

HIDROGENAÇÃO DE BENZENO CATALISADA POR ESPÉCIES DO TIPO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPOSTADO EM ZEÓLITA Y

Angela Sanches Rocha¹, Arnaldo da Costa Faro Júnior¹, Victor Teixeira da Silva²

¹ Dept. de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, CT, Bloco A, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900, asrocha@iq.ufrj.br, farojr@iq.ufrj.br

² Dept. de Engenharia Química, IME, Praça General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22290-270, dasilva@aquarius.ime.eb.br

Resumo – Além das legislações ambientais cada vez mais severas, que limitam o teor de hidrocarbonetos aromáticos presente óleo diesel, a tentativa de melhoria do índice de cetano estimula o desenvolvimento de catalisadores de hidrodessaromatização. Neste sentido, o presente trabalho é destinado a investigar catalisadores à base de carbeto de molibdênio suportado em zeólitas, como alternativa na hidrodessaromatização profunda do diesel. Isto porque os carbetos de metais de transição são materiais que possuem atividade catalítica semelhante à dos metais nobres, utilizados para este fim, mas apresentam maior tolerância, além de serem mais baratos. As espécies do tipo carbeto de molibdênio suportadas em zeólitas Y com diferentes razões sílica/alumina (SAR) e teores de sódio foram preparadas a partir da $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorvida nas zeólitas, e decompostas sob diferentes atmosferas gasosas, a elevada temperatura. Os materiais obtidos foram testados na hidrogenação do benzeno a 90°C, mostrando padrão de atividade significativo a pressão atmosférica, o que caracteriza a formação de espécies carbídicas. Também foi observada forte dependência da atividade dos catalisadores em relação ao SAR e ao teor de sódio das zeólitas usadas como suporte. Resultados de FTIR ratificam que a presença de prótons nas zeólitas desfavorece a formação de espécies ativas de molibdênio.

Palavras-Chave: carbeto de molibdênio, índice de cetano, diesel, hidrodessaromatização

Abstract – Besides increasingly severe environmental legislation that limits the amount of aromatic hydrocarbons present in diesel fuels, improvement of the cetane number stimulates the development of hydrodesaromatization (HDA) catalysts. The present work investigates zeolite-supported molybdenum carbide catalysts, as an alternative for deep HDA. The transition metal carbides display catalytic activity similar to that of the noble metals catalysts used for this purpose, but they show larger thiotolerance, and have a lower price. Molybdenum carbide supported on Y zeolite with different silica/alumina ratios (SAR) and sodium contents were prepared starting from $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbed on the zeolites and decomposed under different gaseous atmospheres, at high temperatures. The obtained materials were tested in benzene hydrogenation at 90°C, showing significant activity at atmospheric pressure, which characterizes the formation of carbides species. Strong dependence of the activity of the catalysts was also observed in relation to SAR and to the quantity of sodium of the zeolite supports. FTIR results show that the presence of protons in the zeolites disfavors the formation active molybdenum species.

Keywords: molybdenum carbide, cetane number, diesel, hydrodesaromatization

1. Introdução

As legislações ambientais em todo mundo estão cada vez mais severas, limitando a emissão de compostos que causam efeito estufa e chuva ácida, ou que são danosos a saúde. Os principais vilões da poluição atmosférica são os combustíveis, sobretudo pela queima incompleta de derivados de petróleo, que libera hidrocarbonetos, CO e fuligem, e de álcool, que gera aldeídos. Já a chuva ácida é ocasionada pela queima de compostos sulfurados presentes nos combustíveis derivados do petróleo.

Os hidrocarbonetos aromáticos estão presentes nas diversas frações do petróleo e, normalmente são emitidos pelos motores juntamente com os produtos da combustão. O teor de aromáticos permitido em combustíveis tem sido cada vez menor, uma vez que estes compostos são altamente carcinogênicos, e a tendência é que estes limites fiquem ainda mais restritos.

A diminuição da quantidade de aromáticos no óleo diesel tem um caráter adicional à diminuição da poluição, relacionado com a melhoria das características de queima com o aumento do índice de cetano. Os hidrocarbonetos aromáticos necessitam de condições mais drásticas para serem queimados e, nos motores a diesel, a presença destes compostos diminui a eficiência da combustão, gerando um aumento no desgaste do motor e maior consumo.

A retirada de aromáticos nas frações do petróleo é realizada, nas refinarias, através de processos de hidrodesaromatização (HDA), sendo necessária a presença de catalisadores. Os catalisadores convencionais para os processos de hidrotreatamento são à base de sulfetos mistos de metais de transição (Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W). No entanto, a baixa atividade destes materiais na HDA faz necessária a utilização de condições severas de operação, (temperatura e pressão de hidrogênio elevadas), o que aumenta o custo do processo (Furimsky, 1998).

Catalisadores à base de metais nobre têm sido propostos em substituição aos tradicionais sulfetos, devido à alta atividade que apresentam na hidrogenação, proporcionando condições mais suaves de operação. Contudo, além de serem caros, são sensíveis a venenos, perdendo rapidamente a atividade em presença de compostos sulfurados e nitrogenados, tornando necessária uma etapa de hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodessulfurização (HDS) profunda antes da etapa de HDA. Mesmo assim, o catalisador metálico deve ter elevada tolerância a enxofre (tiotolerância), uma vez que a remoção completa do enxofre na etapa de HDS é economicamente inviável. Esta tiotolerância especial é geralmente obtida empregando-se uma fase metálica mista, à base de Pt e Pd, suportada em estado de alta dispersão sobre um suporte ácido, como uma zeólita ou sílica-alumina. Acredita-se que, nestas condições, as partículas metálicas são eletrodeficientes, o que implica em diminuição da força da ligação enxofre-metal, o que facilita a remoção do enxofre da superfície metálica, em condições de reação (Lin et al., 1995).

Na área de desenvolvimento de novas fases ativas, surgiram os carbetos de metais de transição, que são compostos intersticiais, nos quais átomos de carbono ocupam os vazios de uma rede constituída pelos átomos do metal de transição. Eles são materiais duros, refratários e resistentes à corrosão, com propriedades físicas características, tanto de metais, como de materiais cerâmicos. O interesse em suas aplicações na catálise heterogênea data do início da década de 70, quando o grupo de Michel Boudart, na Universidade de Stanford, descobriu que o carbeto de tungstênio, WC, era ativo para a isomerização do 2,2 dimetilpropano na presença de hidrogênio, uma reação que se sabia ser catalisada apenas pela platina e pelo irídio no estado metálico (Levy e Boudart, 1973). Desde então, tornou-se claro que os carbetos de metais de transição, especialmente os de molibdênio e de tungstênio, têm propriedades catalíticas similares às dos metais nobres do grupo VIII da tabela periódica, em diversas reações de interesse para o refino do petróleo, tais como as de hidrogenação, isomerização e hidrogenólise de hidrocarbonetos. Verificou-se, também, que eles são ativos em reações de remoção de heteroátomos, como a HDS e a HDN, que são importantes no hidrotreatamento de produtos do petróleo (Lee e Boudart, 1985; Li et al., 1999).

Os carbetos de metais de transição têm, sobre os catalisadores de metal nobre, a vantagem potencial de custo inferior e maior tolerância a enxofre. As principais dificuldades seriam as altas temperaturas necessárias a sua síntese e sua sensibilidade ao oxigênio: uma vez preparados, os carbetos de metais de transição são fortemente envenenados por exposição a oxigênio e sua atividade não pode ser totalmente recuperada por um simples tratamento com hidrogênio a temperatura elevada (Aegerter et al., 1996). Isto implica em dificuldades consideráveis no que diz respeito à regeneração destes catalisadores.

Mesmo assim, é interessante investigar catalisadores à base de carbetos como alternativa aos metais nobres, na HDA profunda do diesel, por exemplo, processo de suma importância para países como o Brasil no qual o transporte de cargas é realizado principalmente através de rodovias, por veículos pesados movidos a diesel.

O presente trabalho é parte de um projeto destinado a investigar catalisadores à base de carbeto de molibdênio suportado em zeólita Y como alternativa para os catalisadores de metal nobre, devido a seu custo e sensibilidade ao envenenamento por enxofre potencialmente menores. Estuda-se aqui o preparo de carbeto de molibdênio suportado em zeólita Y a partir de hexacarbonila de molibdênio suportada em zeólitas com diferentes valores de razão sílica/alumina (SAR) e teores de sódio, bem como a atividade catalítica dos materiais resultantes na hidrogenação do benzeno e as características físico-químicas responsáveis por tais padrões de atividade.

2. Parte Experimental

2.1. Preparo dos Catalisadores

Como fonte de molibdênio, utilizou-se a hexacarbonila de molibdênio ($\text{Mo}(\text{CO})_6$), que foi suportada nas zeólitas por método semelhante ao descrito por Zotin (1993), e gera materiais com molibdênio altamente disperso. As zeólitas Y utilizadas, cujas características estão mostradas na Tabela 1, possuem diferentes valores de razão sílica/alumina (SAR) e teores de sódio, e foram fornecidas pelo CENPES / PETROBRAS.

O processo de adsorção era realizado com a zeólita inicialmente tratada sob vácuo a 673 K, por 4 h. Era então fisicamente misturada, sob atmosfera de argônio, à hexacarbonila de molibdênio, em quantidade suficiente para obtenção de um catalisador final contendo 5% em peso de molibdênio. Em seguida, a mistura era aquecida, sob vácuo, à temperatura de 343 K, por 16 h, mantendo-se isolado o reator durante o processo. Nestas condições, ocorre sublimação da hexacarbonila, cujos vapores são adsorvidos pela zeólita. O excesso de hexacarbonila era removido por evacuação à temperatura ambiente.

O método de decomposição deste precursor é o proposto por Rocha et al. (2002), que leva à obtenção de espécies ativas na hidrogenação de benzeno a baixa temperatura, reação típica de metais nobres e carbetos. Assim, os gases empregados na decomposição da hexacarbonila foram hélio, hidrogênio ou uma mistura a 20% v/v de metano em hidrogênio, sempre a uma vazão de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, com taxa de aquecimento de 10 K/min até 923 K, mantendo-se nesta temperatura por uma hora e trinta minutos. Esta programação é suficiente para completa decomposição e transformação do precursor.

Os catalisadores foram denominados MoC/Z sendo Z o nome da zeólita utilizada como suporte e MoC indicando a fase ativa do tipo carbeto de molibdênio. A zeólita Z53 foi obtida a partir da zeólita Z52 após sucessivas trocas com cloreto de amônio até completa retirada do sódio. Após uma troca iônica da Z52, processo no qual retira-se cerca de 70% do sódio, obteve-se uma outra zeólita denominada Z54-9, com o objetivo de avaliar a influência do teor de sódio na atividade dos materiais obtidos, para zeólitas de mesmo SAR.

2.2. Teste Catalítico – Hidrogenação de Benzeno

Os testes catalíticos foram conduzidos numa unidade tipo batelada com recirculação externa, a uma temperatura de 363 K, com cerca de $1,5 \times 10^3$ mol de benzeno diluído em hidrogênio, à pressão atmosférica, e nitrogênio como padrão interno. Nestas condições, garante-se que a mistura estará todo tempo em fase gasosa à temperatura ambiente.

O acompanhamento da reação foi realizado através de amostragens periódicas, utilizando-se um cromatógrafo da HP, dotado de detector seletivo de massas, acoplado à unidade, equipado com coluna capilar e válvula de injeção automática, e hélio como gás de arraste.

Os dados de taxa inicial de reação eram obtidos a partir da inclinação inicial de curvas de conversão de benzeno em cicloexano (único produto de reação observado) vs. tempo.

2.3. Caracterização

Os materiais estudados foram caracterizados com o intuito de fornecer informações sobre suas características físico-químicas que pudessem explicar os padrões de atividade observados.

As áreas específicas foram medidas por adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K, empregando-se o método t-plot, numa aparelhagem volumétrica ASAP 2010. Antes das análises os materiais foram submetidos a pré-tratamento sob vácuo a 673 K, até um aumento máximo de pressão correspondente a $2 \mu\text{mHg}/\text{min}$.

A determinação do teor de molibdênio dos precursores e catalisadores foi realizada pelo método do tiocianato utilizando um espectrofotômetro Analyser modelo 700, com amostras preparadas com concentrações de 10 a 50 μg de Mo para 10mL de isobutilmetilcetona, faixa em que é obedecida a lei de Lambert-Beer (Jeffery et al., 1992).

A quantidade de sódio das zeólitas foi obtida por método fotométrico, utilizando-se um fotômetro de chama da Micronal, modelo B262.

Os catalisadores e as zeólitas suportes foram submetidas a espectroscopia na região do infravermelho para estudo de mudanças estruturais nas zeólitas após a síntese das espécies do tipo carbeto de molibdênio suportadas, principalmente através da região onde aparecem as bandas de OH. Foi utilizado um espectrofotômetro por transformada de Fourier Nicolet, modelo Magna IR 760, na região de 4000 a 1200 cm^{-1} , sendo que as amostras foram analisadas na forma de pastilhas auto-suportadas com cerca de $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$, em célula de vidro equipada com janela de CaF_2 . As zeólitas eram pré-tratadas a 673 K por 4 horas sob vácuo de 10^{-5} mmHg antes de serem obtidos seus espectros de IV. Após a obtenção do espectro, na mesma pastilha realizava-se a adsorção da $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a 343 K na própria célula, seguida da carburação sob fluxo de CH_4/H_2 (20%) em reator de aço, sendo que toda manipulação das pastilhas, antes e após a carburação, era realizada em câmara seca sob atmosfera inerte.

3. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão mostradas as características das zeólitas utilizadas como suporte. Os valores de SAR foram obtidos por Infravermelho das amostras diluídas em KBr, a partir do deslocamento da banda em torno de 850 cm^{-1} ,

atribuída ao estiramento da ligação O-T-O (T= Si, Al), sendo que, a frequência cresce com o decréscimo do teor de alumínio. As células unitárias foram determinadas levando-se em consideração o teor de sódio e o SAR, sabendo que a fórmula geral para uma zeólita Y na forma sódica é $\text{Na}_x\text{Si}_{192-x}\text{Al}_x\text{O}_{384}\cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 1. Características das zeólitas Y utilizadas como suportes

Zeólita	SAR IV	Área t-plot (m ² /g)	Na (% p/p)	Célula Unitária
Z52-9	9,4	1008	2,13	$\text{Na}_{10}\text{Si}_{182}\text{Al}_{10}\text{O}_{384}\cdot x\text{H}_2\text{O}$
Z53-9	9,0	1072	0,18	$\text{H}_{10}\text{Si}_{182}\text{Al}_{10}\text{O}_{384}\cdot y\text{H}_2\text{O}$
LZ-17	17,5	1113	< 0,01	$\text{H}_5\text{Si}_{187}\text{Al}_5\text{O}_{384}\cdot z\text{H}_2\text{O}$
CBV-25	25,0	1099	< 0,01	$\text{H}_4\text{Si}_{188}\text{Al}_4\text{O}_{384}\cdot w\text{H}_2\text{O}$

A Figura 1 mostra a atividade catalítica para hidrogenação do benzeno, a 363 K, dos catalisadores preparados em atmosfera de hélio, hidrogênio e com a mistura CH_4/H_2 , em função do tempo de reação. O material obtido com hélio não apresenta nenhuma atividade, enquanto que, nas outras duas condições, geram-se catalisadores ativos. No entanto, a atividade inicial do catalisador preparado com a mistura foi consideravelmente maior do que a do preparado sob hidrogênio. Este resultado demonstra que uma espécie cataliticamente ativa na hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos é formada por decomposição da carbonila de molibdênio adsorvida e tratamento com hidrogênio a temperatura elevada. O fato de ser a atividade inicial consideravelmente maior quando o tratamento é efetuado em presença de metano sugere fortemente que esta espécie ativa contém carbono em sua composição, provavelmente um carbeto ou oxcarbeto, e a atividade dos catalisadores obtidos sob fluxo de hidrogênio só deve ser conseguida porque a própria hexacarbonila de molibdênio já possui átomos de carbono em sua estrutura.

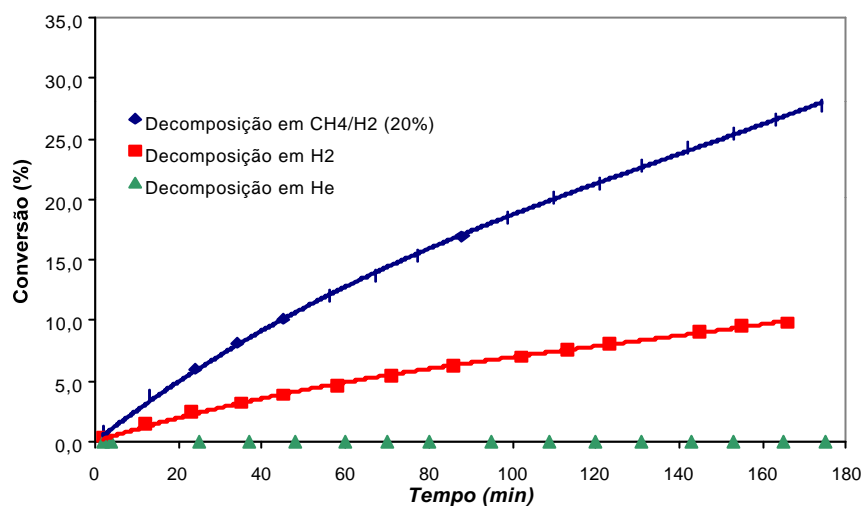


Figura 1. Influência da atmosfera gasosa na decomposição do $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Z52-9}$, através da medida de atividade na hidrogenação de benzeno

Através deste resultado, aliado a estudos anteriores realizados por nosso grupo (Rocha et al., 2002), estabelecemos, como condição de pré-tratamento, a utilização da mistura CH_4/H_2 (20%) durante a decomposição dos precursores na programação de temperatura citada.

Os efeitos da variação do teor de sódio e do SAR das zeólitas na atividade dos catalisadores obtidos estão mostrados na Tabela 2. Nas três primeiras linhas, tem-se a atividade de catalisadores cujas zeólitas possuem o mesmo SAR, 9,0, e diferentes teores de sódio e nas três últimas linhas, estão as zeólitas com baixo teor de sódio e valores de SAR diferentes. O teor de molibdênio é praticamente o mesmo em todos os materiais, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 2. Atividade dos catalisadores na hidrogenação do benzeno a 363 K e pressão atmosférica

Catalisador	Teor de Na (% p/p)	Atividade x 10 ⁴ (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹)
MoC / Z52-9	2,13	45,7
MoC / Z54-9	0,49	39,4
MoC / Z53-9	0,18	2,10
MoC / LZ-17	<0,01	6,46
MoC / CBV-25	<0,01	19,6

À medida que aumenta-se o SAR da zeólita suporte, observa-se um grande aumento da atividade do catalisador obtido. De forma análoga, aumentando-se o teor de sódio da zeólita, a atividade do catalisador também é aumentada significativamente.

Levando-se em consideração que, tanto com o aumento do teor de sódio, quanto com o aumento do SAR, diminui-se a quantidade de prótons como cátion de compensação, pode-se sugerir que a presença do H^+ nas zeólitas faz com que o material final obtido após a carburação tenha espécies de molibdênio pouco ativas para hidrogenação de aromáticos a baixa temperatura e pressão atmosférica.

É possível concluir, através dos resultados de área específica mostrados na Tabela 3, que o método utilizado para carburação dos precursores não gera modificação significativa da estrutura das zeólitas usadas como suporte, uma vez que os valores de área específica praticamente não sofrem diminuição em relação aos dados mostrados anteriormente na Tabela 1, para as zeólitas puras. Pela análise química para determinação de molibdênio, verificamos apenas uma pequena perda de molibdênio, através da diminuição do teor deste metal no catalisador, em relação aos respectivos precursores e ao esperado pela quantidade de hexacarbonila de molibdênio adicionada, indicando que o método é adequado para síntese destes materiais.

Tabela 3. Resultados da análise textural dos catalisadores e da determinação de molibdênio dos materiais

Catalisador	Área t-plot (m^2/g)	Teor de Mo (% p/p)	Teor de Mo no precursor (% p/p)
MoC / Z52-9	880	4,9	5,0
MoC / Z53-9	939	4,9	5,1
MoC / LZ-17	1020	4,7	4,9
MoC / CBV-25	1002	4,8	5,0

Na Figura 2 estão mostrados os espectros de IV na região de 4000 a 3200 cm^{-1} , típica de vibrações do grupamento O-H, das quatro zeólitas e os respectivos catalisadores obtidos após carburação dos precursores.

As bandas na faixa de 3600 a 3630 cm^{-1} , chamadas de (HF)OH por ocorrerem a altas frequências (do inglês high-frequency), são típicas de OH em ponte, $\equiv Si(OH)Al\equiv$, localizadas nas supercavidades e são sítios ácidos fortes. Já as bandas na faixa de 3530 a 3580 cm^{-1} , chamadas de (LF)OH por ocorrerem a baixas frequências (do inglês lower-frequency), também são relativas a OH em ponte, no entanto estes sítios ácidos mais fracos ficam localizados nas cavidades beta (Cairon et al., 2001).

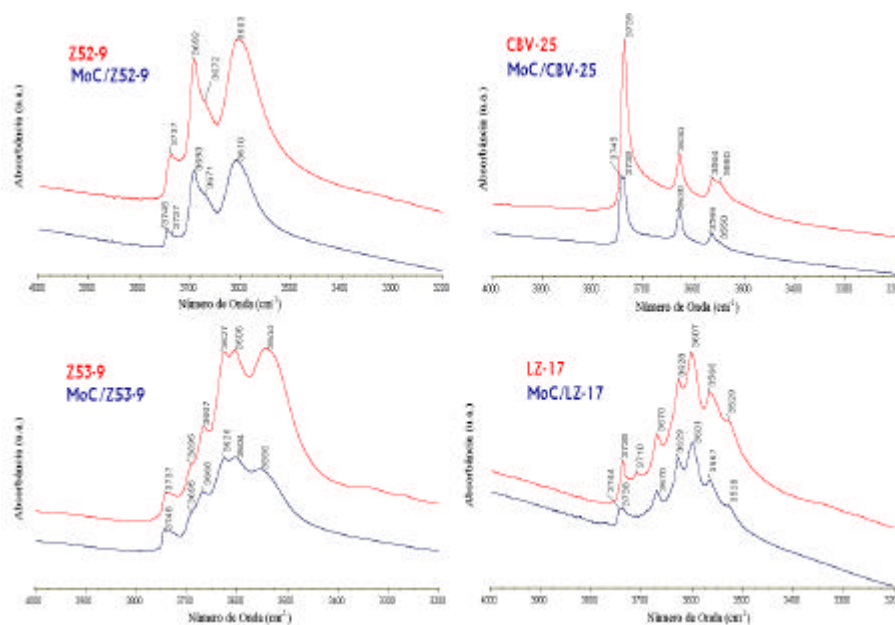


Figura 2. Espectros de IV na região de 4000 a 3200 cm^{-1} , das quatro zeólitas e os respectivos catalisadores obtidos após carburação dos precursores

Em todos os materiais observam-se as bandas em 3745 e 3738 cm^{-1} , atribuídas a OH ligados a átomos de silício terminais extra rede e na rede (silanóis), respectivamente. Após carburação dos precursores, $Mo(CO)_6$ adsorvida nas zeólitas, verifica-se que a banda em 3738 cm^{-1} sofre um pequeno decréscimo em relação às zeólitas puras, fazendo com que a banda em 3745 cm^{-1} torne-se mais evidente, sem que, contudo, aumente de intensidade, o que seria evidência de colapso da estrutura das zeólitas. As bandas em torno de 3670 cm^{-1} , típicas de OH de alumina fora da rede são

observadas nas zeólitas Z52-9, Z53-9 e LZ-17 e permanecem quase inalteradas nos catalisadores, indicando que o tratamento de carbonização não provoca extração dos átomos de alumínio da rede zeolítica.

Com base nos espectros IV, verifica-se que, com o aumento do SAR ocorre uma diminuição na acidez protônica das zeólitas Y, pois as bandas atribuídas aos grupos (HF)OH e (LF)OH diminuem, sendo que, na zeólita CBV-25 que tem o maior valor de SAR, estas bandas são muito pequenas. Outra observação importante, e que concorda com os resultados de determinação dos teores de sódio, é que, para as zeólitas Z52-9 e Z53-9, aparecem duas bandas, em 3700 e 3600 cm^{-1} , que são associadas a OH ligado a íons Na^+ e OH de uma rede que contém o íon sódio, respectivamente, contudo a acidez destas espécies é menor que a dos sítios de Bronsted (HF)OH e (LF)OH.

Estas evidências estão de acordo com a proposição de que a presença de prótons nas zeólitas gera catalisadores com espécies de molibdênio menos ativa na hidrogenação de benzeno e, principalmente, quanto mais ácidos forem estes prótons, mais evidente torna-se este efeito.

Os espectros dos catalisadores são muito parecidos com os das zeólitas originais, porém, apenas nos catalisadores MoC/Z53-9 e MOC/LZ, observa-se um pequeno decréscimo da banda (LF)OH em relação à (HF)OH indicando que, nestes catalisadores, as espécies de molibdênio podem ter migrado preferencialmente para as cavidades β . Esta migração não é interessante para a atividade, pois dificulta o acesso das moléculas aos sítios catalíticos.

4. Conclusões

Pode-se concluir que o tratamento em condições redutoras de carbonila de molibdênio suportada em zeólita Y conduz a espécie ativa na hidrogenação de benzeno a baixas temperaturas. A espécie ativa provavelmente contém carbono em sua composição (espécie tipo carbetto ou oxycarbetto de molibdênio), já que a atividade foi maior quando o pré-tratamento foi efetuado com mistura contendo metano e a atividade observada é típica destes materiais.

Os efeitos do SAR da zeólita e teor de sódio sugerem que acidez protônica na zeólita afeta negativamente a formação da espécie ativa, sendo contudo necessário outros estudos sobre as espécies de molibdênio presentes nos catalisadores.

5. Agradecimentos

Agradecemos à CAPES e ao PRH-ANP pela bolsa de doutorado concedida a Angela S. Rocha e à ANP, FINEP e PETROBRAS pelo apoio financeiro a este projeto, através do Programa CTPETRO. Agradecemos também ao professor Delmo Santiago Vaitsman do LADA/DQA/IQ/UFRJ, pelas análises de sódio.

6. Referências

- AEGERTER, P.A., QUIGLEY, W.W.C., SIMPSON, G.J., ZIEGLER, D.D., LOGAN, J.W., MCCREA, K.R., GLAZIER, S., BUSSELL, M.E. Thiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide and nitride catalysts: adsorption sites, catalytic activities, and nature of the active surface, *J. Catal.*, v. 164, 109-121, 1996.
- LIN, T.; JAN, C.; CHANG, J. Aromatics reduction over supported platinum catalyst. 2. Improvement in sulfur resistance by addition of palladium to supported platinum catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, 4284-4289, 1995.
- CAIRON, O.; THOMAS, K.; CHEVREAU, T. FTIR studies of unusual OH groups in steamed HnaY zeolites: preparation and acid properties, *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 46, 327-340, 2001.
- FURIMSKY, E. Review: Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing, *Appl. Catal., A*, v. 171, 177-206, 1998.
- JEFFERY, G.H., BASSETT, J., MENDHAM, J., DENNEY, R.C., *Vogel - Análise Química Quantitativa*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1992.
- LEE, J.S., BOUDART, M. Hydrodesulfurization of thiophene over unsupported molybdenum carbide, *Appl. Catal.*, v. 19, 207-210, 1985.
- LEVY, R.B.; BOUDART, M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis; *Science*, v. 181, 547-549, 1973.
- LI, S.Z., LEE, J.S., HYEON, T., SUSLICK, K.S. Catalytic hydrodenitrogenation of indole over molybdenum nitride and carbides with different structures, *Appl. Catal. A*, v. 184, 01-09, 1999.
- ROCHA, A. S., FARO JR., A. C., SILVA, V. T. Carbetto de molibdênio suportado em zeólita Y como catalisador de hidrogenação de aromáticos, *XVII Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, Isla Margarita, Venezuela, 2002.
- ZOTIN, J.L.; Propriétés de sulfures de métaux de transition dispersés dans des zeolithes y pour la conversion catalytique de molécules azotées, These du Doctorat, Université Claude Bernard, Cidade, Estado, País, 1993.