



ÁREA: Catálise aplicada na produção de combustíveis, biocombustíveis, produtos químicos e energia.

O ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE LANTÂNIO NA ZEÓLITA BETA NA REAÇÃO DE TIOFENO EM UMA CORRENTE DE CICLOEXANO EM CONDIÇÕES DE FCC.

Vanessa Nascimento Monteiro*¹, Daniel Freire Almeida^{1,2}, Anderson Cerqueira dos Santos Silva¹, Amanda Lienthier da Silva^{1,2}, Zaïne Baldoino Silva¹, Ronaldo Costa Santos^{2,3}, Luiz Antônio Magalhães Pontes^{1,3}

¹Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador-BA, 40.210-630, Brasil

²Centro Universitário SENAI-CIMATEC, Salvador-BA, 41.650-010, Brasil

³Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação – IBTR, Salvador-BA, 41.820-021, Brasil

*E-mail: van.monteiro1907@gmail.com

Resumo-Abstract

Strategies for desulfurization in refineries have become essential in response to increasingly stringent environmental regulations that reduce the sulfur limits in gasoline due to concerns over pollutant emissions. The Fluid Catalytic Cracking (FCC) unit plays a key role in gasoline production, making it crucial to develop technologies that maximize sulfur compound removal without compromising economic profitability. A promising approach involves the use of sulfur-reducing additives mixed with the FCC catalyst to achieve in situ reduction of these contaminants during the cracking reaction process. This study focuses on the catalytic cracking of thiophene in a cyclohexane stream using Beta zeolite (SAR 18) modified with lanthanum. The catalyst was prepared by diffusional wet impregnation, with a lanthanum content of approximately 6 wt%. Physicochemical characterizations, including XRF, XRD, structural FTIR, and N₂ physisorption isotherms, were performed to compare the lanthanum catalyst (La-B) with the pure zeolite (H-B). The reaction was carried out at 500 °C using 250 mg of catalyst, with a WHSV of 3,7 h⁻¹, in a bench-scale testing unit designed for sulfur-containing molecule transformations, containing a coupled GC-FID/SCD. The sulfur content of 2 wt% (20000 ppm wt/wt) in cyclohexane was chosen to represent FCC feed conditions. Cyclohexane conversion ranged from 80-84 %mol, and thiophene conversion was 78-85 %mol. Both catalysts were selective towards cracking reactions of cyclohexane and thiophene, with a selectivity to H₂S range of 83-85 %mol. However, the lanthanum-incorporated catalyst proved more effective as a sulfur-reducing additive in gasoline, as it generated fewer condensed products and exhibited greater resistance to deactivation during both hydrocarbon and sulfur compound reactions.

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

Introdução

Apesar dos esforços globais rumo à descarbonização e à transição para fontes renováveis, o petróleo ainda permanece como a principal fonte de energia mundial. A dependência de combustíveis fósseis, como gasolina e diesel, continua substancial, gerando crescente preocupação entre os órgãos reguladores ambientais devido aos seus impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana. Emissões de gases poluentes, como NO_x e SO_x, resultantes da combustão desses combustíveis, são reconhecidas como grandes contribuintes para a poluição atmosférica e os problemas respiratórios associados (BOBKOVA *et al.*, 2023; ISLAM *et al.*, 2023).

O Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) é o principal processo de produção de gasolina em refinarias, sendo responsável por grande parte da geração de combustíveis com altos teores de compostos sulfurados (VOGT e WECKHUYSEN, 2015; POTAPENKO *et al.*, 2020). A técnica mais amplamente utilizada para remover esses contaminantes é a hidrodessulfurização (HDS), que converte compostos de enxofre em H₂S utilizando hidrogênio. No entanto, esse processo resulta em um alto consumo de gás hidrogênio, eleva os custos operacionais e reduz a octanagem da gasolina, afetando seu valor de mercado (LIU *et al.*, 2019).

Estudos recentes têm explorado alternativas mais eficientes e econômicas para a dessulfurização, como a integração de aditivos catalíticos no próprio FCC, que promovem reações secundárias de transferência de hidrogênio, facilitando a conversão de compostos sulfurados, como o tiofeno, em H₂S durante o craqueamento catalítico (ALMEIDA *et al.*, 2023; ANANTHARAMAN *et al.*, 2018; KARAKHANOV *et al.*, 2016). O uso de aditivos catalíticos *in situ* oferece uma abordagem promissora, reduzindo a necessidade de tratamentos adicionais onerosos, como o hidrotreatamento, e tornando o processo global mais econômico e eficiente (POTAPENKO *et al.*, 2012; KARTHIKEYANI *et al.*, 2017).

Entre os materiais catalíticos estudados, a zeólita Beta tem mostrado potencial considerável para a dessulfurização no FCC, graças à sua estrutura tridimensional única, caracterizada por canais de doze membros e uma combinação de estabilidade térmica, mecânica e acidez. Comparada a outras zeólitas, como a ZSM-5 e a zeólita Y, a Beta apresenta uma moderada capacidade de transferência de hidrogênio (HT), fundamental para reações de dessulfurização, e pode ter sua seletividade melhorada por modificações com cátions metálicos (ALMEIDA *et al.*, 2018). A incorporação de metais de transição nas zeólitas é capaz de amplificar a capacidade de dessulfurização, devido a criação de sítios de Lewis que aumentam a interação com os compostos de enxofre na carga. Alguns estudos propõem a utilização de metais de terras raras, como o lantânio, em materiais mesoporosos para aplicação de aditivos catalíticos de redução de enxofre em FCC obtendo-se resultado promissores (KARAKHANOV *et al.*, 2016; GLOTOV *et al.*, 2019; ANISIMOV *et al.*, 2017). No entanto, não há estudos que investigam a incorporação de lantânio em zeólita Beta para aplicação de aditivos catalíticos de redução de enxofre na gasolina, considerando o uso condições reacionais próximas da unidade de FCC, como o uso de alto teor de sulfurado. A impregnação, de La na estrutura da zeólita Beta pode ser uma estratégia promissora para modificar sua acidez e eficiência na conversão de compostos sulfurados, e buscar promover uma redução significativa do teor de enxofre nos produtos de craqueamento. Com base nisso, este estudo visa investigar a modificação da zeólita Beta com lantânio e comparar sua performance no craqueamento de ciclohexano e tiofeno com a zeólita Beta em sua forma protônica (H-B), avaliando suas propriedades catalíticas e a seletividade na conversão de tiofeno para a formação de H₂S e outros organossulfurados.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados utilizando zeólita comercial na forma amoniacal Beta (Zeolyst CP814N, SAR 18). Para obter a forma protônica dessa zeólita (H-B), uma porção do material precursor foi calcinado em uma atmosfera oxidante (ar seco), a uma vazão de 130 mL/min, aquecidos da temperatura ambiente a 500 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min) e mantidos nessa temperatura por 3 horas. O catalisador contendo lantânio La-B (6% em peso) foi preparado pelo método de impregnação úmida difusional, utilizando a zeólita em sua forma protônica. O lantânio foi incorporado a partir de solução aquosa do sal precursor La(NO₃)₃.6H₂O (J.T. Baker). Após a impregnação, os catalisadores foram secos em um evaporador rotativo a 70 °C sob vácuo, seguidos por secagem em estufa em torno de 100 °C por 12 horas. Após isso foi calcinado usando-se a mesma metodologia empregada para a zeólita protônica.

Caracterização dos Catalisadores

A composição química dos catalisadores foi determinada por Fluorescência de Raios X Dispersiva por Comprimento de Onda em um espectrômetro PERFORM'X da Thermo Fisher Scientific. As propriedades texturais das amostras foram avaliadas por adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C, utilizando um instrumento Micromeritics ASAP 2020. Primeiro, as amostras (150 mg) foram degasificadas a 423 K. A área de superfície específica foi obtida pelo método BET, enquanto o volume de mesoporos foram determinados pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH). O volume de microporos e a área externa foi calculado pelo método t-plot. A análise estrutural das amostras foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Bruker Vertex70. As medições foram realizadas por reflexão total atenuada (ATR) utilizando o sistema Golden Gate Single Reflection Diamond ATR System. Durante a aquisição do espectro, foi empregada uma resolução espectral padrão de 4 cm⁻¹ dentro da faixa espectral de 4000–500 cm⁻¹, com 64 varreduras por amostra. Outra análise estrutural utilizada foi a difração de raios X (XRD) através de um difratômetro PANalyticalX'pert Pro, operando a 45 kV e 40 mA, utilizando radiação monocromática Cu K α .

Avaliação Catalítica

A reação de craqueamento foi realizada para avaliar a desulfurização em condições próximas de FCC. Para isso, os catalisadores foram testados em uma mistura de ciclohexano ($\geq 99,5$ % reagente ACS, Sigma-Aldrich) e tiofeno (99 % reagente ACS, Sigma-Aldrich) a uma concentração de 20.000 ppm de enxofre (S). Os testes catalíticos foram realizados em

um reator tubular de leito fixo na fase gasosa a 500 °C e 1,3 atm. Antes da reação, os catalisadores foram pré-tratados sob atmosfera de nitrogênio por 2 horas a 500 °C. Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo Agilent online, modelo 7890B. Para permitir a quantificação cromatográfica, foi montado um módulo de divisão aquecido, ajustando a divisão do fluxo dos produtos do reator em três estágios: i) inicialmente, uma divisão física de 2:5 do fluxo total, descartando a maior parte; ii) em seguida, foi injetado um fluxo de 100 mL/min de N₂; iii) finalmente, uma nova divisão de aproximadamente 1:10 direcionou 10 mL/min do fluxo diluído para o cromatógrafo, descartando a maior parte. Os hidrocarbonetos foram detectados usando um Detector de Ionização a Chama (FID) e uma coluna capilar de alumina clorada (Supelco, 50 m x 0,32 mm x 5 μm) com uma divisão de 10:1. Compostos de enxofre foram quantificados usando um Detector de Quimioluminescência de Enxofre com um queimador de plasma duplo (SCD-DP) e uma coluna capilar DB-sulfur SCD (Agilent, 40 m x 0,32 mm x 0,75 μm) também com uma divisão de 10:1. A massa do catalisador utilizada foi de 250 mg com uma vazão de ciclohexano+tiofeno de 0,02 mL/min evaporada por aquecimento em um fluxo de 40 sccm de N₂ (WHSV de 3,7 h⁻¹). Após quantificar os produtos utilizando os cromatogramas obtidos, a conversão (C_{h/s}) de ciclohexano ou tiofeno (mol%) foi calculada pela Equação 1.

$$C_{h/s} = \frac{n_{h/s}^o - n_{h/s}}{n_{h/s}^o} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que n^o_{h/s} e n_{h/s} são os moles iniciais e finais de hidrocarbonetos (h) ou compostos de enxofre (s). As seletividades S_{i h/s} de formação de produtos de hidrocarbonetos, a partir do ciclohexano, ou de compostos de enxofre, a partir de tiofeno, foram calculadas (mol %) pela Equação 2.

$$S_{i h/s} = \frac{n_{i h/s}}{n_{h/s}} \cdot 100 \quad (2)$$

Os índices de reações de transferência de hidrogênio (I_{TH}) foram calculados de acordo com a Equação 3, que utiliza as razões entre as somas seletividades de formação dos grupos butanos e butenos obtidos. Esses índices fornecem informações sobre a eficiência dos processos de transferência de hidrogênio do meio reacional (POTAPENKO *et al.*, 2012a; POTAPENKO *et al.*, 2012b).

$$I_{TH} = \frac{S_{isobutano}}{\sum S_{butanos} + \sum S_{butenos}} \cdot 100 \quad (3)$$

Para definir relativamente a contribuição relativa de cada uma das duas rotas de craqueamento, via monomolecular (craqueamento protolítico) ou via bimolecular (craqueamento por β-cisão), foi calculado o índice chamado CMR (cracking mechanism ratio), por meio da Equação 4 a seguir (CORMA *et al.*, 2015; WIELERS e VAARKAMP, 1991; CORMA e ORCHILLÉS, 2000).

$$CMR = \frac{S_{c_1} + \sum S_{c_2}}{S_{isobutano}} \cdot 100 \quad (4)$$

O índice é formado pela razão de gases secos (seletividade de metano etano e etileno) sobre a seletividade de isobutano, que inicialmente foi utilizado em reações de n-hexano, mas pode ser usado em outras reações modelo ou no craqueamento de gásóleo (CORMA *et al.*, 1997). Um valor alto deste índice indica uma contribuição relativamente elevada da rota de craqueamento protolítica, enquanto um valor baixo indica que a rota clássica de β-cisão é o principal caminho de craqueamento (CORMA *et al.*, 2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas para estudar o efeito da incorporação de La na estrutura da zeólita e são mostradas na Erro! Fonte de referência não encontrada..

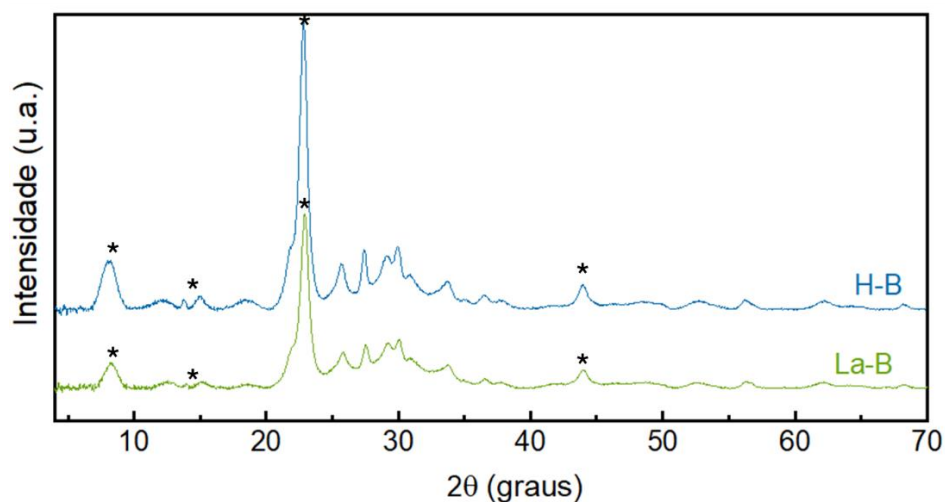


Figura 1 - Difratomogramas de DRX dos catalisadores estudados.

Analisando a Erro! Fonte de referência não encontrada., os picos de difração observados nos catalisadores são característicos da estrutura da zeólita Beta. Particularmente, os principais picos identificados em $2\theta = 8,1^\circ$, $13,7^\circ$, $22,8^\circ$ e $43,9^\circ$, correspondem aos planos cristalinos [101], [103], [311] e [600] (VALADARES *et al.*, 2020; TONG *et al.*, 2015; OMEGNA *et al.*, 2004). Não houve mudanças significativas dessas fases cristalinas da zeólitas e verificação de fases óxidas de lantânio após o processo de incorporação no La-B. Esse resultado sugere que nenhuma alteração significativa ocorreu na estrutura da zeólita e as espécies de lantânio se encontram bastante dispersas na superfície.

A Figura 2 mostra as análises espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) que também foram realizadas para estudar o efeito da incorporação de La na estrutura da zeólita.

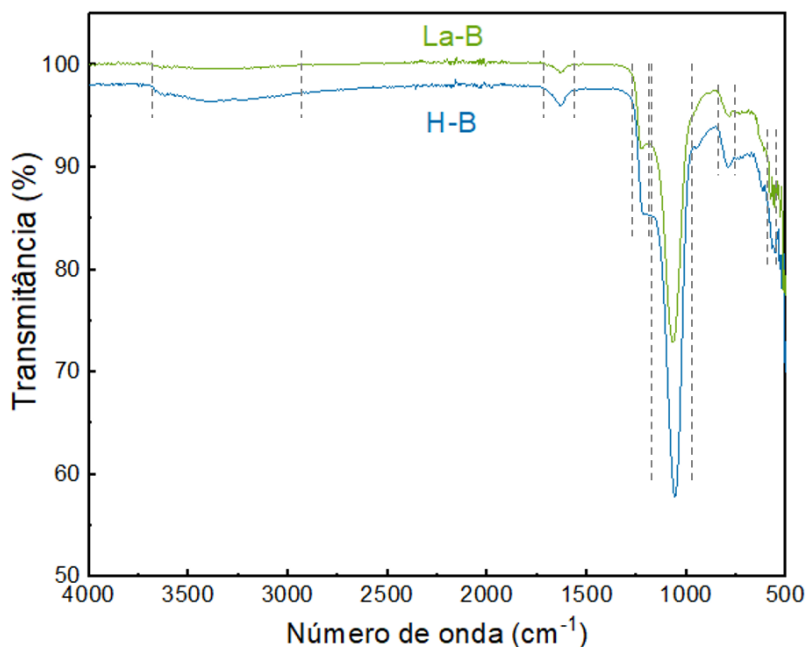


Figura 2 - Análises espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier estrutural (FTIR) dos catalisadores estudados.

Ao analisar os espectros de FTIR na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , encontram-se bandas características em $540\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ correspondentes aos anéis de cinco membros da zeólita Beta (LI *et al.*, 2017; KWEON *et al.*, 2022). As bandas em $1190\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ e $970\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos modos vibracionais de alongamento assimétrico externo e interno de ligações Si-O-Si ou Al-O-Si na estrutura da zeólita (THANKUR *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014). E as bandas localizadas em torno

de 750-840 cm^{-1} ao alongamento simétrico externo (WU *et al.*, 2023). As bandas na faixa de 3670–2900 cm^{-1} e na faixa de 1730-1560 cm^{-1} são atribuídas à flexão de ligações O-H da água na superfície (PENG *et al.*, 2017). No catalisador La-B, como visto na Figura 2, não foram observadas modificações no espectro em relação ao H-B ou bandas típicas de ligações com La. Isso indica que a estrutura da zeólita foi mantida após a impregnação úmida difusional, corroborando com os resultados encontrado no DRX.

A Figura 3 mostra as análises das isotermas de fisissorção de N_2 , os parâmetros texturais calculados pelos métodos matemáticos BET, t-plot, BJH e os resultados das análises de FRX dos catalisadores estudados.

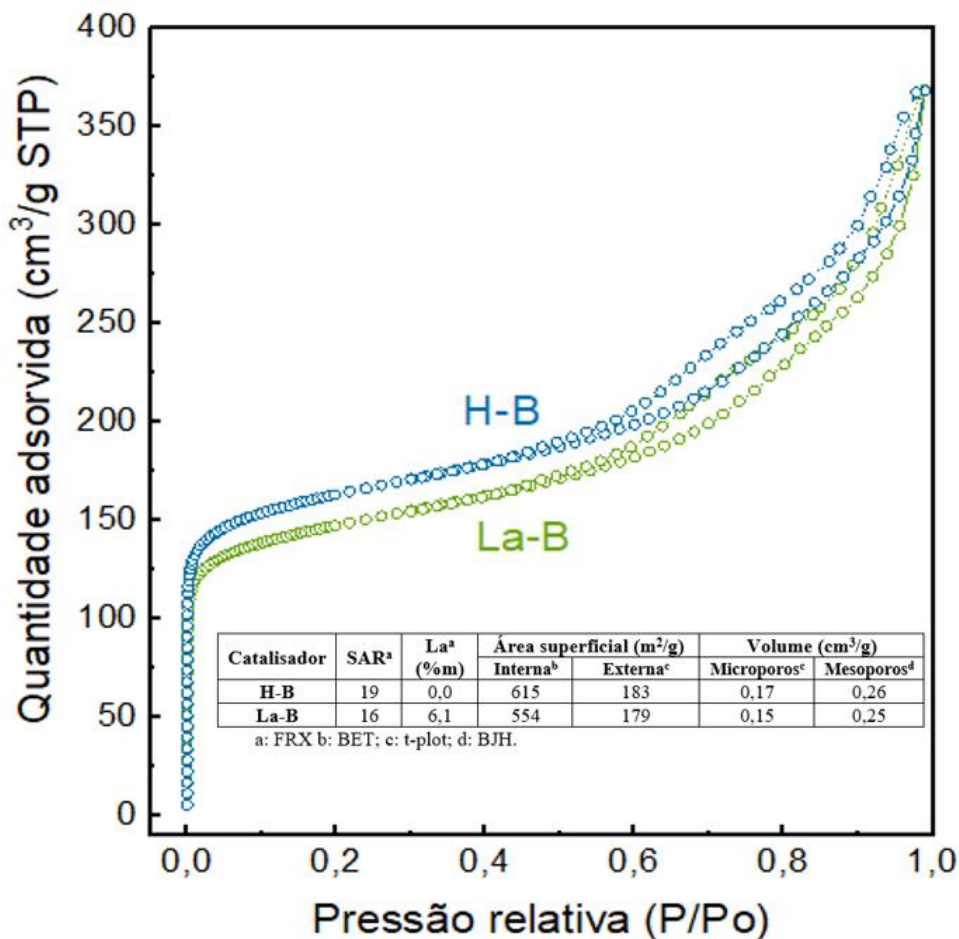


Figura 3 - Isotermas de fisissorção de N_2 e os parâmetros calculados por BET, t-plot, BJH e os resultados das análises de FRX.

Na Figura 3, as isotermas obtidas dos catalisadores exibem um perfil formado pela combinação de isotermas Tipo I e Tipo IV, de acordo com as recomendações da IUPAC (SING, 1985). Verifica-se o preenchimento de microporos em pressões relativas muito baixas e loops de histerese (tipo H3) em pressões mais altas, que podem ser relacionadas a formação agregados de partículas em forma de placa que criam poros em forma de fenda (THOMES, *et al.*, 2015). Essa conformação forma um sistema de poros hierárquico com micro e mesoporosidade, como mostrado nos parâmetros texturais calculados. Com esses valores, pode-se afirmar que não houve modificações significativas nos valores desses parâmetros com a incorporação de lantânio na zeólita, indicando que também as propriedades texturais foram preservadas.

Testes Catalíticos

A reações de transformação de ciclohexano e tiofeno (20.000 ppm de S m/m) foram investigadas a 500°C em um WHSV de 3,7 h^{-1} atingindo conversões no primeiro ponto reacional de 80-84 %mol para o ciclohexano e de 78-85 % mol para o tiofeno, na primeira amostragem durante a reação. A

Figura 4 mostra o comportamento das conversões de tiofeno e ciclohexano no decorrer do tempo (time on stream - TOS).

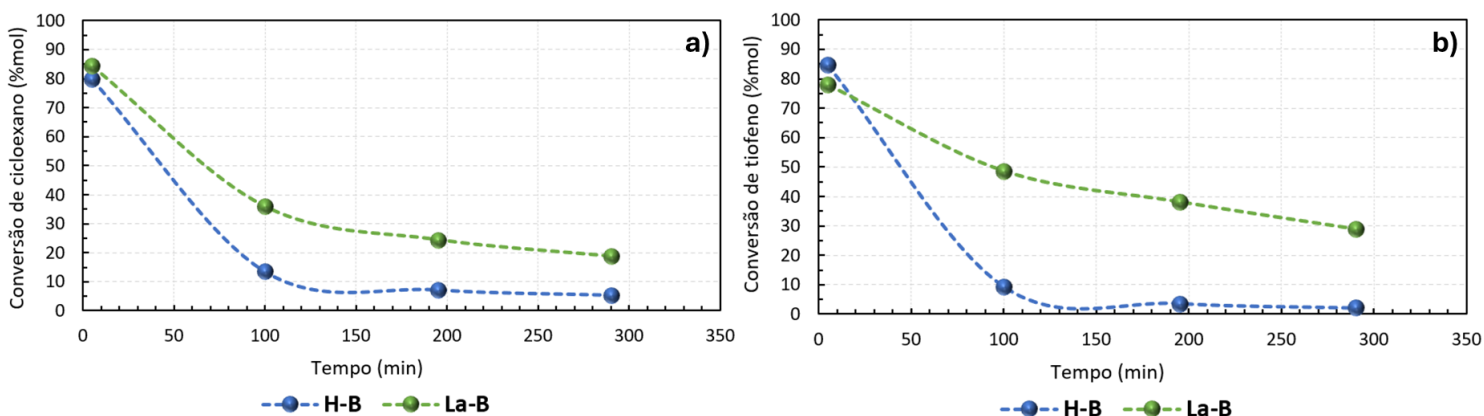


Figura 4 - Conversão versus Tempo: a) conversão de cicloexano %mol b) conversão de tiofeno (%mol).

Apesar do primeiro ponto reacional ser importante para avaliação dos catalisadores para as reações de craqueamento, visto as características reacionais dos processos de FCC, o acompanhamento da conversão ao longo do tempo é importante para comparação dos catalisadores para a variação da atividade catalítica e estimar a resistência à desativação dos catalisadores em condições reais. Como visto na

Figura 4a e

Figura 4b, o La-B apresentou menor diminuição de desativação ao longo do tempo do que a zeólita Beta. Considerando que para os dois catalisadores estudados as atividades iniciais são próximas, pode-se inferir que a incorporação do lantânio aumentou a resistência para desativação para as reações de hidrocarbonetos e sulfurados. Isso ocorre principalmente com a conversão de tiofeno, sendo que atividade do La-B se mantém em média 8 vezes maior do que os valores da H-B medidos a partir do terceiro ponto de amostragem. Bakare *et al.* (2015), ao incorporarem La em zeólita MTT, verificaram um aumento da resistência à desativação por deposição de coque nos catalisadores no craqueamento de n-hexano e atribuíram a redução do número de sítios mais fortes com a presença de lantânio na superfície zeolítica. Da Silva *et al.* (2023), promovendo o estudo cinético do da decomposição do coque formado a partir de reações de cicloexano com benzotiofeno (2% m/m), verificaram que o catalisador contendo La incorporado em zeólita Beta apresentou menor formação de coque que a zeólita Beta pura e outra incorporada com Zn. Para os compostos sulfurados, há estudos de decomposição de mercaptana (metanotiol), nos quais mostram que os catalisadores contendo lantânio em HZSM-5 inibem a deposição de coque em maior proporção do que outros lantanídeos e promovem uma estabilidade da atividade catalítica bastante maior que a zeólita pura (LI *et al.*, 2018; HE *et al.*, 2018).

Para o primeiro ponto reacional os produtos hidrocarbonetos obtidos foram classificados em reações de craqueamento (parafinas e olefinas - C₁ a C₅), isomerização (metilciclopentano), aromatização (benzeno e seus compostos ramificados - BTEX) e outras reações (hidrocarbonetos desconhecidos mais pesados que o cicloexano). A Figura 5 mostra a distribuição de produtos por reação e por número de carbonos, além de outros parâmetros reacionais calculados.

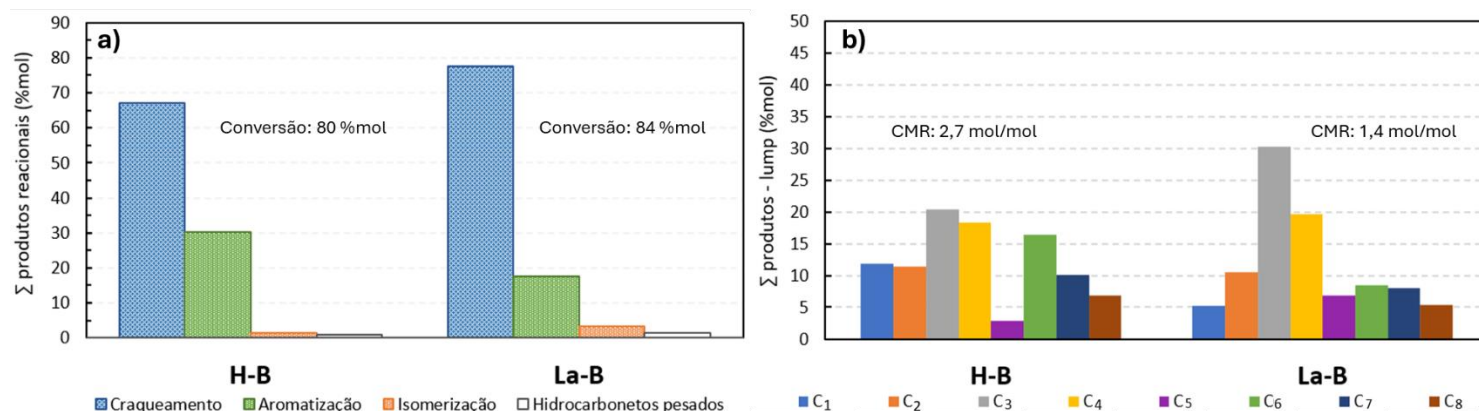


Figura 5 -Produtos da transformação do cicloexano: a) produtos a partir das reações; b) produtos por n° de carbono.

A partir dos resultados da Figura 5a, comparados nas mesmas condições reacionais, observa-se a predominância reações de craqueamento em ambos os catalisadores na faixa de conversão de 80-84%. A incorporação de lantânio na zeólita Beta aumentou as reações de craqueamento em detrimento das reações de aromatização. No entanto, pela distribuição da cadeia carbônica dos produtos mostrada na Figura 5b, verifica-se um aumento dos produtos C₃ e C₄ e uma diminuição dos produtos C₁ e C₂ no catalisador La-B em relação a H-B, diminuindo-se também o valor do CMR. Isso pode inferir a ocorrência preferencialmente de reações bimoleculares no catalisador La-B, em que o craqueamento ocorre por mecanismo de β -cisão a partir da formação de íons carbênios e etapas de transferência de hidrogênio entre os co-produtos craqueados (CORMA *et al.*, 2015; TO e RESASCO, 2015). A diminuição dos produtos C₁ e C₂ em relação a Beta no catalisador La-B está relacionada com a diminuição do craqueamento monomolecular protolítico, evidenciado pela diminuição dos sítios de Bronsted fortes na superfície da zeólita, como relatado pela literatura (YU *et al.*, 2021; BAKARE *et al.*, 2015; ABDULLAEVA *et al.*, 2021). A diminuição das reações de aromatização pode estar relacionada com a menor taxa de formação de coque, pois a reação de formação e aromáticos é uma etapa importante para o processo de polimerização e deposição de coque na superfície dos catalisadores (LETZSCH, 2015; CERQUEIRA *et al.*, 2008).

A Figura 6 mostra a conversão de tiofeno e a formação de produtos em que a incorporação de La na zeólita alterou a distribuição dos produtos de enxofre. Os produtos sulfurados foram divididos por formação de sulfeto de hidrogênio (H₂S), alquilação (metil, etil e propil-tiofenos), condensados (benzotiofeno, metil-benzotiofenos e dibenzotiofenos) e outras (compostos mais pesados que o dibenzotiofeno).

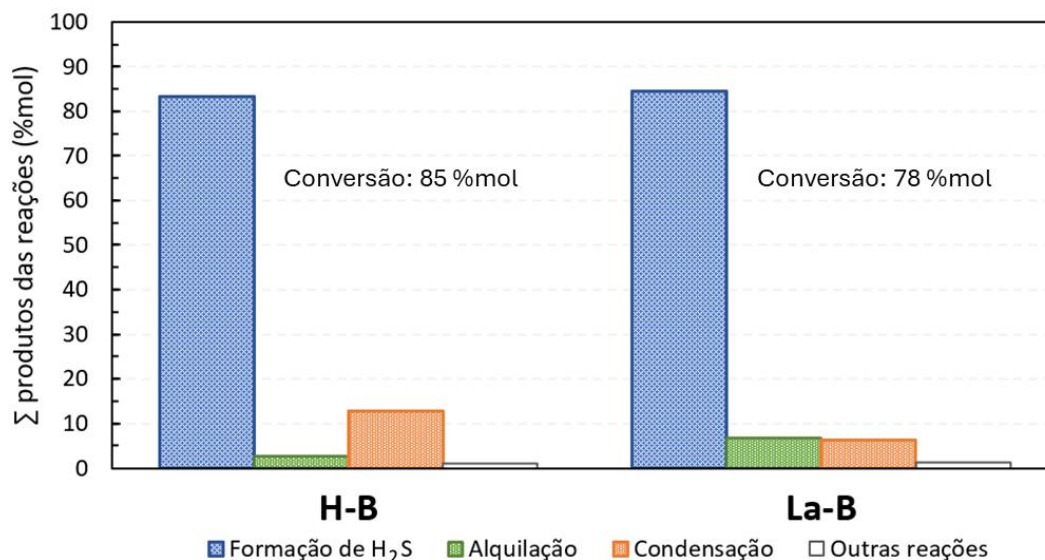


Figura 6 - Produtos da transformação do tiofeno.

Avaliando a Figura 6, na transformação de tiofeno, verifica que ambos os catalisadores foram seletivos a formação de H₂S. O catalisador La-B apresentou uma diminuição da conversão, porém apresentou uma seletividade na formação de H₂S de 85 %mol equivalente à da zeólita Beta (83 %mol). Além disso, a incorporação de La ocasionou menor formação de compostos condensados e aumento dos compostos alquilados. A formação de H₂S, a partir do tiofeno, está relacionada à presença de sítios ácidos de Lewis e reações de transferência de hidrogênio (CAN *et al.*, 2007). Abdullaeva *et al.* (2021), estudando catalisadores de La em ZSM-5 para alquilação de tolueno, verificaram que a incorporação de lantânio por impregnação redistribuiu a proporção de acidez, diminuindo os sítios fortes de Bronsted e aumentando os sítios de Lewis moderados com o aumento do teor de La (1, 3, 5 e 7%). Tonutti *et al.* (2022), estudando catalisadores de La em zeólita Beta para alquilação de isobutano/1-buteno, verificaram que a depender do grau de incorporação de La por troca catiônica, a acidez de Lewis é gerada em detrimento da acidez de Bronsted. Mas em altos graus de incorporação, há maior quantidade de sítios de Lewis e os sítios de Bronsted moderados aumentam. A presença de sítios de Lewis aumenta a interação dos compostos sulfurados, promovendo reações de transferência de hidrogênio com sítios vizinhos na superfície. Essas reações saturam o anel tiofênico, facilitando seu craqueamento para formação de H₂S. (BOBKOVA *et al.*, 2023; POTAPENKO *et al.*, 2012). Pode-se inferir que distribuição e força dos sítios de Lewis e Bronsted gerados no catalisador La-B, mantem o deslocamento de enxofre para frações mais leves diminuindo os contaminantes condensados pesados da faixa da gasolina,

como verificado na Figura 6. A Figura 7 mostra a formação de H₂S em relação ao índice de transferência de hidrogênio ao decorrer do tempo de reação.

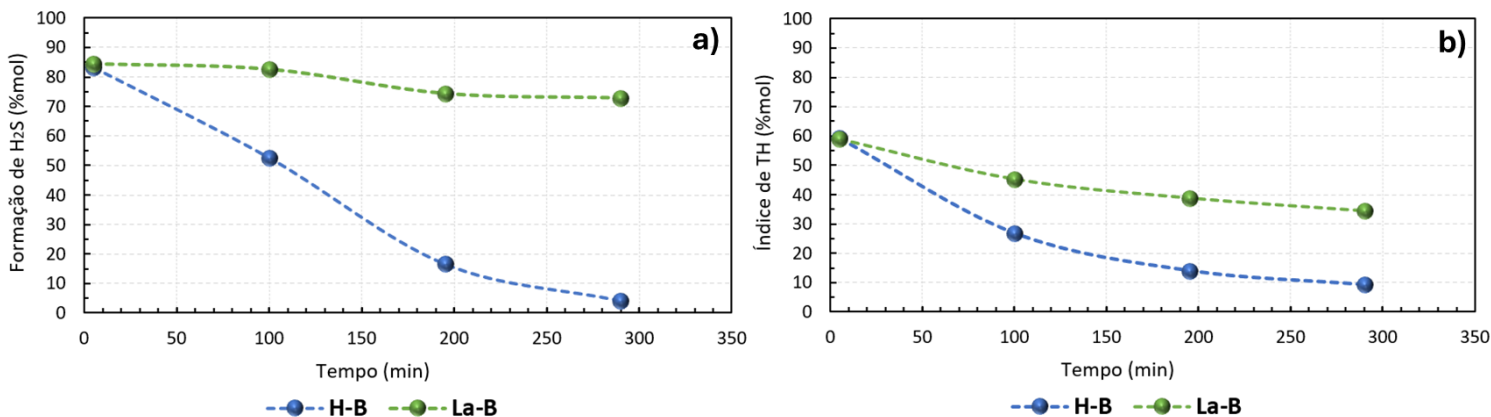


Figura 7 - Parâmetros reacionais versus Tempo: a) Formação de H₂S %mol b) Índice de TH (mol/mol).

Analisando a Figura 3a e 3b, verifica-se a formação de H₂S ao longo do tempo reacional prevalece em uma média de 77 % mol a partir do 3º ponto de amostragem, enquanto na zeólita H-B, ocorre uma grande desativação da formação de H₂S. Verifica-se que o Índice de transferência de hidrogênio segue a mesma tendência, evidenciando o importante papel dessas reações nos mecanismos de craqueamento do anel tiofênico e seletividade à formação de H₂S. A preservação da seletividade à formação de H₂S no catalisador La-H, além da maior resistência à desativação por formação de coque, mostrada na Figura 7, são características importantes avaliadas no processo de formulação de catalisadores e aditivos catalíticos de FCC. O aumento da vida útil do aditivo a ser utilizado na unidade industrial pode aumentar a rentabilidade do processo, pois não seria necessária uma maior vazão de reposição de aditivo catalítico na recirculação da unidade de FCC.

CONCLUSÃO

A análise dos catalisadores estudados mostrou que ambos foram ativos e seletivos para a formação de H₂S, apresentando seletividades semelhantes, cumprindo o objetivo proposto. Visto que a produção de H₂S está relacionada ao deslocamento do enxofre da gasolina para frações mais leves, podendo ser facilmente separado. No entanto, o catalisador obtido através da incorporação de La mostra-se mais promissor, pois forma menos subprodutos no total, principalmente menor quantidade de compostos condensados pesados. Além disso, as análises de caracterização demonstraram que o processo de incorporação de La proposto (impregnação úmida difusional) preservou a estrutura e as propriedades texturais da zeólita. A presença do lantânio na superfície zeolítica também promoveu uma modificação das propriedades ácidas que desempenharam um papel significativo, aumentando resistência desativação ao longo do tempo reacional e diminuindo a formação de aromáticos, que são precursores da formação de coque. A maior preservação da atividade catalítica durante o tempo reacional observada no La-B, manteve a conversão de tiofeno, do ciclohexano e a produção de H₂S em relação a zeólita pura, mostrando que as partículas desse aditivo catalítico podem ter uma maior vida útil na circulação do FCC.

Referências

- ABDULLAEVA, N. M. *et al.* Alkylation of toluene with isopropanol on lanthanum modified ZSM-5 zeolite. **Petroleum Chemistry**, v. 61, p. 190-197, 2021.
- ALMEIDA, D. F. *et al.* Catalytic removal of sulfur compounds from petroleum streams. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 12, n. 3, 2018.
- ALMEIDA, D. F. *et al.* Desulfurization reactions of thiophene and cyclohexane over Zn and Nb modified zeolites in FCC process. **Catalysis Today**, v. 444, p. 115009, 2024.

- ANANTHARAMAN, N. *et al.* Gasoline sulfur reduction additives—model component study. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 14, p. 1051-1057, 2018.
- ANISIMOV, A. V. *et al.* Sulfur-reduction additives based on ordered hexagonal mesoporous silica in the catalytic cracking of vacuum gas oil. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 51, p. 825-829, 2017.
- BAKARE, Idris A. *et al.* Steam-assisted catalytic cracking of n-hexane over La-Modified MTT zeolite for selective propylene production. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 116, p. 272-280, 2015.
- BOBKOVA, T. V. *et al.* Effect of the Iron Oxide Content in Bentonite Clay Incorporated into a Catalytic System on the Sulfur Distribution in the Products of Cracking from Model Sulfur-Containing Feedstock. **Catalysis in Industry**, v. 15, n. 2, p. 175-181, 2023.
- CAN, F. *et al.* FCC gasoline sulfur reduction additives: Mechanism and active sites. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 1, p. 79-92, 2007.
- CERQUEIRA, H. S. *et al.* Deactivation of FCC catalysts. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 292, n. 1-2, p. 1-13, 2008.
- CORMA, A.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. The use of MCM-22 as a cracking zeolitic additive for FCC. **Journal of Catalysis**, v. 165, n. 1, p. 102-120, 1997.
- CORMA, A.; MENGUAL, J.; MIGUEL, P.J. Catalytic cracking of n-alkane naphtha: The impact of olefin addition and active sites differentiation. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 520-532, 2015.
- CORMA, A.; ORCHILLÉS, A. V. Current views on the mechanism of catalytic cracking. **Microporous and mesoporous materials**, v. 35, p. 21-30, 2000.
- DA SILVA, D. S. *et al.* Kinetics of the thermal decomposition of coke formed on ZnO/H-BEA catalyst in the transformation of 2-methylthiophene in n-hexane stream. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 9, p. 3479-3486, 2023.
- GLOTOV, A. *et al.* Aluminosilicates supported La-containing sulfur reduction additives for FCC catalyst: correlation between activity, support structure and acidity. **Catalysis Today**, v. 329, p. 135-141, 2019.
- HE, D. *et al.* Enhancement of catalytic performance and resistance to carbonaceous deposit of lanthanum (La) doped HZSM-5 catalysts for decomposition of methyl mercaptan. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 579-586, 2018.
- ISLAM, A. *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.
- KARAKHANOV, E. A. *et al.* Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal. **Fuel Processing Technology**, v. 153, p. 50-57, 2016.
- 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, S. *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.
- LETZSCH, W. Fluid Catalytic Cracking (FCC) in petroleum refining. **Handbook of Petroleum Processing**, v. 1, p. 261-316, 2015.
- LI, J. *et al.* Carboxylic acids to butyl esters over dealuminated—realuminated beta zeolites for removing organic acids from bio-oils. **RSC advances**, v. 7, n. 54, p. 33714-33725, 2017.
- LI, J. *et al.* The investigation of the role of basic lanthanum (La) species on the improvement of catalytic activity and stability of HZSM-5 material for eliminating methanethiol-(CH₃SH). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 185-197, 2018.
- LIU, Y. *et al.* Ultra-deep desulfurization by reactive adsorption desulfurization on copper-based catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 29, p. 8-16, 2019.
- OMEGNA, Anna *et al.* Dealumination and realumination of microcrystalline zeolite beta: an XRD, FTIR and quantitative multinuclear (MQ) MAS NMR study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 2, p. 447-452, 2004.
- PENG, L. *et al.* Removal of U (VI) from aqueous solution using TiO₂ modified β -zeolite. **Radiochimica Acta**, v. 105, n. 12, p. 1005-1013, 2017.

- POTAPENKO, O. V. *et al.* Special Features of Cyclohexane Cracking over Dual-Zeolite Catalysts in the Presence of Sulfur and Nitrogen Compounds. **Petroleum Chemistry**, v. 60, p. 490-498, 2020.
- POTAPENKO, O. V. *et al.* Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117, p. 177-184, 2012.
- POTAPENKO, O. V.; *et al.* Influence of [H]-donating activity of hydrocarbons on transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. **Petroleum Chemistry**, v. 52, p. 55-59, 2012.
- SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- THAKUR, R.; BARMAN, S.; GUPTA, R. K.. 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, M. *et al.* Fisissorção de gases, com referência especial à avaliação da área de superfície e distribuição do tamanho dos poros (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
- TO, A. T.; RESASCO, D. E. Hydride transfer between a phenolic surface pool and reactant paraffins in the catalytic cracking of m-cresol/hexanes mixtures over an HY zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 57-68, 2015.
- TONG, M. *et al.* Síntese de zeólita Beta enriquecida com polimorfo quirál A com uma rota de flúor extremamente concentrada. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 11521, 2015.
- TONUTTI, L. G. *et al.* Partial Incorporation of La³⁺ in Beta Zeolite for Isobutane/1-Butene Alkylation. **Topics in Catalysis**, v. 65, n. 13, p. 1301-1316, 2022.
- 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.
- VOGT, E. T.; WECKHUYSSEN, 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.
- WIELERS, A. F. H.; VAARKAMP, M.; POST, M. F. M. Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking. **Journal of catalysis**, v. 127, n. 1, p. 51-66, 1991.
- WU, R. *et al.* Catalytic upgrading of cow manure pyrolysis vapors over zeolite/carbon composites prepared from coal gasification fine slag: High quality bio-oil obtaining and mechanism investigation. **Fuel**, v. 339, p. 126941, 2023.
- WU, Z. *et al.* Unveiling the promotion of Brønsted acid sites in Cs dispersion and consequential Si-O-Cs species formation for methyl acrylate synthesis from methyl acetate and formaldehyde over Cs/Beta zeolite catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 474, p. 145655, 2023.
- YU, S. *et al.* Effects of lanthanum incorporation on stability, acidity and catalytic performance of Y zeolites. **Catalysis Letters**, v. 151, p. 698-712, 2021.
- ZHANG, Q. *et al.* 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.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, bem como o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fábrica Carioca de Catalisados – FCC S.A. e da Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, que através do programa Capes Print, possibilitaram as análises de caracterização realizadas.