

AVALIAÇÃO DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO TIOFENO SOBRE ZEÓLITAS Y, BETA E ZSM-5

Diego Santana da Silva ¹
Daniel Freire Almeida ²
Danilo Silva Ferreira ³
Ronaldo Costa Santos ⁴
Luiz Antônio Magalhães Pontes ⁵

RESUMO

O craqueamento catalítico de espécies tiofênicas nas unidades de FCC, formando compostos mais reativos fora da faixa da gasolina, tem se mostrado uma estratégia interessante para redução de enxofre deste combustível. Esta vertente tecnológica busca reduzir o ônus com processos de descontaminação nas refinarias, visando atender as especificações ambientais mais rígidas, que buscam reduzir os impactos ambientais provocados pela emissão de óxidos de enxofre. Diante do exposto, este trabalho realizou o craqueamento de tiofeno, presente em n-hexano, sobre as zeólitas Y, Beta e ZSM-5, avaliando a formação de H₂S e a seletividade para reações de transferência de hidrogênio, no craqueamento do n-hexano. Os testes catalíticos foram realizados a 500 °C e WHSV de 0,83 s⁻¹, empregando 400 ppm (m/m) de enxofre. Observou-se que as zeólitas foram seletivas para produtos de C₁ a C₅ na conversão de n-hexano. O produto principal na transformação do tiofeno sobre as zeólitas Beta e ZSM-5 foi o H₂S, enquanto a zeólita Y formou mais produtos de condensação.

Palavras-chave: FCC, Craqueamento catalítico, Tiofeno, Zeólitas comerciais.

INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos principais processos para produção de gasolina nas refinarias. Nele, os produtos de fundo oriundos das torres de destilação a vácuo e atmosférica são convertidos em hidrocarbonetos mais leves, de alto valor comercial (CHIRANJEEVI *et al.*, 2013; CLOUGH *et al.*, 2017). Além de contribuir com cerca

¹ Mestrando do Programa de Pós-graduação em Engenharia - UFBA,
diego.ba.quimica@hotmail.com;

² Doutorando do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - UFBA,
danielfreire88@hotmail.com;

³ Graduando do Curso de Engenharia Química - UNIJORGE,
daniilo-ferreira-sued@hotmail.com;

⁴ Professor coorientador: Doutor, Programa de Pós-graduação em Engenharia - UFBA,
ronaldo.ead@gmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutor, Programa de Pós-graduação em Engenharia - UFBA,
uolpontes@uol.com.br.

de 30 a 35% da produção de gasolina, as unidades de FCC são responsáveis por aproximadamente 90% do enxofre contido no *pool* desse combustível, majoritariamente como espécies tiofênicas (KARTHIKEYAN *et al.*, 2017).

A presença de compostos sulfurados na gasolina leva a emissões atmosféricas de óxidos de enxofre (SO_x), após combustão, ocasionando sérios problemas ambientais e a saúde humana (SERRANO *et al.*, 2014). Devido ao agravamento dos problemas ambientais, as regulamentações têm se tornado cada vez mais rígidas relativas ao teor máximo de enxofre nos combustíveis (IRURETAGOYENA e MONTESANO, 2018). No Brasil, a legislação atual impõe um limite de até 50 ppm de enxofre para a gasolina automotiva, almejando alcançar níveis ainda menores, como os vigentes na União Europeia, Estados Unidos e Japão com índice definido em até 10 ppm (ANP, 2019; EPA, 2015).

A hidrodessulfurização (HDS) é o processo industrialmente consolidado para remoção de enxofre, baseando-se em reações de hidrogenação (DANTAS *et al.*, 2014). No entanto, este processo exige altos custos operacionais, elevada demanda energética, e apresenta dificuldades na remoção de organossulfurados com caráter aromático, tais como tiofeno e benzotiofeno (JAIN e GUPTA, 2018; LIN *et al.*, 2009; SONG, 2003). Além disso, a hidrogenação não-seletiva de olefinas leves reduz a octanagem da gasolina, levando a perda da qualidade do combustível (LIU *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2015).

Como estratégia econômica, o emprego de aditivos redutores de enxofre da faixa da gasolina em unidades de FCC representam grande avanço tecnológico para a indústria do refino (BRYDEN *et al.*, 2015). Esses materiais oferecem vantagens sobre os processos de pré e pós-tratamento, pois promovem a dessulfurização *in situ*, reduzindo o custo das unidades adicionais de descontaminação e preservando a octanagem da gasolina (ANANTHARAMAN *et al.*, 2018; KARTHIKEYAN *et al.*, 2017). Estudos propõem a aplicação de zeólitas como aditivos, visto que os sítios ácidos podem adsorver compostos sulfurados da faixa da gasolina, etapa que é crucial no craqueamento catalítico (QI *et al.*, 2015).

As zeólitas Beta, Y e ZSM-5 se destacam pela elevada área superficial, acidez ajustável e considerável estabilidade térmica e hidrotérmica, que conferem alta atividade em diversas reações de hidrocarbonetos, como craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, alquilação de aromáticos, isomerização de xilenos e craqueamento de compostos organossulfurados (ALOTIBI *et al.*, 2020; CHOO *et al.*, 2019; DEGNAN, CHITNIS e SCHIPPER, 2000; KARTHIKEYANI *et al.*, 2017). A zeólita Beta possui uma estrutura formada por arquitetura tridimensional, com diâmetros de poro de 5,6 x 5,6 Å e 6,6 x 6,7 Å, semelhante a outras peneiras

moleculares de poros grandes, como zeólitas da família Faujazitita (JAE *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2014). A zeólita Y é o principal componente ativo dos catalisadores de FCC, tornando-a interessante para ser utilizada em aditivos, devido a seletividade a produtos de craqueamento na faixa da gasolina (VOGT e WECKHUYSSEN, 2015). Trata-se de um aluminossilicato altamente cristalino, com estrutura de canais tridimensional, de diâmetros de 7,4 x 7,4 Å (CHOO *et al.*, 2019; LUNA e SCHUCHARDT, 2001). A zeólita ZSM-5 também é empregada na matriz dos catalisadores de FCC como fase ativa, com a finalidade de melhorar a produção da faixa do Gás Liquefeito de Petróleo (GUSEV *et al.*, 2017). Ela também é um material aluminossilicato, como as anteriores, com estrutura de canais tridimensional, contendo aberturas de 5.1 x 5.5 Å e 5.3 x 5.6 Å (JAE *et al.*, 2011).

Diante do exposto, o presente trabalho estudou a utilização das zeólitas Beta, Y e ZSM-5 na transformação do tiofeno em uma corrente de n-hexano, avaliando o efeito das diferenças estruturais na seletividade para formação dos produtos de craqueamento do tiofeno e do n-hexano.

METODOLOGIA

Foram utilizadas as zeólitas Y, Beta e ZSM-5 comerciais amoniacaís da Zeolyst International®. A forma protônica das zeólitas foi obtida através da calcinação em forno mufla com fluxo de ar (55 ml/min) a 500°C durante 3 horas. As propriedades físico-químicas das zeólitas fornecidos pelo fabricante são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados texturais e de composição fornecidos pelo fabricante.

Zeólitas	HY	HBEA	HZSM-5
SAR (molar)	12	18	23
Área superficial (m ² /g)	730	680	425
*Diâmetro máximo de poro (Å)	7,4	6,7	5,6
Referência comercial	CBV-712	CP-814N	CBV-2314

Fonte: Elaborada pelos autores com base no Standard zeolite powders da Zeolyst e *JAE *et al.*, 2011.

A medida indireta do número de sítios fortes de Brønsted foi obtida através do teste α (- r_{C6}) com n-hexano puro (Equação 1), no qual F_{C6} é a vazão molar de alimentação de n-hexano (mol/h), X_{C6} é a conversão de n-hexano (%) e g_{cat} é a massa de catalisador (g) (GUINET e PINARD, 2018). As condições utilizadas foram as mesmas empregadas nos testes catalíticos.

$$-r_{C6} = \frac{F_{C6} \cdot X_{C6}}{g_{cat}} \quad (1)$$

Os testes catalíticos foram realizados empregando reator tubular tipo I de borossilicato com leito fixo e reação em fase gasosa. A alimentação dos reagentes foi feita com bomba dosadora infinita isocrática da Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity Series. Os reagentes em fase líquida passam por um vaso evaporador aquecido a 120°C, onde são misturados com N₂, e seguem por linhas aquecidas em fase vapor para o reator. Nos experimentos foram utilizados 5 mg de catalisador na faixa granulométrica de 48-80 mesh, diluídos em vidro de borossilicato na proporção de 1:100. As condições reacionais aplicadas foram: velocidade espacial (WHSV) de 0,83 s⁻¹, temperatura de 500 °C e pressão atmosférica. Foi aplicado pré-tratamento em atmosfera de nitrogênio à 500 °C, durante 2h, aos catalisadores antes dos testes reacionais. Estes, foram feitos com uma solução de 400 ppm (m/m) de enxofre a partir de tiofeno (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) em n-hexano (≥99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich).

As análises dos testes catalíticos foram realizadas *online*, empregando cromatógrafo da Agilent Technologie, modelo 7890B com amostragem automática e detectores FID e SCD-DP, utilizados na identificação e quantificação dos hidrocarbonetos e sulfurados, respectivamente. A separação dos hidrocarbonetos foi feita utilizando uma coluna capilar Alumina Clorada 50 m x 0,32 mm x 5 μm, com uma razão de split de 400:1. Para separação dos compostos sulfurados, foi utilizada uma coluna capilar DB-Sulfur SCD 40 m x 0,32 mm x 0,75 μm, com split de 400:1.

A conversão de n-hexano foi calculada com a Equação 2, a seletividade de hidrocarbonetos e a formação de compostos sulfurados foram calculados a partir da Equação 3 e 4. Os termos $n_{i(HC)}$, n_{nC6}^o e n_{nC6} , são as vazões molares de hidrocarboneto produzido, de entrada e saída de n-hexano do reator, enquanto $n_{i(S)}$, n_{nC4S}^o e n_{nC4S} representam as vazões molares do composto formado i , entrada e saída de tiofeno do reator, respectivamente.

$$X_{nC6}(\%) = \frac{n_{nC6}^o - n_{nC6}}{n_{nC6}^o} \cdot 100 \quad (2)$$

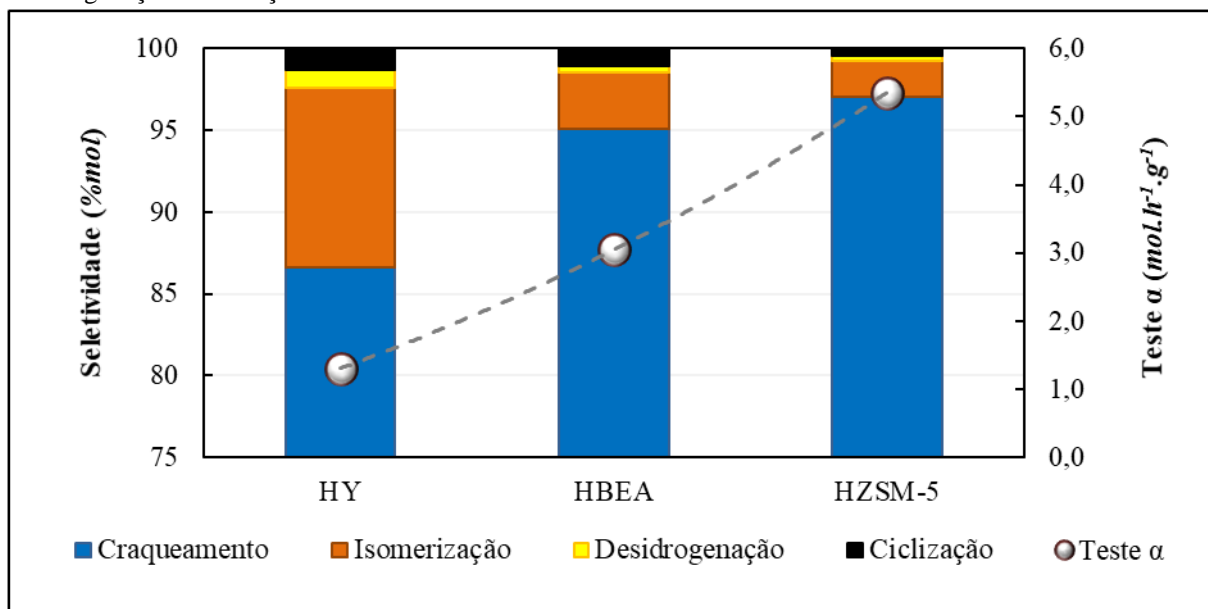
$$Seletividade_{i(HC)}(\%) = \frac{n_{i(HC)}}{n_{nC6}^o - n_{nC6}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$Formação_{i(S)} = \frac{n_{i(S)}}{n_{C4S}^o - n_{C4S}} \cdot 100 \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A transformação catalítica do n-hexano foi avaliada sobre o regime de isoconversão ($\approx 30\%$ mol). Os produtos foram agrupados em craqueados (C_1 a C_5), isomerizados (dimetilbutanos e metilpentanos), desidrogenados (metilciclopenteno e ciclohexeno) e ciclizados (metilciclopentano e ciclohexano). Os resultados do teste α e seletividade na transformação do n-hexano são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama comparativo entre o teste α e seletividade a produtos de craqueamento, isomerização, desidrogenação e ciclização do n-hexano.



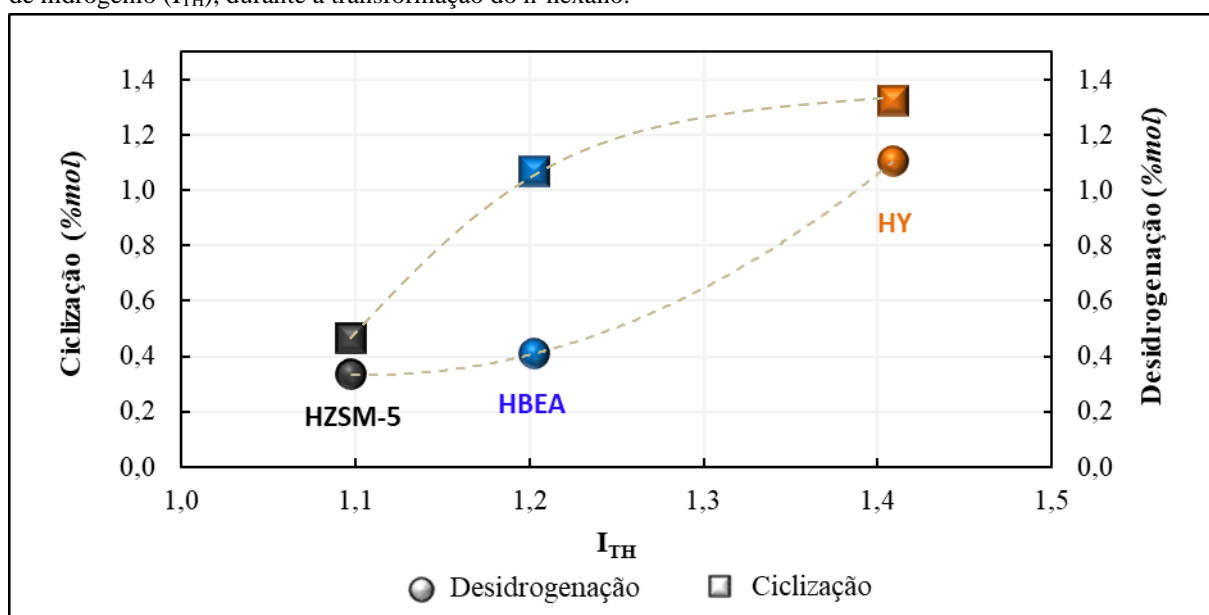
Fonte: Elaborado pelos autores (2021).

Os principais produtos da transformação do n-hexano foram obtidos das reações de craqueamento sendo que, sobre a HY a seletividade foi de 87%, sobre HBEA foi 95% e na HZSM-5 97%. A HY apresentou 11% de seletividade para produtos de isomerização, enquanto a HBEA 4% e HZSM-5 2%. O teste α mostra que a HZSM-5 possui um maior número de sítios fortes de Brønsted, seguida da HBEA e HY. Verifica-se que os produtos de craqueamento aumentam com o número de sítios ácidos de Brønsted fortes. Tal fato pode ser atribuído as vias de craqueamento e isomerização de n-hexano possuírem a etapa inicial em comum. Esta é a formação do carbocátion sobre sítios ácidos de Bronsted, na qual sobre sítios ácidos mais fortes favorecem reações de craqueamento (SANTOS *et al.*, 2019). Assim, pode-se inferir que a

HZSM-5 apresentou maior seletividade a formação de produtos de craqueamento devido ao maior número de sítios ácidos fortes de Brønsted.

A seletividade para reação de transferência de hidrogênio pode ser investigada através do Índice de Transferência de Hidrogênio (I_{TH}), calculado a partir da relação de parafinas sobre olefinas totais (SANTOS *et al.*, 2019). A Figura 2 mostra a seletividade para produtos de ciclização e desidrogenação, correlacionados com o I_{TH} , provenientes da transformação do n-hexano.

Figura 2 – Correlação da seletividade aos produtos de ciclização e desidrogenação com o Índice de transferência de hidrogênio (I_{TH}), durante a transformação do n-hexano.



Fonte: Elaborado pelos autores (2021).

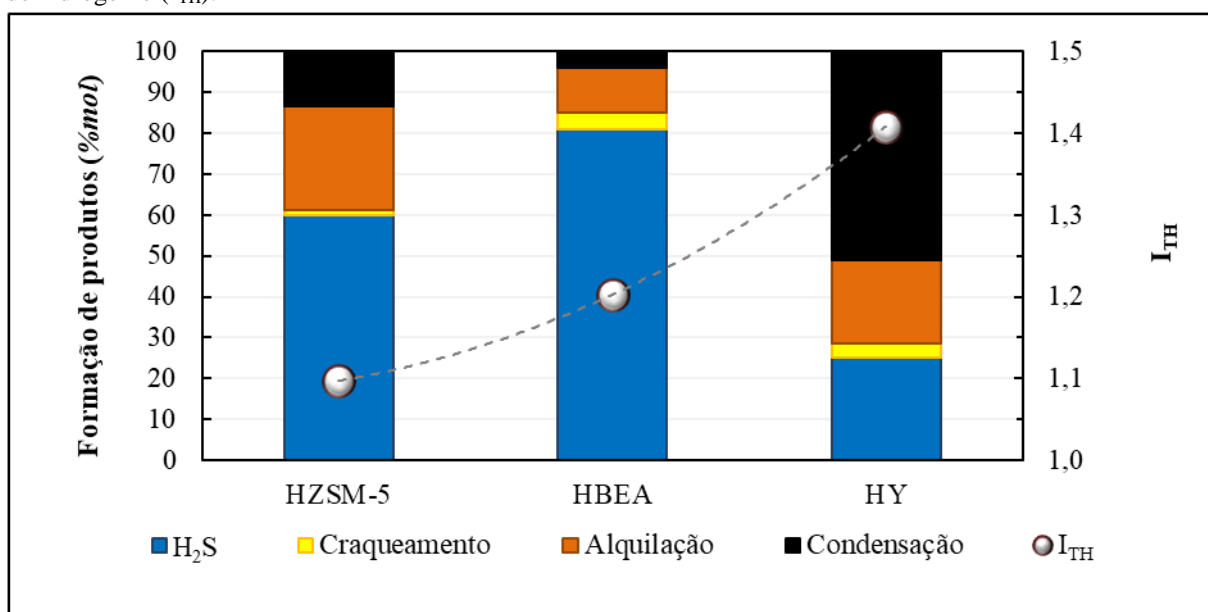
A HY apresentou maior I_{TH} , seguido da HBEA e HZSM-5 na transformação catalítica do n-hexano. A relação do índice de transferência de hidrogênio observada é similar à trabalhos que apresentam a zeólita Y com maior I_{TH} , a ZSM-5 com menor I_{TH} e a Beta com I_{TH} intermediário, no craqueamento de parafinas (SMIRNIOTIS e RUCKENSTEIN, 1994; KOMATSU *et al.*, 2001). Observa-se que a seletividade para as reações de desidrogenação e ciclização aumenta com o aumento do I_{TH} . Isto é atribuído ao fato das reações de transferência de hidrogênio levarem a formação de compostos precursores de coque, através das reações entre olefinas e alifáticos gerando parafinas e aromáticos (CUMMING e WOJCIECHOWSKI, 1996).

No estudo da transformação do n-hexano sobre diferentes estruturas zeolíticas, Lukyanov, (1994) observou que as reações de transferência de hidrogênio podem sofrer impedimento estérico de acordo com o diâmetro de poro dos materiais, pois o estado de

transição bimolecular é volumoso. As reações de transferência de hidrogênio são favorecidas com o aumento do diâmetro de poros das estruturas zeolíticas estudadas, devido a redução do impedimento estérico dos intermediários bimoleculares.

Na transformação do tiofeno foram observados a formação de H₂S, produtos de craqueamento (tióis), alquilação (C₁, C₂ e C₃ tiofenos) e condensação (benzo e dibenzotiofenos). Os resultados são mostrados na Figura 3 relacionando com o I_{TH} (proveniente da transformação do n-hexano).

Figura 3 – Diagrama comparativo entre os produtos formados na conversão do tiofeno e o índice de transferência de hidrogênio (I_{TH}).



Fonte: Elaborado pelos autores (2021).

O principal produto formado na transformação do tiofeno sobre as zeólitas HBEA e HZSM-5 foi o H₂S, com 81% e 60% respectivamente. Sobre a HY, foi observado uma maior formação de produtos de condensação (51%). A HBEA apresentou menor formação de produtos alquilados (11%) quando comparada com HY (20%) e HZSM-5 (25%). Observa-se que o aumento do I_{TH} promoveu uma maior formação de H₂S entre a HBEA e HZSM-5. A formação de H₂S no craqueamento catalítico de tiofeno pode ser explicada através de sucessivas hidrogenações do anel tiofênico, através das reações de transferência de hidrogênio, até a formação do composto menos estável (o hidrotiofeno), que é craqueado a olefinas e H₂S (VALLA *et al.*, 2006). Santos *et al.*, (2018) ao realizarem o craqueamento de tiofeno sobre zeólita Beta modificada pós-síntese, verificaram que o aumento no índice de transferência de hidrogênio favoreceu a formação de H₂S. De Oliveira *et al.*, (2020) chegaram a mesma

conclusão, ao realizar estudos de craqueamento do metiltiofeno sobre argilas KSF modificadas. Contudo, para materiais com diferentes estruturas somente o aumento do I_{TH} não garante maior geração de sulfeto de hidrogênio. Sobre a HY, apesar de apresentar um I_{TH} maior que a HBEA e HZSM-5, os principais produtos formados foram benzotiofenos e dibenzotiofenos. Os benzotiofenos podem ser formados a partir da reação entre um tiofeno e fragmentos de outro tiofeno adsorvidos nos sítios ácidos, bem como os alquiltiofenos de cadeia curta através do craqueamento lateral do grupo alquil, antes de ocorrer a ciclização (JAIMES *et al.*, 2009). A formação desses compostos envolve intermediários reacionais volumosos – durante a transformação de espécies tiofênicas – que sofrem menor impedimento estérico sobre a zeólita Y, quando comparado com as zeólitas Beta e ZSM-5, devido ao seu maior diâmetro de poros (BOITA *et al.*, 2006).

O aumento do índice de transferência de hidrogênio, associado a menores diâmetros de poros, promovem uma maior formação de H_2S no craqueamento de tiofeno sobre materiais zeolíticos, como observado na HBEA. Um aumento do diametro dos poros direcionam os produtos a maior formação de compostos condensados, devido ao menor impedimento estérico proporcionado aos intermediários reacionais, como os apresentados pela HY. Assim, na dessulfurização *in situ* desloca-se a distribuição dos sulfurados da faixa da gasolina para frações mais leves ou mais pesadas, reduzindo a severidade dos processos posteriores de descontaminação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As zeólitas HBEA e HZSM-5 apresentaram alta seletividade para a formação de craqueados tanto na transformação do n-hexano (>95%) quanto na transformação do tiofeno (>61%). Há uma relação direta entre o número de sítios ácidos de Brønsted fortes e as reações de craqueamento. As reações de transferência de hidrogênio na transformação do n-hexano apresentaram a seguinte ordem de seletividade: HY > HBEA > HZSM-5. Os principais produtos formados sobre a HY foram de condensação e alquilação na transformação do tiofeno.

Avaliando o efeito das diferenças estruturais das zeólitas na seletividade para formação dos produtos de craqueamento do tiofeno e do n-hexano, pode-se concluir que a maior formação de H_2S é devido não só a seletividade das reações de transferência de hidrogênio. Mas, também associada a materiais com diâmetros de poros menores, que favoreçam o impedimento estérico de intermediários reacionais do tiofeno. Diâmetros de poros maiores que o da HBEA

direcionam os produtos a maior formação de compostos condensados, como os apresentados pela HY. Tais fatos evidenciam a importância das reações de transferência de hidrogênio para formação de sulfeto de hidrogênio, atreladas a estrutura dos materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP e pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A..

REFERÊNCIAS

ALOTIBI, M. F., ALSHAMMARI, B. A., ALOTAIBI, M. H., ALOTAIBI, F. M., ALSHIHRI, S., NAVARRO, R. M., FIERRO, J. L. G. ZSM-5 Zeolite Based Additive In Fcc Process: A review on modifications for improving propylene production. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 24, n. 1, p. 1-10, 2020.

ANANTHARAMAN, N.; KARTHIKEYANI, A. V.; PRABHU, K. M. Gasoline sulfur reduction additives—model component study. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 14, p. 1051–1057, 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro, p. 265. 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>. Acesso em: 17 mar. 2021.

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.

BRYDEN, K SINGH, U BERG, M BRANDT, S SCHILLER, R CHENG, W C Fluid catalytic cracking (FCC): catalysts and additives. **Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology** New York Wiley, p. 1-37, 2015.

CHIRANJEEVI, T., RAVICHANDER, N., GOKAK, D. T., RAVIKUMAR, V., CHOUDARY, N. V. The selection of fluid catalytic cracking catalysts and additives: The significance of attrition studies. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 470–478, 2014.

- CLOUGH, M., POPE, J. C., LIN, L. T. X., 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.
- CHOO, M. Y., JUAN, J. C., OI, L. E., LING, T. C., NG, E. P., NOORSAADAH, A. R., CENTI, G., LEE, K. T. The role of nanosized zeolite y in the H₂-free catalytic deoxygenation of triolein. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 3, p. 772–782, 2019.
- 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.
- DANTAS, T. C., NETO, A. D., MOURA, M. C. P. A., NETO, E. B., DUARTE, K. F. Study of New Alternatives for Removal of Sulfur From Diesel. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 8, n. 1, p. 15–32, 2014.
- DE OLIVEIRA, M. L., PERGHER, S. B. C., DE AGUIAR PONTES, D., GONZALEZ, E. A. U., SANTOS, R. C., PONTES, L. A. M. 2-Methylthiophene reactions on modified KSF clays. **Molecular Catalysis**, v. 493, p. 111085, 2020.
- DEGNAN, T. F., CHITNIS, G. K., SCHIPPER, P. H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35–36, p. 245–252, 2000.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA - Federal Register. **Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel**, v. 80, n. 33, 2015.
- GUISNET, M., PINARD, L. Characterization of acid-base catalysts through model reactions. **Catalysis Reviews**, v. 60, n. 3, p. 337-436, 2018.
- GUSEV, A. A., PSARRAS, A. C., TRIANTAFYLLIDIS, K. S., LAPPAS, A. A., DIDDAMS, P. A. Effect of steam deactivation severity of ZSM-5 additives on LPG olefins production in the FCC process. **Molecules**, v. 22, n. 10, 2017.
- IRURETAGOYENA, D., MONTESANO, R. Selective sulfur removal from liquid fuels using nanostructured adsorbents. **In Nanotechnology in Oil and Gas Industries**, Springer, Cham., p. 133-150, 2018.
- JAE, J., TOMPSETT, G. A., FOSTER, A. J., HAMMONDA, K. D., AUERBACH, S. M., LOBO, R. F., HUBER, G. W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. **Journal of Catalysis**, v. 279, p. 257–268, 2011.

- JAIN, M., GUPTA, S. K. Desulfurization of FCC gasoline by using spiral wound pervaporation module: Removal of different types of sulfur containing species. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 136, p. 105–118, 2018.
- JAIMES, L., FERREIRA, M. L., DE LASA, H. Thiophene conversion under mild conditions over a ZSM-5 catalyst. **Chemical engineering science**, v. 64, n. 11, p. 2539-2561, 2009.
- KARTHIKEYANI, A. V., ANANTHARAMAN, N., PRABHU, K. M., KUMARESAN, L., PULIKOTTIL, C. A., RAMAKUMAR, S. S. V. In situ FCC gasoline sulfur reduction using spinel based additives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 42, p. 26529–26544, 2017.
- KOMATSU, T., ISHIHARA, H., FUKUI, Y., & YASHIMA, T. Selective formation of alkenes through the cracking of n-heptane on Ca²⁺-exchanged ferrierite. **Applied Catalysis A: General**, v. 214, n. 1, p. 103-109, 2001.
- LIN, L.; ZHANG, Y.; KONG, Y. Recent advances in sulfur removal from gasoline by pervaporation. **Fuel**, v. 88, n. 10, p. 1799–1809, 2009.
- LIU, Y., WANG, H., ZHAO, J., LIU, Y., LIU, C. Ultra-deep desulfurization by reactive adsorption desulfurization on copper-based catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 29, p. 8-16, 2019.
- LUKYANOV, D. B. Reactivity of propene, n-butene, and isobutene in the hydrogen transfer steps of n-hexane cracking over zeolites of different structure. **Journal of Catalysis**, v. 147, n. 2, p. 494-499, 1994.
- LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- QI, H. X., ZHAI, S. R., WANG, Z. Z., ZHAI, B., AN, Q. D. Designing recyclable Cu/ZrSBA-15 for efficient thiophene removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 21–29, 2015.
- SANTOS, R. C., ALMEIDA, D. F., FONSECA, F. S. C., DA SILVA, D. S., DE OLIVEIRA, A. A., DE AGUIAR PONTES, D., PONTES, L. A. M. Thiophene cracking using magnesium modified beta zeolite. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 4, p. 0378-0382, 2018.
- 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**, v. 470, p. 112-119, 2019.

SERRANO, D. P., SANZ, R., PIZARRO, P., MORENO, I., & MEDINA, S. Hierarchical TS-1 zeolite as an efficient catalyst for oxidative desulfurization of hydrocarbon fractions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 35–42, 2014.

SMIRNIOTIS, P. G., RUCKENSTEIN, E. Comparison of the Performance of ZSM-5, beta Zeolite, Y, USY, and Their Composites in the Catalytic Cracking of n-Octane, 2, 2, 4-Trimethylpentane, and 1-Octene. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 33, n. 4, p. 800-813, 1994.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1–4, p. 211–263, 2003.

STANDARD ZEOLITE POWDERS. **Zeolyst International**: our products, c2021. Página inicial. Disponível em: < <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders.html>>. Acesso em: 19 de mar. de 2021.

TANG, X. D., ZHANG, Y. F., LI, J. J. Alkylation of thiophenic compounds catalyzed by deep eutectic solvents. **Catalysis Communications**, v. 70, p. 40–43, 2015.

VALLA, J. A., LAPPAS, A. A., VASALOS, I. A. A. Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: Mechanism and kinetics. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, n. 1, p. 90-101, 2006.

VOGT, E. T. C., WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7342-7370, 2015.

ZHANG, Q., MING, W., MA, J., ZHANG, J., WANG, P., LI, R. De novo assembly of a mesoporous beta zeolite with intracrystalline channels and its catalytic performance for biodiesel production. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 23, p. 8712–8718, 2014.