

# O EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE COBALTO EM ZEOLITA BETA NAS REAÇÕES DE DESSULFURIZAÇÃO DE TIOFENO E HEXANO EM CONDIÇÕES DE FCC

Daniel F. Almeida<sup>1,2</sup>, Anderson C. S. Silva<sup>1</sup>, Zaíne B. Silva<sup>1</sup>, Vanessa N. Monteiro<sup>1</sup>, Amanda Lienthier da Silva<sup>1,2</sup>, Ronaldo C. Santos<sup>2,3</sup>, Luiz A. M. Pontes<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Bahia – UFBA,

<sup>2</sup> Centro Universitário, SENAI CIMATEC,

<sup>3</sup> Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação – IBTR.

**Palavras-Chave:** Dessulfurização, Cobalto, Zeólita.

## Introdução

Os organossulfurados presentes na gasolina e outros combustíveis fósseis são responsáveis por emissões atmosféricas de  $\text{SO}_x$ , as quais ocasionam diversos problemas ambientais e à saúde humana (ISLAM et al., 2023; ALMEIDA et al., 2024). Por isso, as legislações de diversos países têm se tornado mais rigorosas em relação às quantidades de enxofre presentes nos combustíveis, principalmente na gasolina (IBRAHIM et al., 2017; NUHU 2013).

O craqueamento catalítico de leito fluidizado (FCC) é uma unidade importante e estratégica na produção de combustíveis na indústria, sendo responsável pela produção de grande parte da gasolina em uma refinaria (FERREIRA et al., 2023). No entanto, ela contribui com aproximadamente 90% dos organossulfurados presentes neste combustível (KARTHIKEYANI et al., 2017). O que a torna um ponto chave no estudo de tecnologias de dessulfurização para atender aos teores de enxofre exigidos no mercado. A gasolina oriunda dessa unidade contém majoritariamente organossulfurados característicos, como o tiofeno e alquiltiofenos de cadeia curta, que são formados no processo de transformação de organossulfurados mais pesados presente na carga (CHENG et al., 1998; BRUNET et al., 2005). O tiofeno é o composto menos reativo da faixa da gasolina devido à sua maior aromaticidade, mas na presença de catalisadores contendo metais na forma de óxidos pode sofrer reações de craqueamento, alquilação e condensação (BRYDEN et al., 2015).

Por isso, o uso de aditivos catalíticos misturados ao catalisador principal de FCC é uma alternativa promissora capaz de promover o craqueamento seletivo dos compostos tiofênicos durante o processo de FCC, convertendo estas espécies compostos mais leves de fácil tratamento, como o  $\text{H}_2\text{S}$ , ou outros compostos mais pesados (ALMEIDA et al., 2024). A vantagem para utilização dessa tecnologia consiste na dessulfurização *in situ*, usando-se co-reagentes do meio reacional para o abatimento de enxofre na faixa da gasolina, evitando-se o amplo uso de unidades de dessulfurização adjacentes, que aumentam os custos de operação e podem reduzir a qualidade do produto final (DEL RIO et al., 2013).

Para a formulação desses aditivos de redução de enxofre na gasolina, metais como Mg, Al, Zn, Ni, Cu e Ag, na forma de óxidos puros, óxidos mistos, espinélio ou incorporados em zeólitas, têm sido amplamente estudados (KARTHIKEYANI et al., 2017; POTAPENKO et al., 2012a). Dentre eles, os metais de transição, quando suportados, são capazes de formar espécies oxidadas com acidez de Lewis que aumenta a interação desses compostos tiofênicos na superfície, favorecendo as reações de craqueamento bimoleculares que promovem a formação de H<sub>2</sub>S e compostos pesados (CAN et al., 2007). Catalisadores contendo espécies de cobalto suportadas apresentam acidez de Lewis e podem apresentar comportamento semelhante no craqueamento de organossulfurados a metais de transição, como Zn, que possuem resultados promissores na literatura (SANTOS et al., 2019). No entanto, poucos trabalhos na literatura estudaram a aplicação de cobalto em catalisadores para o uso em aditivos de redução de enxofre na gasolina em FCC, nos quais o cobalto foi suportado em alumina ou juntamente com outros metais, como Zn, em uma mistura de materiais mesoporosos e argila, compondo formulações que apresentaram resultados comparáveis com metais de transição promissores (KARAKHANOV et al., 2016; SHUHONG et al., 2016; SHANQING et al., 2011). Além disso, a investigação da incorporação de Co em materiais ativos em reações de craqueamento, como as zeólitas, que são amplamente utilizadas nas unidades FCC, deve ser realizada no âmbito de aditivos de redução de enxofre na gasolina, para avaliar as potencialidades dessa formulação. A zeólita Beta, por exemplo, tem se apresentado como uma promissora alternativa para esse fim devido à sua alta seletividade adsortiva a compostos tiofênicos (SANTOS et al., 2019; PENZIEN et al., 2004).

Nesse contexto este trabalho tem como objetivo investigar a incorporação de cobalto na zeólita Beta (SAR 18) no craqueamento catalítico de tiofeno em hexano. A incorporação de Co por impregnação foi comparada com a zeólita pura, para verificar o efeito das espécies de Co suportadas na sua estrutura e na distribuição de produtos de hidrocarbonetos e sulfurados nas reações de dessulfurização em condições de FCC, verificando-se a seletividade à formação de produtos mais leves, como H<sub>2</sub>S, ou de compostos de enxofre pesados.

## Material e Métodos

A zeólita Beta na forma amoniacal (Zeolyst, CP814N, SAR 18) foi usada como material precursor para a preparação do suporte catalítico, na forma protônica (HBEA), através de calcinação em forno mufla sob fluxo de ar a 500 °C por 3 h com aquecimento gradual de 10 °C/min com patamares de 15 min a cada 100 °C. A incorporação do cobalto foi realizada por impregnação úmida, calculada para uma razão Co/Al de 0,2 mol/mol, mantendo-se a zeólita em suspensão com a solução aquosa do sal precursor (CoCl<sub>2</sub>) sob agitação constante por 24 h.

Os catalisadores foram caracterizados DRX usando-se um difratômetro Rigaku Miniflex (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 30 mA em um intervalo 2 $\theta$  entre 5-80° a 10 °/min. A composição química foi determinada por FRX com o equipamento Bruker S2 Ranger. As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N<sub>2</sub> a -196 °C com o equipamento Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram pré-tratadas a 300 °C sob micro vácuo por 6h. A área superficial interna, volume de mesoporos e de microporos foram determinados pelos métodos BET, BJH e t-plot, respectivamente. A densidade e força dos sítios ácidos foi determinada TPD de NH<sub>3</sub>, no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. As amostras (100

mg) foram pré-tratadas a 350 °C por 1 h sob fluxo de He (30 mL/min) e posteriormente, submetidas a um fluxo de amônia (10% em He mol/mol) por 30 min. A dessorção programada de NH<sub>3</sub> foi feita de 120 a 550 °C a 15 °C/min. A razão Bronsted/Lewis dos sítios ácidos foi determinada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância difusa (DRIFTS), através de um espectrômetro Bruker Vertex 70 com detector MCT contendo uma câmara aquecida com janelas de ZnSe da Harrick em fluxo de argônio. As amostras foram pré-tratadas a 350°C por 1 h sob fluxo de argônio (60 mL/min). O vapor de piridina foi inserido em pulsos no fluxo gasoso até a saturação da amostra a 150 °C e mantido nesta temperatura por 1 h para a remoção da piridina fisissorvida. Os espectros de 1650 a 1400 cm<sup>-1</sup> foram obtidos a uma acumulação de 180 scans com resolução nominal de 4 cm<sup>-1</sup>. Os experimentos de redução à temperatura programada (TPR) foram realizados utilizando o equipamento Micromeritics Autochem 2920 com um reator tubular em U de quartzo. As amostras foram pré-tratadas a 150 °C em fluxo de He por 1 h. Os experimentos iniciaram-se a 50 °C e prosseguiram até 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 K/min e um fluxo de 50 mL/min de H<sub>2</sub> (10% em He, v/v). O consumo de H<sub>2</sub> foi monitorado por um detector de condutividade térmica (TCD).

As reações do hexano e do tiofeno foram avaliadas em uma unidade catalítica, contendo um reator de leito fixo em fase gás, na pressão de 101,4 kPa e temperatura de 500 °C, conforme metodologia de reação, análise cromatográfica e cálculo de conversões ou seletividades do trabalho de Santos et al., (2019). O índice de transferência de hidrogênio foi calculado conforme trabalho de Potapenko et al., (2012a).

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os resultados de DRX, FRX e as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub>, com os seus respectivos parâmetros texturais calculados dos catalisadores estudados.

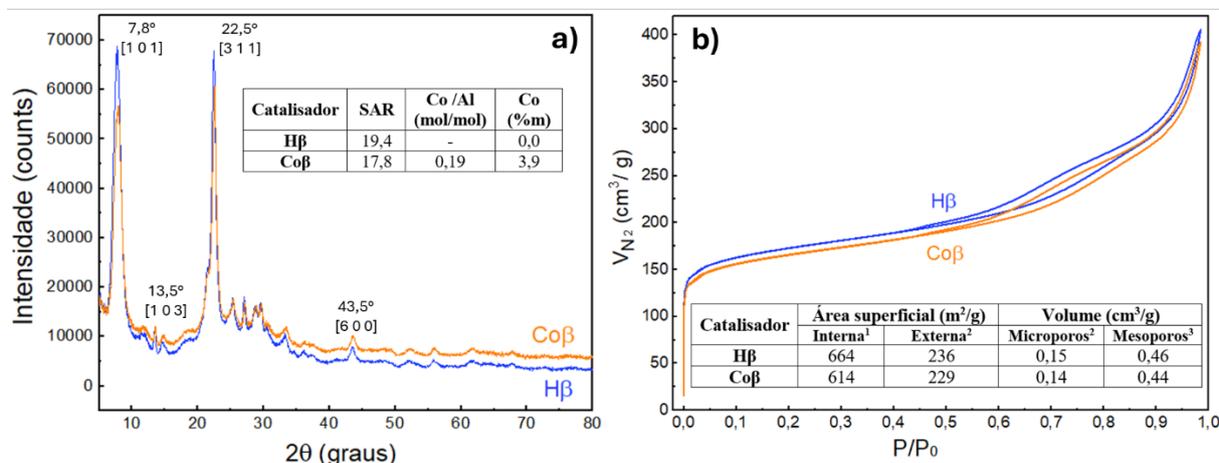


Figura 1 - Resultados estruturais, texturais e de composição química: a) Difratogramas de DRX e dados de FRX; b) Isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> com os dados calculados por <sup>1</sup>BET, <sup>2</sup>t-plot e <sup>3</sup>BJH.

Os picos de difração identificados na Figura 1a correspondem aos planos cristalinos típicos da zeólita Beta (OMEGNA et al., 2004; TONG et al., 2015; VALADARES et al., 2020). Não foram observadas mudanças significativas de intensidade nas fases cristalinas no catalisador Coβ em relação à Hβ, podendo-se inferir que a incorporação de Co não alterou a

estrutura das zeólitas. A ausência de picos relacionados à óxidos de Co podem indicar que as espécies formadas estão bem dispersas na superfície da zeólita.

As isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores Co $\beta$  e H $\beta$  mostradas, na Figura 1b, apresentam uma combinação de isotermas Tipo I (preenchimento de microporos em pressões relativas muito baixas) e Tipo IV em pressões mais altas (preenchimento de mesoporos), com loops de histerese tipo H3 (EL FERGANI et al., 2020). Essas características podem estar associadas a formação de agregados de partículas em forma de placas com poros em forma de fenda (SING, 1985). Os parâmetros calculados pelos métodos BET, BJH e t-plot não mostraram mudanças significativas dos valores com a incorporação de Co, podendo-se inferir que houve preservação das propriedades texturais da zeólita no catalisador Co $\beta$ .

A Figura 2 apresenta as análises de TPD-NH<sub>3</sub> e DRIFTS de piridina, determinando o número de sítios ácidos, a força desses sítios e a razão de sítios Bronsted/Lewis (B/L) dos catalisadores estudados.

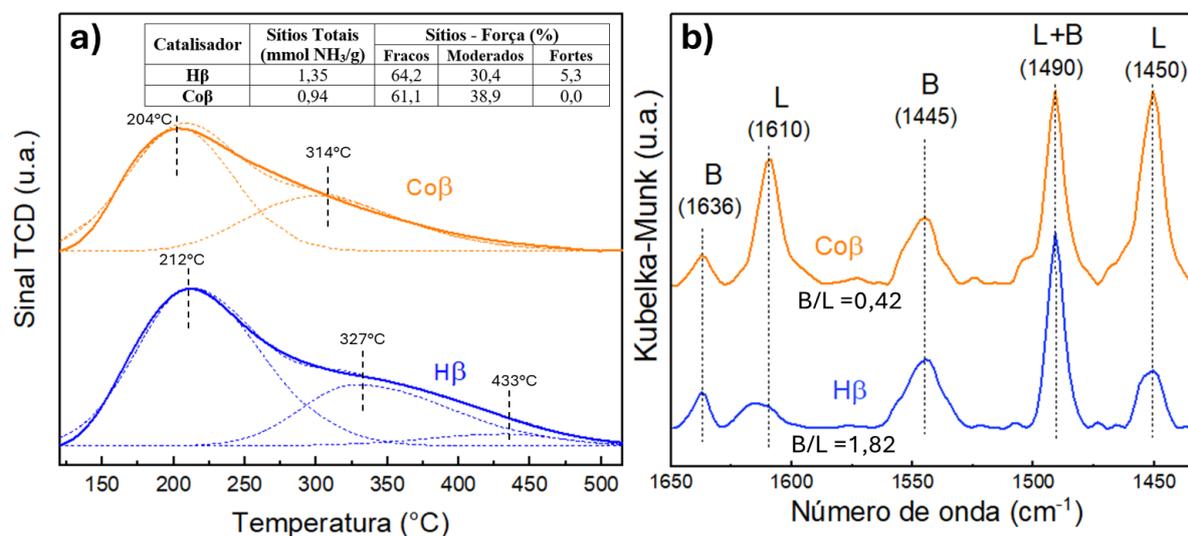


Figura 2 - Resultados de acidez: a) TPD-NH<sub>3</sub>; b) DRIFTS de piridina.

Analisando a Figura 2a, verifica que a incorporação de Co diminuiu o número de sítios ácidos totais. Além disso, os resultados de deconvolução mostraram a grande redução de sítios fortes em altas temperaturas. O deslocamento dos valores de temperatura dos sítios fracos e moderados evidencia que o catalisador Co $\beta$  possui sítios mais fracos. O DRIFTS de piridina (Figura 2b) mostra uma grande diminuição da razão B/L com a incorporação de Co devido à formação de grande proporção de sítios de Lewis. A Figura 3 apresenta a análise de TPR do catalisador Co $\beta$  na faixa de 200-1000 °C.

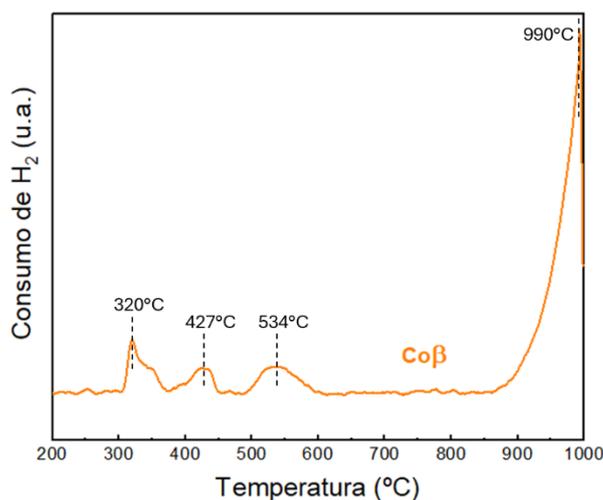


Figura 3 - Análise de TPR do catalisador Coβ.

Analisando os perfis de consumo de H<sub>2</sub> do catalisador Coβ, os picos localizados na faixa de 300-600 °C estão relacionados à diferentes tipos de óxidos de cobalto (extra-rede) fracamente ligados ao suporte, como oxo-cations [Co-O-Co]<sup>2+</sup> e/ou CoO<sub>x</sub> estabilizados dentro da zeólita (GUTIERREZ et al., 2014; JANAS et. al., 2007). No entanto, o pico de maior consumo que se estende de 900 °C ao limite da análise (1000 °C), está relacionado com espécies de Co<sup>2+</sup> de troca iônica com coordenação tetraédrica ligado fortemente a zeólita (Mihaylova et al., 2006; DZWIGAJ et al., 2006). Esse pico evidencia a grande quantidade desses cátions em relação à espécies óxidas maiores, corroborando com a grande dispersão de Co sugerida na análise de DRX.

A Figura 4a mostra os produtos da transformação do hexano a 500 °C em conversões na faixa de 9-16 % mol. Eles foram classificados em produtos de reações de craqueamento (produtos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>), de isomerização (produtos C<sub>6</sub>), alquilação, desidrogenação e outras (oligomerização e formação de desconhecidos). Na Figura 1b, os produtos de hidrocarbonetos foram classificados de acordo com o número de carbonos da cadeia.

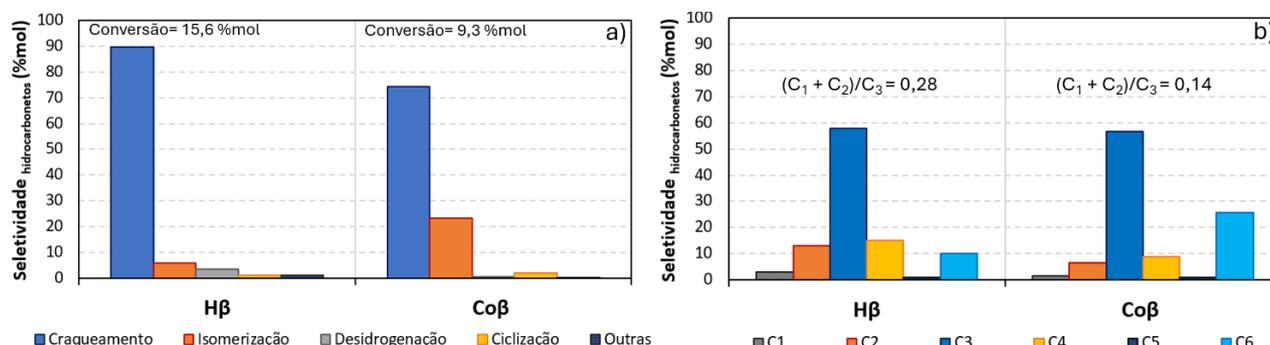


Figura 4 - Produtos da transformação do hexano: a) reações; b) n° de carbono.

Analisando a Figura 4a, verifica-se que as reações de craqueamento são predominantes em ambos os catalisadores (>70%mol), comparados nas mesmas condições reacionais. No entanto, adição de cobalto na zeólita Beta aumentou as reações de isomerização em detrimento das reações de craqueamento e diminuiu a atividade catalítica, apresentando uma conversão de 9,3 %mol, comparado com a Hβ (15,6 %mol). Esses resultados estão de acordo com a análise de TPD-NH<sub>3</sub>, na qual a diminuição do número e força dos sítios ácidos verificada com a incorporação de Co, justifica a redução da atividade catalítica na conversão de hexano e a

presença de mais produtos isomerizados no catalisador Co $\beta$ . A distribuição de produtos craqueados/isomerizados no craqueamento de hidrocarbonetos está relacionada com a natureza e força dos sítios ácidos envolvidos, sendo que a isomerização ocorre rapidamente e necessita de menor energia de ativação (SANTOS et al., 2019).

Na Figura 4b, a maior proporção de compostos C<sub>6</sub>, no catalisador Co $\beta$ , representa o aumento de isômeros do hexano na distribuição de produtos. No entanto, a maior proporção de compostos C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> em relação à compostos C<sub>3</sub>, observada no catalisador H $\beta$ , é consequência da maior ocorrência de craqueamento protolítico (ALMEIDA et al., 2024). Esse mecanismo de craqueamento monomolecular ocorre com a formação de íons carbônios a partir de parafinas adsorvidas em sítios de Bronsted fortes. Como visto, na análise de DRIFTS de piridina (Figura 2b), a zeólita H $\beta$  possui maior relação B/L e mais sítios moderados e fortes pelo TPD-NH<sub>3</sub>. A incorporação de cobalto, por sua vez, diminuiu a relação B/L e a força dos sítios ácidos. A presença de espécies catiônicas Co<sup>2+</sup> isoladas aumentou a acidez de Lewis que favorece os mecanismos reacionais bimoleculares a partir da formação de íons carbênios, promovendo a formação de compostos ramificados, como o isômero C<sub>6</sub> do hexano.

A Figura 5 mostra os produtos da transformação do tiofeno a 500 °C, em conversões na faixa de 30-40 % mol, em que foram divididos nas reações de formação: de H<sub>2</sub>S, de mercaptanas (formação de tióis), de alquilados (metil-, etil- e propil-tiofenos), de condensados (benzotiofenos, dibenzotiofenos).

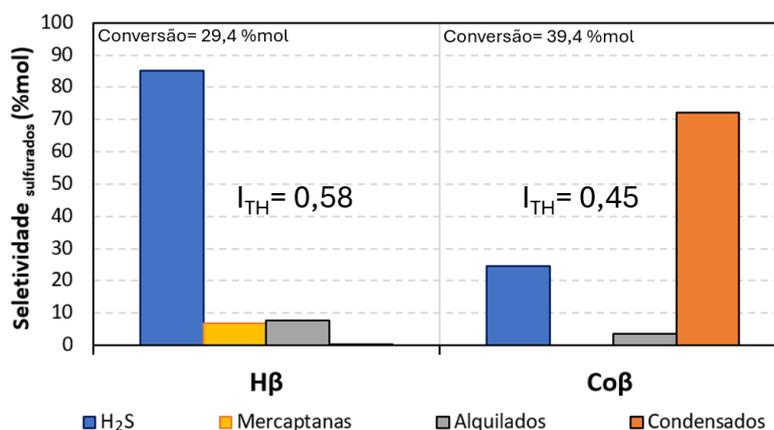


Figura 5 - Produtos da transformação do tiofeno.

Na transformação do tiofeno, houve uma grande diferença na distribuição dos produtos sulfurados em relação aos dois catalisadores estudados. A incorporação de Co na zeólita Beta aumentou a conversão de tiofeno, em torno de 34% em relação à zeólita H $\beta$ , podendo-se inferir o papel dos sítios de Lewis formados no aumento da interação e reações com organossulfurados. No entanto, o catalisador Co $\beta$  apresentou uma diminuição na formação de H<sub>2</sub>S mercaptanas (produtos do craqueamento do tiofeno), favorecendo a formação de condensados em relação à H $\beta$ .

Conforme mostrado na Figura 5, a incorporação de Co também diminuiu as reações de transferência de hidrogênio em relação à zeólita H $\beta$ , na qual apresentou valor em torno de 23% maior que o Co $\beta$ . A formação de H<sub>2</sub>S, a partir do tiofeno em zeólitas, está relacionada à presença de sítios ácidos de Lewis que aumentam a interação com os organossulfurados, favorecendo as reações de transferência de hidrogênio que saturam o anel tiofênico, aumentando a sua

reatividade para reações de craqueamento (POTAPENKO et al., 2012b). Embora a incorporação de cobalto aumente a acidez de Lewis e promova maior atividade das reações com o tiofeno, os sítios de Lewis gerados não favorecem as reações de transferência de hidrogênio quanto as reações de formação de condensados. A formação de benzotiofenos e outros organossulfurados mais pesados são formados a partir da alquilação dos metil-tiofenos presentes nos produtos de sulfurados através de sucessivas reações com olefinas do meio reacional (POTAPENKO et al., 2012a).

A maior formação de  $H_2S$  verificada no catalisador  $H\beta$  é uma importante estratégia de abatimento de organossulfurados, devido à sua facilidade de separação dos produtos de craqueamento nas unidades industriais. Entretanto, o aumento da conversão evidenciada no catalisador  $Co\beta$  atrelado à formação de condensados, além da formação de  $H_2S$  verificada, pode mostrar uma maior remoção de enxofre da faixa da gasolina. Esse catalisador desloca mais enxofre, somando a quantidade deslocada para frações mais leves e mais pesadas, a partir da faixa da gasolina, que é composta pelo tiofeno não reagido e os alquiltiofenos (metil-, etil- e propil-tiofenos). O rendimento calculado dos produtos deslocados da faixa da gasolina no catalisador  $Co\beta$  (na forma de condensados e  $H_2S$ ) foi de 38 % mol, enquanto no catalisador  $H\beta$  (na forma de  $H_2S$  e mercaptanas) foi de 27 % mol, evidenciando-se o potencial do  $Co\beta$  como aditivo de redução de enxofre.

## Conclusões

As análises físico-químicas de caracterização dos catalisadores estudados mostraram que o processo de incorporação de Co por impregnação não modificou significativamente as propriedades estruturais e texturais da zeólita Beta, utilizada como suporte catalítico. Análises mais detalhadas, como TPD- $NH_3$ , TPR e DRIFTS de piridina, mostraram que o cobalto foi incorporado de forma bem dispersa em espécies químicas que promoveram uma maior acidez de Lewis. Nos testes reacionais, os catalisadores estudados foram ativos para as reações de craqueamento de hidrocarbonetos e abatimento de organossulfurados da faixa da gasolina. A zeólita Beta pura ( $H\beta$ ) favoreceu as reações de craqueamento do hexano e a formação de organossulfurados mais leves, enquanto a incorporação de Co na zeólita ( $Co\beta$ ) favoreceu um aumento das reações de isomerização de hexano em detrimento das reações de craqueamento e uma grande formação de compostos condensados a partir do tiofeno. Além disso, a modificação das propriedades ácidas com a incorporação de Co desempenharam um papel significativo nas reações envolvidas. Elas aumentaram a interação com os organossulfurados, promovendo uma maior atividade catalítica das reações com o tiofeno e, conseqüentemente, um maior rendimento de produtos sulfurados. Isso promoveu, no catalisador  $Co\beta$ , um maior deslocamento do enxofre para frações mais leves e pesadas somadas, embora ele tenha apresentado uma menor formação de  $H_2S$  em comparação ao  $H\beta$ . A formação de organossulfurados pesados pode ser uma estratégia interessante para o processo de dessulfurização in situ no FCC com uso de aditivos, pois podem ser separados em frações mais pesadas, como diesel e óleo combustível. Essas frações possibilitam a presença de teores mais elevados de enxofre, uma vez que seus processos de purificação não comprometem a qualidade e as especificações finais desses combustíveis, mostrando que o catalisador  $Co\beta$  é promissor para uso como aditivo redutor de enxofre na gasolina.

## 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

- ALMEIDA, D. F.; SANTOS, R. C.; LAM, Y. L.; FERREIRA, J. M. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; BALLESTEROS-PLATA, D.; LÁZARO-MARTÍNEZ, J.M.; MARTÍNEZ, A.; ARRIBAS, M. A.; PONTES, L. A. M. Desulfurization reactions of thiophene and cyclohexane over Zn and Nb modified zeolites in FCC process. *Catalysis Today*, 444, 115009, 2025.
- BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: General*, 278 (2), 143-172, 2005.
- CAN, F.; TRAVERT, A.; RUAUX, V.; GILSON, J.; MAUGÉ, F.; HU, R.; WORMSBECHER, R. F. FCC gasoline sulfur reduction additives: Mechanism and active sites. *Journal of Catalysis*, 249 (1), 79-92, 2007.
- CHENG, W. C.; KIM, G.; PETERS, A. W.; ZHAO.; RAJAGOPALAN, K.; ZIEBARTH, M. S.; PEREIRA, C. J. Environmental fluid catalytic cracking technology. *Catalysis Reviews*, 40 (1-2), 39-79, 1998.
- DEL RIO, D.; BASTOS, R.; SEDRAN, U. Commercial additives for sulfur control in FCC gasoline: Overall analysis of their impact on LCO and gasoline. *Catalysis today*, 213, 206-210, 2013.
- EL FERGANI, M.; CANDU, N.; TUDORACHE, M.; GRANGER.; PARVULESCU, I.; COMAN, S. M. Optimized Nb-based zeolites as catalysts for the synthesis of succinic acid and FDCA. *Molecules*, 25 (21), 4885, 2020.
- FERREIRA, J. M. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ARANDA, D. A. G. FCC catalyst accessibility—A review. *Catalysts*, 13 (4), 784, 2023.
- GUTIERREZ, L.; LOMBARDO, E. A. Steam resistant CoLa-mordenite catalysts for the SCR of NO<sub>x</sub> with CH<sub>4</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 360 (2), 107-119, 2009.
- IBRAHIM, M. H.; HAYYAN, M; HASHIM, M. A.; HAYYAN, A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1534-1549, 2017.
- ISLAM, A.; TEO, S. H.; NG, C. H.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; CHOONG, S. Y. T.; AWUAL, M. R. Progress in recent sustainable materials for greenhouse gas (NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>) emission mitigation. *Progress in Materials Science*, 132, 101033, 2023.
- JANAS, J.; MACHEJ, T.; GURGUL, J.; SOCHA, R.; CHE, M.; DZWIGAJ, S. Effect of Co content on the catalytic activity of CoSiBEA zeolite in the selective catalytic reduction of NO with ethanol: Nature of the cobalt species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (3-4), 239-248, 2007.
- KARAKHANOV, E. A.; GLOTOV, A.; NIKIFOROVA, A. G.; VUTOLKINA, A.; IVANOV, A. O.; KARDASHEV, S.; MAKSMOV, A. L.; LYSENKO, S. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal. *Fuel Processing Technology*, 153, 50-57, 2016.
- KARTHIKEYANI, A.; ANANTHARAMAN, N.; PRABHU, K. M.; KUMARESAN, L.; PULIKOTTIL, C. A.; RAMAKUMAR, S. S. In situ FCC gasoline sulfur reduction using spinel based additives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (42), 26529-26544, 2017.
- MIHAYLOVA, A.; HADJIIVANOV, K.; DZWIGAJ, S.; CHE, M. Remarkable effect of the preparation technique on the state of cobalt ions in BEA zeolites evidenced by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and NO, TPR and XRD. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (39), 19530-19536, 2006.
- OMEGNA, A.; VASIC, M.; VAN BOKHOVEN, J. A.; PIRNGRUBER, G.; PRINS, R. Dealumination and realumination of microcrystalline zeolite beta: an XRD, FTIR and quantitative multinuclear (MQ) MAS NMR study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2), 447-452, 2004.
- PENKOVA, A.; DZWIGAJ, S.; KEFIROV, R.; HADJIIVANOV, K.; CHE, M. Effect of the preparation method on the state of nickel ions in BEA zeolites. A study by fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed CO and NO, temperature-programmed reduction, and X-Ray diffraction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (24), 8623-8631, 2007.





PENZIEN, J.; ABRAHAM, A.; VAN BOKHOVEN, J. A.; JENTYS, A.; MÜLLER, T. E.; SIEVERS, C.; LERCHER, J. A. Generation and characterization of well-defined Zn<sup>2+</sup> Lewis acid sites in ion exchanged zeolite BEA. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (13), 4116-4126, 2004.

POTAPENKO (A), O. V.; DORONIN, V. P.; SOROKINA, T. P. Influence of [H]-donating activity of hydrocarbons on transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. *Petroleum Chemistry*, 52, 55-59, 2012.

POTAPENKO (B), O. V.; DORONIN, V.P.; SOROKINA, T.; TALSII, V.P.; LIKHOLOBOV, V. A. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117, 177-184, 2012.

SANTOS, R. C.; ALMEIDA, D. F.; DE AGUIAR PONTES, D.; LAU, L. Y.; PONTES, L. A. M. Thiophene cracking on zinc modified beta zeolite. *Molecular Catalysis*, 470, 112-119, 2019.

SHANQING, Yu. Desulfurization additive for product obtained by hydrocarbon oil cracking and preparation and application thereof. Depositante: Yu Shanqing. CN102274721A. Depósito: 03 mar. 2011. Concessão: 14 dez. 2011.

SHUHONG, Sun. Catalyst for reducing sulfur content of catalytically cracked gasoline and preparation method thereof. Depositante: Sun Shuhong. CN105778979A. Depósito: 22 dez. 2014. Concessão: 20 jul. 2016.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57 (4), 603-619, 1985.

TONG, M.; ZHANG, D.; FAN, W.; XU, J.; ZHU, L.; GUO, W.; YAN, W.; YU, J.; QIU, S.; WANG, J.; DENG, F.; XU, R. Synthesis of chiral polymorph A-enriched zeolite Beta with an extremely concentrated fluoride route. *Scientific Reports*, 5 (1), 11521, 2015.

VALADARES, D. S.; CLEMENTE, M. C. H.; DE FREITAS, E. F.; MARTINS, G. A.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. Niobium on BEA dealuminated zeolite for high selectivity dehydration reactions of ethanol and xylose into diethyl ether and furfural. *Nanomaterials*, 10 (7), 1269, 2020.