

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ZEOLÍTICOS MODIFICADOS COM ZINCO PARA A CONVERSÃO DE BENZOTIOFENO EM H_2S EM CONDIÇÕES DE FCC

AUTORES:

Daniel Freire Almeida^{1,2*}, Anderson Cerqueira dos Santos Silva¹, Zaíne Baldoino Silva¹, Vanessa Nascimento Monteiro¹, Ronaldo Costa Santos^{2,3}, Luiz Antônio Magalhães Pontes^{1,3}

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia – UFBA, ²Departamento de Processos Químicos, Petroquímicos e Refino, Centro Universitário, SENAI CIMATEC, ³Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação – IBTR

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ZEOLÍTICOS MODIFICADOS COM ZINCO PARA A CONVERSÃO DE BENZOTIOFENO EM H₂S EM CONDIÇÕES DE FCC

Resumo

A unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluido (FCC) é uma importante unidade de processamento em refinarias para produzir frações de alto valor agregado. A gasolina oriunda desta unidade contém compostos sulfurados que são resistentes ao craqueamento, principalmente os compostos tiofênicos, que normalmente são removidos em processos posteriores ao FCC para atingir as especificações regulatórias de combustível. Uma estratégia eficaz e interessante é o uso de aditivos de redução catalítica de enxofre na gasolina, misturados com o catalisador principal para redução desses contaminantes in situ na unidade de FCC. Neste estudo, foi investigado o craqueamento catalítico de benzotiofeno sobre zeólita beta modificada com zinco (SAR 18). O composto sulfurado foi utilizado como molécula representativa de compostos contendo enxofre (2% em peso de S) e o cicloexano como um representante dos hidrocarbonetos presentes na gasolina, a uma temperatura de 500 °C. Os catalisadores foram preparados com um teor de zinco de aproximadamente 2% em massa por troca catiônica e mistura física. Foram feitas caracterizações físico-químicas por EDXRF, DRX, FTIR, isotermas de fisissorção de N₂. Os catalisadores foram avaliados em uma unidade de teste de bancada dedicada para estudos de transformação de moléculas contendo enxofre usando GC-FID/SCD acoplado. Os catalisadores promoveram a dessulfurização da carga através da transformação do benzotiofeno a H₂S ou compostos mais pesados. Adotando-se as mesmas condições reacionais, foi obtida uma conversão de cicloexano na faixa de 45 a 70 %mol e conversão de benzotiofeno na faixa de 30-60 %mol. Todos os catalisadores foram seletivos às reações de craqueamento de cicloexano e benzotiofeno. Contudo, o catalisador com zinco incorporado por troca catiônica, foi o mais promissor para uso como aditivo de redução catalítica de enxofre na gasolina pois resultou em uma menor quantidade de produtos condensados e promoveu o deslocamento de uma maior quantidade de enxofre da gasolina na forma de H₂S para frações mais leves, como GLP e gases C₁-C₂.

Palavras-chave: dessulfurização, FCC, zinco, zeólita Beta.

Abstract

The Fluid Catalytic Cracking (FCC) unit is an important processing unit in refineries for producing high-value fractions. Gasoline from this unit contains sulfur-containing compounds that are resistant to cracking, primarily thiophenic compounds, which are typically removed in post-FCC processes fuel to achieve regulatory specifications. An effective and interesting strategy is the use of sulfur reduction additives in gasoline, mixed with the main catalyst, to reduce these contaminants directly in the FCC unit. In this study, the catalytic cracking of benzothiophene over zinc-modified beta zeolite (SAR 18) was investigated. Benzothiophene was used as a representative sulfur-containing compound (containing 2 wt% S) and cyclohexane as a representative hydrocarbon present in gasoline, at a temperature of 500°C. The catalysts were prepared with an approximately 2 wt% zinc content by cationic exchange and physical mixing. Physicochemical characterizations were performed by XRF, XRD, FTIR, and N₂ physisorption isotherms. The catalysts were evaluated in a dedicated bench test unit for the transformation of sulfur-containing molecules using GC-FID/SCD coupled systems. The catalysts promoted the desulfurization of the feed by transforming benzothiophene to H₂S or heavier compounds. Under the same reaction conditions, cyclohexane conversion ranged from 45 to 70 mol%,

and benzothiophene conversion ranged from 30 to 60 mol%. All catalysts were selective for the cracking reactions of cyclohexane and benzothiophene. However, the catalyst with zinc incorporated by ion exchange was the most promising for use as a sulfur reduction additive in gasoline, as it resulted in a lower amount of condensed products and promoted the removal of a greater amount of sulfur from gasoline in the form of H₂S to lighter fractions, such as LPG and C₁-C₂ gases.

Keywords: desulfurization, FCC, zinc, Beta zeolite.

Introdução

A matriz energética mundial, baseada no petróleo como a principal fonte de energia para os meios de transporte e atividades industriais, permite o uso em larga escala de combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel. Isso resulta em impactos ambientais e na saúde humana, devido à emissão de gases poluentes, como NO_x e SO_x, durante o processo de combustão desses combustíveis (ISLAM et al., 2023).

A unidade de craqueamento catalítico de leito fluidizado (FCC) é responsável pela produção de grande parte da gasolina em uma refinaria. Além disso, essa unidade produz combustíveis com maior teor de sulfurados. Portanto, o uso de aditivos catalíticos no catalisador de FCC para a remoção de enxofre é uma alternativa econômica que pode reduzir os custos das unidades de pré ou pós-tratamento do FCC, pois esses aditivos promovem a dessulfurização no próprio FCC, dispensando a necessidade ou rigor em processos de hidrotratamento (POTAPENKO et al., 2012).

Os óxidos contendo Mg, Al, Ag, Ni, Cu e Zn, na forma de óxidos puros, óxidos mistos, espinelho ou incorporados em zeólitas, têm sido investigados para o abatimento de enxofre durante o craqueamento (KARTHIKEYANI et al., 2017). Esses aditivos catalíticos possuem afinidade para interagir com compostos organosulfurados e tem sítios ácidos que promovem o craqueamento e a formação de H₂S, que é facilmente removido da gasolina e tratado. Os aditivos contendo espécies oxidadas de Zn são catalisadores promissores para essas reações (SANTOS et al., 2019).

Este trabalho tem como objetivo investigar o craqueamento catalítico de benzotiofeno em cicloexano com um catalisador de zeólita Beta (SAR 18) modificada com zinco. A incorporação de Zn por troca catiônica foi comparada com a zeólita pura e sua mistura física com ZnO, para verificar o efeito do Zn suportado na zeólita ou isoladamente na distribuição de produtos de hidrocarbonetos e sulfurados, verificando-se a seletividade à formação de produtos mais leves, como H₂S, ou de compostos de enxofre pesados.

Metodologia

Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos catalisadores, foi utilizada a zeólita Beta amoniacal comercial (BEA) da Zeolyst International, código CP814N, SAR 18. A forma protônica da zeólita foi obtida a partir do processo de calcinação da zeólita amoniacal com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, durante 5h em um forno mufla com um fluxo de ar a 500 °C. A incorporação de zinco foi realizada por troca catiônica (SANTOS, 2018). Utilizou-se, como sal precursor, o nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O), Sigma-Aldrich. Para o processo de troca catiônica, utilizou-se uma solução de sal precursor de 0,1 M, colocada em contato com a zeólita Beta protônica (previamente umedecida com água deionizada) por 48 h à temperatura ambiente. Em seguida, o material foi filtrado com consecutivas lavagens com água

deionizada e, depois, secado a 70°C sob vácuo em um evaporador rotativo e complementado em uma estufa a 100 °C, por 24 h. Logo em seguida, o material foi calcinado durante 5h, usando a mesma metodologia para obter a zeólita protônica. Para comparação, foi preparada uma mistura física de ZnO (Sigma-Aldrich) com a zeólita protônica (2% de ZnO m/m), ou seja, 1,6% de Zn m/m. Os materiais foram misturados manualmente em um gral com pistilo. Essa comparação foi realizada com intuito de verificar como o Zn se comporta isoladamente na reação, usando-se um teor de Zn, aproximadamente, ao obtido pelo método da troca catiônica. A zeólita protônica pura foi nomeada de H β (P). Os catalisadores formados por troca catiônica e mistura física foram chamados de Zn β (TC) e Zn β (MF), respectivamente.

Caracterização dos catalisadores

Para verificar a estrutura dos catalisadores e do ZnO usado na mistura física, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A técnica de DRX foi utilizada para verificar a estrutura cristalográfica dos catalisadores, através de um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6100 contendo tubo de radiação Cu-K α a 40 kV e 30mA, com um porta-amostra para material pulverizado. Os difratogramas foram determinados com os valores de ângulo de Bragg (2θ), na faixa de 5 a 80°, com uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹ e um passo de 0,02° a cada 0,6 s. O FTIR foi usado para verificar os padrões vibracionais das ligações químicas da estrutura, com uma faixa de leitura entre 4000 e 400 cm⁻¹, com 32 escaneamentos para cada amostra e função de apodização Happ-Genzel. A amostra para análise foi preparada misturando-se os catalisadores com brometo de potássio (KBr), para prensar em forma de pastilhas. A composição química dos catalisadores (Si, Al e Zn) foi determinada por fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDFRX), no equipamento Bruker modelo S2 Ranger, com fluxo de hélio, com um tempo de exposição de 200 s.

Para a análise textural dos catalisadores, utilizou-se a fisissorção de N₂ a -196 °C em um equipamento da Quantachrome modelo Nova-2000. Antes de cada análise cerca de 0,1g de amostra, foi pré-tratada a 200 °C sob vácuo por 3 horas. As isotermas obtidas, com P/Po variando de 0,07 a 0,98, possibilitaram o cálculo da área superficial específica, utilizando-se a equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller), o volume de mesoporos, usando-se a teoria de BJH (Barrett-Joyner-Halenda), o volume de microporos pelo método t-plot, e a distribuição de tamanho de poros por DFT.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator tubular de fase gasosa a 500°C com leito fixo, utilizando-se uma mistura de 20.000 ppm de S (m/m) a partir de benzotiofeno (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) em ciclohexano ($\geq 99\%$ A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich). Foi usada uma vazão de 0,02 mL/min da mistura ciclohexano/benzotiofeno, evaporada sob um fluxo de 50 mL/min de N₂, resultando em uma velocidade espacial no reator (WHSV) de 4 h⁻¹ com 250 mg de catalisador. Antes da reação, os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento sob uma atmosfera de nitrogênio por 2 horas a 500°C. Os produtos reacionais foram avaliados utilizando-se um cromatógrafo Agilent, modelo 7890B, acoplado ao teste catalítico. Os produtos de hidrocarbonetos foram quantificados por um detector de ionização por chama (FID) e uma coluna capilar de alumina clorada, Supelco, 50 m x 0,32 mm x 5 μ m, com um *split* 200:1. Os compostos sulfurados foram quantificados por um detector de enxofre por quimiluminescência com queimador de plasma duplo (SCD-DP) e uma coluna capilar DB-sulfurSCD, Agilent, 40 m x 0,32 mm x 0,75 μ m, com um *split* de 100:1. Para permitir a análise cromatográfica desse fluxo dos produtos oriundos do reator com alta concentração de S de 20.000 ppm (2% m/m), foi montado um módulo divisor aquecido para ajustar uma divisão de 1:10, direcionando 5 mL/min do fluxo para o cromatógrafo, descartando a maior parte em um *trap* frio com saídas de drenagem e de *vent*. Após a quantificação dos produtos pelos cromatogramas obtidos, a conversão (C) de ciclohexano ou benzotiofeno (%mol) foi calculada pela Equação 1.

$$C_i = \frac{n_i^o - n_i}{n_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que n_i^o e n_i representam, respectivamente, as quantidades iniciais e finais de mols de hidrocarbonetos ou compostos de enxofre. As percentagens da formação dos produtos, a partir da conversão de ciclohexano e de benzotiofeno (F_j), foram calculadas usando-se a Equação 2.

$$F_j = \frac{n_j}{n_T} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que n_j e n_T representam, respectivamente, as quantidades de mols de um produto qualquer e a quantidade total em mols de todos os produtos (hidrocarbonetos ou compostos de enxofre).

Resultados e Discussão

Para analisar a estrutura da zeólita, do ZnO utilizado na mistura física e o efeito da incorporação do Zn por troca catiônica, foram realizadas análises de difração de raios-X. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 1.

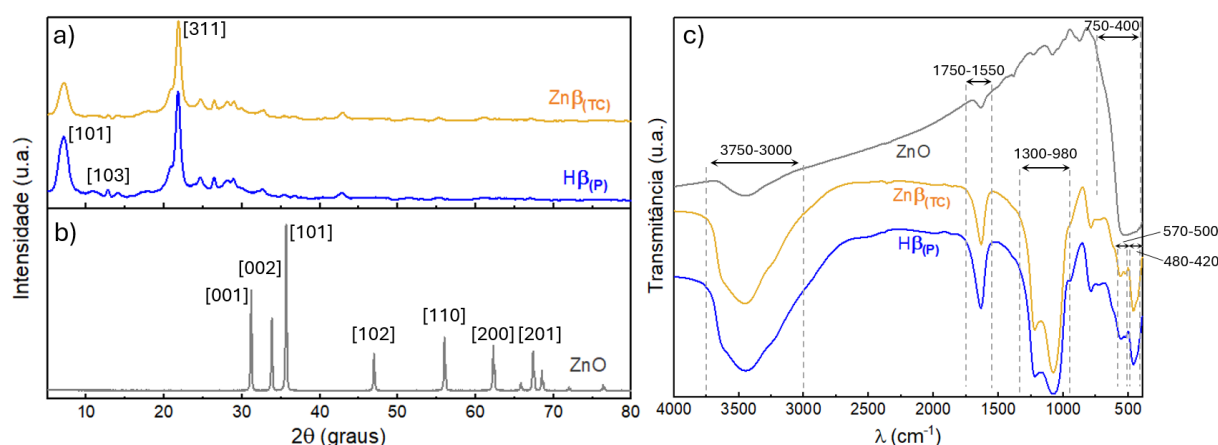


Figura 1 - Difratogramas das amostras: a) $H\beta_{(p)}$ e $Zn\beta_{(TC)}$; b) ZnO usado na mistura física; e c): espectros de FTIR das amostras $H\beta_{(p)}$, $Zn\beta_{(TC)}$ e do ZnO usado na mistura física.

Os picos de difração observados em todos os catalisadores da Figura 1a são típicos da estrutura da zeólita Beta, principalmente os picos de maior intensidade em $2\theta = 7,1^\circ$, $12,8^\circ$ e $21,8^\circ$, correspondentes aos planos cristalinos [101], [103] e [311], que são característicos do polimorfo A da estrutura *BEA (TONG et al., 2015; VALADARES et al., 2020). A preservação de todas as fases cristalinas, observadas na amostra $H\beta_{(p)}$ no catalisador $Zn\beta_{(TC)}$, indica que não houve modificações significativas na estrutura zeolítica, com a incorporação do Zn por troca catiônica. Não foram verificados planos característicos ZnO, podendo-se inferir que: não houve formação de partículas maiores de ZnO; as partículas formadas estão dispersas em forma de nanopartículas, indicando-se que os cátions Zn^{2+} foram trocados nos centros contendo alumínio da estrutura zeolítica. O ZnO é conhecido pela estrutura bem definida e a alta cristalinidade, com os picos principais observados na Figura 1b ($2\theta = 31,2^\circ$, $33,8^\circ$, $35,7^\circ$, $46,9^\circ$, $56,0^\circ$, $62,2^\circ$, $67,3^\circ$ referentes aos planos [100], [002], [101], [102], [110], [200] e [201]) característicos da estrutura wurtzita (BATISTELA et al., 2017; JANAKI; SAILATHA; GUNASEKARAN, 2015).

Analisando os espectros de FTIR de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ na Figura 1c, foram observadas as bandas na faixa de $3750-3000\text{ cm}^{-1}$ e na faixa de $1750-1550\text{ cm}^{-1}$ em todas as amostras, que indicam a flexão das ligações O-H da água presente nas amostras (PENG et al., 2017). Para os catalisadores $H\beta_{(p)}$ e $Zn\beta_{(TC)}$, foram visualizadas duas bandas características da zeólita Beta dos anéis de cinco e seis membros ($500-570\text{ cm}^{-1}$) (KWEON et al., 2022). Foram observadas bandas referentes aos modos vibracionais das ligações Si-O-Si ou Al-O-Si da estrutura zeolítica: na faixa de $980-1300\text{ cm}^{-1}$ (estiramento assimétrico

externo e interno); na faixa de 750-820 (estiramento simétrico externo); na faixa 420-480 (flexão angular). (THAKUR; BARMAN; KUMAR GUPTA, 2016; XU et al., 2024). Na amostra ZnO, a banda observada na faixa 750-400 é referente aos modos vibracionais de estiramento e deformação do ZnO (JANAKI; SAILATHA; GUNASEKARAN, 2015). A ausência de deformação ou deslocamento significativo das bandas características da zeólita Beta na amostra Zn $\beta_{(TC)}$ indica que não houve mudança na estrutura da zeólita após adição de Zn, conforme observado na análise de DRX. A Figura 2 mostra os resultados das isotermas fisissorção de N₂ e a distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores H $\beta_{(P)}$ e Zn $\beta_{(TC)}$ para avaliar o efeito da incorporação do Zn por troca catiônica.

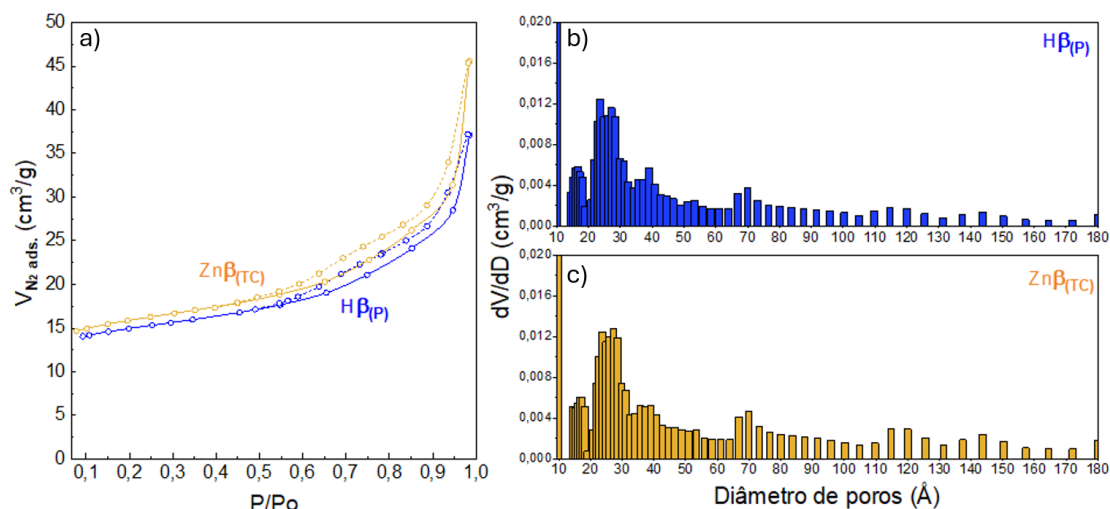


Figura 2 - Resultados das análises do texturais dos catalisadores H $\beta_{(P)}$ e Zn $\beta_{(TC)}$: a) isotermas fisissorção de N₂; b) e c) distribuição de diâmetro de poros.

Conforme a Figura 2a, os catalisadores apresentaram isotermas de fisissorção do tipo IV e histereses do tipo H3, de acordo com a classificação da IUPAC, características de partículas em forma de placas, com poros do tipo fendas (THOMMES et al., 2015). A Tabela 1 apresenta os parâmetros texturais e a composição química dos catalisadores H $\beta_{(P)}$ e Zn $\beta_{(TC)}$.

Tabela 1 - Propriedades texturais e composição química dos catalisadores H $\beta_{(P)}$ e Zn $\beta_{(TC)}$.

Catalisador	Zn ^a	SAR ^c	BET (m ² /g)	S _{externa} (m ² /g) ^d	S _{micro} (m ² /g) ^d	S _{meso} (m ² /g) ^e	V _{micro} (cm ³ /g) ^d	V _{meso} (cm ³ /g) ^e
H $\beta_{(P)}$	-	19	520	258	262	113	0,14	0,42
Zn $\beta_{(TC)}$	1,5	21	555	325	230	147	0,12	0,57
ZnO	1,6 ^b	-	10-25 ^f	-	-	-	-	-

^a %m (EDFRX); ^b dado teórico da mistura física; ^c SiO₂/Al₂O₃ mol/mol (EDFRX); ^d t-plot, ^e BJH, ^f dado do fornecedor.

Avaliando a Tabela 1, verifica-se que todas as características texturais dos catalisadores H $\beta_{(P)}$ e Zn $\beta_{(TC)}$ apresentam uma variação de aproximadamente 10-20%, o que é aceitável para essas análises. A distribuição de poros por DFT, mostrada na Figura 2b e 2c, é bastante similar. Portanto, pode-se inferir que não houve mudanças texturais ou bloqueio parcial dos poros após a incorporação de Zn.

A Figura 3a mostra os produtos da transformação do cicloexano a 500°C, obtendo-se uma conversão média de 67% em mol. Os produtos de hidrocarbonetos obtidos foram classificados em reações de craqueamento (produtos C₁ a C₅), de isomerização (produtos C₆), alquilação, desidrogenação e oligomerização. Na transformação do benzotiofeno (Figura 3b), foram identificadas reações de formação de sulfeto de hidrogênio (H₂S), craqueamento (formação de tióis), alquilação (metil-, etil- e propil-tiofenos), condensação (benzotiofenos, dibenzotiofenos) e outros (compostos maiores).

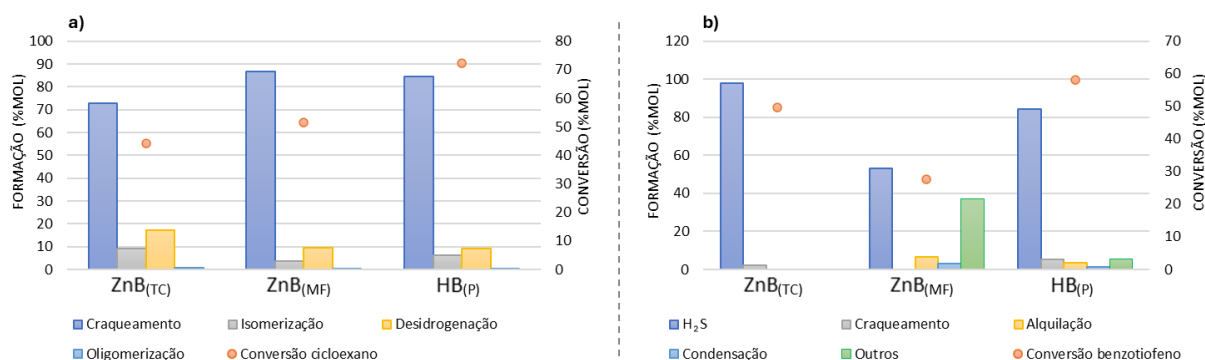


Figura 3 - Produtos reacionais da reação de craqueamento: a) dos hidrocarbonetos e b) dos sulfurados.

Na comparação dos catalisadores nas mesmas condições reacionais, foi obtida uma conversão de cicloexano na faixa de 45 a 70 %mol e de benzotiofeno na faixa de 30-60 %mol. A adição de Zn por mistura física e por troca catiônica diminuiu a conversão de cicloexano. No catalisador $Zn\beta_{(MF)}$, as espécies de ZnO promoveram um pequeno aumento nas reações de craqueamento em detrimento das reações de isomerização. O catalisador $Zn\beta_{(TC)}$, foi seletivo à formação de produtos desidrogenados. Niu et al. (2017) demonstraram que a incorporação de Zn em zeólita pode formar espécies $ZnOH^+$ que favorece a desidrogenação e formação de aromáticos. Pinilla-Herrero et al. (2021) constataram que, com o aumento do teor de zinco nas zeólitas, obteve-se uma maior capacidade de desidrogenação e formação de aromáticos, enquanto as parafinas são formadas por reações de transferência de hidrogênio. Ambos os autores relataram o aumento da acidez de Lewis com a incorporação de Zn por impregnação e troca catiônica. Na transformação de benzotiofeno, também houve uma diminuição da conversão nos catalisadores $Zn\beta_{(TC)}$ e $Zn\beta_{(MF)}$. No entanto, o $Zn\beta_{(TC)}$ apresentou um aumento na formação de H_2S sem a formação de reações de alquilação, condensação e formação de compostos pesados em relação à zeólita $HB_{(P)}$ e ao catalisador $Zn\beta_{(MF)}$, no qual a formação de compostos pesados aumentou em detrimento da formação de H_2S . A formação de H_2S e compostos mais pesados, a partir do benzotiofeno, está relacionada à presença de sítios ácidos de Lewis e reações de transferência de hidrogênio (CAN et al., 2007). Pode-se inferir que os sítios de Lewis gerados pela incorporação de Zn por troca catiônica e os presentes no ZnO da mistura física são diferentes, favorecendo o deslocamento de enxofre para frações mais leves ou mais pesadas da faixa da gasolina, respectivamente.

Conclusões

Adição de Zn em zeólita Beta promove a formação de catalisadores promissores para o abatimento de enxofre no FCC, podendo-se deslocar o enxofre para frações mais leves ou pesadas a partir da faixa da gasolina. O processo de incorporação de Zn por troca catiônica não modificou as propriedades texturais e estrutura da zeólita Beta. Além disso, catalisador $Zn\beta_{(TC)}$ foi o mais promissor para uso como aditivo de redução catalítica de enxofre na gasolina, pois resultou em uma menor quantidade de produtos condensados e promoveu o deslocamento de uma maior quantidade de enxofre da gasolina, seletivamente, na forma de H_2S para frações mais leves, como GLP e gases C_1-C_2 , que possuem processos de fácil separação e enxofre. Embora a utilização de mistura física com ZnO ($Zn\beta_{(MF)}$) ter apresentado menor formação de H_2S , a maior formação de compostos sulfurados pesados também pode ser uma estratégia interessante, que desloca enxofre da gasolina para frações mais pesadas, como diesel e óleo combustível. Essas frações permitem maiores teores de enxofre, devido aos seus processos de purificação que não prejudicarem as especificações finais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, ao CNPq e a Capes.

Referências Bibliográficas

BATISTELA, Vagner Roberto et al. ZnO supported on zeolites: Photocatalyst design, microporosity and properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 513, p. 20-27, 2017.

CAN, Fabien et al. FCC gasoline sulfur reduction additives: Mechanism and active sites. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 1, p. 79-92, 2007.

ISLAM, Aminul et al. Progress in recent sustainable materials for greenhouse gas (NO_x and SO_x) emission mitigation. **Progress in Materials Science**, v. 132, p. 101033, 2023.

JANAKI, A. Chinnammal; SAILATHA, E.; GUNASEKARAN, S. Synthesis, characteristics and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 144, p. 17-22, 2015.

KARTHIKEYANI, A. V[†] et al. In situ FCC gasoline sulfur reduction using spinel based additives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 42, p. 26529-26544, 2017.

KWEON, Sungjoon et al. Nickel silicate beta zeolite prepared by interzeolite transformation: A highly active and stable catalyst for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133364, 2022.

NIU, Xianjun et al. Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics. **Fuel Processing Technology**, v. 157, p. 99-107, 2017.

PENG, Liu et al. Removal of U (VI) from aqueous solution using TiO₂ modified β -zeolite. **Radiochimica Acta**, v. 105, n. 12, p. 1005-1013, 2017.

PINILLA-HERRERO, Irene et al. Finding the active species: The conversion of methanol to aromatics over Zn-ZSM-5/alumina shaped catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 394, p. 416-428, 2021.

POTAPENKO, Oleg V. et al. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117, p. 177-184, 2012.

SANTOS, Ronaldo Costa. Craqueamento catalítico do tiofeno sobre zeólita beta modificada com zinco. 2018. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

SANTOS, Ronaldo Costa et al. Thiophene cracking on zinc modified beta zeolite. **Molecular Catalysis**, v. 470, p. 112-119, 2019.

THAKUR, R.; BARMAN, S.; GUPTA, R. Kumar. Synthesis of cumene by transalkylation over modified beta zeolite: a kinetic study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 957-967, 2016.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TONG, Mingquan et al. Synthesis of chiral polymorph A-enriched zeolite Beta with an extremely concentrated fluoride route. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 11521, 2015.

VALADARES, Deborah S. et al. Niobium on BEA dealuminated zeolite for high selectivity dehydration reactions of ethanol and xylose into diethyl ether and furfural. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1269, 2020.

XU, Jiawen et al. Synthesis of high hydrophobicity USY zeolite with excellent VOCs adsorption performance under humid condition: Combined strategy of high temperature steam and acid treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 329, p. 124914, 2024.