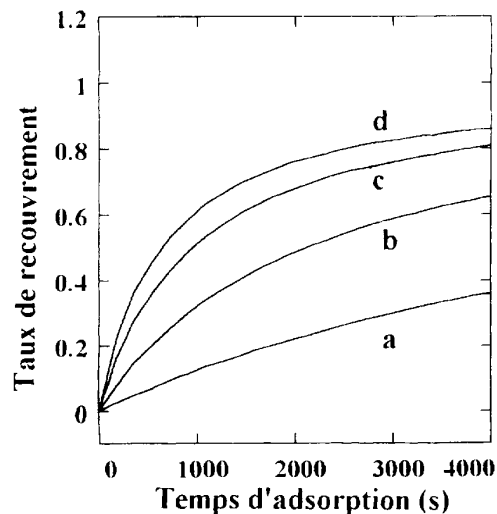


Fig 6. Simulation de l'évolution du recouvrement des sites en fonction de la durée d'adsorption pour diverses valeurs de l'énergie d'activation d'adsorption E_a (en kJ/mol) : a) 70, b) 67, c) 65, d) 64.

l'équilibre de 1. Cette durée correspond aux observations expérimentales faites par volumétrie, pour le solide 10 % Ru/ Al_2O_3 .

c) En relation, avec l'objectif de la présente étude, caractériser la chimisorption de l'hydrogène pour examiner sa variation après différentes durées de la réaction CO/ H_2 , il doit être noté que les études par RMN montrent que la chimisorption préalable d'éthylène bloque l'ensemble des sites α mais ne modifie pas l'adsorption sous la forme β [33]. Comme proposé par les auteurs, cette espèce capable de se former sur des surfaces métalliques saturées d'espèces carbonées pourrait être une source d'hydrogène actif dans les réactions catalytiques. Son existence devra donc être prise en compte pour interpréter les hydrogénations isothermes des espèces adsorbées. L'adsorption irréversible de H_2 se fait sur deux types de sites (deux pics de H_2 en DTP). Il sera montré dans la suite de ce travail que ces sites adsorbent différentes espèces carbonées en présence des mélanges CO/He et CO/ H_2 à une température supérieure à 450 K.

d) Les études sur la réaction d'hydrogénation de CO [40, 41 et références citées] sur des catalyseurs à base de ruthénium ont mis en évidence l'abaissement de l'activité catalytique sur les catalyseurs issus de précurseurs chlorés. La présence de cet élément peut donc fortement influencer la composition de la surface en espèces carbonées, ce qui devrait modifier les courbes des vitesses de production de CH_4 lors des hydrogénations isothermes. Cette action éventuelle du chlore sera étudiée en comparant les réponses obtenues sur des catalyseurs préparés à partir de précurseurs chlorés et non chlorés.

Conclusions

L'étude de la chimisorption de H_2 par DTP et par une méthode volumétrique sur les catalyseurs : 1 %, 5 % et 10 % Ru/ Al_2O_3 a permis de caractériser les adsorptions

réversibles et irréversibles. L'adsorption irréversible est dissociative et légèrement activée. Les mesures DTP indiquent la présence de deux espèces avec des énergies d'activation de désorption proches. L'espèce donnant le pic à la plus haute température, $T_m = 505$ K, est celle possédant une énergie d'activation d'adsorption. Ces espèces paraissent être analogues à celles détectées par RMN [33] et notées α_m et α_i . Le caractère activé de la chimisorption est principalement attribué au chlore. Les trois solides ne présentent pas de différences significatives de dispersion métallique.

Les résultats présentés serviront de base à l'étude de l'évolution de la chimisorption de l'hydrogène en fonction d'une part de la durée des réactions CO/H₂ et CO/He et d'autre part de la durée de l'hydrogénation des espèces carbonées. La connaissance de ces évolutions est nécessaire à l'interprétation des courbes de production de CH₄ lors de l'hydrogénation des espèces carbonées formées après réaction.

Références

- Bonzel HP, Krebs HJ, *Surf Sci* (1980), 91, 449
- Ducun TM, Winslow P, Bell AT, *J Catal* (1985) 93, 1
- Efstathiou AM, Bennett CO, *J Catal* (1989) 120, 118
- Krishna KR, Bell AT, *J Catal* (1991) 130, 597
- Efstathiou AM, Chafik T, Bianchi D, Bennett CO, *J Catal* (1994) 148, 224, 1994
- Matsumoto H, et Bennett CO, *J Catal* (1978) 53, 331
- Low GG et Bell AT, *J Catal* (1979) 57, 397
- Bianchi D, Borcar S, Teule-Gay F, Bennett CO, *J Catal* (1983) 82, 442, 1983
- Falconer JL, Schwarz JA, *Catal Rev* (1978) 25, 141
- Bianchi D, Gass JL, *J Catal* (1990), 123, 310
- Zhou X, Gulari E, *J Catal* (1987) 105, 499
- Lee WH, C.H. Bartholomew CH, *J Catal* (1989), 120, 256
- Kester KB, Falconer JL, *J Catal* (1984) 89, 380
- Winslow P, Bell AT, *J Catal* (1984) 86, 158
- Bianchi D, Gass JL, *J Catal* (1990) 123, 298
- Ahlafi H, Bianchi D, Bennett CO, *Appl Catal* (1990) 66, 99
- Ahlafi H, Bianchi D, Bennett CO, *J Catal* (1992) 133, 83
- Efstathiou AM, Chafik T, Bianchi D, Bennett CO, *J Catal* (1994) 147, 24
- Taylor HS, *J Am Chem Soc* (1931) 53, 578
- Reuel RC, Bartholomew CH, *J Catal* (1984), 85, 63
- Weatherbee GD, Rankin JL, Bartholomew CH, *Appl Catal* (1984), 11
- Stockwell DM, Bertuccio A, Coulston GW, Bennett CO, *J Catal* (1988) 113, 317
- Bouly C, Gass JL, Maret D, Bianchi D, *Bull Soc Chim Fr* (1991) 130, 192, 1993
- Zowtiak JM, Bartholomew CH, *J Catal* (1983) 83, 107
- Lu K, Tatarchuk BJ, *J Catal* (1987) 106, 166
- Lu K, Tatarchuk BJ, *J Catal* (1987) 106, 176
- Sayari A, Wang HT, Goodwin JG, *J Catal* (1985) 93, 368
- Narita T, Miura H, Sugiyama K, Matsuda T, Gonzalez RG, *J Catal* (1987), 103, 492
- Don JA, Pijpers AP, Scholten JJK, *J Catal* (1983) 80, 296
- Yang CH, Goodwin JG, *J Catal* (1982) 78, 182
- Wu X, Gerstein BC, King TS, *J Catal* (1989) 118, 238
- Bhatia S, Engelke F, Pruski M, King TS, *Catal Today* (1994) 21, 129.
- Bhatia S, Engelke F, Pruski M, Gerstein BC, King TS, *J Catal* (1994) 147, 455
- Vlaic G, Bart JCJ, Cavigiolo W, Furesi A, Ragaini V, Cattania Sabbadini MG, Buratinni E, *J Catal* (1987) 107, 263
- Uchida M, Bell AT, *J Catal* (1979) 60, 204
- Feulner P, Menzel D, *Surf Sci* (1985) 154, 465
- Shimizu H, Christmann K, Ertl G, *J Catal* (1980) 61, 412
- Christman K, *Mol Phys* (1989) 66, 1
- Lenz P, Christmann K, *J Catal* (1993) 139 611
- Mieth JA, Schwarz JA, *J Catal* (1989) 118, 203
- Iyagba ET, Hoost TE, Nwalor JU, Goodwin JG, *J Catal* (1990), 123, 1
- McLaughlin McClory ML, Gonzalez RD, *J Catal* (1984) 89, 392
- Goodwin JG, *J Catal* (1981) 68, 227