

# AVALIAÇÃO DO EFEITO DA MODIFICAÇÃO NA ACIDEZ DE BRØNSTED PROMOVIDA PELA DESSILICAÇÃO DA ZEÓLITA BETA NA TRANSFORMAÇÃO DO 2-METILTIOFENO

Angélica Amaral de Oliveira<sup>1</sup>  
Isabelle Nascimento Araújo<sup>2</sup>  
Vivian Lima dos Santos<sup>3</sup>  
Ronaldo Costa Santos<sup>4</sup>  
Luis Antônio Magalhães Pontes<sup>5</sup>

## RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores que visam a transformação de compostos sulfurados *in situ* no FCC vem ganhando destaque com o aumento do rigor das legislações ambientais em todo o mundo. A acessibilidade aos sítios catalíticos e a acidez destes catalisadores são parâmetros chaves para a dessulfurização. Neste trabalho foi avaliado as modificações na força dos sítios ácidos de Brønsted promovida pela dessilicação da zeólita Beta e o efeito desta sobre a transformação do 2-metiltiofeno em uma corrente de n-hexano. As zeólitas foram analisadas por fisissorção de N<sub>2</sub>, DRX e FRX. Os testes catalíticos foram realizados a 500 °C com WHSV de 0,83 s<sup>-1</sup>. A geração de mesoporosidade na zeólita Beta promoveu um aumento na acessibilidade aos sítios ácidos fortes de Brønsted, favorecendo as reações de craqueamento nas transformações do n-hexano e do 2-metiltiofeno em detrimento das reações de isomerização. Os principais produtos da transformação do 2-metiltiofeno foram H<sub>2</sub>S e mercaptanas, sendo que a formação destes produtos foi de 78% na zeólita Beta mesoporosa e 54% na zeólita precursora microporosa.

**Palavras-chave:** Mesoporosidade, Zeólita Beta, Dessulfurização, FCC, 2-metiltiofeno.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente atenção dada à poluição ambiental em todo o mundo motivou inúmeros países a restringir o teor de enxofre em combustíveis (GAO *et al.*, 2018). Especificamente na faixa da gasolina, a maior parte dos compostos sulfurados são provenientes da unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) (CLOUGH *et al.*, 2017; NADEINA *et al.*, 2018). A distribuição média de espécies de enxofre na gasolina de FCC é composta por 36% de

---

<sup>1</sup> Doutoranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, [ane\\_amaral95@hotmail.com](mailto:ane_amaral95@hotmail.com);

<sup>2</sup> Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Jorge Amado – UNIJORGE, [isabellenascimento@gmail.com](mailto:isabellenascimento@gmail.com);

<sup>3</sup> Graduanda pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Jorge Amado – UNIJORGE, [vivian.ls98@gmail.com](mailto:vivian.ls98@gmail.com);

<sup>4</sup> Professor orientador: Doutor, Universidade Federal da Bahia - UFBA, [ronaldo.ead@gmail.com](mailto:ronaldo.ead@gmail.com);

<sup>5</sup> Professor orientador: Doutor, Universidade Federal da Bahia - UFBA, [uolpontes@uol.com](mailto:uolpontes@uol.com).

benzotiofeno, 4,9% de tiofeno, 50,8% de alquiltiofenos e 8,3% de outros compostos (SANTOS, 2018).

A remoção dos compostos sulfurados é convencionalmente realizada por hidrodesulfurização (HDS), entretanto, esse processo leva a redução do número de octanas, diminuindo a qualidade e elevando o custo de produção do combustível (TANG *et al.*, 2015; ŽÁČEK *et al.*, 2014). Neste cenário, a redução do teor de enxofre *in situ* no FCC através da utilização de aditivos específicos que atuam como catalisadores de craqueamento de compostos tiofênicos, convertendo essas espécies em H<sub>2</sub>S, apresenta-se como uma tecnologia viável e de menor custo. Essas modificações se baseiam no controle das propriedades ácidas do catalisador e do aditivo (PLEKHOVA *et al.*, 2020; POTAPENKO *et al.*, 2020).

A zeólita Beta microporosa vem sendo estudada como catalisador em processos de dessulfurização devido a sua capacidade de promover reações de transferência de hidrogênio e boa capacidade adsortiva a compostos sulfurados (SANTOS *et al.*, 2019b). No entanto, esta pode apresentar restrições a acessibilidade dos sítios ativos por moléculas volumosas, dificultando a difusão molecular no interior da estrutura, o que pode ser superado pela geração de mesoporosidade (ZHOU *et al.*, 2017).

A geração de mesoporosidade em zeólitas pode ser realizada por metodologias pós-síntese (*top-down*), tais como a dessilicação ou desaluminação (LOSCH *et al.*, 2017). Entre estas, a dessilicação se destaca como um método eficiente e econômico para a obtenção de mesoporosidade intracristalina (TARACH *et al.*, 2014). Este tipo de mesoporosidade é de interesse devido a alta ocorrência de sítios ácidos de Brønsted do tipo BH (Si-OH-Al) em poros intracristalinos (ZHAI *et al.*, 2017). A geração de mesoporosidade intracristalina e a formação de defeitos na superfície externa das zeólitas podem aumentar a atividade catalítica para reações de craqueamento que ocorrem em sítios ácidos de Brønsted (PASHKOVA *et al.*, 2015). Nesse contexto, este trabalho avaliou as modificações na força dos sítios ácidos de Brønsted promovida pela dessilicação da zeólita Beta e o efeito desta sobre a transformação do 2-metiltiofeno em uma corrente de n-hexano.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Geração de mesoporosidade

Foi utilizada a zeólita Beta comercial microporosa (Zeolyst CP814N, SAR 18), em sua forma protônica (HB), como precursora. Esta foi submetida ao tratamento alcalino com uma razão de 3,3 g do catalisador/100 mL com 0,1 mol/L de NaOH, a 75°C e 15 min para o

catalisador HBM01 e 0,2 mol/L de NaOH, a 65°C e 30 min para o HBM02. Posteriormente, a suspensão foi resfriada, centrifugada a uma velocidade de 9000 rpm durante 10 minutos, lavada com água deionizada até pH neutro e seca em estufa a temperatura de 90°C. Após a secagem, foi realizada uma troca iônica utilizando-se 25 mL de uma solução de NH<sub>4</sub>Cl (1 mol/L) para cada 1 g de catalisador, a 25°C, sob agitação constante durante 1h. Em seguida, as zeólitas foram novamente centrifugadas, lavadas com água deionizada, secas em estufa a 90°C e calcinadas com fluxo de ar e taxa de aquecimento de 5 °C /min durante 5h a 500°C.

## 2.2. Caracterização

A estrutura dos materiais foi analisada por Difração de Raios X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex, no intervalo de 2θ entre 5-90°, com uma rampa de varredura de 10°/min, utilizando radiação CuKα ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) operando a 40kV e 30mA. A determinação do valor de cristalinidade relativa foi calculada por comparação das áreas do pico 2θ = 22,5° das zeólitas mesoporosas e sua precursora (SUÁREZ *et al.*, 2019). As propriedades texturais foram avaliadas utilizando isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C, obtidas no equipamento Micromeritics – ASAP 2020, com as amostras pré-tratadas a 300°C sob vácuo por 6 horas. A composição química das zeólitas foi analisada por Fluorescência de Raios X (FRX), em equipamento Bruker S2 Ranger com radiação de Pd e detector XFlash® Silicon Drift.

## 2.3. Avaliação catalítica

Os catalisadores foram avaliados em uma unidade automatizada de teste catalítico dedicada a reações com compostos sulfurados, acoplada a um sistema de análise *online*. A reação foi realizada em fase gasosa utilizando uma corrente de n-hexano contendo 2-metiltiofeno com concentração de 100 ppm de enxofre (2-metiltiofeno), em um reator de leito fixo (5mg de catalisador), operando a pressão atmosférica, na temperatura de 500 °C. A vazão de entrada do reagente foi de 0,2 mL/min, utilizando N<sub>2</sub> como gás diluente e velocidade espacial 0,83 s<sup>-1</sup>. Os catalisadores foram pré-tratados *in situ* no reator com uma corrente de nitrogênio a 500 °C por 2 h.

Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Agilent® modelo 7890B. Na separação dos hidrocarbonetos foi utilizada uma coluna capilar Alumina clorada SUPELCO 50m x 0,32mm x 5µm, com Split 400:1 e um detector de ionização por chama (FID). A separação dos compostos sulfurados foi realizada em uma coluna capilar DB-Sulphur 40m x 0,32mm x 0,75µm, com Split 400:1 e detecção por quimiluminescência de enxofre com um queimador de Dual Plasma (SCD-DP). As conversões catalíticas do n-hexano e a do 2-

metiltiofeno foram calculadas a partir das equações 1 e 2, respectivamente. A formação dos produtos foi calculada a partir da equação 3.

$$\text{Conversão}_{\text{hexano}}(\%) = \frac{\text{mol}_{\text{hexano}}^0 - \text{mol}'_{\text{hexano}}}{\text{mol}_{\text{hexano}}^0} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Conversão}_{2\text{-metiltiofeno}}(\%) = \frac{\text{mol}_{2\text{-metiltiofeno}}^0 - \text{mol}'_{2\text{-metiltiofeno}}}{\text{mol}_{2\text{-metiltiofeno}}^0} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Formação}_x(\%) = \frac{\text{mol transformado para X}}{\text{mol reagido}} * 100 \quad (3)$$

Onde mol<sup>o</sup> é a quantidade em mols na entrada, mol' é o número de mols na saída do reator e X é o produto de interesse medido na saída do reator.

## 2.4. Teste $\alpha$

A taxa de reação de craqueamento do n-hexano pode ser utilizada como parâmetro para determinação indireta do número de sítios fortes de Brønsted (ALMEIDA *et al.*, 2018; KNOTT *et al.*, 2018). O teste foi realizado a uma velocidade espacial de 0,83s<sup>-1</sup>, temperatura de 500°C e pressão atmosférica. A taxa de reação foi expressa conforme a equação 4.

$$(-r_{\text{hexano}}) = \frac{(F_{\text{hexano}} * X_{\text{hexano}})}{W} \quad (4)$$

Onde  $-r_{\text{hexano}}$  é a taxa de consumo de n-hexano (mol/gcat.h);  $F_{\text{hexano}}$  é a sua vazão molar de alimentação (mol/h),  $X_{\text{hexano}}$  a conversão do hexano e  $W$  a massa de catalisador.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização dos catalisadores

As propriedades químicas, texturais e estruturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades químicas, texturais e estruturais dos catalisadores

| Catalisador | V <sub>microporos</sub> <sup>a</sup><br>(cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>mesoporos</sub> <sup>b</sup><br>(cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>total</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | S <sub>externa</sub> <sup>a</sup><br>(m <sup>2</sup> /g) | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | Cristalinidade<br>Relativa (%) <sup>c</sup> | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(SAR) <sup>d</sup> |
|-------------|--|---|--|--|---|---|--|
| HB          | 0,145  | 0,456   | 0,602                                      | 236  | 637                                     | 100   | 18   |
| HBM01       | 0,153  | 0,493   | 0,647                                      | 249  | 678                                     | 90  | 15   |
| HBM02       | 0,145  | 0,552   | 0,696                                      | 286  | 694                                     | 87  | 14   |

a) t-plot; b) V<sub>mesoporos</sub> = V<sub>total</sub> - V<sub>microporos</sub>; c) DRX; d) FRX.

A dessilicação da zeólita Beta ocasionou o aumento do volume de mesoporos e da área superficial externa e total, acompanhado pela diminuição da cristalinidade e do SAR. A dessilicação promove a geração da mesoporosidade através da hidrólise da ligação Si-O-Al, realizando uma extração seletiva do silício, a qual é favorecida pelo aumento da concentração de NaOH e da temperatura (GROEN *et al.*, 2004).

### 3.2. Transformação do n-hexano

Os testes catalíticos foram realizados a baixa conversão de n-hexano ( $\leq 14\%$ ). Os produtos de transformação do n-hexano foram categorizados a partir das reações de craqueamento (C1 a C5), isomerização (metil-pentanos e dimetil-butanos), ciclização (naftênicos) e desidrogenação (ciclo-alcenos). A formação a produtos de reações do hexano é apresentada na Tabela 2.

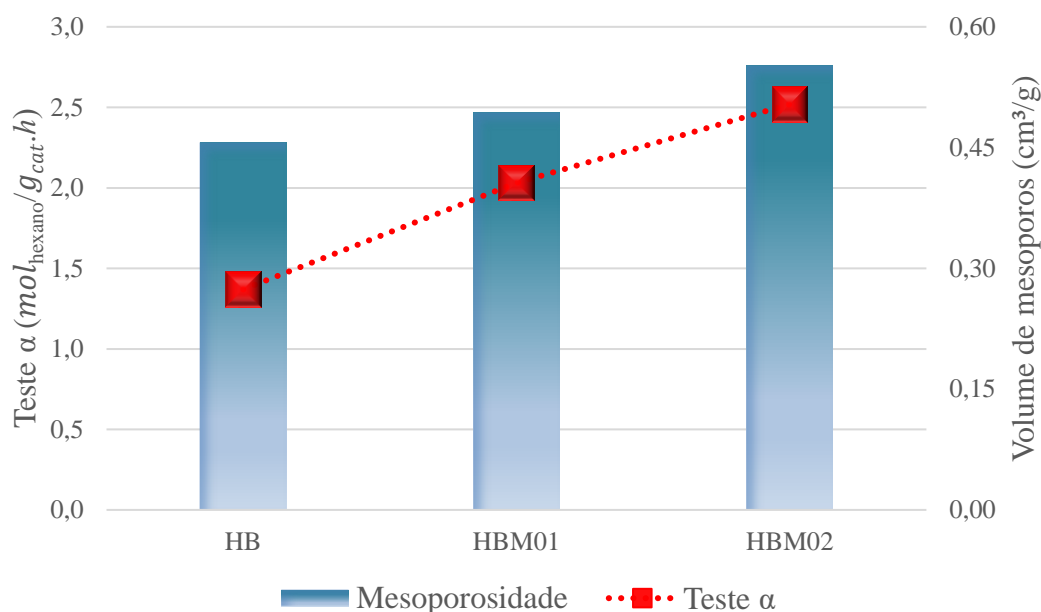
Tabela 2 – Formação aos produtos de reações do hexano

| Formação a reação (%) | HB | HBM01 | HBM02 |
|-----------------------|----|-------|-------|
| Craqueamento          | 88 | 92    | 93    |
| Isomerização          | 9  | 7     | 6     |
| Desidrogenação        | 1  | 0     | 0     |
| Ciclização            | 2  | 1     | 1     |

Sobre todos os catalisadores os produtos de craqueamento são os predominantes na transformação do n-hexano. A geração de mesoporosidade na zeólita Beta ocasionou um aumento na formação de produtos de craqueamento em detrimento aos de isomerização. Esse comportamento é atribuído ao fato que as reações de isomerização e de craqueamento possuem a formação do íon carbênio sobre um sítio ácido de Brønsted como etapa em comum (CORMA; SAUVANAUD, 2013; CUMMING; WOJCIECHOWSKI, 1996).

O íon carbênio pode seguir a rota de isomerização ao ser desorvido do sítio ácido, dando origem a isômeros do n-hexano, ou seguir rota de craqueamento, onde este ainda adsorvido no sítio reage formando uma parafina e uma olefina (WILLIAMS *et al.*, 2000). A rota preferencial é determinada pela força do sítio, onde quanto mais forte o sítio de Brønsted, maior a formação de produtos craqueados (SANTOS *et al.*, 2019a). A geração de mesoporosidade promove modificações na quantidade, na natureza e na força dos sítios ácidos, influenciando na seletividade na transformação do n-hexano. O Gráfico 1 apresenta a relação entre o número de sítios ácidos fortes de Brønsted (teste  $\alpha$ ) com o volume de mesoporos.

Gráfico 1 – Relação entre o volume de mesoporos e o teste  $\alpha$



Foi observado uma relação direta entre o aumento no volume de mesoporos da zeólita Beta com o número de sítios ácidos fortes de Brønsted. Pode-se inferir que a geração de mesoporosidade aumenta a acessibilidade aos sítios fortes de Brønsted favorecendo assim a formação de produtos de craqueamento na transformação do n-hexano.

### 3.3. Transformação do 2-metiltiofeno

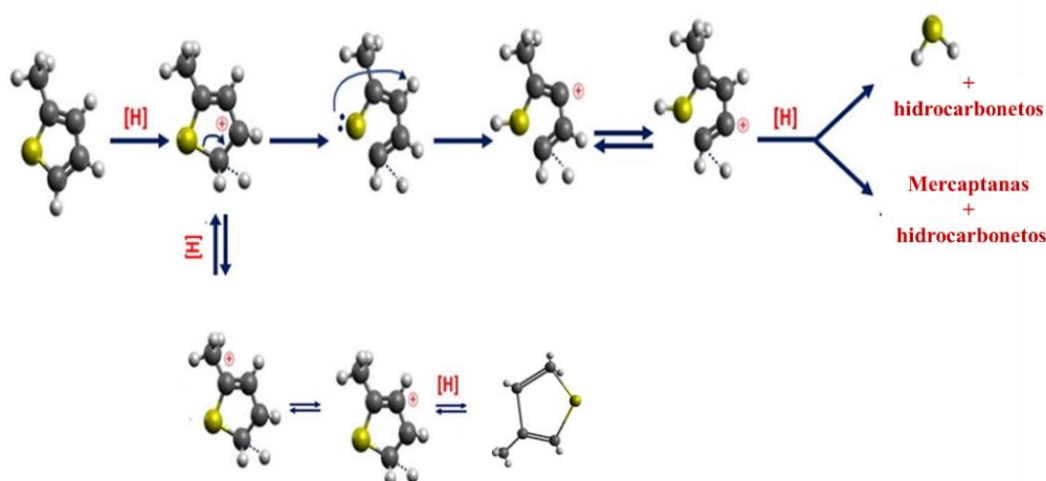
As principais reações observadas na transformação do 2-metiltiofeno foram as de craqueamento (mercaptanas e H<sub>2</sub>S), isomerização (3-metiltiofeno), desalquilação (tiofeno), alquilação (dimetil-tiofeno, etil e propiltiofeno) e reações de condensação (benzotiofeno, metil-benzotiofeno). Na Tabela 3 é apresentado a formação aos principais produtos de reações de transformação do 2-metiltiofeno (2MT).

Tabela 3 – Formação a produtos das reações de transformação do 2-metiltiofeno

| Formação a reações (%) | HB | HBM01 | HBM02 |
|------------------------|----|-------|-------|
| Craqueamento           | 54 | 68    | 78    |
| Isomerização           | 39 | 22    | 17    |
| Condensação            | 2  | 7     | 2     |
| Alquilação             | 3  | 1     | 1     |
| Desalquilação          | 2  | 2     | 2     |

Na transformação do 2-metiltiofeno, os produtos formados seguiram a mesma tendência observada na transformação do n-hexano: craqueamento > isomerização > outros (condensação, alquilação e desalquilação). A ordem de formação dos produtos de craqueamento sobre as zeólitas na transformação do 2-MT foi: HBM02 > HBM01 > HB. Na Figura 1 é apresentado o esquema do mecanismo de craqueamento e de isomerização do 2-metiltiofeno sobre os sítios de Brønsted nos catalisadores.

Figura 1 - Esquema do mecanismo de craqueamento e da isomerização do 2-metiltiofeno



Fonte: (BOITA *et al.*, 2006; DE OLIVEIRA *et al.*, 2020) (adaptado)

Nas transformações do 2-MT, a abertura do anel tiofênico é uma etapa muito importante da reação. A aromaticidade do anel tiofênico lhe confere estabilidade e resistência química a reações de craqueamento. No entanto, ao sofrer um ataque eletrofílico nas posições  $\alpha$  ou  $\beta$  por um eletrófilo ( $H^+$ ), forma-se um íon carbênio facilitando a abertura do anel tiofênico (JOLY *et al.*, 1991). A espécie adsorvida sofre saturação por transferência de hidrogênio, proveniente de um hidrocarboneto adsorvido em um sítio ácido de Brønsted vizinho. O composto saturado gerado craqueia formando  $H_2S$  ou mercaptana e hidrocarbonetos (DE OLIVEIRA *et al.*, 2020). Já na rota de isomerização, o íon carbênio adsorvido, sofre deslocamento da metila, levando a formação de 3-metiltiofeno (BOITA *et al.*, 2006). Desta forma, a rota preferencial dependerá da força do sítio em que a reação está ocorrendo.

A geração de mesoporosidade na zeólita Beta promoveu uma maior acessibilidade aos sítios ácidos fortes de Brønsted favorecendo as reações de craqueamento do 2-MT. Os catalisadores mesoporosos apresentaram formação de produtos craqueados ( $H_2S$  e mercaptanas) de 78% para o HBM02 e de 68% para o HBM01, enquanto a zeólita precursora (HB) obteve 54%. Desta forma,

a zeólita Beta dessilicada apresentam-se como um promissor aditivo para catalisadores de FCC objetivando a dessulfurização *in situ* na unidade.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A geração de mesoporosidade na zeólita Beta promoveu o aumento da acessibilidade e do número de sítios ácidos fortes de Brønsted. A formação de produtos de craqueamento, na transformação do hexano e do 2-metiltofeno, seguiram a mesma tendência: HBM02 > HBM01 > HB. O aumento do número de sítios ácidos fortes de Brønsted promovido pela dessilicagem da zeólita Beta favoreceu as reações de craqueamento em detrimento das de isomerização na transformação do n-hexano e do 2-metiltofeno. O catalisador HBM02 foi o mais ativo na transformação do 2-metiltofeno em produtos de craqueamento (H<sub>2</sub>S e mercaptanas), com uma formação de 78%, aproximadamente 44% maior que sua precursora HB (54%).

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB).

#### 6. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D. F.; SANTOS, R. C.; SILVA, D. S.; PADILHA, J. F.; PONTES, D. A.; PONTES, L. A. M. CATALYTIC REMOVAL OF SULFUR COMPOUNDS FROM PETROLEUM STREAMS. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 12, n. 3, p. 181–194, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5419/bjpg2018-0017>
- BOITA, T.; MOREAU, M.; RICHARD, F.; PÉROT, G. Transformation of thiophenic compounds over acidic zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, n. 1, p. 90–101, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.042>
- CLOUGH, M.; POPE, J. C.; XIN LIN, L. T.; KOMVOKIS, V.; PAN, S. S.; YILMAZ, B. Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 45–58, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.063>
- CORMA, A.; SAUVANAUD, L. FCC testing at bench scale: New units, new processes, new feeds. **Catalysis Today**, v. 218–219, p. 107–114, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.038>
- CUMMING, K. A.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Hydrogen transfer, coke formation, and catalyst decay and their role in the chain mechanism of catalytic cracking. **Catalysis Reviews**,



v. 38, n. 1, p. 101–157, 1996.

DE OLIVEIRA, M. L.; PERGHER, S. B. C.; DE AGUIAR PONTES, D.; URQUIETA GONZALEZ, E. A.; SANTOS, R. C.; PONTES, L. A. M. 2-Methylthiophene reactions on modified KSF clays. **Molecular Catalysis**, v. 493, n. April, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111085>

GAO, Q.; ZHANG, Y.; ZHOU, K.; WU, H.; GUO, J.; ZHANG, L.; DUAN, A.; ZHAO, Z.; ZHANG, F.; ZHOU, Y. Synthesis of ZSM-5/KIT-6 with a tunable pore structure and its catalytic application in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and diesel oil. **RSC Advances**, v. 8, n. 51, p. 28879–28890, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8RA05675G>

GROEN, J. C.; JANSEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 35, p. 13062–13065, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp047194f>

KNOTT, B. C.; NIMLOS, C. T.; ROBICHAUD, D. J.; NIMLOS, M. R.; KIM, S.; GOUNDER, R. Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 2, p. 770–784, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03676>

LOSCH, P.; HOFF, T.; KOLB, J.; BERNARDON, C.; TESSONNIER, J.-P.; LOUIS, B. Mesoporous ZSM-5 Zeolites in Acid Catalysis: Top-Down vs. Bottom-Up Approach. **Catalysts**, v. 7, n. 8, p. 225, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal7080225>

NADEINA, K. A.; KLIMOV, O. V.; DANILOVA, I. G.; PEREYMA, V. Y.; GERASIMOV, E. Y.; PROSVIRIN, I. P.; NOSKOV, A. S. Amorphous silica-alumina – perspective supports for selective hydrotreating of FCC gasoline: Influence of Mg. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 223, p. 22–35, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.004>

PASHKOVA, V.; KLEIN, P.; DEDECEK, J.; TOKAROVÁ, V.; WICHTERLOVÁ, B. Incorporation of Al at ZSM-5 hydrothermal synthesis. Tuning of Al pairs in the framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, n. C, p. 138–146, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.056>

PLEKHOVA, K. S.; YURTAEVA, A. S.; POTAPENKO, O. V.; SOROKINA, T. P.; DORONIN, V. P. Coconversion of n-Dodecane and 2-Methylthiophene in the Presence of Dual-Zeolite Cracking Catalysts Containing Different Amounts of Rare-Earth Elements.

**Petroleum Chemistry**, v. 60, n. 8, p. 923–928, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0965544120080113>

POTAPENKO, O. V.; PLEKHOVA, K. S.; GAIFULLINA, E. V.; YURTAEVA, A. S.; SOROKINA, T. P.; DORONIN, V. P. Special Features of Cyclohexane Cracking over Dual-Zeolite Catalysts in the Presence of Sulfur and Nitrogen Compounds. **Petroleum Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 490–498, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0965544120040131>

SANTOS, R. C. **CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO TIOFENO SOBRE ZEÓLITA BETA MODIFICADA COM ZINCO**. Salvador: [s. n.], 2018.

SANTOS, R. C.; ALMEIDA, D. F.; PONTES, D. A.; LAU, L. Y.; PONTES, L. A. M. Thiophene cracking on zinc modified beta zeolite. **Molecular Catalysis**, v. 470, n. January, p. 112–119, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.04.001>

SANTOS, R. C.; FREIRE ALMEIDA, D.; DE AGUIAR PONTES, D.; LAU, L. Y.; MAGALHÃES PONTES, L. A. Thiophene cracking on zinc modified beta zeolite. **Molecular Catalysis**, v. 470, n. April, p. 112–119, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.04.001>

SUÁREZ, N.; PÉREZ-PARIENTE, J.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, A. Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 280, n. September 2018, p. 144–150, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.001>

TANG, B.; DAI, W.; SUN, X.; WU, G.; GUAN, N.; HUNGER, M.; LI, L. Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides. **Green Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 1744–1755, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4gc02116a>

TARACH, K.; GÓRA-MAREK, K.; TEKLA, J.; BRYLEWSKA, K.; DATKA, J.; MLEKODAJ, K.; MAKOWSKI, W.; IGUALADA LÓPEZ, M. C.; MARTÍNEZ TRIGUERO, J.; REY, F. Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility. **Journal of Catalysis**, v. 312, p. 46–57, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.009>

WILLIAMS, B. .; JI, W.; MILLER, J. .; SNURR, R. .; KUNG, H. . Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 203, n. 2, p. 179–190, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00495-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00495-6)

ŽÁČEK, P.; KALUŽA, L.; KARBAN, J.; STORCH, J.; SÝKORA, J. The rearrangement of 1-methylcyclohex-1-ene during the hydrodesulfurization of FCC gasoline over supported Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalysts: the isolation and identification of branched cyclic C<sub>7</sub> olefins. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 112, n. 2, p. 335–346, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0709-z>

ZHAI, D.; LIU, Y.; ZHENG, H.; ZHAO, L.; GAO, J.; XU, C.; SHEN, B. A first-principles evaluation of the stability, accessibility, and strength of Brønsted acid sites in zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 352, p. 627–637, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.035>

ZHOU, W.; LIU, M.; ZHANG, Q.; WEI, Q.; DING, S.; ZHOU, Y. Synthesis of NiMo Catalysts Supported on Gallium-Containing Mesoporous Y Zeolites with Different Gallium Contents and Their High Activities in the Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 11, p. 7665–7679, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02705>