

MODIFICATION DES PROPRIETES CATALYTIQUES DU PALLADIUM PAR AJOUT DES TERRES RARES (Ce, La) : Activité et sélectivité catalytiques dans les réactions de conversion des hydrocarbures

K. KILI* et F. LE NORMAND**

* Université du Bénin - Faculté des Sciences - BP 1515 Lomé (TOGO)

** IPCMS - GSI, Groupe Surfaces Interfaces, UMR 1046 du CNRS 23, Rue du Loess
67037 Strasbourg Cedex France.

(Reçu le 22 janvier 1999 - Révisé le 23 avril 1999)

Summary : Pd γ Al₂O₃ catalysts modified by cerium or lanthanum promoters are tested for hydrocarbon conversion : methylcyclopentane (MCP) hydrogenolysis, 2-methylpentane (M2P) isomerization and 3-methylhexane (M3H) hydrocracking, deshydrocyclization and aromatization. The following parameters are reviewed: i) precursor salt of palladium (chloride or nitrate), ii) rare earth nature (La or Ce), iii) rare earth content within a range 0 -100 % and iv) imprégnation mode (coimprégnation or successive imprégnation). The influence of chloride coming from the precursor salt of palladium on the catalytic behaviour is strongly underlined. Although the reaction readily occurs on metallic sites, as evidenced by ¹³C labelled experiments, the addition of rare earth increases the activity and modifies the selectivity, especially for M2P isomerization. These changes are rationalized in terms of i) lowering of the hydrogen coverage of the palladium sites due to surface diffusion onto the support and ii) creation of new sites at the transition metal-rare earth interface leading in both cases to significant modifications of the kinetic surface parameters (competitive hydrogen and hydrocarbon coverages). It is believed that chlorine anions at the interface play a key-role in this promoting effect, as evidenced a subsequent paper dealing with characterization studies of these same catalysts (K. Kili, L. Hilaire and F. Le Normand, submitted). The other parameters investigated yield only minor changes in the catalytic behaviour.

Key words : Catalysts, palladium, rare earth, cerium, lanthanum, hydrogenolysis, isomerization, metal-support interaction, metal-rare earth interaction.

I - INTRODUCTION

Les catalyseurs aux métaux de transition, promus par addition de terres rares comme le cérium ou le lanthane ont été étudiés pour deux importants groupes d'application :

- dépollution des gaz d'échappement des automobiles (1,2)
- conversion des gaz de synthèse en méthanol et alcools à masse moléculaire élevée (3)

Plusieurs auteurs expliquent le changement des propriétés catalytiques par la création de nouveaux sites à l'interface des particules métalliques et du promoteur, grâce aux centres anioniques vancants sur l'oxyde de cérium. Aussi, ces centres oxophyles permettent une adsorption et éventuellement une décomposition partielle du monoxyde de carbone conduisant à la formation des alcools lourds [4-11]. Summers et al. parlent d'un transfert électronique par formation d'un alliage [12, 13] ou par modification de la taille et de la texture des particules métalliques par interaction avec la terre rare [4].

Aujourd'hui beaucoup de travaux se penchent sur le rôle joué par l'oxydo-réductibilité et l'acido-basicité des oxydes de terre rare sur ces interactions [14, 15]. Des études de caractérisation de ces catalyseurs, avec pour objectif la définition de nouveaux sites, sont menées par adsorption du monoxyde de carbone, par des mesures de capacité de stockage de l'oxygène, par désorption thermoprogrammée (TPD) [16, 17], par réduction ou oxydation thermoprogrammée (TPR ou TPO) [18] et par photoémission des rayons X (XPS) [19]. D'importantes modifications des vibrations C-O ont été imputées à la création, à la surface, des anions vancants. Dans nos travaux antérieurs [20 - 23] nous avons utilisé TPR, XPS sur le niveau de cœur du Pd et du Ce, l'absorption des rayons X (XAS) sur le seuil L_{III} du Ce pour caractériser complètement les catalyseurs Pd-Ce/ γ - Al_2O_3 . Nous avons remarqué que le sel précurseur du métal joue un rôle très important dans l'interaction entre le métal et la terre rare.

Pour déterminer la nature exacte de cette interaction nous avons préparé des catalyseurs au palladium modifiés par le cérium ou le lanthane. Des tests catalytiques sur ces systèmes ont permis de déterminer l'activité et la sélectivité pour des réactions suivantes : hydrogénolyse du méthylcyclopentane (MCP), l'isomérisation, l'hydrocraquage et l'aromatization du méthyl-2-pentane (M2P) et du méthyl-3-hexane (M3H).

Dans notre laboratoire nous avons déterminé, grâce à la technique du traçage isotopique au carbone 13, le mécanisme d'isomérisation de

M2P et de M3H sur le catalyseur non modifié Pd/ γ Al₂O₃ [24 - 26].

Dans ce travail les paramètres suivants ont été examinés :

- le sel précurseur de palladium (Pd(NH₃)₄.Cl₂ ou Pd(NO₃)₂)
- la nature de la terre rare (La ou Ce)
- la teneur en terre rare (depuis le catalyseur non promu jusqu'au dépôt du Pd sur oxyde de terre rare)
- le mode d'imprégnation (coimprégnation ou imprégnations successives)

Quant à l'influence des températures de calcination et de réduction, elle a été décrite par ailleurs (27, 28).

II - PARTIE EXPERIMENTALE

1°) Préparation des catalyseurs

- Les supports utilisés sont l'alumine γ Al₂O₃ woelm de surface spécifique 169 m²/g, la cérine CeO₂ et l'oxyde de lanthane La₂O₃. Le support CeO₂ est préparé par précipitation du nitrate de cérium à pH = 9 suivie d'une calcination à 200°C pendant 4 heures. L'oxyde de lanthane est préparé selon la même procédure mais la calcination est opérée à 550°C pendant 6 heures. Les surfaces spécifiques de CeO₂ et La₂O₃ sont respectivement de 38 et 19 m²/g.

- Les catalyseurs sont préparés par coimprégnation ou par imprégnations successives des solutions aqueuses (10⁻¹ N) de Pd(NH₃)₄.Cl₂ (séries I, II, IV et V - tableau 1) ou de Pd(NO₃)₂, (série III) avec Ce(NO₃)₃ (séries I, III et V) ou La(NO₃)₃, (série II). Tous ces produits, de pureté 99,99%, proviennent de la société Johnson Matthey. Après imprégnation on laisse le solide obtenu à l'étuve à 120°C pendant 24 heures puis stocké dans un dessiccateur. Les catalyseurs préparés par coimprégnation sont calcinés dans le microréacteur à 200°C pendant 4 heures sous flux d'air, dont le débit est fixé à 20 ml/min, afin de stabiliser le catalyseur.

Deux modes d'imprégnations successives ont été utilisés : imprégnation du palladium avant celle de la terre rare ou vice-versa. Quand le palladium est d'abord imprégné, les systèmes sont calcinés à 400°C pendant 4 heures avant l'imprégnation de la terre rare.

Les caractéristiques de tous les catalyseurs préparés sont reportées

dans le tableau I. Leurs propriétés sont discutées dans un papier complémentaire (20). La teneur en palladium devrait être constante de $8 \pm 2\%$ poids et celle de la terre rare continuellement croissante.

2°) Tests catalytiques

Les expériences catalytiques sont effectuées à température constante et sous pression atmosphérique d'hydrogène dans un bâti flux entièrement en verre, décrit par ailleurs (29). Sauf indication contraire, les catalyseurs (50 à 200 mg) sont traités selon la procédure suivante : après séchage et calcination dans le microréacteur, les catalyseurs sont passivés sous azote à la température ambiante pendant 10 min avant l'admission de l'hydrogène. La réduction est réalisée à une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 400°C suivie d'une heure à la température de la réaction (300°C pour les réactions de M2P et MCP, 360°C pour la réaction de M3H). Dans tous les cas le débit du gaz est de 20 ml/min. Avant tout test catalytique, la surface du catalyseur est saturée par injection de $3 \mu\text{l}$ de réactif.

3°) Réactifs

La préparation et la purification des réactifs marqués au carbone 13 (2 et 4 C^{13} -2-pentane et 3- C^{13} -3-méthylpentane) ainsi que l'analyse de leurs produits de réaction sont décrites (28, 29). Tous les autres réactifs (MCP, M2P, M3P et M3H) sont des produits Fluka purissimum sans purification supplémentaire. De fréquents tests de pureté ont montré que le MCP contient $0,06 \pm 0,01\%$ d'hexane normal (nH) et de cyclohexane (CH), comme impureté. Ces impuretés sont prises en compte dans l'analyse des produits de réaction. L'analyse chromatographique est décrite par ailleurs (26).

Tableau N°1 : Catalyseurs Pd-TR/ γ -Al₂O₃

Séries	Mode d'imprégnation	Sel Précurseur de Palladium	Ce (La) (% Poids)	Pd (% Poids)	Cl (% Poids)	Cl/Pd	Surface BET m ² /g	Diamètre en surface (nm)
I-1	Coimprégnation	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	0,00	9,3	0,7	0,2	122	4,5
I-2	!!	!!	0,02	8,1	--	--	110	--
I-3	!!	!!	0,3	6,9	1,0	0,4	126	--
I-4	!!	!!	0,5	7,8	1,0	0,4	118	--
I-5	!!	!!	1,0	8,5	--	--	133	--
I-6	!!	!!	1,5	8,5	0,9	0,3	101	6,5
I-7	!!	!!	3,2	7,0	1,1	0,5	112	--
I-8	!!	!!	12,5	6,4	3,2	1,5	83	8,0
I-9	!!	!!	CeO ₂	8,5	4,7	1,7	17	15/20
II-10	Coimprégnation	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	(0,02)	8,9	0,5	0,2	129	--
II-11	!!	!!	(0,5)	9,7	--	--	118	--
II-12	!!	!!	(1,1)	9,1	1,1	0,4	113	--
II-13	!!	!!	(7,0)	6,4	2,2	1,1	95	--
II-14	!!	!!	(La ₂ O ₃)	7,7	5,5	2,1	21	10
III-15	Coimprégnation	Pd(NO ₃) ₂	0,0	0,8	--	--	--	--
III-16	!!	!!	0,7	5,8	--	--	119	--
III-17	!!	!!	2,6	8,1	--	--	106	--
III-18	!!	!!	9,2	8,9	--	--	98	--
III-19	!!	!!	CeO ₂	1,1	--	--	--	--
IV-20	Imprégnations successives	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	0,1	8,0	--	--	113	--
IV-21	successives	!!	0,5	7,9	--	--	112	--
IV-22	Ce----->Pd	!!	1,0	8,0	--	--	110	--
IV-23	!!	!!	2,2	8,6	--	--	109	--
IV-24	!!	!!	10,9	7,5	--	--	105	--
V-25	Imprégnations successives	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	0,0	8,5	--	--	--	--
V-26	successives	!!	0,6	8,4	--	--	--	--
V-27	Pd----->TR	!!	(0,6)	7,2	--	--	--	--
V-28	!!	!!	8,5	5,2	--	--	--	5,0
V-29	!!	!!	13,5	5,6	--	--	--	--

4°) Activités

Les activités A₁ exprimés en micromoles par seconde et par gramme de palladium sont calculées pour de basses conversions α_T selon l'équation {1} :

$$A_1 = (\alpha_T \cdot F/W) \quad \{1\}$$

où F est le débit de l'hydrocarbure (μ mole/sec) et W la masse du palladium (grammes) dans le catalyseur.

Pour de faibles conversions (1-5 %), la précision des mesures de la formule (1) est d'environ 10%. Nous n'avons pas mesuré des activités pour des conversions supérieures à 20% où les processus répétitifs rendent la formule (1) inexploitable.

III - RESULTATS

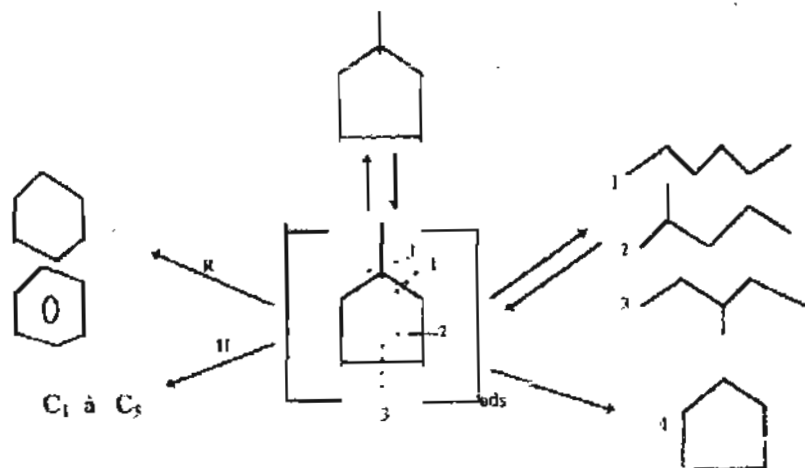
1°) Hydrogénolyse du méthylcyclopentane

Selon le schéma 1, l'hydrogénolyse du MCP donne les produits suivants:

- l'hexane normal nH, le méthyl-2-pentane, M2Pet le méthyl-3-pentane, M3P (nommés respectivement 1, 2 et 3) par rupture des liaisons carbone-carbone (C-C) endocycliques. Il a été montré que ces réactions sont réversibles sur le palladium à 300°C (24 - 26).

- le cyclopentane, CP (nommé 4) par rupture de la liaison C-C exocyclique.

Schéma 1 : Hydrogénolyse du méthylcyclopentane :



A 300 °C l'élargissement du cycle (R) et l'hydrocraquage (H) par des processus répétitifs sont négligés. Le tableau 2 montre quelques

résultats caractéristiques obtenus sur cinq séries de catalyseurs. La figure 1 montre la variation de l'activité en hydrogénolyse A_H en fonction du rapport molaire terre rare/palladium (TR/Pd) et des catalyseurs limites Pd/ γ Al₂O₃, Pd/CeO₂ et Pd/La₂O₃. On observe une nette différence entre les activités. Cette différence est due à la nature du sel précurseur du palladium, chlorure ou nitrate, correspondant aux séries I à IV et V respectivement. Avec le précurseur du chlorure, l'activité est supérieure de plusieurs ordres de grandeur qu'avec le précurseur du nitrate. Cette différence s'accroît avec l'ajout de la terre rare comme promoteur. Pour des rapports Ce/Pd ≥ 1 aucune activité n'est perceptible avec le précurseur du nitrate.

Figure 1 : Activité en hydrogénolyse du MCP (m.moles/S.gPd)

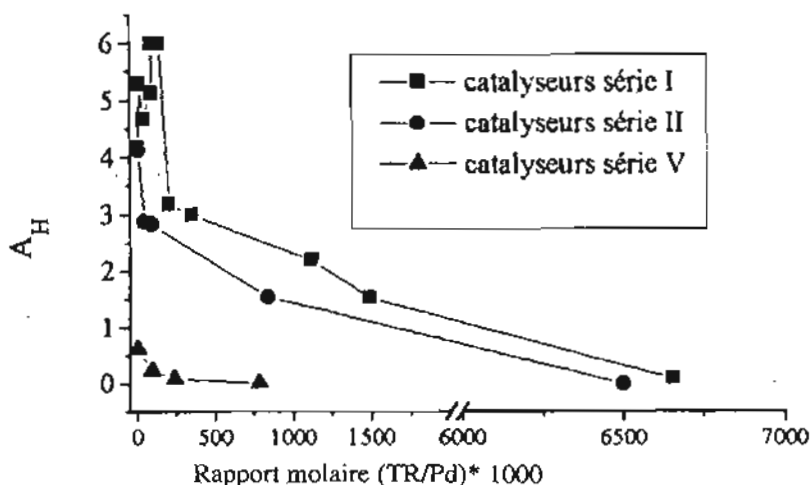


Tableau 2 : *Activité et distribution des produits d'hydrogénolyse du MCP sur les catalyseurs Pd/ γ Al₂O₃*

Séries	(TR/Pd) x 10 (molaire)	AH (μ mole/s.g Pd)	CP (%)	M2P (%)	M3P (%)	nH (%)
I-1	0,00	4,20	2	48	28	22
I-3	0,37	4,68	4	46	25	21
I-5	0,85	5,14	5	47	26	22
I-6	1,40	6,00	4	47	27	22
I-7	3,5	3,50	1	49	27	23
I-8	14,9	1,53	3	50	25	22
I-9	CeO ₂	0,10	2	56	23	19
II-12	(0,93)	2,80	3	49	26	23
II-13	(8,40)	1,50	3	52	25	30
III-15	0,00	0,60	2	55	25	18
III-17	2,40	0,10	4	45	27	24
III-18	7,80	0,01	6	50	27	16
IV-20	0,12	5,30	7	50	25	18
IV-22	0,93	6,00	6	47	25	22
IV-23	2,00	3,20	5	50	25	20
IV-24	11,2	2,20	3	52	24	21
V-26	0,54	3,20	1	56	23	20
V-27	(0,64)	4,30	3	48	27	22
V-28	12,5	2,90	4	50	25	21
V-29	17,8	3,30	2	53	25	20

Pour les concentrations élevées en terre rare (TR), on observe une diminution de l'activité de 1 à 3 ordres de grandeur sur les systèmes Pd/oxydes de terre rare. Cet effet est plus prononcé sur les catalyseurs promus au La (série II) et sur les catalyseurs à base de nitrate de palladium (série V). Pour les systèmes à teneur moyenne en terre rare, on observe très peu de différence entre les catalyseurs promus au La et ceux promus au Ce (série I, II, IV et V). Alors que l'activité des catalyseurs de la série II diminue quand le rapport TR/Pd augmente, on observe une légère promotion sur les systèmes des séries I et IV, dans la zone de 1 - 2 % de cérium.

Les distributions initiales sont déterminées par extrapolation à conversion nulle avec une erreur estimée à $\pm 2\%$ (tableau 2). Les figures 2a et 2b montrent deux exemples d'extrapolation pour les catalyseurs I-1 et II-3 respectivement. On note une faible variation dans la distribution des produits, même pour de fortes conversions.

Figure 2-a : Distribution initiale extrapolée à conversion nulle : catalyseur I-1

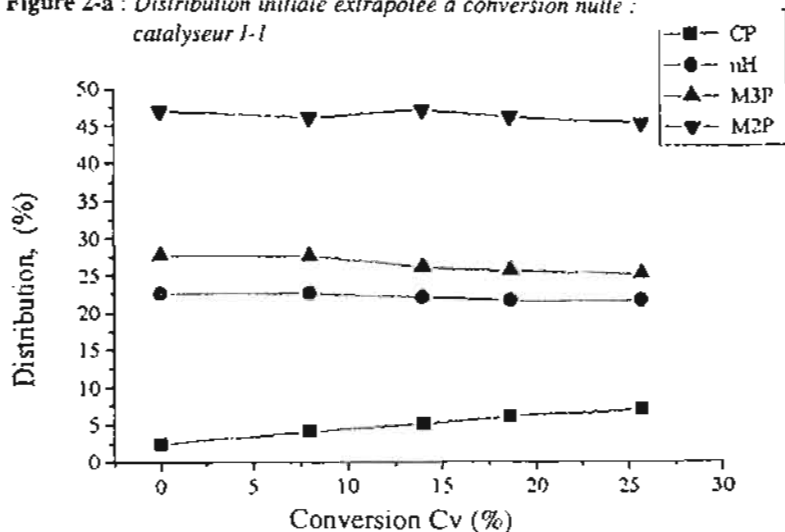
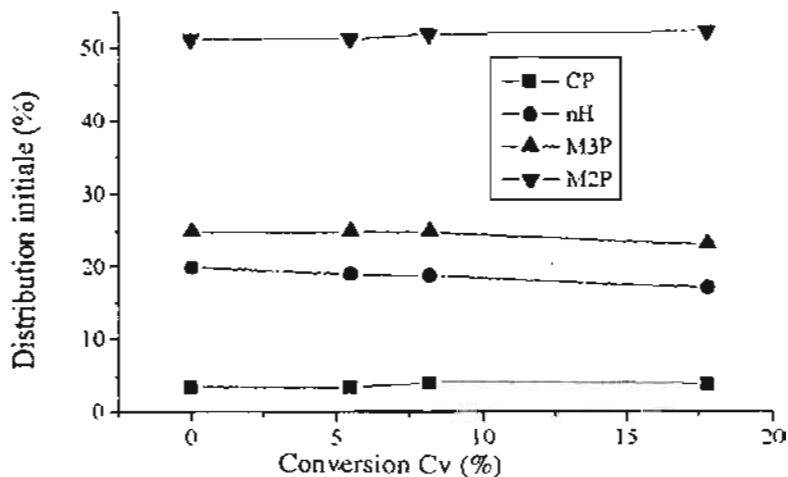


Figure 2-b : Distribution initiale extrapolée à conversion nulle : Catalyseur II-13



Sur la figure 3, nous avons représenté la distribution initiale des produits d'hydrogénolyse du MCP en fonction du rapport TR/Pd des catalyseurs de la série I. La proportion en M2P augmente légèrement avec la teneur en cérium de 48 % sur Pd/ γ Al₂O₃ et de 56 % sur Pd/CeO₂.

Figure 3 : Distribution des produits d'hydrogénolyse sur les catalyseurs de la série I

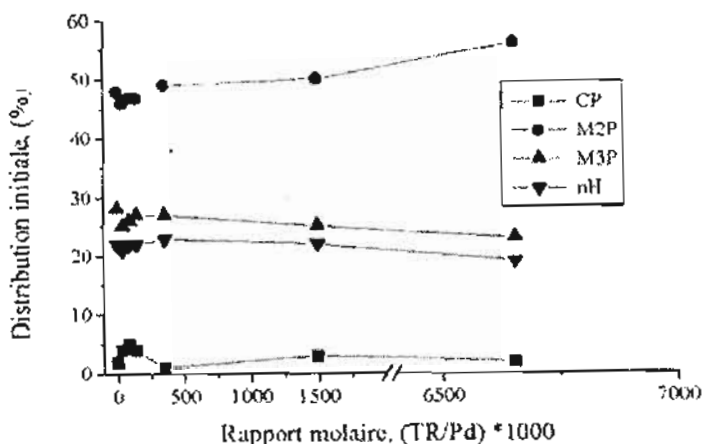
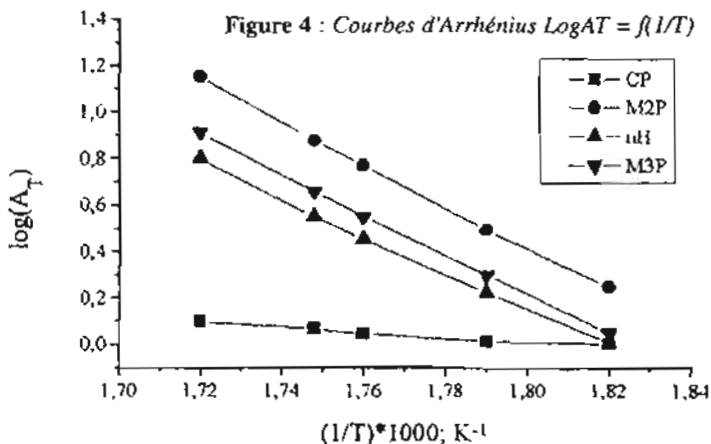


Tableau n°3 : Energies de rupture (Kcal.mol⁻¹) des liaisons carbone-carbone du MCP sur les catalyseurs Pd-Ce/ γ Al₂O₃ (série I)

Séries	TR/Pd) x 10 molaire	CP	M2P	M3P	nH	T (°C)
I-1	0,0	56	57	58	57	280 - 310
I-8	14,9	64	47	47	47	275 - 310
I-9	CeO ₂	60	44	49	45	255 - 300

Les énergies d'activation de coupure des liaisons C-C ont été déterminées sur les catalyseurs de la série I, dans un faible domaine de température (275 - 310°C) et à faible taux de conversion ($\alpha_T < 5\%$, tableau n°3). Les courbes d'Arrhénius $\text{Log}A_T = f(1/T)$ ont été tracées (figure 4). Les activités ont été déterminées en augmentation et en diminution de température. Les énergies d'activation de rupture des liaisons C-C

endocycliques sont les mêmes. Celles de rupture des liaisons C-C exocycliques sont supérieures de 10 Kcal/mole. Pour les catalyseurs Pd-Ce/ γ Al₂O₃ et Pd/CeO₂, les énergies de rupture de ces liaisons sont inférieures de 10 Kcal/mole.



2°) Isomérisation du méthyl-2-pentane

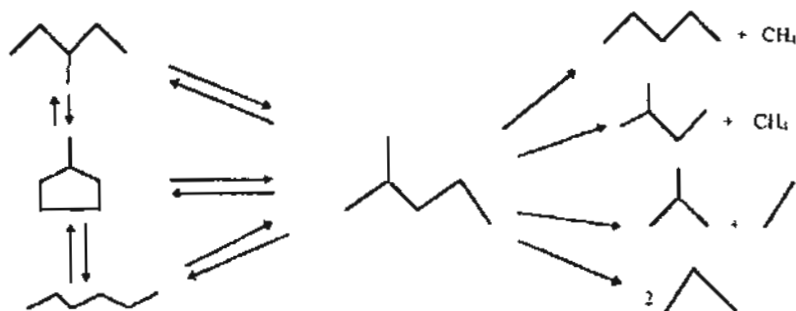
a°) Activité et sélectivité

Comme le montre le schéma 2, à 300°C M2P, subit les différentes réactions suivantes:

- hydrocraquage S_H , donnant des hydrocarbures de C₁ à C₅
- isomérisation selon le mécanisme de déplacement de liaison S_{BS} (30)
- isomérisation et déshydrocyclisation selon le mécanisme cyclique S_C (30)

L'activité en isomérisation A_I , sur les catalyseurs sélectionnés, sont reportées dans le tableau 4. On observe une décroissance en activité avec l'augmentation de la teneur en terre rare. Les conversions α_T , les sélectivités en isomérisation S_I ($S_I = S_{BS} + S_C$) et en hydrocraquage S_H ainsi que les rapports M3P/nH obtenus par hydrogénolyse du MCP et isomérisation du M2P respectivement sont reportés dans le tableau 4.

Schéma 2 : Isomérisation du M2P



La similitude entre ces deux rapports suggère que le mécanisme d'isomérisation est essentiellement du type cyclique comme décrit sur le palladium pur (24). Cependant le sel précurseur du palladium a un effet significatif sur la sélectivité en isomérisation. S_1 dépend de la conversion et croît avec la teneur en TR sur les catalyseurs obtenus à partir de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Par contre S_1 décroît sur les catalyseurs préparés à partir du nitrate de palladium.

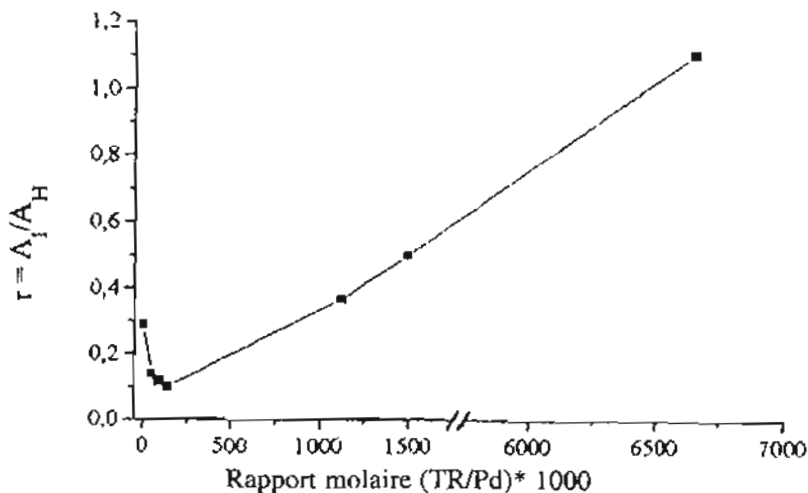
Le taux des réactions consécutives est très faible, le rapport isobutane/butane normal étant toujours grand, butane ne peut s'obtenir directement par simple coupure de liaison carbone-carbone.

Tableau n°4 : Isomérisation du M2P à 300°C sur les catalyseurs
Pd-TR/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$: activité et sélectivité

Séries	(TR/Pd) x 10 (molairc)	α_T (%)	A _T ($\mu\text{mol}/\text{s}\cdot\text{g}$ Pd)	M3P/nH	M3P/nH	S _H	S _I	$r = A_I/A_H$
I-1	0,0	14	2,40	1,00	1,30	63	37	0,29
I-4	0,5	6	1,20	1,20	1,20	56	44	0,14
I-6	1,4	6	1,30	1,25	1,25	55	45	0,10
I-8	14,9	6	1,20	1,10	1,15	36	64	0,50
I-9	CoO_2	1	0,13	—	1,20	14	86	1,10
II-12	0,9	7	1,30	1,30	1,15	60	40	0,18
II-13	8,4	9	1,50	1,42	1,15	45	55	0,53
III-15	0,0	0,1	0,10	1,19	1,40	50	50	0,80
III-16	0,9	2	0,15	1,05	1,30	65	35	0,22
III-18	7,8	0,2	$6 \cdot 10^{-3}$	—	1,70	76	24	0,12
IV-22	0,9	12	2,50	1,05	1,15	47	53	0,25
IV-24	11,2	3	1,10	1,15	1,15	39	61	0,29

Nous avons comparé l'activité de l'isomérisation du M2P (A_I) et celle de l'hydrogénolyse du MCP (A_H) en traçant la courbe $r = A_I/A_H$ en fonction du rapport TR/Pd (figure 5). Nous trouvons une similitude entre les catalyseurs au chlorure de palladium, quelque soit le mode d'imprégnation (séries I, II et IV). La courbe r passe par un minimum pour les faibles teneur en TR avant de croître progressivement jusqu'à atteindre une grande valeur sur le catalyseur Pd/CeO₂. Contrairement, sur les catalyseurs à nitrate de palladium (série III) r est faible et constant. Comme le mécanisme d'isomérisation sur le palladium est essentiellement du type cyclique, avec un intermédiaire MCP adsorbé, commun avec la déshydrocyclisation (schéma 2), le rapport r représente la vitesse relative de la déshydrocyclisation et de l'hydrogénolyse du même cycle. Une croissance de r signifierait une augmentation de la déshydrocyclisation du MCP et une inhibition de l'hydrogénolyse du cycle.

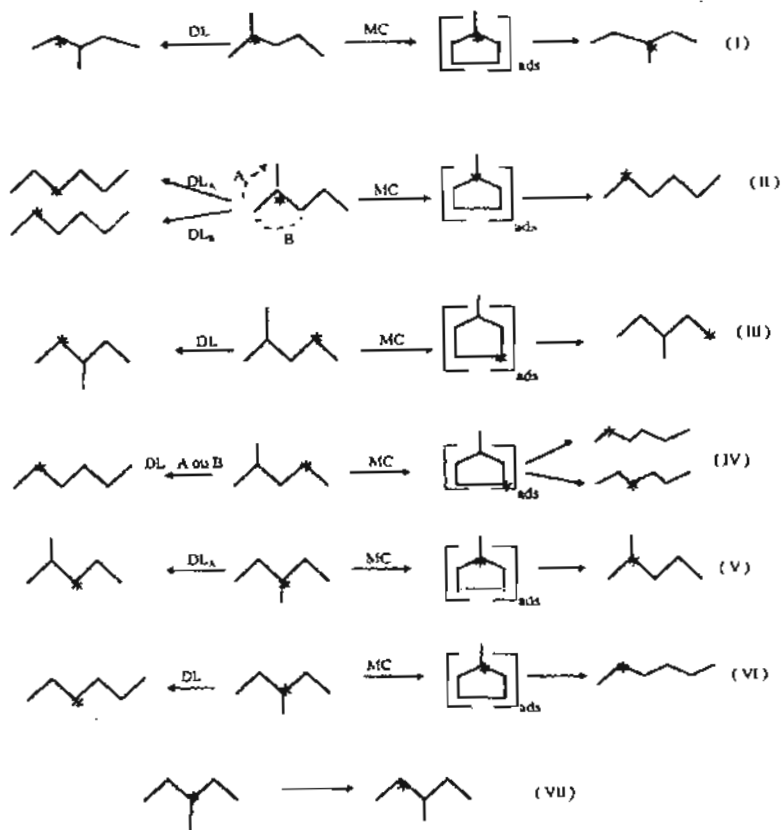
Figure 5 : Rapport des activités



b°) Traçage isotopique au carbone 13

L'étude de trois hexanes marqués a permis de distinguer le mécanisme cycle de celui du déplacement de liaison au cours de l'isomérisation du M2P et du M3P (24, 30, 31). 2-C¹³-M2P, 4-C¹³-M2P et 3-C¹³-M3P donnent par un mécanisme cyclique 3-C¹³-M3P, 1-C¹³-M3P et 2-C¹³-M2P respectivement, et par déplacement de liaison donnent 2-C¹³-M3P, 2-C¹³-M3P et 3-C¹³-M2P respectivement (schéma 3 - I, III et V). D'autre part 2-C¹³-M2P et 4-C¹³-M2P permettent de déterminer la contribution du déplacement méthyl (DL_A), du déplacement propyl (DL_B) et du mécanisme cyclique lors de la formation du nH (schéma 3- II et IV). L'utilisation 3-C¹³-M3P permet de comparer les vitesses de formation du nH par déplacement éthyl (3-C¹³-nH) et par mécanisme cyclique (2-C¹³-nH). Cette molécule permet d'évaluer son autoisomérisation en 2-C¹³-M3P par déplacement éthyl (shéma 3 - VII). Finalement la présence des espèces anormales donne une idée sur des réactions d'isomérisations consécutives ou de possible limitation diffusionnelle.

Schéma 3 : Mécanismes d'isomérisation du M2P et du M3P marqués (*Carbone marqué)
 (*Carbone marqué)



Nous reportons sur le tableau 5-a les distributions des produits marqués issus de l'isomérisation sur trois catalyseurs I-6, I-8 et V-28. Ces distributions sont comparées à celles obtenues sur le catalyseur 8,5 % Pd/ γ Al₂O₃ (24). Nous notons un changement significatif dans le marquage des produits. Le mécanisme cyclique est largement prédominant puisque 3-C¹³-M3P et 2-C¹³-nH sont les principaux produits d'isomérisation de 2-C¹³-M2P, et de 3-C¹³-M3P respectivement.

Tableau 5-a : Isomérisation du M2P marqué en 2 et 3 à 300°C sur Pd/γAl₂O₃ : distribution des produits

N°															
ref 24	24	76	0	0	96	4	0	62	38	0	75	25	--	--	--
I-6	26	74	0	0	95	5	0	62	38	0	80	20	3,4	96,6	0
I-8	26	74	0	0	100	0	0	67	33	0	87	13	6,7	93,3	0
V-28	22	78	0	0	93	7	0	59	41	--	--	--	--	--	--

Le marquage isotopique nous montre qu'avant de dresser un bilan statistique mécanistique complet, il faut tenir compte des produits d'hydrocraquage et du MCP (tableau 5-b). Nous avons reporté pour une comparaison, les résultats du catalyseur non promu Pd/γAl₂O₃. Quand la teneur en cérium augmente, l'isomérisation par mécanisme cyclique augmente également au détriment de l'hydrocraquage.

Tableau n°5-b : Isomérisation du M2P marqué en 2 et 3 à 300°C sur Pd/γAl₂O₃

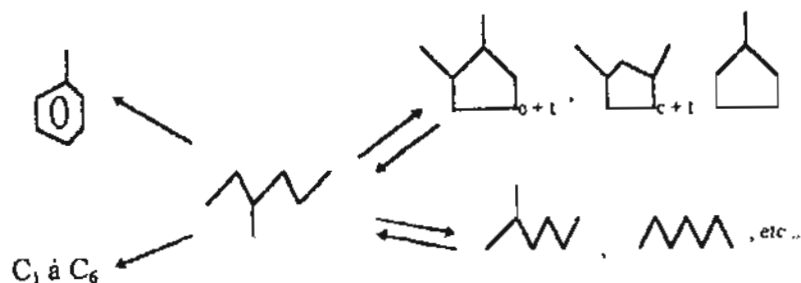
Catalyseurs	(Ce/Pd)*10 Rapport molaire	conversion (%)	SC (%)	SBS (%)	SH (%)
ref 24	0,00	13	35	7	58
I-6	1,40	5	45	7	48
I-8	14,90	11	48	13	39
V-28	12,5	17	53	7	40

3°) Réaction de méthyl-3-hexane M3H

Selon le schéma 4, le M3H donne :

- du toluène, de sélectivité S_A, par aromatisation irréversible,
- des hydrocarbures de C₁ à C₆, de sélectivité S_H, par hydrocraquage irréversible,
- des isomères, de sélectivité S_I

Schéma 4 : Réactions de conversion du méthyl-3-hexane



Les réactions de conversion du M3H sont conduites à 360°C. L'activité totale A_T et l'activité en aromatisation A_A , ainsi que les sélectivités en hydrocraquage S_H , en isomérisation et déshydrocyclisation S_{I+D} et en aromatisation S_A sont reportés dans le tableau 6.

Tout comme dans l'hydrogénolyse du MCP, A_T et A_A augmentent pour les faibles teneurs en cérium puis décroissent. Le maximum en activité est observé autour du rapport Ce/Pd = 0,05. Pour ce qui concerne les sélectivités, la teneur en TR n'a aucune influence, mais S_H est très élevée pour les catalyseurs promus au lanthane.

Tableau n°6 : Réaction du M3H à 360°C sur les catalyseurs Pd-TR/Al₂O₃ - activité et sélectivité

Séries	TR/Pd.10 (molaire)	α_T	A_A ($\mu\text{mole/s.gP d}$)	CV (%)	S_H (%)	$S_{(I+D)}$ (%)	S_A (%)
I-1	0,00	2,3	0,10	11	38	57	5
I-3	0,97	4,5	0,35	19	38	53	9
I-5	0,85	3,8	0,26	13	40	53	7
I-7	3,5	2,7	0,18	10	35	54	7
I-8	14,90	2,7	0,11	9	41	55	4
I-9	CeO ₂	0,6	0,05	-	30	62	8
II-12	(0,93)	2,8	0,17	15	50	43	7
II-13	(8,40)	2,3	0,20	11	55	37	8
II-14	(La ₂ O ₃)	0,8	0,10	-	51	37	12
III-15	0,00	1,7	0,04	3	29	68	3
II-16	0,92	0,6	0,02	8	32	66	2

IV - DISCUSSION

L'étude des catalyseurs Pd-TR/ γ Al₂O₃ (TR= Ce, La) montre que la nature de la terre rare a très peu d'influence, mais la concentration en terre rare et surtout le précurseur du sel de palladium ont une influence notable. Rappelons les principaux résultats obtenus :

- La conversion des hydrocarbures, par hydrogénolyse, isomérisation et aromatisation, est supérieure d'un à deux ordres de grandeur avec le précurseur chlorure (séries I et IV) qu'avec le précurseur nitrate (série III). Elle augmente avec la concentration en terre rare., alors que la sélectivité diminue.

- La sélectivité en M2P, dans l'hydrogénolyse du MCP, augmente pour les catalyseurs à chlorure de palladium et avec la teneur en terre rare.

- La sélectivité totale de l'isomérisation de M2P augmente au détriment de l'hydrocraquage par addition du cérium. Les produits sont obtenus essentiellement par un mécanisme cyclique.

Dans des travaux antérieurs (20-22), ces catalyseurs avaient été caractérisés par des méthodes spectroscopiques et microscopiques. Dans le cas des catalyseurs à base de chlorure de palladium un modèle d'interaction entre la TR et le métal de transition a été développé. Il a été proposé que la localisation des chlorures à l'interface du métal de transition et la TR, crée de nouveaux sites catalytiques.

Nous discutons de l'implication de ces nouveaux sites catalytiques sur la sélectivité et l'activité des réactions de conversion des hydrocarbures. Pour l'activité catalytique, le plus important résultat est la grande différence d'activité observée entre les catalyseurs obtenus par le chlorure de palladium et ceux obtenus par le nitrate de palladium. Nous pouvons expliquer cette différence de deux manières :

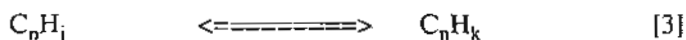
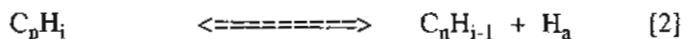
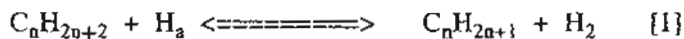
- 1°) La formation d'une interaction entre le palladium et la terre rare par pont chlorure peut influencer la dispersion (taille) et la morphologie des particules. Avec l'augmentation de la teneur en terre rare on a une augmentation de la taille des particules, ceci étant en accord avec la perte de surface spécifique observée sur les supports. Cependant sur

le catalyseur non promu, le rapport des activités des précurseurs chlorure et nitrate est de 7. Ce rapport augmente avec la teneur en terre rare. En tenant compte de l'augmentation de l'activité par site de palladium, la grande taille des particules n'entraîne qu'un faible changement d'activité catalytique, quelque soit le sel précurseur de palladium utilisé. Dans le même ordre d'idée, une modification de la morphologie des particules, changeant la surface basale par addition de la terre rare, ne peut être exclue (33, 34), et peut expliquer la différence d'activité entre les catalyseurs au cérium et ceux au lanthane. Selon ce qui est écrit sur le palladium et en considérant les résultats obtenus pour le platine (31), on ne s'attendait qu'à de faibles différences d'activité sur les surfaces planes du palladium. Nous pensons qu'un changement de taille de particules ne peut à lui seul expliquer la différence d'activité catalytique du palladium quand on change le sel précurseur et/ou quand la teneur en terre rare augmente.

2°) Les paramètres cinétiques sont modifiés par les ions chlorures du sel précurseur du palladium. L'activité et les sélectivités (chemins réactionnels) sont concernées. Rappelons d'abord les mécanismes de conversion des hydrocarbures sur le palladium non promu (24, 26, 31) : il est aujourd'hui clairement admis que l'hydrogénolyse du MCP, l'isomérisation et la déshydrocyclisation du M2P passent par des intermédiaires communs qui sont des espèces 1,2,5 triadsorbés p-oléfine, s-alkyl (31). Ces intermédiaires ont été clairement identifiés grâce à l'utilisation des hydrocarbures marqués. L'étape limitante est la formation de l'intermédiaire 1,2,5 triadsorbé dans l'isomérisation du M2P ou la désorption du MCP dans l'hydrogénolyse du MCP, mais la distribution des produits est semblable pour les deux réactions (26). Cependant la teneur en terre rare ne change pas la distribution des produits obtenus à partir des hexanes marqués. Seulement une quantité mineure d'hexanes est due au mécanisme de déplacement de liaison. Le rapport de sélectivité $M3P/nH$ a permis d'identifier les deux mécanismes. Il est clair que l'utilisation du carbone 13 donne des informations sur le mécanisme de formation des hexanes, mais nous avons également besoin de connaître le mode de distribution des produits

pour se faire une idée réelle de la balance des mécanismes (tableau 6) : nous avons mis clairement en évidence que le mécanisme cyclique augmente avec la teneur en terre rare de 40 à 60 % des produits totaux y compris l'isomérisation et la déshydrocyclisation. La sélectivité en isomérisation croît également avec la terre rare, avec une exception notable sur les systèmes à précurseur de nitrate de palladium. C'est de cette façon qu'on pense que l'augmentation du mécanisme cyclique est due à la forte désorption du MCP que l'isomérisation en M3P ou nH passant par l'ouverture du cycle du MCP. Ces considérations au sujet des sélectivités sont à manier avec prudence car, les rapports d'isomérisation par mécanisme cyclique et la déshydrocyclisation ont de forts liens avec la conversion (31). L'augmentation du rapport de l'isomérisation du M2P et l'hydrogénolyse du MCP avec la teneur en TR sur les catalyseurs au chlorure de palladium est peut-être dû aussi à l'inhibition de l'intermédiaire 1,2-5 adsorbé (figure 5). Il est intéressant de noter que la même variation de la sélectivité en M2P est observée sur les catalyseurs Pd/γAl₂O₃ fortement dispersés.(26). Avant d'aller plus loin dans l'interprétation de nos résultats, jetons un coup d'œil sur le model d'adsorption compétitive hydrogène-hydrocarbure de Frennet (35). Sur ce model, les activités en isomérisation des hexanes et déshydrocyclisation du MCP ont été calculées (33). Rappelons brièvement les hypothèses de base de ce model :

L'hydrogénolyse du MCP et l'isomérisation du M2P, selon le mécanisme cyclique, procèdent selon un schéma réactionnel commun (36) en trois étapes : adsorption-désorption [1] , déshydrogénation-hydrogénation [2] et isomérisation [3] :



Nous supposons que :

1°) l'étape d'adsorption [1] est un mécanisme bimoléculaire et l'étape de déshydrogénation [2] est monomoléculaire. Une telle différence

dans les mécanismes des réactions consécutives d'adsorption et de déshydrocyclisation et le mécanisme de ces étapes, a été montré dans les réactions de deutération du méthane sur le rhodium (35). Une modification de ce mécanisme ne change pas les conclusions de ce travail, pourvu que le même mécanisme soit appliqué à ces deux réactifs.

2°) l'ultime degré j de la déshydrogénation est identique à tout hydrocarbure.

3°) l'adsorption et la déshydrogénation des hexanes cyclique et non cyclique nécessite le même nombre z de sites contigus. Luck et al. (38) ont montré que sur le platine, la différence de taille des sites actifs nécessaires pour l'adsorption des hydrocarbures ne peut excéder 0,5.

4°) Dans le cas de l'isomérisation du M2P, les réactions parallèles d'hydrocraquage et d'isomérisation par déplacement de liaison ont été négligées tout comme les différentes espèces intermédiaires.

5°) Dans l'hydrogénolyse du MCP, l'étape limitante est supposée être l'ouverture du cycle du *s*-alkyl cyclopentane donnant l'hydrocarbure 1,2-5 *s*-alkyl *p*-oléfine (26). La vitesse d'adsorption des hydrocarbures cycliques est connue comme étant rapide.

6°) Dans l'isomérisation du M2P, l'étape limitante est supposée être la déshydrocyclisation du complexe 1,2-5 triadsorbé conduisant vers la formation du cycle *s*-alkyl. Cette hypothèse peut-être soutenue pour deux raisons : i) si l'adsorption-désorption ou la déshydrogénation-hydrogénation étaient des étapes limitantes, nous pouvons alors obtenir des rendements aléatoires des isomères marqués, ce que nous n'avons pas observé du tout. ii) le rapport de sélectivité M3P/nH est tout à fait le même dans l'isomérisation du M2P que dans l'hydrogénolyse du MCP. C'est un argument fort indiquant que la vitesse de la réaction est limitée par la formation du cycle. De plus nous supposons qu'il n'y a pas de modification de l'étape limitante avec la variation de la teneur en terre rare.

Dans les limites de ces hypothèses, nous donnons les expressions des activités des réactions d'isomérisation du M2P (A_i) et d'hydrogénolyse du MCP (A_H) suivantes :

$$A_i = (1 - \theta_C - \theta_H)^{Z+2} \cdot P_{HC} \cdot k_i \cdot K^I / \theta_H \cdot P_H \quad \{2\}$$

$$A_H = P_{HC} \cdot k_H \cdot K^D (1 - \theta_C - \theta_H)^Z \cdot \theta_H / P_H \quad \{3\}$$

où

- k_i , k_H sont respectivement les constantes de vitesse des étapes limitantes de l'isomérisation et de l'hydrogénolyse.

- K^I , K^D sont respectivement les constantes d'équilibre d'adsorption des hydrocarbures et de déshydrogénation.

- P_{HC} , P_H sont respectivement les pressions partielles d'hydrocarbure et d'hydrogène

- θ_C , θ_H sont respectivement les taux de couverture d'hydrocarbure et d'hydrogène

- Z est le nombre d'atomes adjacents libres définissant un site actif pour l'hydrocarbure, selon frennet (35).

Il ressort des équations {2} et {3} qu'un changement de θ_C et de θ_H entraîne un changement de A_i et A_H par un facteur incluant les termes $f = (1 - \theta_C - \theta_H)^{Z+2} / \theta_H$ et $g = (1 - \theta_C - \theta_H)^Z \cdot \theta_H$ respectivement. Le nombre de sites contigus Z est de 10 pour les hexanes (39). Le taux de couverture de l'hydrogène est de 0,7 dans nos conditions (40). De faible changement de θ_H peut provoquer un changement important de A_i et de A_H dû à une grande valeur de Z . Par exemple une diminution de 0,1 de θ_H augmente A_i et A_H respectivement de 150 et 50 soit d'un à trois fois supérieur au rapport A_i / A_H . Dans un précédent travail (22) consacré à la caractérisation des catalyseurs, deux types de sites ont été identifiés sur les catalyseurs à base de chlorure de palladium. Les sites du type I sont des sites classiques de la surface du palladium, tandis que les sites du type II sont situés à l'interface du métal de transition et la terre rare (ou l'alumine) par pont chlorure. D'autre part seuls les sites de type I existent sur les catalyseurs à base de nitrate de palladium. Sur les sites de type II, la forte basicité des ions chlorures peut contribuer à

l'adsorption de l'hydrogène. Ainsi on peut s'attendre à un faible taux de couverture d'hydrogène et un fort taux de converture d'hydrocarbure sur les sites de type I. Le résultat frappant est une croissance des facteurs f et g et des activités A_i et A_H respectivement. Nous pensons que cette différence d'activité entre les catalyseurs au chlorure de palladium et ceux au nitrate de palladium peut être expliquée par une petite modification de la couverture d'hydrogène induite par l'interaction avec le support.

L'évolution du rapport A_i/A_H et l'énergie d'activation apparente E_a dans l'hydrogénolyse du MCP fournit une modification évidente des paramètres cinétiques :

des équations {2} et {3}, le rapport A_i / A_H peut être exprimé selon :

$$A_i / A_H = (1 - \theta_C - \theta_H)^2 \cdot k_i \cdot K^I / \theta_H^2 \cdot k_H \cdot K^D = k \cdot [(1 - \theta_C - \theta_H) / \theta_H]^2 \quad \{4\}$$

Une décroissance du taux de couverture de l'hydrogène peut entraîner une augmentation du rapport A_i/A_H qui est clairement observé à haute teneur en TR, quelque soit sa nature. D'autre part, sur les catalyseurs Pd(ex nitrate) on n'observe pas de modification du taux de couverture d'hydrogène, puisqu'il n'y a pas d'interaction entre le palladium et le promoteur, et le rapport A_i/A_H est constant et égal à celui du catalyseur non promu. Cependant la faible décroissance de A_i/A_H observée à faible teneur de la TR sur les catalyseurs Pd(ex chlorure) peut probablement s'expliquer par un effet de taille : l'ajout de la TR entraîne l'augmentation de la taille des particules et tend à minimiser la contribution du phénomène interfacial. A ce point la différence entre les catalyseurs au cérium et ceux au lanthane, dans l'hydrogénolyse du MCP, s'explique comme suit : les sites I et II sont créés par ajout de cérium permettant une augmentation de l'activité en hydrogénolyse, les sites II étant plus sélectives pour cette réaction (fort taux de couverture d'hydrogène). Sur les catalyseurs promus au lanthane, seuls les sites I sont actifs et l'activité décroît continuellement sur de grosses particules à faible surface spécifique. A forte teneur en cérium l'activité décroît pour les mêmes raisons, la proportion des sites II étant faible.

Finalement, l'énergie d'activation apparente E_a dans l'hydrogénolyse du MCP peut être écrite selon l'expression (5) :

$$E_a = E_0 + a\Delta H_b + b\Delta H_c + \delta \text{Log}H/\delta(1/T) \quad (5)$$

où E_0 est la vraie énergie d'activation, ΔH_b et ΔH_c les variations d'enthalpie d'adsorption d'hydrogène et d'hydrocarbure et leurs facteurs respectifs a et b . H est une fonction de la surface, du taux de couverture de l'hydrogène θ_H et de l'hydrocarbure θ_C selon : $H = (1 - \theta_C - \theta_H)^2$ (6)

Un changement de θ_H peut entraîner un changement de la fonction H de même que l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène. Ainsi cette énergie d'activation apparente peut être relevée d'environ 20 Kcal/mole (40). Avec la présence de la terre rare nous trouvons que E_a décroît d'environ 10 Kcal/mole et qui peut être relié à la modification de θ_H .

Aussi, les deux cas limites de ce modèle peuvent être résumés comme suit :

1°) Les catalyseurs Pd (ex nitrate) promus, ou non, aux terres rares n'ont pas, ou ont peu d'interaction métal-support. L'activité, le rapport A_I/A_H et la sélectivité en isomérisation du M2P par mécanisme cyclique sont faibles. Ceci étant dû à un fort taux de couverture de l'hydrogène.

2°) Le catalyseur Pd(ex chlorure)/CeO₂ possède une forte interaction métal-support. Le taux de couverture d'hydrogène θ est faible et l'activité catalytique, le rapport A_I/A_H , et la sélectivité en isomérisation S_I sont très élevés, tandis que les énergies d'activation apparentes pour l'hydrogénolyse du MCP sont faibles.

Une autre explication peut être évoquée. La création de nouveaux sites catalytiques à l'interface du support et du métal ou sur le support même donne naissance au mécanisme bifonctionnel (47). Rappelons brièvement qu'un tel mécanisme est observé dans les réactions de conversion sur Pt ou Pd/ γ -Al₂O₃ à haute température ($T \geq 450^\circ\text{C}$) et à haute pression d'hydrogène ($P_{H_2} \geq 10$ atm) et sur de l'alumine pré-chlorée. Dans nos conditions douces, la création des sites acides sur le support est due à la forte teneur et à la basicité des ions chlorures en présence des terres rares. En considérant la distribution des isotopes,

on ne peut exclure cette hypothèse car l'isomérisation du M2P indique clairement que ces réactions se déroulent sur des sites métalliques plutôt que sur le support.

Le processus d'isomérisation selon un mécanisme acide donnant la même distribution est appelé mécanisme de déplacement de liaison sur métaux (48). En présence de TR, ce chemin est très peu suivi. De la même manière l'hydrogénolyse du MCP sur des sites acides donne l'hexane normal (48). Nous n'avons pas observé de changement significatif de sélectivité avec l'ajout de TR et ne pouvons préciser la contribution du support seul sur l'activité catalytique. L'interface métal-support promu seul contribue à la modification des paramètres cinétiques mais pas de nouveau mécanisme d'isomérisation par les intermédiaires ions carbénium (49). Ce point est confirmé par la faible sélectivité en aromatisation à 360°C, en dépit de la forte teneur en chlore sur le support.

CONCLUSION

Les principales conclusions de cette étude sont résumées comme suit :

- Pour les catalyseurs à faible dispersion, on a une grande différence dans l'activité catalytique, en relation avec le sel précurseur de palladium. Avec le chlorure de palladium, elle est plus élevée de 1 à 2 ordres de grandeur qu'avec le précurseur nitrate de palladium. Cet effet est indépendant de la nature de la terre rare et augmente avec la teneur en terre rare.

Les modifications de l'activité et de la sélectivité des réactions de conversion sont expliquées par la perte de surface spécifique, par l'interaction métal-support modifiée par création de nouveaux sites actifs, et par le changement local des paramètres cinétiques par taux de couverture d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Taylor K. in "*Catalysis : Science and Technologie*" (1984), Anderson J.R. and Boudart M. Edtrs, Springer Verlag , Berlin, 5, 119
- [2] - Harrison B., Diwell A.F. and Hallet C. : *Plat. Met. Rev.*, 1984, 32, 73
- [3] - Ichikawa M., Shikakura K. and Matsumoto T. : *Nippon Kagaku*, 1982, 2, 213
- [4] - Fleisch T.H., Hicks R.F. and Bell A.T. : *J. Catal.*, 1984, 87, 398
- [5] - Ryndin Yu. A., Nogin Yu. A., Chuvilin A. L. and Yermakov Yu. I. : *Appl. Cat.*, 1986, 26, 327
- [6] - Sudhakar C. and Vannice M.A. : *J. Catal.*, 1985, 95, 227
- [7] - Kiennemann A., Breault R., Hindermann J.P. and Laurin M. : *Farad. Symp. Chem. Soc.*, 1986, 21, paper 14
- [8] - Yu Hua D., De An C. and Khi Rui T. : *Appl. Cat.*, 1987, 35, 77
- [9] - Ichikawa M., Shikakura K. : *Proceedings of the VIII th International congress on catalysis, Verlag chemie* : 1984, berlin 925
- [10] - Vannice M. A., Sudhakar G. and Freeman M. : *J. Catal.*, 1987, 108, 97
- [11] - Barrault J., Allouche A. Paul-Boncour V., Hilaire L. and Percheron-Guegan A. : *Appl. Cat.*, 1989, 46, 269
- [12] - Summers J.C. and Aussen S.A. : *J. Catal.*, 1979, 58, 131
- [13] - Meriaudeau P., Dutel J.F., Dufaux M. and Naccache C. : *Stud. Surface Science and Catal.*, 1982, 7, 95
- [14] - Daniel D.W. : *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 3891
- [15] - Jin T., Zhou Y., Mains G. J. and White J. M. : *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 5931
- [16] - Zhou Y. Nakashima M. and White J. M. : *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 812

- [17] - Bernal S., Botana F.J., Garcia R., Kang Z., Lopez M. L., Pan M., Ramirez F. and Rodriguez-Izquierdo J. M. : *Catal. Today*, 1988, **2**, 653
- [18] - Yao H.C. and Yao Y.F. : *J Catal.*, 1984, **86**, 254
- [19] - Jin T., Okuhara T., Mains, G.J. and White J.M. : *J. Phys Chem.*, 1987, **91**, 3310
- [20] - Kili K., Hilaire L. and Le Normand F., à soumettre
- [21] - Le Normand F., Bernhardt P., Hilaire L., Kili K., Krill G. and Maire G. : *Stud. Surface Science Catal.*, 1987, **30**, 221
- [22] - Le Normand F., Hilaire L., Kili K., Krill G. and Maire G. : *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 2561
- [23] - El Fallah J., Boujana S., Dexpert H., Kiennemann A., Majerus J., Touret O., Villain F. and Le Normand F. : *J. Phys Chem.*, 1994, **98**, 5522
- [24] - Hajek M. Corolleur S., Corolleur C., Maire G., O'Conneide A. and Gault F.G. : *J. Phys. Chem.*, 1974, **71**, 1329
- [25] - Chiles J.F. : 1980, *Thèse, Université de Strasbourg, France*
- [26] - Le Normand F., Kili K. and Schmitt J.L. : *J. Catal.*, 1993, **139**, 234
- [27] - Le Normand F., Romeo M. and Hilaire L. : *Trends Phys.Chem.*, 1994, **4**, 317
- [28] - Le Normand F., Kili K. and Hilaire L., à soumettre
- [29] - Garin F. and Gault F.G. : *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4466
- [30] - Dartigues J.M., Chambellan A. and Gault F.G. : *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 856
- [31] - Gault F.G. : *Adv. Catal.*, 1981, **30**, 1
- [32] - Dausher A., Garin F. and Maire G. : *J. Catal.*, 1987, **105**, 233
- [33] - Bernal S., Botana F. J., Calvino J. J., Cauqui M. A., Cifredo G. A., Jobacho A., Pintado J. M. and Rodriguez-Izquierdo J. M. : *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 4118
- [34] - Bernal S., Cauqui M. A., Calvino J. J., Cifredo G. A. Jobacho A., and Rodriguez-Izquierdo J. M. : *Appl. Catal. A: General*, 1993, **99**, 1

- [35] - Frennet A., Lienard G., Crucq A. and Degols L. : *J. Catal.*, 1978, **53**, 150
- [36] - Parayre P., Amir-Ebrahimi V., Gault F.G. and Frennet A. : *J. Chem. Soc., Farad. Trans I*, 1980, **76**, 1704
- [37] - Frennet A., *Catalysis Rew.*, 1974, **10**, 37
- [38] - Luck F. :1983, *Thèse, Université de Strasbourg, France*
- [39] - Degols L., Frennet A., Crucq A. and Lienard G. : *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1979, **88**, 631
- [40] - Frennet A., *Communication personnelle*
- [41] - Bernal S., Calvino J. J., Cifredo G. A., Rodriguez-Izquierdo J. M., Perichon V. and Laachir : *J. Chem.Soc., Chem. Comm.*, 1992, 460
- [42] - Bernal S., Calvino J. J., Cifredo G. A., Rodriguez-Izquierdo J. M., Perichon V. and Laachir : *J. Catalysis*, 1992, **137**, 1
- [43] - Bernal S., Botana F. J., Calvino J. J., Cauqui M. A., Cifredo G. A., Jobacho A., Pintado J. M. and Rodriguez-Izquierdo J. M. : *J.Phys. Chem.*, 1993, **97**, 4118
- [44] - Kepinski L. and Wolcyrz M. : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 507
- [45] - Kepinski L. and Wolcyrz M. : *Appl. Catal. A: General*, 1997, **150**, 197
- [46] - Robson de Souza Monteiro, F.B. Noronha, L.D. Dieguez and M. Schmal : *Appl. Catal. A, General*, 1995, **131**, 89
- [47] - Pines H. : " *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon conversion*". 1984, *Verlag Chemie, Berlin*, 162
- [48] - F. Le Normand, F. Fajula, F.G. Gault and Sommer : *Nou. Journ. de Chimie*, 1982, **6**, 291
- [49] - Brouver D. M. : *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1972, **9**, 179