

Caracterización por TPO y DRX de sulfuros de molibdeno ultradispersos dopados con fósforo

TPO and XRD characterization of ultradisperse molybdenum sulfide doped with phosphorous

ISMAEL GONZÁLEZ^{1,*}, JUAN C. DE JESUS¹, CARIBAY URBINA DE NAVARRO²

¹ Laboratorio de Análisis de Superficies, PDVSA-INTEVEP, AP 76343, Los Teques, Venezuela.

E-mail: gonzalez@pdvsa.com

² Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 1041, Caracas, Venezuela.

RESUMEN

Se prepararon sulfuros de molibdeno de manera ultradispersa mediante un método de descomposición térmica de emulsiones w/o, incorporando fósforo para estudiar su efecto en los sólidos sintetizados. Se utilizaron heptamolibdato de amonio y sulfuro de amonio disueltos en la fase acuosa de la emulsión, como precursor metálico y agente sulfurante respectivamente, y fosfato ácido de amonio como agente para la incorporación de fósforo. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X (DRX) y por oxidación a temperatura programada (TPO). Se determinó que los sólidos preparados están conformados mayoritariamente por una fase de tipo sulfuro de molibdeno pobremente cristalina. Los perfiles de TPO sugieren que el carbono favorece la disminución de la temperatura de oxidación de los sulfuros de molibdeno, mientras que el fósforo lleva los procesos de oxidación del carbono y del azufre a temperaturas mayores. La presencia del fósforo parece inhibir la formación de la fase sulfurada, y presuntamente disminuye el grado de apilamiento de las estructuras de MoS₂ formadas.

Palabras Clave: Catálisis dispersa, Emulsión w/o, Sulfuro de molibdeno, TPO

ABSTRACT

Ultradispersed molybdenum sulfides were prepared by a thermal decomposition method of w/o emulsions, incorporating phosphorus to study its effect on the synthesized solids. Ammonium heptamolybdate and ammonium sulfide were both dissolved in the aqueous phase of the emulsion, as metal precursor and sulfiding agent respectively, and ammonium acid phosphate was used as the agent to incorporate phosphorus. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed oxidation (TPO). It was found that the prepared solids are composed mainly of a poorly crystalline molybdenum sulfide phase. TPO profiles suggest that carbon favors a decrease in the oxidation temperature of molybdenum sulfides, while phosphorus leads to an increase in the oxidation temperature of carbon and sulfur. The presence of phosphorus appears to inhibit the amount of sulfide phase, and presumably reduces the stacking degree of the formed MoS₂ structures.

Keywords: Disperse catalysis, w/o emulsion, molybdenum sulfide, TPO

INTRODUCCIÓN

Los altos niveles de dispersión alcanzados mediante la descomposición de precursores catalíticos cuidadosamente emulsionados en sistemas w/o (agua en aceite) conducen a la formación *in situ* de fases ultradispersas, que en condiciones de proceso muestran considerable actividad catalítica [1-3]. Particularmente, la generación de sulfuros de molibdeno (MoS_2) de manera dispersa mediante la descomposición térmica de emulsiones constituye una propuesta prometedora para la transformación de residuales e hidrocarburos pesados y extrapesados [4-5]. Sin embargo, la caracterización fisicoquímica apropiada de estas fases potencialmente catalíticas es todo un reto debido a su difícil separación, ya que normalmente permanecen íntimamente mezcladas con la alimentación durante y después del proceso catalítico.

Por otro lado, el uso del fósforo como promotor en catalizadores soportados de MoS_2 ha sido estudiado con anterioridad en diversos trabajos que persiguen mejorar la actividad y selectividad en hidrotratamiento [6-8]. El efecto reportado para el fósforo está mayormente relacionado con un cambio en el grado de interacción de la fase activa con el soporte. No obstante, algunos autores [9] sugieren alternativamente que el fósforo podría promover la actividad en la hidrosulfuración de crudos para catalizadores máxicos no soportados del tipo MoS_2 y CoMoS_x , sugiriendo que el fósforo interviene directamente en la formación de la fase activa en la ausencia del soporte de alúmina. Por su parte, Nava y colaboradores [10] sintetizaron catalizadores máxicos de sulfuros trimetálicos de Ni-Mo-W, promovidos con fósforo, por la reacción de tiomolibdotungstenato de níquel con H_3PO_4 . Sin embargo, en nuestro conocimiento, el empleo del fósforo y la evaluación de su posible efecto como promotor en los sistemas catalíticos ultradispersos de MoS_2 , no ha sido reportado hasta ahora en la literatura abierta.

En el presente trabajo se prepararon y caracterizaron sulfuros de molibdeno ultradispersos aditivados con fósforo, mediante la descomposición térmica de emulsiones W/O [5,11,12] y empleando como precursor fosfato ácido de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

PARTE EXPERIMENTAL

Material. Para la preparación de las emulsiones W/O se utilizó como fase orgánica 1-metilnaftaleno ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}$, >96%). Como fase acuosa se utilizaron soluciones al 13,9 % de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%) donde se adicionaron cantidades de sulfuro de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + aq. 23,7%) en concentraciones de 6 y 10 % . Se utilizó surfactante consistente en una mezcla de los productos comerciales Spaw 80 y Tween 80 (75/25), el cual se colocó al 1.5% con relación a la emulsión total. Todos los valores corresponden a concentraciones en peso.

El 1-metilnaftaleno y el respectivo surfactante fueron mezclados con agitación mecánica a 400 revoluciones por minuto (rpm) en un equipo Rushton, por un período de 15 minutos. Luego de añadir la fase acuosa sobre la fase orgánica mantenida en agitación continua, se prolonga el tiempo de agitación por 20 minutos más. En todos los sistemas

emulsionados que se prepararon, la fase acuosa representó el 10% en peso del total de la emulsión w/o.

Para las emulsiones que adicionalmente contenían fósforo, se utilizó como sal precursora fosfato ácido de amonio ((NH₄)₂HPO₄, 98%), disolviendo la cantidad deseada directamente en la fase acuosa.

En la Tabla 1, se describen cada una de las emulsiones preparadas. Por extensión, los sólidos recuperados de la descomposición térmica de las emulsiones conservan la nomenclatura original A(x)S(y), dónde “x” representa la concentración en peso de surfactante en la emulsión, e “y” y “z” las concentraciones en peso de sulfuro y fósforo colocadas en la fase acuosa, respectivamente.

Tabla 1: Composición de las emulsiones empleadas.

Identificación	% (NH ₄) ₂ S	%Mo	% P
A(1,5)S(6)	6	8	0
A(1,5)S(10)	10	8	0
A(1,5)S(10)P(2,5)	10	8	2,5
A(1,5)S(10)P(5)	10	8	5

Descomposición térmica de emulsiones. 64 ml de cada emulsión se descargaron en un reactor Parr de 300 ml, el cual contenía 28 ml de n-hexadecano (CH₃(CH₂)₁₄CH₃, 99%), mantenido a 350 °C y a una presión de H₂ de 68 atm, condiciones en las que se realizó la descomposición térmica en todos los casos. Los sólidos obtenidos se separaron por centrifugación y fueron lavados con tolueno repetidas veces, luego de lo cual se secaron en vacío a 160 °C por dos horas para ser conservados en viales cerrados hasta su posterior caracterización.

Caracterización de sólidos. Las composiciones porcentuales del carbono y el azufre se determinaron simultáneamente en un analizador elemental por combustión marca LECO modelo CHNS-932. El análisis elemental del contenido de metal fue realizado por ICP en un equipo Perkin Elmer modelo Optime 3000XL. Los análisis por DRX fueron realizados mediante un difractómetro de polvo DRX Philips modelo PW3710, empleando un ánodo de cobre del cual se utilizó la línea de emisión K α 1.

Estudios de TPO. Para los análisis de oxidación a temperatura programada, se empleó una termobalanza Netzsch, modelo STA-409 Luxx, que cuenta con un controlador de flujo para gases modelo Pulse TA. Las pérdidas o ganancias de masa reflejados en las condiciones empleadas, se relacionaron cualitativa y cuantitativamente con los diferentes procesos estudiados. Paralelamente, se midieron en línea los distintos gases generados durante los procesos de descomposición térmica mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar PFEIFFER, modelo OmniStar™ QMS 422, acoplado directamente a la salida de la termobalanza. El acoplamiento balanza-cuadrupolo de masas se mantuvo a 100 °C para disminuir la condensación de los gases analizados.

El procedimiento experimental consistió en pesar una cantidad de muestra en el orden de los 15-20 mg a fin de limitar problemas difusionales presentes típicamente cuando se emplean mayores cantidades. Todos los ensayos se realizaron aplicando una rampa de temperatura de 20 °C/min, y con una velocidad de flujo de gas de arrastre de 50 mL/min, empleando una mezcla de argón y aire, de tal manera de obtener una concentración de O₂ de 12%. El intervalo de temperatura de operación de la termobalanza en las experiencias realizadas fue de 25 - 700 °C.

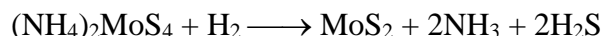
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se muestra la composición química de los sólidos sulfurados obtenidos a través de la descomposición térmica de emulsiones W/O.

Tabla 2: Análisis elemental de los sólidos preparados.

Sólido	Análisis elemental (% p/p)			Relación Atómica	
	Mo	S	C	S/Mo	C/Mo
A(1,5)S(6)	61	24	5	1,18	0,66
A(1,5)S(10)	60	38	6	1,90	0,80
A(1,5)S(10)P(2,5)	50	32	5	1,92	0,96
A(1,5)S(10)P(5)	46	23	3	1,50	0,74

Se ha reportado que a concentraciones de 10% de sulfuro de amonio la especie mayoritaria en equilibrio en solución es el ión MoS₄²⁻ [13], y esta concentración de sulfuro de amonio en la fase acuosa de la emulsión sería en principio suficiente para tener el molibdeno con una máxima coordinación al ión sulfuro. Los equilibrios en solución de las especies de Mo en presencia del ión sulfuro son complejos, pero en teoría la reacción química de sulfuración del Mo procedería de acuerdo a:



Tomando en cuenta estos resultados, pero considerando también que en el método de preparación empleado parte del sulfuro de hidrógeno se desprendería con la corriente de H₂ al evaporarse el agua de la emulsión durante el proceso de descomposición, podría decirse que la sulfuración ocurre posiblemente de manera parcial, presumiblemente con la formación de compuestos oxosulfurados, tipo MoO_xS_{4-x} en los sólidos recuperados del proceso de descomposición térmica, los cuales en condiciones de proceso eventualmente terminarían de convertirse en las fases catalíticamente activas tipo MoS₂. Idealmente, la relación atómica S/Mo en los precursores tendría un valor apropiado cercano al valor estequiométrico de 2. En la Tabla 2, este valor se incrementa convenientemente de 1,18 a 1,90 al aumentar la concentración de sulfuro de amonio presente en la fase acuosa de 6 a 10 %, de acuerdo con lo reportado en la literatura.

En cuanto a los sólidos dopados con fósforo obtenidos mediante la descomposición térmica de emulsiones, se determinó que aún cuando se empleó el valor óptimo de 10% de sulfuro de amonio, se observa una notable disminución en la relación S/Mo cuando se incrementó el porcentaje de fósforo en la preparación. En un rango de 2,5 a 5% de fósforo

en la fase acuosa de la emulsión, la relación atómica S/Mo disminuyó notablemente de 1,92 a 1,50, respectivamente, tal como está expresado en la Tabla 2.

Este resultado sugiere que la presencia del fósforo de alguna forma está inhibiendo la formación de la especie estequiométrica sulfurada, evitando que el sulfuro de amonio disuelto en la fase acuosa reaccione completamente con el Mo durante el proceso de descomposición térmica de la emulsión. Es de hacer notar que el porcentaje de azufre disminuye claramente en presencia del fósforo, llegando a apenas un 23% cuando el porcentaje de fósforo presente en la solución acuosa durante la etapa de preparación alcanza el 5%.

Por otro lado, la cantidad de carbono presente en los sólidos preparados está entre 3 y 6 % en peso. Este carbono pudo provenir de la descomposición tanto de los hidrocarburos que conforman la fase oleosa de la emulsión como de los surfactantes utilizados.

Resultados de DRX. Los difractogramas mostrados en la Figura 1 corresponden a los sólidos preparados a partir de la descomposición térmica de emulsiones junto con un difractograma (en línea punteada), que corresponde a un sulfuro de molibdeno comercial empleado como referencia. En general, todos los sólidos preparados mostraron una baja cristalinidad, exhibiendo señales de fondo características de materiales con bajo ordenamiento cristalino. Las principales reflexiones que pueden observarse corresponden a los planos 002, 100, 101 y 110.

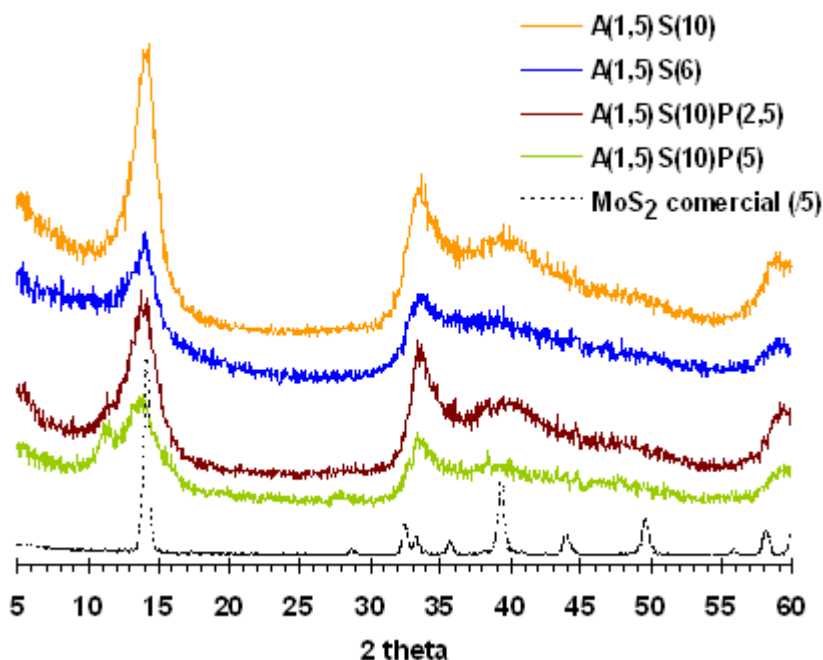


Figura 1: Difractogramas de los sólidos de sulfuro de molibdeno dopados y no dopados con fósforo. Comparación con MoS_2 comercial.

Se observa una disminución en la resolución e intensidad de los picos cuando se disminuye la concentración de sulfuro de amonio en la formulación. Este hecho está en

concordancia con los resultados de análisis químicos mostrados inicialmente, que evidencian una disminución relativa en el grado de sulfuración de las fases de molibdeno. Por otro lado, cuando aumenta la concentración de fósforo en las muestras, se observa el mismo efecto de pérdida de intensidad previamente asociado con una baja sulfuración.

Es importante destacar la disminución de la intensidad del pico correspondiente al plano (002) con el aumento de la concentración de fósforo en el sólido, lo cual hace que se reduzca la relación de intensidades de los máximos de difracción (002)/(100). Cálculos de perfiles de fases de MoS₂ pobremente cristalinos realizados por Liang y col. [14] determinaron que un incremento en la relación (002)/(100) era consistente con la presencia de MoS₂ en la forma de láminas rectas con pocos pliegues y curvaturas. Nava y col. [10] observaron que la presencia del fósforo producía un aumento en esta relación (002)/(100), evidenciando igualmente que la presencia del fósforo induce a la formación de láminas menos curvadas o plegadas. Este hecho es interesante ya que los pliegues y curvaturas en las láminas generan sitios adicionales en los bordes del plano basal con propiedades catalíticas hidrogenantes [15]. Adicionalmente, el hecho de que la intensidad absoluta del pico (002) disminuya en los difractogramas correspondientes a las preparaciones con fósforo, sugiere que el ion fosfato pudiera inhibir ligeramente el grado de apilamiento de los cristales de MoS₂ formados.

Oxidación a temperatura programada (TPO) con QMS. Con el propósito de obtener información sobre las estructuras del C y S presentes en el sulfuro de molibdeno, se analizó por oxidación a temperatura programada un grupo de los sólidos obtenidos por la descomposición térmica de emulsiones. En la Figura 2 se muestran los termogramas correspondientes a los sólidos sintetizados y a un MoS₂ comercial. Se observa que el porcentaje de masa final obtenido para el MoS₂ de referencia fue de 88%, corrigiendo por el porcentaje de masa debido a los gases y humedad adsorbidos del medio ambiente de alrededor de un 1,5 %.

Estos valores permiten proponer que el producto final de la oxidación del MoS₂ es MoO₃, cuyo porcentaje de masa final calculado sería de 89,9%. Para la muestra A(1.5)S(10) el porcentaje de pérdida final fue de 82,5%, y considerando la cantidad de 6 % carbono presenta inicialmente en la muestra (Tabla 2), es posible concluir que la oxidación de este sólido genera igualmente el mismo producto final MoO₃, lo cual sugiere que la reacción de oxidación ocurre de la siguiente forma:



donde $Z = x + y + 3/2$.

Sin embargo, los porcentajes de pérdida final obtenidos para el resto de los sólidos fluctúan ligeramente en el intervalo comprendido entre 83,5 y 88,5%, lo cual indica que el estado de oxidación de las especies de molibdeno resultantes al final del proceso podrían no ser exclusivamente Mo(VI) dependiendo de las condiciones de preparación.

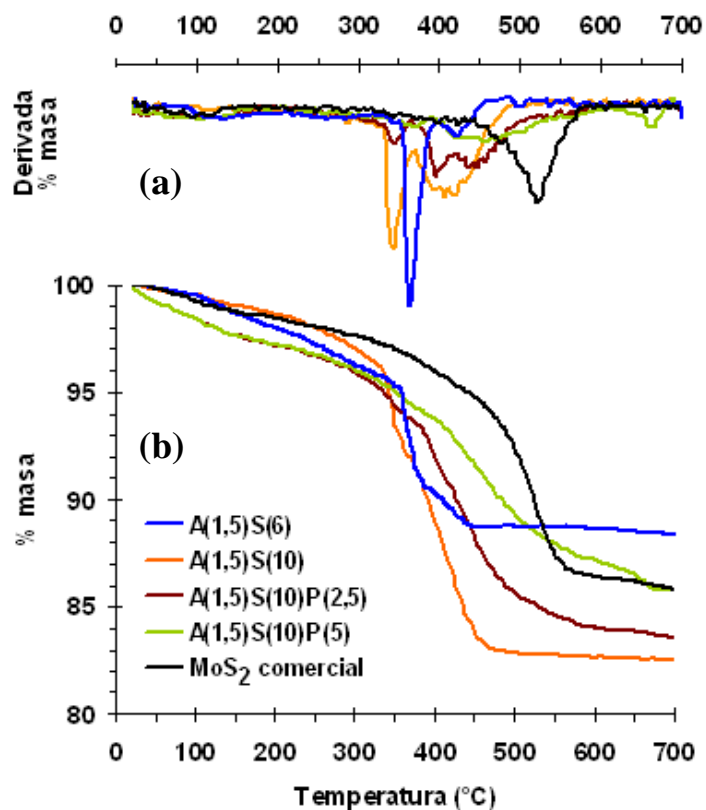


Figura 2: TPO de los sólidos obtenidos mediante la descomposición térmica de emulsiones: (a) derivada de la pérdida de peso (DTG) y (b) TGA

Por otro lado, la derivada de la pérdida de masa de los TPO mostrada en la Figura 2(a) permite visualizar la presencia de dos etapas de oxidación exclusivamente para las muestras sintetizadas por el método de emulsiones, que ocurren en rangos de temperatura considerablemente más bajos (318 - 354 °C y 396 - 406 °C) que para el caso del MoS₂ de referencia, cuyo proceso de oxidación ocurre a 525 °C en un etapa única. Al comparar los termogramas (Figura 2b), se observa que a mayor cantidad de fósforo presente en las muestras las pérdidas de peso debidas a la combustión de C y S se hacen menores, comprobando que efectivamente este elemento impide una sulfuración completa de los sólidos precursores. Las envolventes de las curvas de las derivadas de pérdida de masa denotan la presencia de hasta tres procesos de oxidación para el caso de la muestra preparada con 2.5% de P, y se nota en general un desplazamiento de las señales de oxidación a mayores temperaturas. Adicionalmente el proceso de oxidación a baja temperatura (350 °C) disminuye sistemáticamente en intensidad con la presencia de fósforo. En la Figura 3 se muestra de manera comparativa la evolución de CO₂ y SO₂ generados durante el proceso de oxidación de las muestras estudiadas. Los resultados se presentan en unidades arbitrarias sin calibración, pero las intensidades permiten alcanzar comparaciones relativas. Es posible confirmar que la oxidación del MoS₂ comercial procede principalmente con la generación de SO₂ y una cantidad marginal de CO₂, mientras que para los sólidos sintetizados las cantidades de CO₂ son relativamente mucho mayores.

La evolución de una señal simétrica de SO₂ para el MoS₂ comercial a 525 °C sugiere la oxidación de un solo tipo de azufre, mientras que para el caso de los sólidos sintetizados, la evolución del SO₂ durante la combustión presenta una envolvente más compleja que se manifiesta a temperaturas claramente menores que para el caso del compuesto comercial, indicando que los sulfuros sintetizados en el presente trabajo son más reactivos a la oxidación. Adicionalmente, cuando se aumenta la cantidad de agente sulfurante de 6 a 10 %, disminuye sistemáticamente el valor de la temperatura de combustión para carbono y azufre, denotando una mayor presencia de fases lábiles y presumiblemente más activas.

En trabajos anteriores [12], a través de estudios de XPS y TPO realizados a este tipo de muestras sin la presencia de fósforo, se evidencio que la evolución de SO₂ detectada a bajas temperaturas se origina de la combustión de un azufre no estequiométrico superficial presente en los sulfuros ultradispersos, y debido a la similitud tanto en las temperaturas de evolución de SO₂ y CO₂ como de la forma de sus envolventes, ambos elementos (carbón y azufre) presumiblemente se oxidan paralelamente en estos sistemas. Además, se evidencio la existencia de al menos dos tipos de carbón en las muestras preparadas, uno que se desprende rápidamente a temperaturas menores de 350 °C y otro que sale de manera progresiva y a mayores temperaturas de oxidación posiblemente relacionado con residuos carbonosos depositados durante la síntesis.

Es posible sugerir que el carbono incorporado en estos sólidos posiblemente debilite el enlace azufre-metal, haciendo este enlace más lábil. Potencialmente, este efecto le proporciona mayor actividad al catalizador, de acuerdo a lo reportado por otros autores [16,17], ya que al debilitar este enlace se pierde más fácilmente el azufre, formando de esta manera la vacancia que sería el eventual sitio activo del sólido para los procesos de hidrotratamiento.

Esto permitiría proponer que el carbono más fácilmente oxidable posiblemente está localizado en la superficie del sólido. Berhault y col, [18] reportaron que el exceso de azufre en los catalizadores es reemplazado por carbono una vez que el catalizador es expuesto al ambiente catalítico, para dar la estequiometría MoS_xC_y, denominada “estado superficial catalíticamente estable” del sólido tipo MoS₂.

El método de descomposición térmica de emulsiones empleado en el presente trabajo, simula un eventual ambiente de reacción donde la fase activa se genera *in situ* en un medio carbonoso limpio provisto por la fase orgánica compuesta por 1-metilnaftaleno y hexadecano. Por esta razón, y en concordancia con los estudios de TPO, muy posiblemente un tipo de carbono este compartiendo la superficie de los sólidos con el azufre no estequiométrico, presente luego del proceso de preparación de las fases dispersas tipo MoS₂.

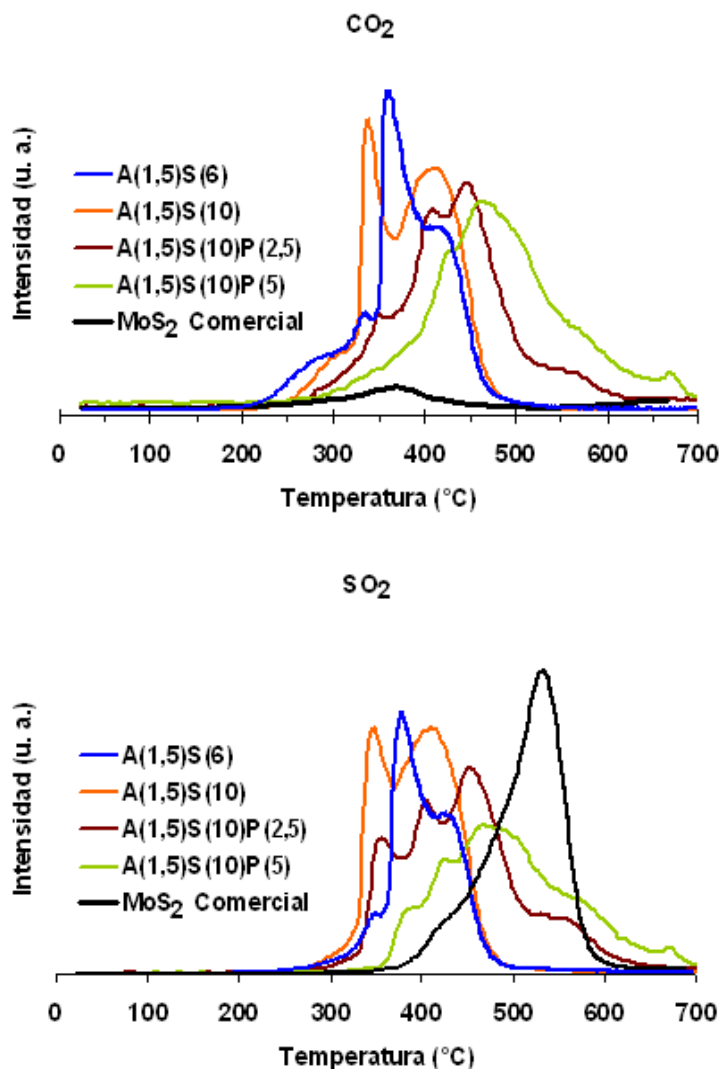


Figura 3: Evolución de CO₂ y SO₂ durante las experiencias de TPO a las muestras preparadas y a un MoS₂ comercial.

Sin embargo, la evolución de los gases en el presente trabajo señala que la cantidad de carbono y azufre que se oxida a bajas temperaturas disminuye considerablemente en los sólidos aditivados con fósforo. Este hecho sugiere que parte del fósforo presente en los sólidos posiblemente se ubica en la superficie de los mismos, y su presencia no solo inhibe la labilidad del azufre y el carbono, si no que también retrasa progresivamente los procesos de oxidación de estos elementos, observándose que la evolución de SO₂ y CO₂ se prolonga incluso hasta por arriba de 600 °C.

CONCLUSIONES

La descomposición térmica de emulsiones W/O que contienen al precursor metálico conjuntamente con el agente sulfurante en la fase acuosa representa un método eficiente para la generación de sulfuros de molibdeno en forma ultradispersa, conformados

mayoritariamente por una fase pobremente cristalina, dispersa y con un grado de apilamiento moderado y desordenado. Los estudios de TPO-QMS, permitieron lograr una caracterización físico-química complementaria de los tipos de azufres presentes en estos sulfuros metálicos ultradispersos. La presencia de carbono favorece la disminución de la temperatura de oxidación de los sólidos sulfurados, sugiriendo una mayor reactividad de las especies de azufre en estos materiales en comparación con un sulfuro másico comercial. El fosfato ácido de amonio utilizado en la formulación de las emulsiones permitió la adición controlada de fósforo en los sólidos sulfurados, pero la presencia de este elemento parece reducir tanto la formación de la fase sulfurada como también el grado de apilamiento de las pocas estructuras de MoS₂ formadas. Se requieren estudios de reactividad para evaluar el efecto de la presencia de fósforo en estos materiales ultradispersos.

REFERENCIAS

1. P. Afanasiev, G.-F. Xia, G. Berhault, B. Jouguet, M. Lacroix. *Chem. Mater.* 1 (1999) 3216.
2. K.E. Marchand, M. Tarret, J.P. Lechaire, L. Normand, S. Kasztelan, T. Cseri. *Coll.Surf. A* 214 (2003) 239.
3. I. González, C. Urbina, J.C. De Jesús, H. Molero. *Microsc. Microanal.* 9 (2003) 418.
4. P. Pereira, D. de Haseth, E. Houde, H. Feintuch, L. Zacarias, J. Guitian, R. Solari. *Petroleum Technology Quarterly* (ISSN 1362-363) V3 N.4 29-30,33-37 (Winter 1998-99).
5. A. Andriollo., A. Cirilo, J. Cordova, F. Granadillo, J. Guitian, P. Pereira. U.S. Patent, 6 043 182. (2000).
6. R. López-Cordero, N. Esquivel, J. Lázaro, J.L.G. Fierro, A. López-Agudo. *Appl. Catal.* 48 (1989) 341.
7. J.J.L. Heinerman, A.J. van Hengstum, M. de Mind. U.S. Patent 5 246 569 (1993), to Akzo N.V.
8. R. Iwamoto, J. Grimblot. *Adv. Catal.* 44 (2000) 417.
9. S. Kushiyama, R. Aizawa, S. Kobayashi, Y. Koinuma, I. Uemasu, H. Ohuchi. *Appl. Catal.* 63 (1990) 279.
10. H. Nava, J. Espino, G. Berhault, G. Alonzo Nuñez. *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 177.
11. E. Escalona, G. Rivas, R. Marzin, C. Scott, P. Pereira. *Proc. XIX Simp. Iberoam. Catal. Mérida, México* (2004) p. 1534.
12. I. González, J. C. De Jesús, G. Rivas, C. Urbina. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 1 (2011) 51.
13. J.E. Brule, Y. Hayden, K. P. Callahan, J. O. Edwards. *Gazz. Chim. Italiana* 118 (1988) 93.
14. K.S. Liang, R. R. Chianelli, F. Z. Chien, S.C. Moss. *J. Non-Cryst. Sol.* 79 (1986) 251.
15. Y. Iwata, K. Sato, T. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima, H. Shimada. *Catal. Today* 45 (1998) 353.
16. R.R. Chianelli, G. Berhault. *Catal. Today* 53 (1999) 357.
17. C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyere, P. Dufresne. *J. Catal.* 212 (2002) 76.
18. G. Berhault, L. Cota Araiza, A. Duarte Moller, A. Mehta, R.R. Chianelli,. *Catal. Lett.* 78 (2002) 81.