

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL

TESE DE DOUTORADO

DIRLÉIA DOS SANTOS LIMA

PORTO ALEGRE, RS
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL

DIRLÉIA DOS SANTOS LIMA

Tese de doutorado apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração:
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

PORTO ALEGRE, RS
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de doutorado *Conversão Catalítica do Glicerol*, elaborada por Dirléia dos Santos Lima como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Cláudia Alcaraz Zini - IQ/UFRGS

Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares - DEQUI/UFRGS

Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue - PUCRS

Profa. Dra. Tiele Caprioli Machado - FEEVALE

Sumário

Sumário	iv
Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
Introdução	1
<i>Capítulo 1</i>	5
Revisão Bibliográfica	5
1.1 Glicerol	5
1.2 Produção de olefinas	9
1.3 Glicerol em Olefinas (GTO)	12
1.3.1 Catalisadores para o processo GTO	12
1.4 Obtenção de acroleína	15
1.5 Desidratação do glicerol	17
1.6 Obtenção de H ₂	19
1.7 Reforma à vapor do glicerol	20
<i>Capítulo 2</i>	24
Materiais e Métodos	24
2.1 Reagentes	24
2.2 Preparação dos catalisadores	25
2.2.1 Catalisadores para o processo GTO	25
2.2.2 Catalisadores para o processo de desidratação do glicerol	26
2.2.3 Catalisadores para a Reforma a vapor do glicerol	28
2.3 Caracterização dos catalisadores	29

2.3.1	Área Específica	29
2.3.2	Difração de raios-X	30
2.3.3	Dessorção à Temperatura Programada	30
2.3.4	Redução à Temperatura Programada	31
2.3.5	Análise Termogravimétrica	31
2.3.6	Oxidação à Temperatura Programada	31
2.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de dispersão de energia por raios-X	31
2.4	Ensaio de atividade catalítica dos catalisadores	32
2.4.1	Procedimento Experimental	33
<i>Capítulo 3</i>		35
ARTIGO 1 - Catalytic conversion of glycerol to olefins over Fe, Mo, and Nb catalysts supported on zeolite ZSM-5		35
<i>Capítulo 4</i>		37
ARTIGO 2 - Gas phase dehydration of glycerol over mesoporous alumina prepared with different precipitants and pH		37
<i>Capítulo 5</i>		39
ARTIGO 3 - Gas phase Catalytic dehydration of glycerol using Al ₂ O ₃ prepared by the semi batch method		39
<i>Capítulo 6</i>		41
ARTIGO 4 - Hydrogen production by glycerol steam reforming over Ni based catalysts: Influence of catalyst preparation and activation		41
Conclusões		43
Referências		46

Agradecimentos

Agradeço à Deus por ter me dado força e permitido que eu chegasse até aqui.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez pela orientação e ensinamentos repassados.

Aos colegas e amigos do DEQUI pela convivência diária, apoio e amizade, principalmente à Camila Calgaro, Felipe Denardin e Juliano Sebben.

Aos colegas do Laboratório de Processos Catalíticos (ProCat) e aos funcionários do Departamento de Engenharia Química pelo auxílio, convívio e amizade.

À minha família, principalmente meus pais e meu irmão Eliseu Lima, por todo o incentivo, carinho e apoio recebidos durante esse período. Vocês foram fundamentais para que eu conseguisse finalizar esta etapa. Aos demais amigos que estiveram presentes durante esse percurso, em especial à Luana Bottezini que esteve ao meu lado e apoiou-me durante a maior parte deste trabalho. Muito Obrigada.

Resumo

O petróleo é a principal matéria-prima empregada para produzir combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos. Devido ao fato desta fonte não ser renovável, busca-se por fontes renováveis de energia que possam vir a substituí-la. A fim de se reduzir a dependência por recursos não renováveis, a produção de biocombustíveis, como o álcool etílico e o biodiesel, vem crescendo. No entanto, durante o processo de produção de biodiesel é gerado como subproduto o glicerol. A produção em grande escala de biodiesel aumentou o interesse na transformação de glicerol em produtos de maior valor agregado. No presente trabalho, foi estudada a conversão catalítica do glicerol utilizando diferentes catalisadores, através de diferentes rotas reacionais, para a obtenção de produtos como olefinas leves, acroleína e hidrogênio. No processo de obtenção de olefinas leves foram estudados catalisadores suportados em HZSM-5 contendo Fe, Mo e Nb, preparadas por impregnação úmida e caracterizadas por técnicas de DRX, S_{BET} , TPD-NH₃, MEV-EDS e TPO. As reações catalíticas foram realizadas na faixa de 450-600 °C em um reator tubular de leito fixo. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa em linha. Observou-se que a modificação nas propriedades ácidas do ZSM-5 desempenha um papel importante na seletividade às olefinas. A maior seletividade para olefinas foi obtida para o catalisador Fe/ZSM-5 na faixa de 450-500 °C e para Nb/ZSM-5 na faixa de 550-600 °C. O catalisador Fe/ZSM-5 apresentou a maior seletividade para propeno em baixas temperaturas devido à maior força ácida dos sítios ácidos fortes. No estudo da desidratação do glicerol para a obtenção de acroleína foram avaliadas alumina preparadas em diferentes condições. O primeiro estudo avaliou amostras de alumina obtidas por coprecipitação contínua. Foram variados parâmetros como pH (5,0 e 7,0) e agente precipitante (NaOH, KOH e Na₂CO₃). Os testes catalíticos foram realizados em temperatura constante (500 °C) durante 5 horas. A amostra preparada com NaOH em pH 5,0 se destacou tanto em conversão quanto em produção de acroleína e hidroxiacetona, apresentando os melhores resultados. O segundo estudo avaliou amostras de alumina preparadas através do método em semibatelada. Foram variados na síntese o tempo de cristalização e a concentração de solução ácida. Os testes catalíticos foram realizados em temperatura constante (500 °C) durante 5 horas. A

amostra preparada com concentração 18M de solução ácida e 8 horas de cristalização, apesar de ter apresentado a menor conversão, se destacou na obtenção de acroleína e hidroxiacetona. Por último, no processo de Reforma a vapor do glicerol para a obtenção de hidrogênio, foram avaliados catalisadores de Ni preparados por diferentes métodos e promovidos por Mg. As amostras foram preparadas por impregnação a seco de alumina como suporte e pelo método de coprecipitação contínua. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, S_{BET} , TPR, TPD-NH₃ e TPO. Os testes catalíticos foram realizados na faixa de 500 a 650 °C em um reator tubular de leito fixo. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa em linha. Verificou-se que a substituição parcial do Ni pelo Mg melhora a dispersão do Ni, diminui a acidez e aumenta a resistência à sinterização dos catalisadores. Os catalisadores não reduzidos apresentaram maior seletividade para o H₂ do que os catalisadores previamente reduzidos. As amostras não-reduzidas e preparadas por coprecipitação apresentaram menor tamanho de cristalito de Ni⁰ após a reação. Concluiu-se que a etapa de redução do catalisador é desnecessária para esta reação.

Palavras Chave: Conversão catalítica do glicerol; zeólita HZSM-5; Al₂O₃; olefinas leves; reforma a vapor do glicerol: produção de hidrogênio.

Abstract

Petroleum is the main raw used to produce fuels, lubricants and petrochemicals. Due to the fact that this source is not renewable, there is a search for renewable energy sources. In order to reduce dependence on non-renewable resources, the production of biofuels such as ethanol and biodiesel is growing. However, during the biodiesel production, glycerol is generated as a by-product. The large-scale production of biodiesel increased interest in the conversion of glycerol into higher added value products. In the present work, the catalytic conversion of glycerol over different catalysts and different chemical routes was studied to obtain higher added product such as light olefins, acrolein and hydrogen. Catalysts supported in HZSM-5 catalysts containing Fe, Mo and Nb were used to glycerol conversion into light olefins. The catalysts were prepared by wet impregnation and characterized by XRD, S_{BET} , NH_3 -TPD, MEV-EDS and TPO techniques. Catalytic reactions were performed in the range of 450-600 °C in a fixed bed tubular reactor. The gaseous products were analyzed by online gas chromatography. It has been observed that the modification in the acidic properties of ZSM-5 plays an important role in the selectivity to olefins. The highest selectivity for olefins was obtained for the Fe/ZSM-5 catalyst in the range of 450-500 °C and for Nb/ZSM-5 in the range of 550-600 °C. Fe/ZSM-5 showed the highest selectivity to propylene at low temperatures due to the higher acidic strength of the strong acid sites. In the study of glycerol dehydration, alumina prepared at different conditions was evaluated. The first study evaluated samples of alumina obtained by continuous coprecipitation. Parameters such as pH (5.0 and 7.0) and precipitating agent (NaOH, KOH and Na_2CO_3) were varied. The catalytic tests were at constant temperature (500 °C) for 5 h. The sample prepared with NaOH and pH 5.0 presenting the best results for glycerol conversion and production of acrolein and hydroxyacetone. The second study evaluated samples of alumina prepared by the semi batch method. The crystallization time and the acid solution concentration were varied in the synthesis. The catalytic tests were at constant temperature (500 °C) for 5 h. The sample prepared with PA acid solution concentration and 8 h of crystallization, despite having the lowest conversion, shows higher selectivity to acrolein and hydroxyacetone. Lastly, the steam reforming of glycerol was studied on Ni catalysts promoted by Mg and

prepared by different methods. The samples were prepared by dry impregnation of alumina and by the continuous coprecipitation method. The catalysts were characterized by DRX, S_{BET} , TPR, NH_3 -TPD and TPO. The catalytic tests were performed in the range of 500 to 650 °C in a fixed bed tubular reactor. The gaseous products were analyzed by online gas chromatography. It has been found that the partial substitution of Ni by Mg improves Ni dispersion, decreases the acidity and increases the resistance to sintering of the catalysts. The unreduced catalysts showed higher selectivity for H_2 than the previously reduced catalysts. The unreduced samples and prepared by coprecipitation presented smaller crystallite size of Ni^0 after the reaction. It was concluded that the reduction step is unnecessary for this reaction.

Key-words: Glycerol conversion; HZSM-5 zeolite; Al_2O_3 ; light olefins; glycerol steam reforming; hydrogen production.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Representação da reação de transesterificação.	6
Figura 1.2 - Proposta geral de conversão de glicerol. Reagentes e principais produtos de reação foram destacados (Fonte: ZAKARIA et al., 2013)	8
Figura 1.3 - Rotas de obtenção de eteno, propeno e butenos a partir de gás natural e petróleo (Fonte: ALBIERO, 2015).....	11
Figura 1.4 - Estrutura da zeólita ZSM-5 (Fonte: MEIER, 1996).....	13
Figura 1.5 - Reações de desidratação do glicerol (MOTA <i>et al.</i> , 2009)	17
Figura 2.1 – Esquema do sistema empregado nos ensaios de atividade catalítica.....	32

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Propriedades básicas do glicerol, adaptado de Zakaria et al. (2013).....	6
Tabela 1.2. Composição química do petróleo, adaptado de Quelhas et al. (2011).....	9
Tabela 2.1. Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores e nos ensaios catalíticos.....	24
Tabela 2.2. Catalisadores impregnados com diferentes metais em HZSM-5 comercial. ...	25
Tabela 2.3. Aluminas preparadas empregando-se coprecipitação contínua.	26
Tabela 2.4. Aluminas preparadas empregando-se o método semibatelada.....	27
Tabela 2.5. Catalisadores preparados a partir da impregnação da Al ₂ O ₃ comercial com Ni e Mg.....	28
Tabela 2.6. Catalisadores de Ni e Mg preparados por coprecipitação.	29
Tabela 2.7. Resumo dos ensaios catalíticos realizados.....	34

Lista de Abreviaturas e Siglas

Al ₂ O ₃	Alumina
BET	Método de determinação de área específica desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografia gasosa)
CSTR	<i>Continuously Stirred Tank Reactor</i> (Reator tanque agitado contínuo)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise térmica diferencial)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (Craqueamento catalítico fluido)
FID	<i>Flame ionization detector</i> (Detector de ionização de chama)
GTO	<i>Glycerol to Olefins</i>
HC	Hidrocarbonetos
LDH	<i>Layered Double Hydroxides</i> (Hidróxidos duplos lamelares)
HZSM-5	Forma ácida da zeólita ZSM-5
M	Metal impregnado na zeólita HZSM-5
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	<i>Mass spectrometry</i>
MTO	<i>Methanol to Olefins</i>
M/ZSM-5	Catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais
NaZSM-5	Forma sódica da zeólita ZSM-5
SC	<i>Steam Cracking</i> (Craqueamento a vapor)
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> (Detector de condutividade térmica)
TGA	Termogravimetria
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i> (Dessorção à temperatura programada)
TPD-NH ₃	<i>Amonium Temperature Programmed Desorption</i> (Dessorção à temperatura programada de amônia)
TPO	<i>Temperature Programmed Oxidation</i> (Oxidação à temperatura programada)

TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i> (Redução à temperatura programada)
WGS	<i>Water Gas Shift</i>
XRD	<i>X-ray Powder Diffraction</i> (Difração de Raios-X)
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i> (Zeólita ZSM-5)

Introdução

A matriz energética mundial, já há algum tempo, vem sendo discutida tanto por questões ambientais como por sua principal fonte de energia (petróleo) ser uma fonte não renovável. Por isso, o esgotamento das reservas de petróleo, que influencia na variação do seu preço ao redor do mundo, tem despertado a busca por fontes alternativas que venham a suprir a demanda mundial de energia. A fim de se reduzir a dependência da sociedade por recursos não renováveis a produção de biocombustíveis, como o álcool e o biodiesel vem crescendo. Entretanto, muitos pontos dessa nova tecnologia dos biocombustíveis, necessitam de estudos para que a cadeia seja realmente sustentável (MOESCH, 2014).

Conforme dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), cerca de 50 % da energia e 20 % dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No restante do mundo, 86 % da energia vêm de fontes energéticas não renováveis. O Brasil é pioneiro mundial no uso de biocombustíveis alcançando uma posição de destaque entre as nações que buscam fontes renováveis de energia, alternativas ao petróleo (ANP, 2018).

O biodiesel é um biocombustível que tem capacidade para substituir o diesel de petróleo. Sua produção, geralmente ocorre pela transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal com álcoois de cadeia curta, mais comumente o metanol, em meio alcalino. Por esse biocombustível possuir características semelhantes ao diesel, misturas biodiesel/diesel podem ser utilizadas sem quaisquer modificações nos motores do ciclo diesel. Além disso, o biodiesel apresenta quantidades muito menores de enxofre e, por ser renovável, não contribui para o efeito estufa, uma vez que o CO₂ produzido pela sua queima é consumido no ciclo do carbono.

O Brasil tem lugar de destaque no panorama mundial do biodiesel. Isto se deve a sua alta diversidade em espécies vegetais que podem ser usadas na produção deste biocombustível, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso, de onde é extraído o óleo vegetal, e a sua extensa criação de animais bovinos que fornecem gordura animal (BRASIL, 2018).

Durante o processo de fabricação do biodiesel são gerados resíduos e subprodutos. O principal subproduto é o glicerol, sendo que aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido corresponde a esse subproduto. Logo, devido ao grande potencial de produção de biodiesel vem, também, aumentando a oferta de glicerol no mercado brasileiro. Esse subproduto possui um baixo valor agregado, pois apresenta diversas impurezas como água, catalisador alcalino, álcool que não reagiu e ácidos graxos. O glicerol muitas vezes é descartado, tornando-se um poluente, portanto sua transformação em produtos de maior valor agregado é mais do que necessária (ZAKARIA *et al.*, 2013; KNOTHE *et al.*, 2006).

O glicerol na forma purificada encontra aplicações nas áreas de cosmetologia, farmacologia, indústria de tabaco, entre outros (GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2015). Uma forma de agregar valor ao glicerol residual da cadeia do biodiesel é através da gliceroquímica, que estuda as diferentes rotas químicas pelas quais é possível aproveitar esse glicerol de baixa qualidade, transformando-o em outros produtos. Dentre as rotas químicas catalíticas existentes, destacam-se, a desidratação do glicerol, a sua oxidação, hidrogenólise, eterificação, acetilação, halogenação e a reforma a vapor do glicerol. A transformação do glicerol em combustíveis oxigenados por eterificação e esterificação está entre as reações químicas que atraem o interesse de muitos pesquisadores.

Pesquisas recentes têm investigado maneiras de converter o glicerol em produtos como o acetol, formaldeído, aditivos para combustíveis, acroleína, alquil-aromáticos e hidrogênio (HOANG *et al.*, 2010; PATHAK *et al.*, 2010; SÁNCHEZ *et al.*, 2010; CHENG *et al.*, 2011; SERAFIM *et al.*, 2011; TALEBIAN-KIAKALAIIEH *et al.*, 2014; DEMSASH & MOHAN, 2016). A acroleína produzida pela desidratação catalítica do glicerol, é um intermediário químico importante na obtenção do ácido acrílico (TALEBIAN-KIAKALAIIEH *et al.*, 2014).

Resultados importantes foram obtidos em diversos estudos sobre a desidratação do glicerol. Foi reportado que, durante esse processo, olefinas leves foram detectadas como produto secundário de reação (CORMA *et al.*, 2008; ZAKARIA *et al.*, 2013). Assim, a conversão do glicerol em olefinas vem ganhando interesse devido à viabilidade do processo e a possibilidade de serem obtidas a partir de uma fonte renovável (ZAKARIA *et al.*, 2013). Todavia, observa-se que a pesquisa na conversão de glicerol em olefinas é relativamente nova e está em fase inicial (ZAKARIA *et al.*, 2014a; ZAKARIA *et al.*, 2014b).

Outra alternativa interessante é a utilização deste glicerol bruto como matéria-prima para a obtenção de hidrogênio, tendo vantagens econômicas e ambientais devido à minimização e valorização de resíduos (KOUSI *et al.* 2016). Esse é um processo capaz de reduzir a dependência do país em combustíveis fósseis (petróleo e gás natural) e, ainda, diminuir as emissões de dióxido de carbono na atmosfera (FREITAS, 2013).

Pathak *et al.* (2010) relataram que a acidez do catalisador tem um efeito importante sobre a conversão do glicerol e no rendimento dos produtos. Segundo Tamiyakul *et al.* (2015) a zeólita HZSM-5 apresenta um bom desempenho catalítico na conversão catalítica do glicerol em produtos de maior valor agregado. No entanto, a alta acidez destes materiais promove a formação de coque durante as reações. Trabalhos recentes reportam a utilização da Al_2O_3 como suporte, modificada com diferentes metais, na reforma a vapor do glicerol (DEMSASH & MOHAN., 2016; DIEUZEIDE *et al.*, 2016; PAPAGERIDIS *et al.*, 2016; SENSENI *et al.*, 2017).

Diante dos resultados que já foram alcançados nos estudos realizados até o presente momento percebe-se, ainda, a necessidade de simplificação nas metodologias de desenvolvimento de catalisadores para esses processos e catalisadores de menor custo, bem como, nas condições de realização dos ensaios catalíticos, a fim de que, futuramente, torne-se viável o aumento de escala desses processos.

Neste contexto, a presente tese tem por objetivo geral o estudo da conversão catalítica do glicerol utilizando diferentes catalisadores sólidos e rotas reacionais, para a obtenção de produtos como olefinas, acroleína e hidrogênio.

Os principais objetivos específicos são:

- Preparação de catalisadores metálicos suportados em HZSM-5 e seu emprego na conversão catalítica do glicerol em olefinas.
- Síntese de $\gamma-Al_2O_3$ por diferentes métodos e sua aplicação na reação de desidratação do glicerol para a obtenção de acroleína.
- Preparação de catalisadores de Ni, Mg e Al, suportados e coprecipitados e seu emprego na Reforma à vapor do glicerol para obtenção de hidrogênio.

O trabalho escrito foi organizado da seguinte maneira: o primeiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o glicerol, os processos de desidratação e conversão em olefinas e hidrogênio, bem como os principais trabalhos da literatura que tratam desse assunto. O segundo capítulo apresenta os materiais e a metodologia utilizados no preparo, caracterização e realização dos ensaios de atividade catalítica dos catalisadores

estudados. Em sequência, os capítulos 3, 4, 5 e 6 trazem os artigos científicos que foram gerados a partir desse estudo.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordadas as principais informações encontradas na literatura sobre as reações de conversão do glicerol para obtenção de produtos de maior valor agregado, principalmente produtos da desidratação, olefinas leves e hidrogênio, bem como os principais catalisadores empregados nesses processos.

1.1 Glicerol

O etanol e o biodiesel estão entre as principais alternativas para substituição dos combustíveis derivados do petróleo (MOESCH, 2014). No Brasil, foi criada a Lei nº 11.097 em 13 de Janeiro de 2005, onde foi estabelecida a adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer parte do território nacional. A partir daí foi, então, criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com o objetivo do uso do biodiesel de uma forma sustentável, possibilitando a inclusão social e o desenvolvimento regional (SECRETARIA ESPECIAL DE AGRICULTURA FAMILIAR E DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, 2018). Para que o biodiesel possa vir a substituir total ou parcialmente o óleo diesel em motores automotivos ele deve seguir algumas especificações físico-químicas que foram estabelecidas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

O Brasil, por ser um país de clima tropical, é constituído por uma geografia que favorece a produção de biocombustíveis, sendo a soja a principal matéria prima com participação de 78%, seguida pela gordura bovina com 17%. Em 2017 a produção de biodiesel no Brasil atingiu o volume de 4.291.291 m³ (ANP, 2018). Também, atualmente, o Brasil é o segundo maior consumidor mundial de biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. (BRASIL, 2018).

O processo químico, empregado na produção do biodiesel, é o da transesterificação ou alcoolise, no qual óleos vegetais ou gordura animal (triglicerídeos) reagem com álcoois (metanol ou etanol), em presença de um catalisador ácido ou básico (homogêneo ou heterogêneo), produzindo ésteres de ácido graxo (biodiesel) e glicerol como subproduto (ABREU et al., 2004). A representação dessa reação se encontra na Figura 1.1.

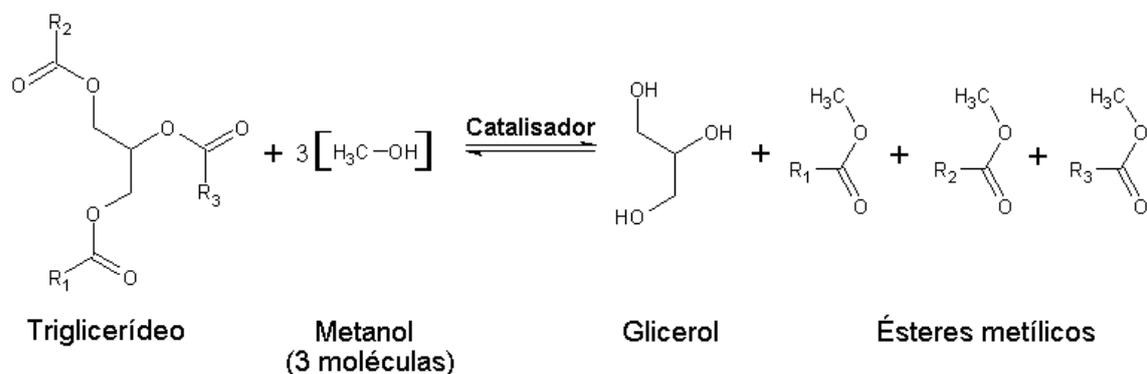


Figura 1.1 – Representação da reação de transesterificação.

Observa-se que para cada mol de triglicerídeo alimentado é produzido 1 mol de glicerol como subproduto, levando a uma relação de peso glicerol/biodiesel de 1/10, ou seja, para cada 10 kg de biodiesel produzido obtém-se 1 kg de glicerol (JANG et al., 2014).

O glicerol é um álcool que contém três grupos hidroxila, sendo um composto químico muito importante em diversas aplicações industriais. Ele é atóxico, biodegradável e reciclável. Fabricado a partir de fontes renováveis, tem alto potencial para ser um solvente verde alternativo para reações orgânicas (ZAKARIA et al., 2013). A Tabela 1.1 lista as propriedades físicas e químicas básicas do glicerol.

Tabela 1.1. Propriedades básicas do glicerol, adaptado de Zakaria et al. (2013).

Propriedades	Valores
Fórmula química	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
Massa molecular	$0,0921 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densidade	$1261 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Viscosidade	$1,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
Ponto de fusão	$17,8 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de ebulição	$290 \text{ }^\circ\text{C}$
Flashpoint	$176 \text{ }^\circ\text{C}$

O glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel, também é conhecido como glicerina loira, onde a fase gliceragínosa sofre um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo de produção de biodiesel. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos (MOTA et al., 2009). Esse glicerol bruto, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui um subproduto comercial. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização do glicerol purificado, quando o seu valor é realçado. A purificação do glicerol bruto é conduzida por destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerol destilado. O produto de fundo da destilação do glicerol bruto, cerca de 10 – 15 % da sua massa, pode ser denominado de “glicerol residual”.

O glicerol é um produto muito versátil e possui muitas aplicações. Dois terços de seus usos industriais estão nos alimentos e bebidas (23%), cuidados pessoais (24%), saúde bucal (16%) e fumo (12%). Em termos de transformação química o glicerol ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas e poliuretanos (MOTA et al., 2009; TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2014).

Mundialmente, a produção dos biocombustíveis no cenário global aumentou 7% em 2013. Sendo que o etanol teve um crescimento de 5% e o biodiesel 11%, representando 87,2 bilhões e 26,3 bilhões de litros respectivamente (FERNANDES et al., 2015). Esse aumento na produção de biodiesel em larga escala deve aumentar substancialmente a oferta de glicerol, com conseqüente desvalorização no mercado internacional (ZAKARIA et al., 2013). Diante dessa produção crescente em nível mundial, os elevados volumes de glicerol gerados como subproduto vêm se tornando um gargalo na cadeia produtiva do biodiesel. Assim, encontrar novas alternativas para o uso desse resíduo vem sendo um objetivo de interesse crescente (KNOTHE et al., 2006).

Uma forma de agregar valor ao glicerol é através da gliceroquímica, que estuda as diferentes rotas químicas pelas quais é possível recuperar esse glicerol de baixa qualidade, transformando-o em outros produtos. Dentre as rotas químicas catalíticas existentes, destacam-se a desidratação do glicerol, a sua oxidação, hidrogenólise, eterificação, acetilação, halogenação e a reforma a vapor do glicerol (FERREIRA et al., 2011). A Figura 1.2 traz um esquema geral para a conversão do glicerol, que foi apresentada no trabalho de Zakaria et al. (2013).

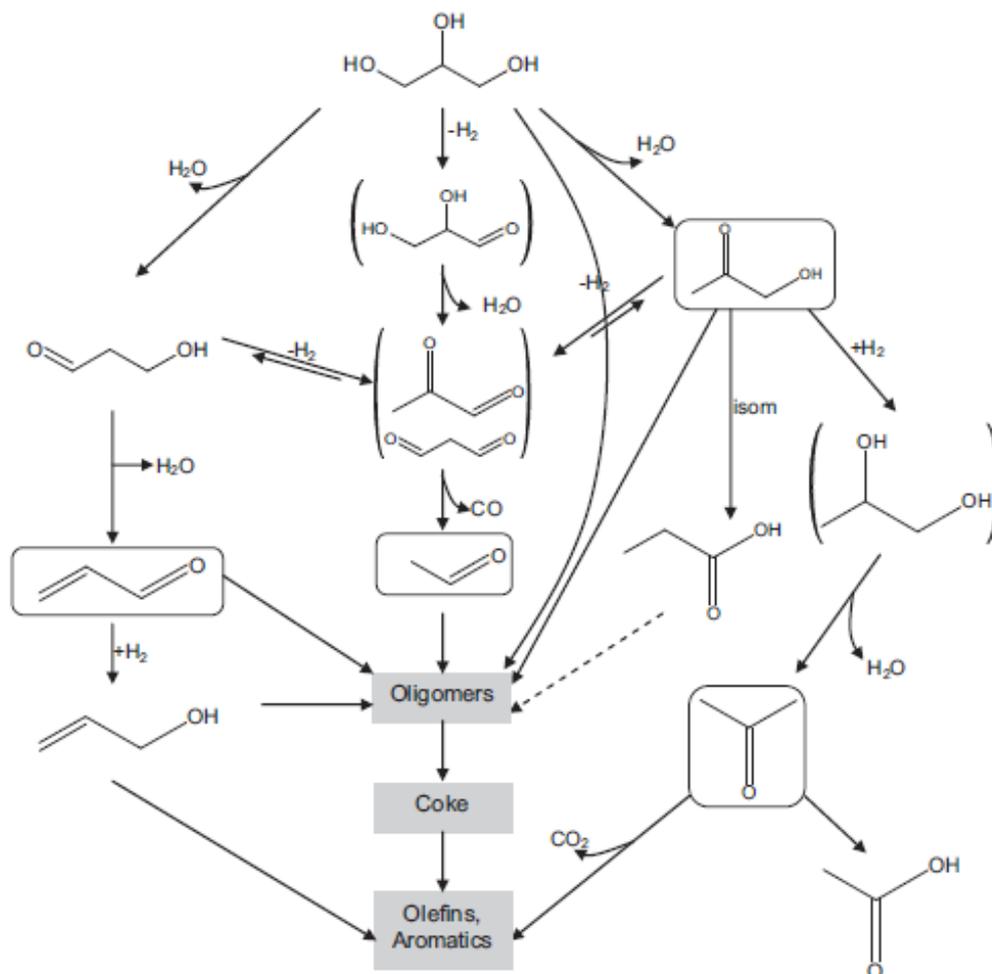


Figura 1.2 - Proposta geral de conversão de glicerol. Reagentes e principais produtos de reação foram destacados (Fonte: ZAKARIA et al., 2013)

Pesquisas recentes têm investigado maneiras de converter o glicerol em produtos como o acetol (PATHAK et al., 2010), formaldeído (PATHAK et al., 2010), aditivos para combustíveis (SERAFIM et al., 2011), acroleína (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al. 2014), alquil-aromáticos (HOANG et al., 2010) e hidrogênio (SÁNCHEZ et al., 2010; CHENG et al., 2011; DEMSASH & MOHAN, 2016). Talebian-Kiakalaieh et al. (2014) relataram que a acroleína, também conhecida como 2-propenal ou aldeído acrílico, é produzida pela desidratação do glicerol na presença de um catalisador e é um intermediário químico importante na obtenção do ácido acrílico.

Em diversos estudos sobre a desidratação do glicerol, foi reportado que as olefinas leves foram detectadas como produto secundário de reação (CORMA et al., 2008; ZAKARIA et al., 2013). Mesmo assim, observa-se que a pesquisa na conversão de glicerol em olefinas é relativamente nova e está em sua fase inicial (ZAKARIA et al., 2014a; ZAKARIA et al., 2014b).

Uma ideia interessante é a utilização deste glicerol bruto como matéria-prima para a obtenção de hidrogênio, tendo vantagens econômicas e ambientais devido à minimização e valorização de resíduos (KOUSI et al. 2016).

Pathak et al. (2010) concluíram que a acidez do catalisador tem um efeito importante sobre a conversão de glicerol, o rendimento de produtos líquidos, acetaldeído, acroleína, formaldeído e acetona. Tamiyakul et al. (2015) mostraram que, devido à seletividade da forma e suas propriedades ácidas, catalisadores à base de zeólita HZSM-5 tem um bom desempenho na conversão catalítica de glicerol.

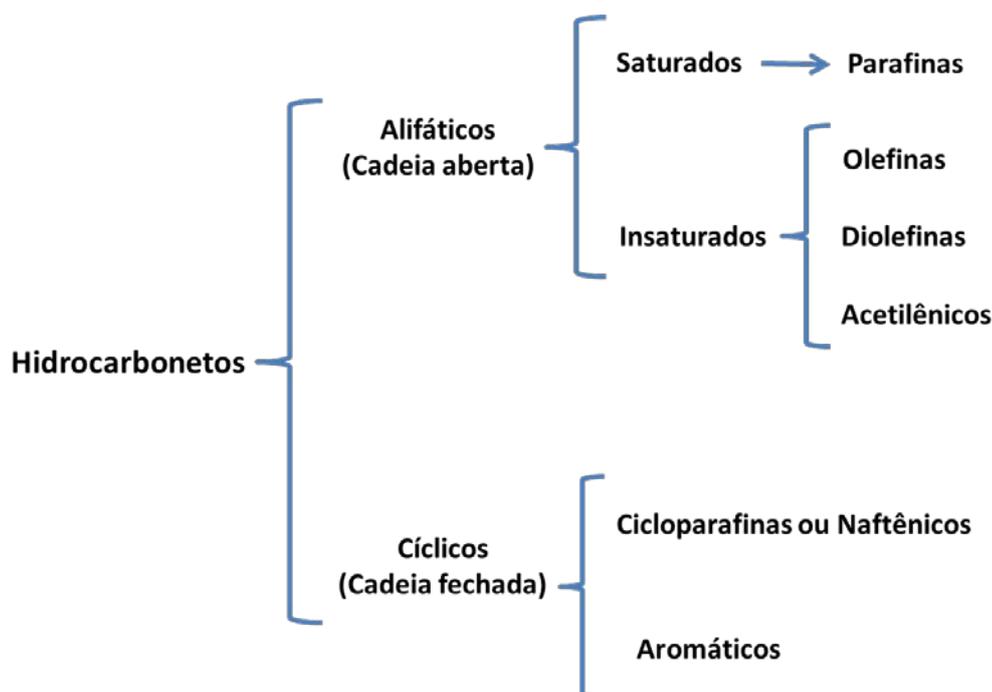
1.2 Produção de olefinas

O petróleo bruto é constituído por uma complexa mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos em que os hidrocarbonetos formam cerca de 80% de sua composição. Complexos organometálicos e sais de ácidos orgânicos respondem pela constituição em elementos orgânicos. Gás sulfídrico (H_2S) e enxofre elementar respondem pela maior parte de sua constituição em elementos inorgânicos sendo que, geralmente, gases e água também acompanham o petróleo bruto (QUELHAS et al., 2011). A Tabela 1.2 apresenta a composição elementar média do petróleo.

Tabela 1.2. Composição química do petróleo, adaptado de Quelhas et al. (2011).

Elemento	Percentagem em Peso (%)
Carbono	83,9 a 86,8
Hidrogênio	11,4 a 14,0
Enxofre	0,06 a 9,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc)	0,30

Os hidrocarbonetos abrangem desde o metano (CH_4) até compostos com mais de 60 átomos de carbono. Eles podem ser classificados de acordo com o tipo de ligação química (simples, dupla e tripla) e dos arranjos moleculares (lineares, ramificadas, cíclicos, alifáticas, aromáticas, etc.). Assim, os tipos de hidrocarbonetos presentes ou originários do petróleo são agrupados da seguinte forma:



As olefinas, de fórmula química geral C_nH_{2n} , são uma família de hidrocarbonetos alifáticos insaturados, que possuem alguma ligação dupla entre carbonos que torna a molécula quimicamente reativa, possibilitando sua polimerização e outras reações que produzem uma grande variedade de produtos químicos. Eteno (ou etileno) e propeno (ou propileno) são as olefinas de maior aplicação comercial, pois são geradores de duas importantes cadeias petroquímicas, sendo os precursores de resinas plásticas, fibras, elastômeros, solventes, tintas e adesivos e diversos outros produtos amplamente utilizados na sociedade moderna (LEITE, 2013).

As olefinas leves, que consistem de eteno, propeno e butenos, juntamente com benzeno, tolueno e xilenos (BTX) são os componentes petroquímicos mais importantes para a obtenção de produtos petroquímicos e polímeros como polietileno, polipropileno, policloreto de vinila (PVC), etilenoglicol e borrachas sintéticas (ZAKARIA et al., 2013). As olefinas leves pertencem ao grupo de produtos de primeira geração da indústria petroquímica e são obtidas tradicionalmente através de processos que tem como matérias-primas o petróleo e o gás natural (Figura 1.3). Os processos de craqueamento catalítico fluido e de craqueamento a vapor são utilizados para a conversão das frações pesadas (gasóleo) e leves (nafta) do petróleo, respectivamente. O craqueamento a vapor também é utilizado para a produção de propeno e eteno pela conversão de etano, propano e butano, presentes no gás natural, enquanto o processo de desidrogenação utiliza o propano para a geração de propeno e o etano para a geração de eteno.

Alternativamente, o metano, também presente no gás natural, pode ser convertido através do processo conhecido como MTO (*Methanol to Olefins*), através do qual o metano é transformado em metanol e posteriormente nas olefinas leves (ALBIERO, 2015).

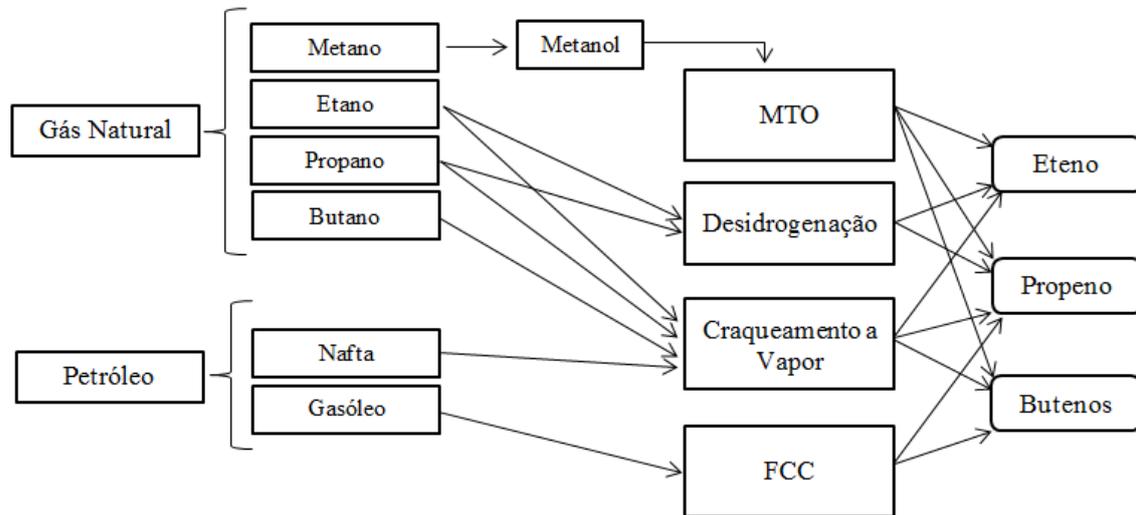


Figura 1.3 - Rotas de obtenção de eteno, propeno e butenos a partir de gás natural e petróleo
(Fonte: ALBIERO, 2015).

Quanto aos processos de produção de olefinas leves, o mais importante é a Pirólise da nafta com vapor ou *Steam Cracking* – SC, no qual ocorre a pirólise de hidrocarbonetos saturados. Este é o processo mais competitivo, para produção de eteno, sendo que suas principais matérias-primas são correntes provenientes da indústria do petróleo ou do gás natural, tais como: nafta, etano, HLR (hidrocarbonetos leves de refinaria), GLP (propano e butano), condensados, gasóleos e frações pesadas. Já o propileno é comumente produzido por um leque maior de opções, pois além de ser coproduto/subproduto do *steam cracking* e de um importante processo de refino, o Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking* – FCC), é produzido por algumas rotas de finalidade específica, tais como: desidrogenação de propano, metátese e o Craqueamento catalítico profundo ou *Deep Catalytic Cracking* – DCC. No caso da nafta como matéria prima, devido ao aumento da produção de petróleos pesados tanto no Brasil como no mundo, sua qualidade e disponibilidade ficam comprometidas, e como resultado se tem um aumento substancial no valor agregado deste derivado e a subsequente elevação dos preços dos produtos petroquímicos finais (LEITE, 2013).

Este cenário atual de disponibilidade e custo das matérias-primas petroquímicas convencionais, somado à crescente demanda dos petroquímicos básicos e seus derivados,

especialmente propileno e polipropileno, e, ainda, devido à necessidade de se substituir as energias não renováveis e reduzir as emissões de poluentes, como o CO₂, tem estimulado o desenvolvimento de inovações tecnológicas nos processos existentes e a introdução de novas fontes de matérias-primas.

1.3 Glicerol em Olefinas (GTO)

O emprego de uma alternativa mais barata e abundante como o glicerol para a obtenção de olefinas, em longo prazo, tem potencial para reduzir o custo de produção das mesmas. Assim, as olefinas obtidas a partir da utilização do glicerol, através do processo conhecido como GTO (*Glycerol to Olefins*), ganham destaque por serem produzidas a partir de matéria-prima renovável e sustentável em comparação com o processo tradicionalmente empregado (ZAKARIA *et al.*, 2013).

A conversão catalítica do glicerol em olefinas é um processo relativamente novo, ainda com poucos trabalhos reportados na literatura, que tem muito potencial para ser explorado (ZAKARIA *et al.*, 2013). Segundo Blass *et al.* (2014), este processo tem recebido menos atenção que processos de metanol e etanol para obtenção de hidrocarbonetos, especialmente olefinas (TAKAHARA *et al.*, 2005; INABA *et al.*, 2006; TAKAHASHI *et al.*, 2012).

Yu *et al.* (2014) mostram uma nova rota seletiva para a síntese de propileno, um dos produtos químicos de maior demanda, a partir de glicerol como alternativa à sua produção convencional que é realizada através de recursos fósseis (REN *et al.*, 2006). Essa rota consiste na formação de 1-propanol como intermediário através da hidrogenólise do glicerol com alta seletividade. Uma desidratação subsequente leva à obtenção de propileno.

1.3.1 Catalisadores para o processo GTO

O fenômeno da alta seletividade proporcionada pelas zeólitas em diversas reações pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Então, com a finalidade de produzir gasolina a partir do metanol, a zeólita ZSM-5 foi sintetizada pela

primeira vez pelo laboratório da Mobil Corporation e denominada como Zeolite Socony Mobil-5 (onde “5” refere-se à abertura média de seus poros em Å) (CALSAVARA et al., 2000). A ZSM-5 possui uma estrutura com poros tridimensionais formada pela intersecção de canais retos com canais em zig-zag ambos contendo anéis de 10 tetraedros TO_4 . As aberturas destes canais são elípticas, possuindo dimensões de 5,4 x 5,6 Å na direção cristalográfica [010] e de 5,1 x 5,5 Å na direção [100], conforme mostrado na Figura 1.4. A intersecção dos canais forma cavidades no interior da zeólita com diâmetro de aproximadamente 9 Å (DEROUANE & VEDRINE, 1980).

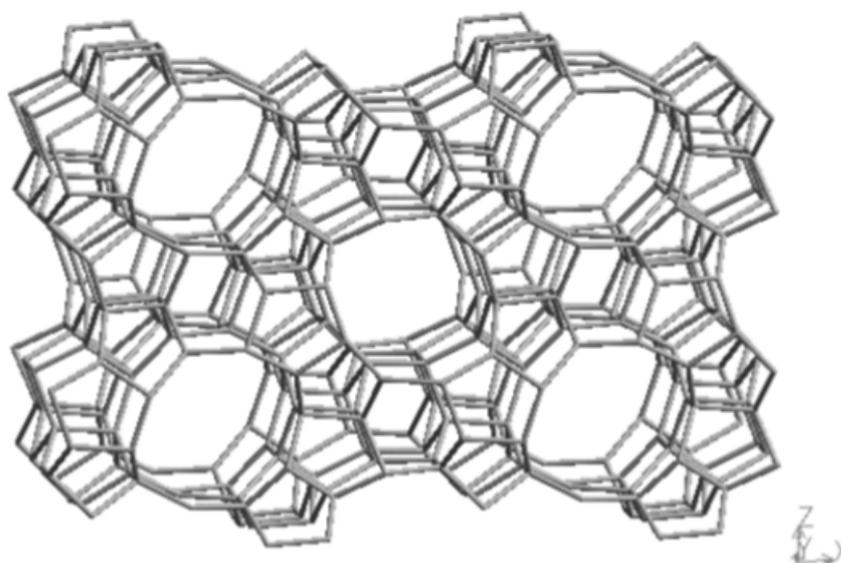
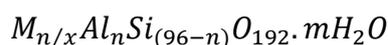


Figura 1.4 - Estrutura da zeólita ZSM-5 (Fonte: MEIER, 1996).

A zeólita ZSM-5 é um material cristalino da família pentasil que se caracteriza por um alto teor de silício ($Si/Al > 15$). Sua estrutura cristalina apresenta uma célula unitária contendo 96 tetraedros do tipo TO_4 definida pela seguinte composição química (PACE et al., 2000):



Onde: M é o cátion de valência x; o índice n varia entre $0 \leq n \leq 6$; m corresponde ao número de moléculas de água presente na célula unitária.

As aplicações da ZSM-5 foram se ampliando, tendo-se estudado inclusive a sua incorporação no catalisador de craqueamento catalítico. Muitas de suas aplicações industriais devem-se a sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas, elevada acidez e ao alto grau de estabilidade térmica (FOLETTTO et al., 2000).

Zakaria et al. publicaram vários artigos sobre a conversão de glicerol em olefinas (ZAKARIA et al., 2010; ZAKARIA et al., 2012; ZAKARIA et al., 2013; ZAKARIA et al., 2014a; ZAKARIA et al., 2014b). No primeiro estudo (ZAKARIA et al., 2010) os catalisadores foram preparados por impregnação de ZSM-5 com Cr, Ca, Cu, Ni e Al. O catalisador CuZSM-5 proporcionou a maior conversão e rendimento de olefinas com 17,7 e 3,5%, respectivamente. A alta temperatura de reação torna o catalisador mais ativo e favorece o rendimento das olefinas leves. Em outro estudo foram utilizados os metais Li, Mg, Ca, Cr, Cu, Ni e Al, com carga de 30% (ZAKARIA et al., 2012). Percebeu-se que a acidez do catalisador afetou a produção de olefinas. O Cu/ZSM-5 apresentou uma maior quantidade de sítios ácidos fortes em comparação com os outros e produziu o maior (16,3%) rendimento de olefinas leves. Zakaria et al. (2013) realizaram uma revisão com foco nos processos GTO com referência às conversões de metanol e etanol mais estabelecidas para estudos de hidrocarbonetos. Os processos de conversão catalítica com diferentes matérias-primas para a obtenção de olefinas foram comparados com o GTO. Os autores concluem que a GTO oferece tecnologia viável, sustentável e ecologicamente correta para a produção de olefinas verdes a partir de recursos renováveis. Em Zakaria et al. (2014a), a metodologia de superfície de resposta (RSM) foi empregada para otimizar os parâmetros de processo para conversão catalítica de glicerol em olefinas leves usando o catalisador Cu/ZSM-5. Os efeitos da temperatura de operação, velocidade espacial horária (WHSV) e concentração de glicerol na seletividade e rendimento de olefinas leves foram observados. A análise de equilíbrio termodinâmico da reforma do vapor de glicerol para olefinas leves foi investigada (ZAKARIA et al., 2014b) com base no método de minimização de energia livre de Gibbs. Verificou-se que a formação de olefinas leves pode ser significativamente melhorada na presença de catalisador. Assim, catalisadores com acidez adequada e seletividade de forma são desejáveis e devem ser desenvolvidos para aumentar a formação de olefinas leves e reduzir a formação de coque.

Outros estudos mostram que metais como Fe, Mo e Nb suportados em ZSM-5 também podem ser utilizados na produção catalítica de hidrocarbonetos e olefinas a partir de etanol (MACHADO et al., 2006; BORGHT et al., 2015; GARCÍA-SANCHO et al., 2015; LI et al., 2016). A combinação de seletividade e propriedades ácidas das zeólitas pentasil com a atividade de diferentes espécies metálicas pode influenciar a distribuição de produtos e a estabilidade do catalisador (MACHADO et al., 2006).

O nióbio tem um caráter fortemente ácido (KREISSL et al., 2016), uma característica importante para a aplicação na conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado (GARCÍA-SANCHO et al., 2015). Segundo Xu & Lin (1999) e Wang et al. (1993), o molibdênio é um metal adequado para a obtenção de compostos aromáticos a partir do metano. Por outro lado, Fe/Mo suportado em carvão ativado é um catalisador eficiente para a hidrogenólise seletiva de glicerol a propeno (MOTA et al., 2016). Além disso, a incorporação de Fe na zeólita ZSM-5 apresenta bom desempenho na obtenção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos a partir do etanol (MACHADO et al., 2006). Ainda, foi demonstrado que os sítios ácidos fortes diminuem e novos sítios ácidos intermediários são formados nos catalisadores Fe-Mo /ZSM-5 (MASIERO et al., 2009).

1.4 Obtenção de acroleína e hidroxiacetona (acetol)

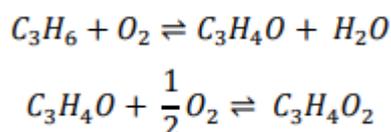
A acroleína (C_3H_4O), também conhecida como 2-propenal, é um líquido claro, variando de incolor a amarelo, com odor pungente e sufocante. É extremamente volátil e polimeriza de forma bastante violenta. Ao se volatilizar produz concentrações tóxicas à temperatura ambiente. Ela é utilizada principalmente como biocida no controle de algas, plantas, moluscos, fungos, roedores e microrganismos. Também é utilizada na manufatura de outros compostos químicos, assim como um agente de alarme em gases, em gases de teste de máscaras, em gases militares tóxicos, na manufatura de metais coloidais, no processo de produção do couro e como agente fixador em histologia (OSÓRIO, 2012).

A acroleína é um importante intermediário na obtenção do ácido acrílico sendo, esse, um insumo de grande importância na indústria petroquímica pela sua facilidade de polimerização. Ele é usado, principalmente, na fabricação de ésteres acrílicos, mas também pode ser empregado na produção de polímeros superabsorventes. Outra utilização é na produção de acrilonitrila que é empregada como fibra sintética e em painéis e interiores de veículos (PESTANA & MOTA, 2011).

A acroleína começou a ser produzida comercialmente em 1938 pela condensação de formaldeído e acetaldeído em fase gasosa, porém, em 1959, a oxidação do propileno (C_3H_6), utilizando como catalisador um óxido misto de Bi/Mo passou a ser o processo de produção industrial mais empregado. Esse processo utiliza ar como fonte de oxigênio e ocorre na presença de catalisadores a base de óxidos de bismuto e molibdênio. Em uma

segunda etapa a acroleína é, então, oxidada a ácido acrílico sobre catalisadores à base de óxidos de molibdênio e vanádio. Com esse processo é possível obter cerca de 85% de seletividade para a acroleína para uma conversão de 95% de propileno (PESTANA, 2014).

O mecanismo de reação consiste na ocorrência de duas reações principais, em série. Primeiramente, o propeno é oxidado produzindo acroleína e água e, em seguida, a acroleína é oxidada para formar o ácido acrílico (MOTA et al., 2009). Essas reações são demonstradas a seguir.



Além das reações dadas acima, outros produtos podem ser obtidos pela ocorrência de reações laterais, como a oxidação da acroleína para formar dióxido de carbono e ácido acético e a oxidação do propileno para formar o dióxido de carbono.

O acetol, que se apresenta na forma de um líquido transparente e oleoso, é um composto cetônico também conhecido como hidroxiacetona. Ele é extremamente reativo, pois contém os grupos funcionais hidroxila e carbonila. A primeira síntese do acetol foi através da reação entre bromoacetona e formiato ou acetato de sódio ou potássio, seguida da hidrólise do éster com álcool metílico. O tratamento de glicerol ou propilenoglicol na faixa de 200 °C a 300 °C com catalisador de desidrogenação leva à formação de acetol, enquanto a oxidação direta de acetona com peróxido de acetona da Bayer e Villager como reagente produz acetol juntamente com ácido pirúvico (MOHAMAD et al., 2011).

É reportado que o acetol desempenha um papel como intermediário de síntese ou material de partida. Ele é amplamente utilizado nas indústrias para promover uma variedade de reações, incluindo desidratação, hidrogenação, oxidação e polimerização. O acetol é principalmente usado para produzir produtos como o propilenoglicol via reação de hidrogenação e acroleína através desidratação. Também é usado para sintetizar compostos como propionaldeído, acetona e derivados de furano. Também, é uma matéria-prima de grande importância na obtenção do composto 1,2-propanodiol, sendo que, convencionalmente esse produto pode ser obtido por dois processos principais oriundos da indústria petrolífera. O acetol é um composto com inúmeras aplicações diretas, normalmente empregado na confecção de filtros de cigarro, plásticos, produtos farmacêuticos e agrícolas (MOHAMAD et al., 2011).

1.5 Desidratação do glicerol

A desidratação do glicerol ocorre, principalmente, de duas maneiras (Figura 1.5). A desidratação da hidroxila central leva a formação do composto 3-hidroxi-propanal (intermediário para a formação de acroleína), enquanto a desidratação da hidroxila terminal leva a formação da hidroxil-acetona, conhecida comercialmente como acetol (MOTA et al., 2009).

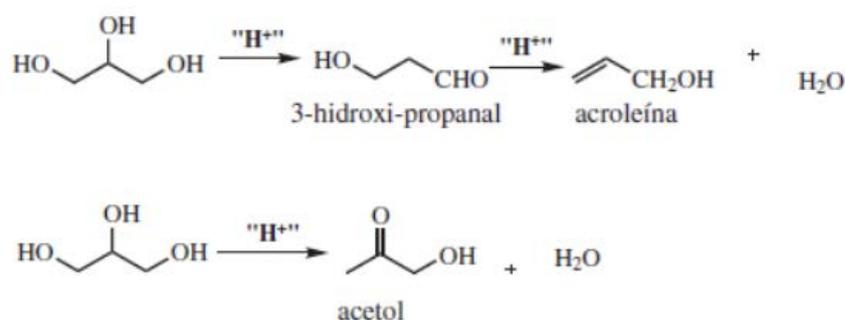


Figura 1.5 - Reações de desidratação do glicerol (MOTA *et al.*, 2009)

A utilização do glicerol, tanto para obtenção de acroleína quanto para hidroxilacetona, é uma alternativa ambientalmente amigável por utilizar uma matéria prima renovável, além de valorizar o glicerol excedente da produção de biodiesel.

Diversos catalisadores sólidos ácidos têm sido testados para a desidratação em fase gasosa do glicerol (SUPRUN et al., 2009; DALIL et al., 2016b; GALADIMA e MURAZA, 2016; KOBAYASHI et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Alguns exemplos são as resinas de troca iônica, sulfatos, fosfatos, heteropoliácidos suportados em sílica, alumina, carvão ativado e zeólitas (DE OLIVEIRA et al., 2011), sendo que as zeólitas e os heteropoliácidos são os catalisadores mais utilizados (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2014).

A alumina pode ser empregada como catalisador ou como suporte catalítico para diversos processos químicos devido as suas propriedades mecânicas e físicas, sendo que, dentre os diferentes tipos de aluminas empregadas em catálise, a γ -Al₂O₃ é a mais utilizada como suporte catalítico, devido a sua estabilidade mecânica, área superficial moderadamente alta, resistência a sinterização em ampla faixa de temperatura e também alto grau de dispersão metálica (ZHANG et al., 2016).

A alumina tem sido pouco utilizada no processo de desidratação do glicerol e, quando empregada, foi principalmente como suporte (DANOV et al., 2015; LIU et al.,

2015; MASSA et al., 2013; SUPRUN et al., 2009). Segundo Massa et al. (2013) que utilizaram o Al_2O_3 como catalisador, a formação de acroleína e hidroxiacetona está associada à desidratação do glicerol, que leva à formação da acroleína como principal produto e à formação de hidroxiacetona como subproduto. A hidroxiacetona, por sua vez, pode levar à produção de acetona, CO, acetaldeído, propionaldeído e ácido acético.

Existem diferentes métodos de síntese da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reportados na literatura (LIU et al., 2007; ZHONG et al., 2011; SHANG et al., 2012; HUANG et al., 2013; WU et al., 2015; TAROMI et al., 2017). Um desses métodos é o de coprecipitação contínua (ZHANG et al., 2016) que permite a obtenção de uma estrutura com cristais mais homogêneos. Alguns desses estudos avaliam a influência da temperatura de calcinação para a obtenção desses materiais, mas sabe-se que outros parâmetros como pH do meio, escolha de agente precipitante, etc., também influenciam no processo de síntese.

Kim et al. (2011) realizaram um trabalho de desidratação do glicerol em fase gasosa, utilizando SiO_2 , $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a sílica-alumina como catalisador em diferentes razões Si/Al ($\text{Si}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_x$, $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_x$, $\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_x$, $\text{Si}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_x$, $\text{Si}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_x$, $\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_x$). De acordo com os resultados obtidos, a conversão inicial do glicerol a 315 °C dependia da quantidade de sítios ácidos da sílica-alumina. Além disso, foi observado que o rendimento da acroleína aumentava com o aumento da concentração de sítios ácidos de Bronsted e o rendimento de hidroxiacetona aumentava com o aumento dos sítios ácidos de Lewis. O catalisador com proporções $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_x$ foi aquele que apresentou melhor rendimento de acroleína.

No estudo de Massa et al. (2013) nióbio e óxido de tungstênio suportados em alumina, sílica e titânia foram investigados como catalisadores na desidratação do glicerol para produzir acroleína. Os catalisadores foram desativando conforme o tempo de campanha da reação catalítica. No entanto, a estabilidade foi melhorada consideravelmente pela adição de oxigênio à alimentação. Foi observada uma dependência da seletividade à acroleína com a acidez de Brønsted do catalisador. Sob condições anaeróbias, um catalisador misto de óxido de Nb-W suportado em alumina levou a uma seletividade de 70% para conversões de glicerol acima de 40%. Uma melhor seletividade foi obtida usando um catalisador com óxido de tungstênio suportado em titânia, que proporcionou 80% de seletividade sob condições aeróbicas em alta conversão.

1.6 Obtenção de H₂

Diferentes fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis, especialmente o petróleo, vêm sendo consideradas, como a eólica, solar, água, geotérmica e biomassa, sendo que, o projeto de sistemas energéticos eficientes deve levar em conta os processos de transformação e conversão, entrega do produto e manuseio correto de resíduos e poluentes. Uma gestão inteligente deve integrar todos os recursos e vetores de energia, como eletricidade, calor, hidrogênio, bio e não-bio-combustíveis (DEL RÍO & BURGUILLO, 2009; CHILD et al., 2018).

O hidrogênio é considerado um combustível alternativo e um vetor energético promissor, tendo recebido substancial atenção nas prioridades políticas em vista da chamada “Economia do Hidrogênio”. Seu uso está ganhando cada vez mais aceitação quando produzido a partir de fontes renováveis devido à minimização dos impactos ambientais. É uma energia limpa, particularmente para o setor de transporte e veículos elétricos de célula a combustível. O desenvolvimento de processos de produção rentáveis, com benefícios ambientais imediatos, faz-se necessário para que haja introdução a curto prazo de tecnologias energéticas baseadas em H₂. Possui uma elevada capacidade energética, detendo a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido (121.000 kJ/kg) (BERNDT, 2013). É considerado um composto quimicamente ativo, ou seja, é muito raro encontrá-lo de forma isolado na natureza. Encontra-se sempre ligado a outros elementos formando moléculas, como por exemplo, os hidrocarbonetos.

Atualmente, quase 95% da produção de H₂ é a partir de combustíveis fósseis (ADHIKARI et al., 2008), principalmente através da reforma a vapor do gás natural ou de outros hidrocarbonetos, um método bem estabelecido e amplamente utilizado. O gás natural é a fonte mais utilizada, devido à sua grande disponibilidade e pelo fato de o metano, que é o seu principal constituinte, apresentar a maior razão H/C dentre todos os hidrocarbonetos. Os principais processos de produção industrial do hidrogênio são: reforma a vapor do metano, oxidação parcial de hidrocarbonetos, reforma autotérmica e pirólise de hidrocarbonetos (BERNDT, 2013).

No entanto, a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis tem altas emissões de CO₂, com concomitantes desvantagens financeiras e ambientais, que acabam impedindo sua aplicação como energia limpa. Sua utilização em células a combustível é,

sem dúvida, um dos métodos mais convenientes, do ponto de vista ambiental, para geração de energia elétrica. Assim, vários processos alternativos baseados em fontes renováveis vêm sendo proposto, sendo que, diferentes processos podem ser aplicados para sua geração (pirólise, gaseificação ou reforma). Produtos industriais orgânicos ou resíduos são particularmente atraentes para este propósito (ADHIKARI et al., 2008; BYRD et al., 2008; VALLYAPPAN et al., 2008; FERNÁNDEZ et al., 2009).

A produção de hidrogênio a partir do glicerol residual, obtido como subproduto no processo de produção do biodiesel, é uma ótima opção para desafogar o mercado mundial desse subproduto. A sua demanda está crescendo devido aos avanços tecnológicos na indústria de células a combustíveis, já que se considera que elas têm o potencial de fornecer energia limpa para aplicações automotivas, como alternativas à gasolina ou diesel (DIEUZEIDE et al., 2010).

Neste contexto, a geração de hidrogênio e gás de síntese a partir do glicerol bruto tem sido considerada, pois o processo é capaz de resolver duas importantes questões: redução da dependência do país em combustíveis fósseis (petróleo e gás natural) e diminuição de emissões de dióxido de carbono na atmosfera, devido ao fato de o CO₂ gerado na reforma ser consumido durante o crescimento das plantas (oleaginosas) utilizadas para a produção do combustível (FREITAS, 2013).

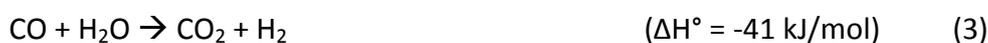
1.7 Reforma à vapor do glicerol

A reforma a vapor do glicerol é uma outra rota para utilizar o excesso de glicerol, resultante da produção do biodiesel, para a obtenção de hidrogênio. Esse processo envolve uma série de reações complexas, resultando na formação de vários compostos intermediários e co-produtos, que afetam a pureza final do hidrogênio. A produção de hidrogênio a partir do glicerol tem sido proposta como uma opção viável, com a grande vantagem de ser um processo de carbono neutro com menor impacto no clima global (DIEUZEIDE et al., 2010).

Neste processo, com uma reação catalítica baseada na equação (1), para cada 1 mol de glicerol, são produzidos 7 mols de H₂, o que o torna muito atraente (PAPAGERIDIS et al., 2016; KOC et al., 2017; SENSENI et al., 2017).



Esta reação é obtida como resultado da reação de decomposição ou pirólise do glicerol (Eq. (2)) e da reação de deslocamento do CO com água ou *Water gas shift* (Eq. (3)) (PAPAGERIDIS et al., 2016; KOC et al., 2017; SENSENI et al., 2017).



A reforma à vapor do glicerol pode ser acompanhada por uma série de reações secundárias, por exemplo, metanação (Eqs. (4) e (5)), reforma à seco de metano (Eq. (6)), reforma à vapor de metano (7) e possíveis rotas de formação de carbono (Eq. (8) - (11)) (PAPAGERIDIS et al., 2016; KOC et al., 2017; SENSENI et al., 2017).



A estequiometria da reação, representada pela Equação 1, sugere que são necessários três mols de água por mol de glicerol; contudo, um excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador. O carbono formado (Eq. (8) - (11)) se deposita sobre o catalisador, levando à obstrução dos sítios ativos e, conseqüentemente, à sua desativação (MARTINELLI, 2007).

Muitos esforços têm sido realizados para diminuir a formação de carbono. Atualmente, contorna-se este problema através da alimentação de excesso de vapor, embora exista uma tendência a se diminuir a razão de alimentação H₂O/glicerol para reduzir o consumo de vapor e, conseqüentemente, o consumo de energia. Para isso, é evidente a necessidade do desenvolvimento de catalisadores mais estáveis para o processo (MARTINELLI, 2007).

No processo de reforma à vapor do glicerol, vários metais foram investigados para serem utilizados como fase ativa, sendo os principais Ni, Pt, Co, Ru, Re, Ir e Zr (ZHANG et

al., 2007; SIMONETTI et al., 2007; REZENDE et al., 2015; PAPAGERIDIS et al., 2016; KOC et al., 2017; SENSENI et al., 2017; YAN et al., 2018). Foi proposto que, durante a reforma catalítica, a molécula do glicerol é adsorvida dissociativamente sobre o sítio metálico através de átomos de carbono e/ou de oxigênio (por exemplo, platina facilita a formação de uma ligação metal-carbono), enquanto a molécula de água é adsorvida sobre o suporte. O hidrogênio é, então, produzido via: (i) desidrogenação do glicerol adsorvido e (ii) reação com fragmentos moleculares oriundos do glicerol com grupos hidroxila, que migram do suporte para os cristais do metal na sua interface com o suporte, que podem sofrer reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água ou metanação (ADHIKARI et al., 2007). Os catalisadores de Ni suportados têm sido extensivamente estudados porque apresentam boa atividade intrínseca nas reações de reforma, especialmente quando o Ni é altamente disperso no suporte (CHARISIOU et al., 2017). Catalisadores à base de níquel são amplamente utilizados para este processo em larga escala (DIEUZEIDE et al., 2012). Sabe-se que a natureza do suporte afeta principalmente a estabilidade da fase ativa. Para ter uma fase ativa com alta estabilidade e seletividade, fortes interações entre a fase ativa e o suporte devem ser obtidas (SCHWENGBER et al., 2016). Devido às suas propriedades mecânicas e físicas, a alumina é o suporte catalítico mais utilizado em razão da sua estabilidade mecânica, área superficial moderadamente alta, resistência à sinterização em uma ampla faixa de temperatura e, também, alto grau de dispersão metálica (PAPAGERIDIS et al., 2016).

Os catalisadores de Ni suportados apresentam bom desempenho na reforma a vapor de glicerol (ADHIKARI et al., 2008, SÁNCHEZ et al., 2010, CHENG et al., 2011; KOC et al., 2017). As principais desvantagens dos catalisadores à base de Ni são a desativação devido à formação de carbono e à sinterização das partículas metálicas. A inserção de Mg nesses catalisadores leva à formação do espinélio $MgAl_2O_4$ que melhora a dispersão do NiO no suporte (DIEUZEIDE et al., 2012). No entanto, a alumina também é conhecida por facilitar a deposição de carbono. A formação de depósitos de coque ocorre nos sítios ácidos da alumina. Para superar este problema, podem ser utilizados aditivos com propriedades básicas (CHARISIOU et al., 2017, DIEUZEIDE et al., 2016).

Os óxidos mistos resultantes do tratamento térmico das hidrotalcitas apresentam diversas propriedades interessantes, como alta estabilidade térmica, elevada área superficial e alta dispersão da fase ativa. Em um trabalho anterior, óxidos mistos de Ni-Mg-Al foram aplicados com sucesso na reforma a seco do metano, na qual a relação

Ni/Mg foi demonstrada como determinante para controlar a deposição de carbono (PEREZ-LOPEZ et al., 2006). Wang et al. (2013) avaliaram catalisadores de Ni-Mg-Al na reforma a vapor do glicerol, enfocando as condições operacionais, tais como a razão entre vapor e glicerol, concentração de glicerol e vazão de gás de arraste. Estes materiais possuem alta área superficial e demonstram maior estabilidade térmica que os óxidos mistos Ni-Al devido à presença de Mg na estrutura (CASENAVE et al., 2001).

A reforma catalítica a vapor do glicerol refinado foi avaliada por Rémon et al. (2016), tanto teoricamente como experimentalmente em um reator de leito fluidizado usando um catalisador de Ni-Co/Al-Mg coprecipitado. Os resultados do estudo teórico mostram que a temperatura e a concentração de glicerol exerceram a maior influência na termodinâmica. Os resultados do estudo experimental mostram que temperaturas de 550 °C e superiores permitiram a obtenção de composições termodinâmicas para o gás e ajudaram a diminuir a formação de carbono.

Recentemente Yan et al. (2018) estudaram catalisadores óxidos metálicos mistos de NiZrAl derivados dos hidróxidos duplos lamelares (LDH). Tanto a dispersão de Ni como a superfície aumentaram linearmente com o aumento de Zr/Al. No entanto, uma fração maior da superfície do Ni foi reduzida e uma menor quantidade de coque foi formada sobre a amostra NiZr0.5Al. Consequentemente, a melhor conversão para os produtos gasosos e a maior seletividade para o hidrogênio foi obtida promovendo a reação *Water Gas Shift* e suprimindo a reação de metanação do CO.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais utilizados, bem como a metodologia e os equipamentos empregados na preparação dos catalisadores, avaliação de sua atividade catalítica e caracterização dos mesmos.

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores e nos ensaios de atividade catalítica estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores e nos ensaios catalíticos.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Fabricante</i>
Água deionizada	H ₂ O	-
Água destilada	H ₂ O	-
Ácido Sulfúrico 95% P.A.	H ₂ SO ₄	Vetec
Alumina	Al ₂ O ₃	Degussa
Aluminato de Sódio	NaAlO ₂	Riedel-de Haën
Carbonato de Sódio 99,5% P.A.	Na ₂ CO ₃	Synth
Glicerina 99,5% P.A.	C ₃ H ₈ O ₃	Nuclear
Heptamolibdato de Amônio 99% P.A.	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4 H ₂ O	Vetec
Hidróxido de Sódio 97% P.A.	NaOH	Synth
Nitrato de Alumínio 98% P.A.	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Synth
Nitrato de Ferro 98% P.A.	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Vetec
Nitrato de Magnésio 98% P.A.	Mg(NO ₃) ₂	Vetec
Nitrato de Níquel 97% P.A.	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec

Oxalato de Nióbio	CBMM
Zeólita HZSM-5	Petrobras

2.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram divididos em três grupos, conforme os objetivos do estudo. O primeiro grupo consiste naqueles que foram preparados visando à produção de olefinas a partir do glicerol, o segundo grupo trata dos catalisadores que foram sintetizados para aplicação no processo de desidratação do glicerol e o terceiro grupo consiste de catalisadores preparados para serem empregados na Reforma a vapor do glicerol.

2.2.1 Catalisadores para o processo GTO

2.2.1.1 Catalisadores de Fe, Mo e Nb suportados em zeólita HZSM-5

Para a preparação de catalisadores suportados em zeólita HZSM-5 comercial realizou-se a impregnação desse material em sua forma ácida e razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$, utilizando-se 2,5 % em massa de Fe, Mo ou Nb. Essa quantidade foi adotada através de resultados obtidos em trabalhos anteriores realizados no laboratório (LIMA e PEREZ-LOPEZ, 2018).

A Tabela 2.2 apresenta os catalisadores preparados juntamente com sua composição nominal e, também, a nomenclatura que foi adotada para cada uma das amostras.

Tabela 2.2. Catalisadores impregnados com diferentes metais em HZSM-5 comercial.

<i>Catalisador</i>	<i>Metal impregnado</i>	<i>Teor do metal (% em massa)</i>
HZSM-5	-	-
Fe/ZSM-5	Fe	2,5
Mo/ZSM-5	Mo	2,5
Nb/ZSM-5	Nb	2,5

A impregnação dos metais sobre a zeólita HZSM-5 foi realizada com excesso de solvente (água destilada), utilizando nitrato de ferro, heptamolibdato de amônio e oxalato de nióbio como precursores, mantendo a mistura sob agitação constante à temperatura ambiente por um período de 4 horas, utilizando-se água destilada como solvente. O material foi seco em estufa a 80 °C durante 12 horas e posteriormente calcinado em um reator tubular de quartzo a 600 °C durante 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de ar sintético de 50 ml.min⁻¹.

2.2.2 Catalisadores para o processo de desidratação do glicerol

As aluminas foram sintetizadas empregando-se dois métodos diferentes, a coprecipitação contínua e o método de semibatelada.

2.2.2.1 Síntese de γ -Al₂O₃ pelo método de coprecipitação contínua

A Tabela 2.3 apresenta os materiais que foram preparados utilizando-se o método de coprecipitação contínua.

Tabela 2.3. Aluminas preparadas empregando-se coprecipitação contínua.

<i>Catalisador</i>	<i>Precipitante</i>	<i>pH</i>
A7AP1	Na ₂ CO ₃	7,0
A7AP2	NaOH	7,0
A7AP12	Na ₂ CO ₃ +NaOH	7,0
A7AP3	KOH	7,0
A5AP2	NaOH	5,0
A5AP1	Na ₂ CO ₃	5,0

Os catalisadores foram preparados empregando-se o método de precipitação contínua, utilizando nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃) como solução ácida e variando-se a base na solução precipitante (Na₂CO₃, NaOH e KOH). A precipitação foi realizada através da mistura da solução ácida (0,5M) com a solução alcalina (1M), para isso foi utilizado um reator CSTR (*Continuous stirred-tank reactor*) encamisado, com controle de temperatura

e pH (60°C e $7,0 \pm 0,1$ ou $5,0 \pm 0,1$, respectivamente), sob agitação mecânica. O material precipitado foi coletado após a estabilização do pH e passou para a fase de cristalização onde permaneceu à 60°C durante 4 horas, sob agitação. Posteriormente, foi realizada a lavagem com água deionizada e filtração à vácuo, até que essa água estivesse com uma condutividade inferior à $50\mu\text{S}$. O material foi seco em estufa à 80°C durante 12 horas, cominuído em gral com pistilo e separado granulometricamente (32-42 mesh). Após, foi calcinado a 600°C durante 6 horas com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.2.2 Síntese de Al_2O_3 pelo método de semibatelada

A Tabela 2.4 apresenta os materiais que foram preparados utilizando-se o método de semibatelada.

Tabela 2.4. Aluminas preparadas empregando-se o método semibatelada.

<i>Catalisador</i>	<i>Tempo de cristalização (h)</i>	<i>Concentração de NaAlO_2</i>	<i>Concentração de H_2SO_4</i>
A9T2PA	2	0,5M	18M
A9T4PA	4	0,5M	18M
A9T8PA	8	0,5M	18M
A9T42M	4	0,5M	2M
A9T44M	4	0,5M	4M
A9T48M	4	0,5M	8M

Os catalisadores foram preparados empregando-se o método de semibatelada, através de uma solução de aluminato de sódio e uma solução ácida de H_2SO_4 . A precipitação foi realizada em um béquer, mantido sob agitação constante, através da mistura da solução básica (0,5M) com a solução ácida (2M; 4M; 8M; 18M), com controle de pH (9,0 a 10), à temperatura ambiente. O material precipitado, após a estabilização do pH, passou para a fase de cristalização onde permaneceu à temperatura ambiente durante um período pré-determinado de tempo (2, 4, ou 8 horas), sob agitação. Posteriormente, foi realizada a lavagem com água deionizada e filtração à vácuo, até que

essa água estivesse com uma condutividade inferior à $50\mu\text{S}$. O material foi seco em estufa à $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas, cominuído e separado granulometricamente (32-42 mesh). Após, foi calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.3 Catalisadores para a Reforma a vapor do glicerol

2.2.3.1 Catalisadores preparados utilizando Al_2O_3 comercial como suporte

A Tabela 2.5 apresenta os catalisadores preparados a partir da impregnação da Al_2O_3 comercial (Degussa) com diferentes teores de Ni e, ainda, uma combinação de Ni e Mg, juntamente com o teor de metal correspondente e, também, a nomenclatura adotada.

Tabela 2.5. Catalisadores preparados a partir da impregnação da Al_2O_3 comercial com Ni e Mg.

Catalisador	Teor de Ni (% em massa)	Teor de Mg (% em massa)
10Ni/A	10	-
20Ni/A	20	-
30Ni/A	30	-
25Ni5Mg/A	25	5

A impregnação dos metais sobre Al_2O_3 comercial foi realizada utilizando o método de umidade incipiente, utilizando os nitratos desses metais como precursores dissolvidos em 0,5 mL de água. Então, essa mistura foi gotejada sobre 1 g de suporte. O material foi seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas e posteriormente calcinado em um reator tubular de quartzo a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas com rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.3.2 Catalisadores coprecipitados de Ni, Mg e Al

A Tabela 2.6 apresenta os catalisadores de Ni-Al e Ni-Mg-Al preparados empregando-se o método de coprecipitação. A composição do catalisador Ni55Mg11Al33 foi definida com base nos resultados obtidos no estudo realizado por Perez-Lopez et al., 2006.

Tabela 2.6. Catalisadores de Ni e Mg preparados por coprecipitação.

Catalisador	Teor de Ni (% em mol)	Teor de Mg (% em mol)	Teor de Al (% em mol)
Ni66Al33	66	-	33
Ni55Mg11Al33	55	11	33

Os catalisadores foram preparados empregando-se o método de coprecipitação contínua, através da mistura de uma solução de 1M contendo o nitrato dos metais precursores ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) com uma solução alcalina de Na_2CO_3 (2M). A coprecipitação foi em um reator CSTR encamisado, com controle de temperatura e pH (50°C e $8,0 \pm 0,1$, respectivamente), sob agitação mecânica. O material precipitado foi coletado após a estabilização do pH e passou para a fase de cristalização onde permaneceu à 50°C durante 1 hora, sob agitação. Posteriormente, foi realizada a lavagem com água deionizada e filtração à vácuo, até que essa água estivesse com uma condutividade inferior à $50\mu\text{S}$ (PEREZ-LOPEZ et al., 2006). O material foi seco em estufa à 80°C durante 12 horas, cominuído e separado granulometricamente (32-42 mesh). Após, foi calcinado a 600°C durante 6 horas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram caracterizados quanto à sua área específica, acidez, estabilidade térmica, cristalinidade e redução da fase ativa. Também, em alguns estudos, foram caracterizados quanto à morfologia e composição elementar. Após sua utilização nos ensaios catalíticos, os mesmos foram caracterizados quanto à formação de carbono durante a reação.

2.3.1 Área Específica

A área específica dos catalisadores foi obtida a partir de medidas de fisissorção de nitrogênio. Foram utilizados dois equipamentos ao longo do trabalho.

O procedimento utilizado no sistema de análise multipropósito SAMP3 consistiu nas seguintes etapas: pré-tratamento das amostras e a análise em si. No pré-tratamento as amostras foram aquecidas através de rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantidas na temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 30 minutos, sob fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Esse procedimento garante a remoção da umidade e de gases adsorvidos na superfície do catalisador, antes da etapa de fisissorção do nitrogênio. A análise foi efetuada à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ no sistema de análise multipropósito SAMP3, fabricado por Termolab Equipamentos Ltda, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), sob fluxo de $21\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Hélio e $9\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . A área específica das amostras foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) *single-point*.

Nas análises realizadas no equipamento modelo NOVA 4200e, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento na temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 3 h, sob vácuo. O equipamento consiste de um analisador de tamanho de poros e área, modelo NOVA 4200e, marca Quantachrome. A área específica das amostras foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) *multi-point*.

2.3.2 Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X foi aplicada para verificar a estrutura dos materiais preparados ou alterações nas mesmas decorrentes de seu emprego nos ensaios catalíticos. Os difratogramas dos materiais foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação $\text{Cu}\text{-}\alpha$, avaliado para o ângulo de difração 2θ , onde θ é o ângulo de incidência da radiação medido em graus ($^{\circ}$), entre 5 e 70° , com passo de $0,02$ por segundo.

2.3.3 Dessorção à Temperatura Programada

As análises de TPD- NH_3 para verificar a acidez dos materiais foram realizadas em um sistema de análise multipropósito SAMP3, fabricado por Termolab Equipamentos Ltda. Primeiramente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ com passagem de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio durante 30 minutos. A etapa de adsorção de amônia foi realizada a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 30 minutos, utilizando-se $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma

mistura contendo 5 vol% de amônia em hélio. Antes de se iniciar o aquecimento em si, foi realizada uma purga com passagem de hélio durante 30 minutos. Então, na etapa de dessorção, a temperatura foi elevada até 750 °C com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob o fluxo de hélio.

2.3.4 *Redução à Temperatura Programada*

Análises de redução de temperatura programada (TPR) foram realizadas com amostras calcinadas (0,1 g) a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 900 °C sob uma mistura de H₂: N₂ de 10:90 (para catalisadores coprecipitados) e de 5:95 (para catalisadores suportados), com um fluxo total de 30 mL.min⁻¹.

2.3.5 *Análise Termogravimétrica*

Análises termogravimétricas (TG/DTA) foram realizadas em uma termobalança (TA Instruments, SDT-Q600) para avaliar a ocorrência de decomposição térmica dos materiais devido ao aquecimento. Nestes ensaios, 10 mg de catalisador fresco foram aquecidos até 800 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob o fluxo de ar de 100 mL.min⁻¹.

2.3.6 *Oxidação à Temperatura Programada*

A quantidade de carbono depositado nos catalisadores após a reação foi verificada através da perda de massa dos catalisadores nos ensaios de TPO, utilizando uma termobalança (TA Instruments Q600). Para isso, uma amostra de 10 mg foi aquecida sob vazão de ar sintético de 100 mL.min⁻¹ a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até 800 °C.

2.3.7 *Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de dispersão de energia por raios-X*

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química semi-quantitativa por espectroscopia de dispersão de energia por raios X (EDS) foram realizadas em um equipamento Phenom, modelo Pro-X, usando elétrons retroespalhados a 10 ou 15 kV. A análise química por EDS foi obtida analisando a região de três diferentes partículas de catalisador.

2.4 Ensaios de atividade catalítica dos catalisadores

Os ensaios de conversão catalítica do glicerol, para avaliação dos catalisadores, foram realizados em uma unidade de bancada com microrreator tubular de quartzo de leito fixo operando em modo contínuo. O aquecimento do reator foi feito por meio de um forno elétrico (Sanchis) e um termopar do tipo K foi utilizado para a medida da temperatura do leito. As reações com rampa de temperatura foram conduzidas na faixa de 450-650 °C. As reações em temperatura constante foram realizadas a 500° C com vazão de 100 mL.min⁻¹ de nitrogênio como gás de arraste, ajustada por um controlador de fluxo mássico (Sierra Instruments). A solução reagente contendo 10 % de glicerol foi injetada em um tubo aquecido, conectado ao reator, através de uma bomba dosadora de líquidos do tipo seringa (KD Scientific) e uma agulha para facilitar a vaporização, a vazão de solução reagente variou entre 0,4 e 0,6 mL.h⁻¹. A Figura 2.1 apresenta um esquema do sistema empregado nos ensaios catalíticos.

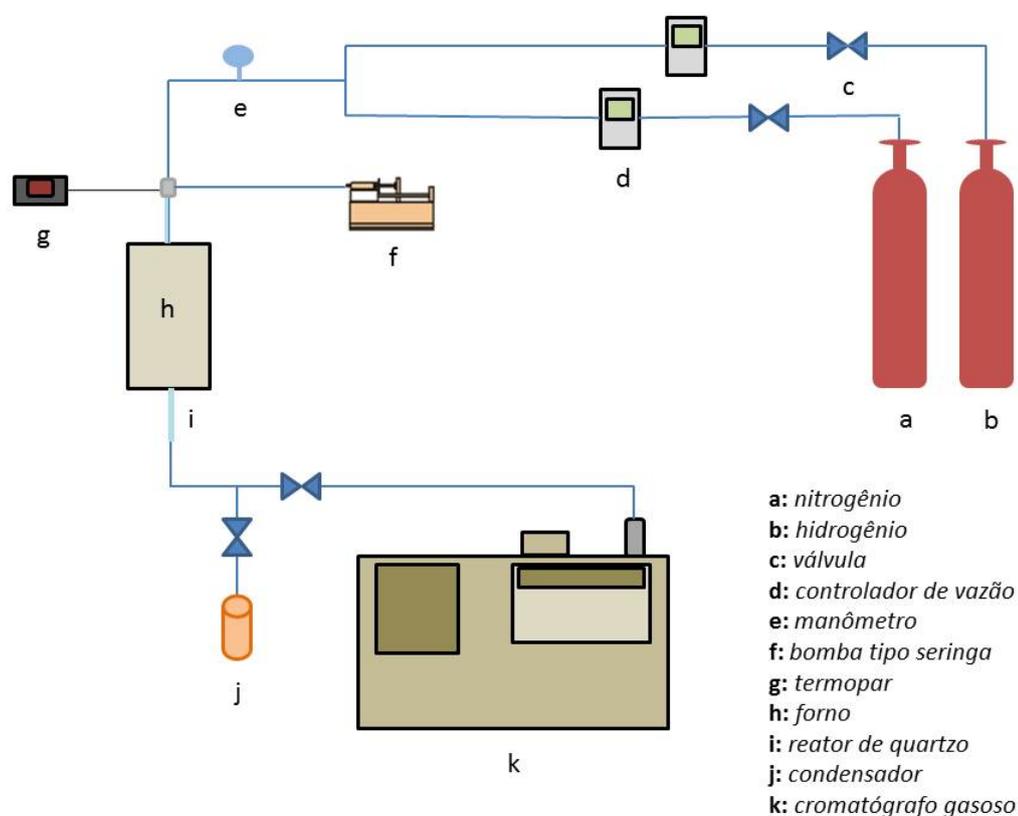


Figura 2.1 – Esquema do sistema empregado nos ensaios de atividade catalítica.

2.4.1 *Procedimento Experimental*

Na realização dos testes de atividade catalítica, a amostra de catalisador foi disposta em leito fixo, sustentada por lã de quartzo, no microrreator e este foi colocado no interior do forno elétrico e conectado à linha de gases. Após, fez-se um teste de estanqueidade do sistema, para verificação da vedação do reator através do monitoramento da pressão na linha, utilizando um manômetro. O aquecimento foi feito a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio como gás de arraste. Depois de ser atingida a temperatura de reação e estabilizada a temperatura do forno, iniciou-se a alimentação do reagente líquido, dando início à reação. Os produtos gasosos foram analisados em linha em um cromatógrafo a gás (Varian 3600CX) equipado com uma coluna empacotada Porapak Q e detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD). Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste. Os produtos líquidos foram condensados em um “trap” para posterior análise cromatográfica. Finalizada a reação, a temperatura do forno era baixada até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e realizavam-se análises do condensado para servir como referência e, então se baixava a temperatura do sistema até a temperatura ambiente.

2.4.1.1 2.4.1.1 Testes com diferentes temperaturas de reação

Os ensaios com temperatura de reação variável foram realizados com o objetivo de verificar o comportamento da reação em uma ampla faixa de temperatura. Após a temperatura inicial, a mesma foi variada em intervalos de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a temperatura final do teste em rampa, sendo que em cada temperatura foram realizadas quatro injeções da fase gasosa no cromatógrafo.

2.4.1.2 2.4.1.2 Teste com temperatura constante

Esse teste foi realizado para verificar o comportamento da reação e a estabilidade do catalisador durante um período de 5 horas. A temperatura reacional adotada foi de 500°C , sendo realizadas quatro injeções da fase gasosa no cromatógrafo, com 15 minutos de análise. A fase líquida era recolhida a cada hora, para posterior análise cromatográfica.

2.4.1.3 2.4.1.3 Ativação dos catalisadores de Reforma

Para os catalisadores empregados na reação de Reforma à vapor do glicerol, foi previamente realizada uma etapa de redução da fase ativa do catalisador. A ativação foi realizada sob fluxo de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 através do aquecimento, com rampa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até 700°C , sendo o catalisador mantido nessa temperatura por 1 hora (catalisadores coprecipitados) ou 2 horas (catalisadores suportados).

A Tabela 2.7 apresenta um resumo dos testes e condições utilizadas para os diferentes grupos de catalisadores testados.

Tabela 2.7. Resumo dos ensaios catalíticos realizados.

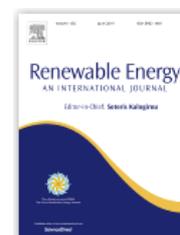
<i>Ensaio catalítico</i>	<i>Condições</i>	<i>Obtenção de olefinas Desidratação do glicerol</i>			<i>Reforma a vapor</i>
		<i>Catalisadores</i>			
		<i>M/ZSM-5</i>	<i>Al₂O₃ Coprecipitada</i>	<i>Al₂O₃ Semi-batelada</i>	<i>à base de Ni</i>
Teste em rampa	<i>Temperatura (°C)</i>	450-600			500-650
	<i>Vazão (mL.h⁻¹)</i>	0,4	-	-	0,6
	<i>m_{catalisador} (g)</i>	0,1			0,15
Estabilidade	<i>Temperatura (°C)</i>	500	500	500	
	<i>Vazão (mL.h⁻¹)</i>	0,4	0,4	0,4	-
	<i>m_{catalisador} (g)</i>	0,1	0,1	0,1	
Redução prévia	<i>Temperatura (°C)</i>		-		700

Capítulo 3

ARTIGO 1 - Catalytic conversion of glycerol to olefins over Fe, Mo, and Nb catalysts supported on zeolite ZSM-5

Renewable Energy 136 (2019) 828-836

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.051>



AUTORES: Dirléia dos Santos Lima, Oscar William Perez Lopez

HIGHLIGHTS:

- The acidic properties of ZSM-5 was modified with the impregnation of Fe, Mo or Nb.
- The highest selectivity for olefins was obtained for Fe/ZSM-5 at low temperatures.
- The Nb/ZSM-5 catalyst produces higher amounts of olefins at high temperatures.
- The selectivity for propylene decreases with the reaction temperature increase.
- The strength of the acid sites was the key factor for the selectivity to olefins.

Neste artigo foi abordado o estudo da obtenção de olefinas a partir da conversão catalítica do glicerol utilizando-se catalisadores de Fe, Mo e Nb suportados em zeólita ZSM-5. Este artigo está publicado no periódico Renewable Energy, ISSN: 0960-1481, fator de impacto: 4,900.

ABSTRACT - The large scale production of biodiesel has increased interest in glycerol transformation into higher value products. This study evaluated catalysts supported on HZSM-5 containing Fe, Mo, and Nb, in the glycerol conversion to olefins. The samples were prepared by wet impregnation and characterized by XRD, S_{BET} , NH_3 -TPD, and TPO techniques. Catalytic experiments were performed in the range of 450-600 °C in a fixed-bed tubular reactor. The gaseous products were analyzed by online gas chromatography. It was observed that the modification in the acidic properties of ZSM-5 plays an important role in the selectivity to olefins. The highest selectivity for olefins was obtained for the Fe/ZSM-5 catalyst in the 450-500 °C range and for Nb/ZSM-5 in the range of 550-600 °C. Fe/ZSM-5 presented the highest selectivity to propylene at lower temperatures due to the higher acidic strength of the strong acid sites.

KEYWORDS. Glycerol Conversion; Light Olefins; Renewable Resources; Metal-loaded catalysts; ZSM-5; Acid Strength.

Capítulo 4

ARTIGO 2 - Gas phase dehydration of glycerol over mesoporous alumina prepared with different precipitants and pH

AUTORES: Dirléia dos Santos Lima, Oscar William Perez Lopez

Neste trabalho foi abordado o estudo da desidratação do glicerol visando a obtenção de acroleína e hidroxiacetona, utilizando aluminas mesoporosas sintetizadas pelo método de coprecipitação contínua. Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/1520291193217719>).

ABSTRACT - Mesoporous aluminas were prepared for the gas phase dehydration of glycerol using different precipitants at different pH of precipitation. Samples were characterized by specific area S_{BET} , NH_3 -TPD, XRD, and TPO. The gas phase dehydration of glycerol was performed in a fixed bed quartz tubular reactor at 500 °C using a 10% glycerol aqueous solution. The specific surface area, the crystallinity and the acidic properties of the samples were dependent on both the pH and the used precipitating agent. Samples precipitated with NaOH presented higher density of acid sites than the samples prepared with Na_2CO_3 , independently of the precipitation pH. The catalytic properties of the prepared aluminas are mainly related to the specific surface area and to acidic characteristics. Conversions of glycerol above 85% were obtained for all samples. The selectivity for glycerol dehydration was strongly related to the amount and strength of acid sites. The best result for dehydration was obtained for samples prepared with NaOH and precipitated at pH=5. These results are related to the higher specific surface area, greater amount of acid sites and the higher ratio of weak acid sites. Samples that showed higher carbon formation also showed a higher production of light olefins, indicating that the formation of carbon is related to the formation of these byproducts.

KEYWORDS. Dehydration of glycerol; Acrolein; Co-precipitated catalysts; Alumina synthesis; Light olefins.

Capítulo 5

ARTIGO 3 - Gas phase Catalytic dehydration of glycerol using Al₂O₃ prepared by the semi batch method

AUTORES: Dirléia dos Santos Lima, Oscar William Perez Lopez

Neste trabalho foi abordado o estudo da desidratação do glicerol visando a obtenção de acroleína e hidroxiaçetona, utilizando aluminas mesoporosas sintetizadas pelo método de semibatelada. Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/1520291193217719>).

ABSTRACT - Mesoporous aluminas were prepared for the gas phase dehydration of glycerol using the semi-batch method by varying the crystallization time and the acid solution concentration of H₂SO₄. Samples were characterized by specific area S_{BET}, NH₃-TPD, XRD, and TPO. The gas phase dehydration of glycerol was performed in a fixed bed quartz tubular reactor at 500 °C using a 10% glycerol aqueous solution. The specific surface area, the crystallinity and the acidic properties of the samples were dependent on both the crystallization time and the acid solution concentration of H₂SO₄. The catalytic properties of the prepared aluminas are mainly related to the specific surface area and to acidic characteristics. Samples with higher crystallization time showed lower surface area and lower density of total acid sites. Samples with the highest concentration of acid solution had a higher surface area. Conversions of glycerol above 92% were obtained for all samples. The selectivity for glycerol dehydration was strongly related to the amount and strength of acid sites. The best result for the dehydration was obtained for the catalyst that presented the largest fraction of weak acidic sites. Samples that showed higher carbon formation also showed a higher production of light olefins, indicating that the formation of carbon is related to the formation of these byproducts.

KEYWORDS. Dehydration of glycerol; Acrolein; Semi batch method; Alumina synthesis; Light olefins.

Capítulo 6

ARTIGO 4 - Hydrogen production by glycerol steam reforming over Ni based catalysts: Influence of catalyst preparation and activation

AUTORES: Dirléia dos Santos Lima, Camila Ottonelli Calgaro, Oscar William Perez Lopez

Neste trabalho foi realizado o estudo da reforma a vapor do glicerol visando à produção de hidrogênio. Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/1520291193217719>).

ABSTRACT - Ni supported and co-precipitated catalysts promoted by Mg were evaluated for hydrogen production by the glycerol steam reforming. The samples were prepared by dry impregnation of alumina and by the continuous co-precipitation method. The catalysts were characterized by XRD, S_{BET} , TPR, NH_3 -TPD and TPO. The catalytic tests were performed in the range from 500 to 650 °C in a fixed bed tubular reactor. The gaseous products were analyzed online by gas chromatography. It was found that the partial substitution of Ni by Mg improves the dispersion of Ni, decreases the acidity of the catalysts and increases the resistance to sintering of Ni. The unreduced catalysts presented higher selectivity for H_2 than the previously reduced catalysts. Unreduced samples prepared by co-precipitation presented smaller Ni^0 crystallite size after the reaction. The catalyst reduction step is unnecessary for this reaction.

KEYWORDS. Glycerol Steam Reforming; Hydrogen Production; Co-precipitated catalysts; Supported catalysts; Catalyst activation.

Conclusões

Neste projeto de doutorado foram preparados, caracterizados e avaliada a atividade catalítica de diferentes catalisadores sólidos na conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado, como acroleína, hidroxiacetona, olefinas leves e hidrogênio. O trabalho foi dividido em três partes. A primeira consistiu na conversão catalítica do glicerol visando à obtenção de olefinas. A segunda teve como objetivo a desidratação do glicerol para acroleína e hidroxiacetona. Enquanto na terceira foi realizada a reforma a vapor do glicerol para a produção de hidrogênio. As conclusões obtidas a partir da análise dos resultados para cada etapa serão descritas a seguir.

No primeiro estudo, realizado visando a obtenção de olefinas a partir do glicerol, foram preparados catalisadores metálicos de Fe, Mo e Nb suportados em zeólita HZSM-5. Pode-se observar que a impregnação de material com os metais não causou alterações significativas em sua estrutura e área superficial. Todos os catalisadores impregnados com metal apresentaram um aumento na quantidade total de sítios ácidos em relação à HZSM-5. A principal mudança ocorreu para a amostra impregnada com Fe que aumentou a quantidade de acidez média e diminuiu a acidez forte. Além disso, a força dos sítios ácidos fortes e a acidez total aumentaram. Estas alterações na amostra Fe/ZSM5 causaram um forte efeito sobre a seletividade para a produção de olefinas leves, principalmente para o propeno. O efeito indesejado foi o aumento na produção de metano com o aumento na temperatura de reação. A seletividade para o propeno diminuiu, enquanto a seletividade para o eteno aumentou, com a temperatura da reação. Todas as amostras apresentaram conversão de glicerol maior que 98% a 500 °C, após 5 h de ensaio catalítico. Em resumo, o catalisador Fe/ZSM-5 produziu a maior quantidade de olefinas na faixa de 450-500 °C, principalmente eteno e a menor quantidade de carbono formado. Enquanto o catalisador Nb/ZSM-5 produziu a maior quantidade de olefinas na faixa de 550-600 °C.

No segundo estudo, visando a produção de acroleína e hidroxiacetona a partir da desidratação do glicerol, foram empregados catalisadores de γ -Al₂O₃ obtidos por dois diferentes métodos: coprecipitação contínua e semibatelada. Para os catalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação contínua observou-se que, no caso das amostras preparadas com Na₂CO₃, o pH do meio reacional influenciou na área específica e na estrutura do material obtido. A TPD-NH₃ indicou que esses materiais possuem acidez

leve e moderada, sem indicativo da presença de sítios ácidos fortes. Ainda, o emprego de NaOH proporcionou materiais com maior densidade de sítios ácidos que o Na_2CO_3 . As amostras avaliadas apresentaram valores de conversão do glicerol superiores à valores encontrados na literatura. Percebeu-se a influência do pH de síntese tanto na conversão quanto na seletividade. A amostra A5AP2 (pH 5) apresentou a melhor estabilidade catalítica e a maior conversão ao final das 5 horas de ensaio, com resultados superiores na produção de acroleína e hidroxiacetona. O tipo de carbono formado mostrou-se relacionado ao agente precipitante empregado na síntese do catalisador.

Para os catalisadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidos pelo método de semibatelada observou-se a influência do tempo de cristalização na área específica dos materiais. Aumentando o tempo de cristalização ocorreu uma diminuição na área específica. Em se tratando da acidez dos materiais, estes apresentaram acidez leve e moderada, sem indicativo da presença de sítios ácidos fortes. Os sítios ácidos totais diminuíram com o aumento do tempo de cristalização e o tipo de sítios também sofreu influência desse parâmetro, sendo que a fração relativa aos sítios ácidos fracos foi aumentando conforme o aumento desse tempo. A amostra A9T48M apresentou os melhores resultados de conversão, destacou-se em termos de estabilidade catalítica, mas não teve destaque na desidratação do glicerol e sim na produção de olefinas, resultado que pode estar relacionado à sua alta área superficial e densidade de sítios ácidos. Quanto ao carbono formado durante os ensaios, as amostras A9T2PA e A9T48M apresentaram maior formação de carbono, o que pode ser decorrente destes materiais terem apresentado as mais altas conversões nos ensaios de atividade catalítica. Sobre o tipo de carbono formado, houve a formação apenas de carbono grafítico.

Na terceira etapa do trabalho, que foi realizada visando a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol, foram preparados e avaliados dois grupos de catalisadores à base de Ni: suportados e coprecipitados. Os objetivos desta etapa foram comparar os catalisadores preparados pelos diferentes métodos na produção de hidrogênio, avaliar a influência da substituição parcial de Ni por Mg nas propriedades ácidas e estabilidade térmica desses materiais e, por fim, avaliar a influência da ativação do catalisador (etapa de redução) antes da reação. Quanto aos resultados, as amostras preparadas por impregnação mostraram um aumento do tamanho de cristalitos de Ni^0 com o aumento da quantidade de Ni impregnada sobre a alumina. A substituição parcial do Ni pelo Mg diminuiu o tamanho do cristalito e melhorou a dispersão do Ni. As

amostras preparadas por coprecipitação apresentaram menor tamanho de cristalito do que as amostras preparadas por impregnação. Os resultados de TPR para as amostras impregnadas mostraram a redução do Ni com forte interação com o suporte, mas para o teor de 30% uma fração de Ni foi encontrada na forma de NiO “bulk”. As amostras coprecipitadas apresentaram um único pico de redução correspondente à fase NiAl_2O_4 . A presença de Mg aumentou a temperatura de redução do Ni para ambos os catalisadores coprecipitados e suportados. A análise de TPD- NH_3 das amostras mostrou que a acidez aumentou com o teor de Ni para as amostras suportadas e coprecipitadas. A presença de Mg diminuiu consideravelmente a acidez desses catalisadores.

A seletividade para o H_2 aumentou com o aumento da temperatura de reação para todos os catalisadores, pois as reações de reforma e pirólise do glicerol são favorecidas com a temperatura. Os catalisadores não reduzidos apresentaram maior seletividade para o H_2 do que os catalisadores anteriormente reduzidos.

As maiores diferenças foram observadas na quantidade e tipo de carbono produzido e no tamanho dos cristalitos após a reação. Em resumo, o Mg afetou as propriedades do catalisador diminuindo a acidez e promovendo uma maior dispersão do Ni. Como consequência, houve uma maior resistência à sinterização e menor quantidade de carbono formado. A ativação alterou principalmente o tamanho dos cristalitos. As amostras não-reduzidas e amostras preparadas por coprecipitação apresentaram menor tamanho de cristalito após a reação.

Por fim, conclui-se que uma boa destinação para o glicerol residual da cadeia do biodiesel é sua transformação, através da gliceroquímica, em produtos de maior valor agregado. A conversão catalítica do glicerol em olefinas, bem como a produção de hidrogênio através da reforma a vapor do glicerol são processos viáveis de serem realizados industrialmente. Esses processos possuem a vantagem de utilizar uma matéria-prima abundante e renovável que, em muitas situações, poderia ser considerada um poluente em crescente demanda, a fim de se obter energia limpa (hidrogênio) e outros importantes produtos para a indústria química (eteno, propeno, acroleína, etc.).

Referências

ABREU, F. R., LIMA, D. G., HAMÚ, E. H., WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, v.209, p.29-33, 2004.

ADHIKARI, S.; GWALTNEY, S. R.; TO, F. S.D.; BRICKA, R. M.; STEELE, P. H., HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2875-2880, 2007.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A., Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts, *Renewable Energy*, v. 33 p.1097-1100, 2008.

ALBIERO, J.K. Produção de olefinas leves a partir de etanol em ZSM-5 sintetizada sem direcionador nitrogenado; Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de pós graduação em Engenharia de Processos, dissertação de mestrado, Santa Maria, 2015.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. 2018. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>> acesso em 20 de junho de 2018 às 10:25.

BERNDT, F.N. Estudo de regeneração de catalisador Cu-Co-Al para a produção de hidrogênio a partir do gás natural. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Trabalho de conclusão de curso, Porto Alegre, 2013.

BLASS, S. D.; HERMANN, R. J.; PERSSON, N. E.; BHAN, A.; SCHMIDT, L. D. Conversion of glycerol to light olefins and gasoline precursors. *Applied Catalysis A: General*, v.475, p.10-15, 2014.

BORGHT, K. V.; GALVITA, V. V.; MARIN, G. B. Ethanol to higher hydrocarbons over Ni, Ga, Fe-modified ZSM-5: Effect of metal content. *Applied Catalysis A: General*, v.492, p.117-126, 2015.

BRASIL – GOVERNO DO BRASIL. 2018. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/editoria/infraestrutura/2016/09/brasil-produziu-309-mil-m3-de-biodiesel-em-junho>> acesso em 20 de junho de 2018 às 09:35.

BYRD, A.J.; PANT, K.K.; GUPTA, R.B. Hydrogen Production from glycerol by reforming water over Ru/Al₂O₃ catalyst, *Journal Fuel*, v.87, p. 2956-2960, 2008.

CALSAVARA, V.; YOSHIDA, C.K.C.; CARDOSO, H.D.P.; MACHADO, N.R. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. *Acta Scientiarum*, v.22(5), p.1179-1184, 2000.

CASENAVE, S.; MARTINEZ, H.; GUIMON, C.; AUROX, A.; HULEA, V.; CORDONEANU, A.; DUMITRIU, E. Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursors. *Thermochimica Acta*, v. 379, p.85–93, 2001

CHARISIOU, N.D.; SIAKAVELAS, G.; PAPAGERIDIS, K.N.; BAKLAVARIDIS, A.; TZOUNIS, L.; POLYCHRONOPOULOU, K.; GOULA, M.A. Hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction over nickel supported on alumina and lanthana-alumina catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.42, p.13039-13060, 2017.

CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, v.178, p.25–33, 2011.

CHILD, M.; KOSKINEN, O.; LINNANEN, L.; BREYER, C. Sustainability guardrails for energy scenarios of the global energy transition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.91, p. 321-334, 2018.

CORMA A.; HUBER G. W.; SAUVANAUD L.; O'CONNOR P. Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *Journal of Catalysis*, v.257, p.163-171, 2008.

DALIL, M.; CARNEVALI, D.; EDAKE, M.; AUROUX, A.; DUBOIS, J.L.; PATIENCE, G.S. Gas phase dehydration of glycerol to acrolein: Coke on WO₃/TiO₂ reduces by-products. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.421, p. 146–155, 2016.

DANOV, S.; ESIPOVICH, A.; BELOUSOV, A.; ROGOZHIN, A. Gas-phase dehydration of glycerol over commercial Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.23, p.1138-1146, 2015.

DE OLIVEIRA, A.S.; VASCONCELOS, S.J.S.; DE SOUSA, J.R.; DE SOUSA, F.F.; FILHO, J.M.; OLIVEIRA, A.C. Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies. *Chemical Engineering Journal*, v.168, p. 765-774, 2011.

DE OLIVEIRA, T. K. R.; ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catalysis Communications*, v.104, p.32-36, 2018.

DEL RÍO, P.; BURGUILLO, M. An empirical analysis of the impact of renewable energy deployment on local sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.1314-1325, 2009.

DEMSASH, H. D.; MOHAN, R. Steam reforming of glycerol to hydrogen over ceria promoted nickel-alumina catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.41, p.22732-22742, 2016.

DEROUANE, E.G.; VEDRINE, J.C. On the role of shape selectivity in the catalytic conversion of alcohols and simple hydrocarbons molecules on zeolite ZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis*, v.8, p.479-483, 1980.

DIEUZEIDE, M.L.; AMADEO, N. Thermodynamic Analysis of Glycerol Steam Reforming. *Chemical Engineering Technology*, v.33, p.89–96, 2010.

DIEUZEIDE, M.L.; IANNIBELLI, V.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of calcination temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, p.14926-14930, 2012.

DIEUZEIDE, M.L.; LABORDE, M.; AMADEO, N.; CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, F. Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.41, p.157-166, 2016.

FERNANDES, F.M.; SILVA, M.S.; LIMA, A.M.F.; ROCHA, A.M.; SOARES, P.M.; KONISHI, F. Biodiesel no mundo e no brasil: situação atual e cenários futuros. In: Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 10., 2015, São Paulo.

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; DÍEZ, M.A.; PIS, J.J.; MENÉNDEZ, J.A. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.84, p. 145-150, 2009.

FERREIRA, P. et al. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catalysis Communications*, v.12, p.573–576, 2011.

FOLETTI, E.L.; KUHNEN, N.C.; JOSE, H.J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica*, v.46 (300), p.210-213, 2000.

FREITAS, P. E. Novas Rotas Redoxes para Produção de Gás de Síntese a Partir de Gás natural ou Glicerol; Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Programa de pós graduação em Química, tese de doutorado, Belo Horizonte, 2013.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.67, p. 29–44, 2016.

GARCÍA-SANCHO, C.; CECILIA, J. A.; MORENO-RUIZ, A.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MORENO-TOST, R.; MEIRELES-TORRES, P. Influence of the

niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.179, p.139–149, 2015.

HOANG, T. Q.; ZHU, X.; DANUTHAI, T.; LOBBAN, L. L.; RESASCO, D. E.; MALLINSON, R. G. Conversion of glycerol to alkyl-aromatics over zeolites. *Energy & Fuels*, v.24(7), p.3804–3809, 2010.

HUANG, B.; BARTHOLOMEW, C.H.; SMITH, S.J.; WOODFIELD, B.F. Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous γ -alumina with controlled pore structures. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.165, p.70-78, 2013.

INABA, M.; MURATA, K.; SAITO, M.; TAKAHARA, I. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v.88, p.135-141, 2006.

JANG, H.S.; BAE, K.; SHIN, M.; KIM, S.M.; KIM, C.U.; SUH, Y.W. Aromatization of glycerol/alcohol mixtures over zeolite HZSM-5. *Fuel*, v.134, p.439-447, 2014.

KIM, Y.T.; JUNG, K.D.; PARK, E.D. Gas-phase dehydration of glycerol over supported silicotungstic acids catalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v.31(11), p.3283–3290, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, São Paulo, p. 340, 2006.

KOBAYASHI, H.; ITO, S.; HARA, K.; FUKUOKA, A. Conversion of glycerol to acrolein by mesoporous sulfated zirconia-silica catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, v.38, p. 420–425, 2017.

KOC, S.; AVCI, A.K. Reforming of glycerol to hydrogen over Ni-based catalysts in a microchannel reactor. *Fuel Processing Technology*, v.156, p.357–365, 2017.

KOUSI, K.; CHOURDAKIS, N.; MATRALIS, H.; KONTARIDES, D.; PAPADOPOULOU, C.; VERYKIOS, X. Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.518, p.129-141, 2016.

LEITE, L.F. *Olefinas leves: tecnologia, mercado e aspectos*. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

LI, X.; KANT, A.; HE, Y.; THAKKAR, H. V.; ATANGA, M. A.; REZAEI, F.; LUDLOW, D. K.; ROWNAGHI, A. A. Light olefins from renewable resources: Selective catalytic dehydration of bioethanol to propylene over zeolite and transition metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, p.1-16, 2016.

LIMA, D.S.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Conversão catalítica do etanol sobre catalisadores suportados em ZSM-5. *Cerâmica*, v.64, p.1-9, 2018.

LIU, Q.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. Morphologically controlled synthesis of mesoporous alumina. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.100, p.35-44, 2007.

LIU, L.; WANG, B.; DU, Y.; ZHONG, Z.; BORGNA, A. Bifunctional Mo₃VO_x/H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.174–175, p. 1–12, 2015.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para uso em Catálise. *Química Nova*, v.24(6), p.885-892, 2001.

MACHADO, N.R.; CALSAVARA, V.; ASTRATH, N.G.; NETO, A.M.; BAESSO, M.L. Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v.311 p.193–198, 2006.

MASSA, M.; ANDERSSON, A.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, v.307, p.170-184, 2013.

MARTINELLI, D. M. H.; Síntese e caracterização de catalisadores de LaNiO_3 não suportados e suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 para a reforma a vapor do metano; Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de ciências exatas e da terra, Programa de pós graduação em ciência e engenharia de materiais, dissertação de mestrado, Natal, 2007.

MASIERO, S. S.; MARCÍLIO, N. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Aromatization of Methane Over Mo-Fe/ZSM-5 Catalysts. *Catalysis Letters*, v.131, p.194-202, 2009.

MEIER, W.M.; OLSON, D.H.; BAERLOCHER, C.H. Atlas of zeolite Structure Types, 4.ed. New York: Elsevier, 1996.

MOESCH, A. Glicerol bruto, derivado da produção do biodiesel, em rações peletizadas para diferentes fases de tilápia do Nilo. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável do Setor Palotina, dissertação de mestrado, Palotina, 2014.

MOHAMAD, M.H.; AWANG, R.; YUNUS, W. M. Z. W. A Review of Acetol: Application and Production. *American Journal of Applied Sciences*, V.8(11), P. 1135-1139, 2011.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v.32(3), p.639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MELLIZO, J. E.; ROCCO, A. M.; FADIGAS, J. C.; GAMBETTA, R. Green propene through the selective hydrogenolysis of glycerol over supported iron-molybdenum catalyst: The original history. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.422, p.158–164, 2016.

OSÓRIO, V.M. Desenvolvimento de método para análise de acroleína-DNPH em alimento, ar expirado e ar ambiente utilizando SPME-GC/MS. Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Química, tese de doutorado, Belo Horizonte, 2012.

PACE, G.G.; RENDÓN, A.M.; FUENTES, G.R. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2.ed. Caracas: EDIT – Editora Innovacion Tecnologica, Facultad de Ingeniería, UCV. 2000. 351p.

PAPAGERIDIS, K.N.; SIAKAVELAS, G.; CHARISIOU, N.D.; AVRAAM, D.G.; TZOUNIS, L.; KOUSI, K.; GOULA, M.A. Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction. *Fuel Processing Technology*, v.152, p.156–175, 2016.

PATHAK, K.; REDDY, K. M.; BAKHSHI, N. N; DALAI, A.K. Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. *Applied Catalysis A: General*, v.372(2), p.224-238, 2010.

PESTANA, C.F.M.; MOTA, C.J.A. Desidratação oxidativa do glicerol sob zeólita beta impregnada com vanádio: produção de acroleína e ácido acrílico. In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 6., 2011, Florianópolis.

PESTANA, C.F.M. Desidratação oxidativa do glicerol sobre catalisadores metálicos suportados em fosfato e óxido de nióbio: formação de acroleína e ácido acrílico. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, tese de doutorado, Rio de Janeiro, 2014.

PEREZ-LOPEZ, O.W.; SENGER, A.; MARCÍLIO, N.R.; LANSARIN, M.A. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v.303, p.234–244, 2006.

QUELHAS, A.D.; PASSOS, C.N.; LAGE, D.F.S.; ABADIE, E.; SOUSA, E.C.M.; CORDEIRO, F.G.; KRAHL, I.M.; FARAH, M.A.; ARAÚJO, M.A.S.; BRASIL, N.I.; CAMARGO, P.R.C.; PINTO, R.R.C. *Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente*. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

REMÓN, J.; JARAUTA-CÓRDOBA, C.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Analysis and optimisation of H₂ production from crude glycerol by steam reforming using a novel two step process. *Fuel Processing Technology*, v.145, p.130-147, 2016.

REZENDE, S.M.; FRANCHINI, C.A.; DIEUZEIDE, M.L.; FARIAS, A.M.D.; AMADEO, N.; FRAGA, M.A. Glycerol steam reforming over layered double hydroxide-supported Pt catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v.272, p.108–118, 2015.

SÁNCHEZ, E. A.; D'ANGELO, M. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p.5902-5907, 2010.

SCHWENGBER, C.A.; ALVES, H.J.; SCHAFFNER, R.A.; SILVA, F.A.; SEQUINEL, R.; BACH, V.R.; FERRACIN, R.J. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.58, p.259–266, 2016.

SECRETARIA ESPECIAL DE AGRICULTURA FAMILIAR E DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. 2018. Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-%C3%A9-o-programa-nacional-de-produ%C3%A7%C3%A3o-e-uso-do-biodiesel-pnpb>> acesso em 20 de junho de 2018 às 08:15.

SENSENI, A.Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Glycerol steam reforming over noble metal nanocatalysts. *Chemical Engineering Research & Design*, v.123, p.360-366, 2017.

SERAFIM, H., FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v.178, p.291-296, 2011.

SHANG, X.; WANG, X.; NIE, W.; GUO, X.; ZOU, X.; DING, W.; LU, X. A template-free synthesis of mesoporous crystalline γ -alumina through partial hydrolysis of aluminum nitrate aqueous solution. *Materials Letters*, v.83, p.91-93, 2012.

SIMONETTI, D.A.; KUNKES, E.L.; DUMESIC, J.A. Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum–rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*, v.247, p.298–306, 2007.

SUPRUN, W.; LUTECKI, M.; HABER, T.; PAPP, H. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: activity and deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.309, p. 71–78, 2009.

TAKAHARA, I.; SAITO, M.; INABA, M.; MURATA, K. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. *Catalysis Letters*, v.105, p.249-252, 2005.

TAKAHASHI, A.; XIA, W.; NAKAMURA, I.; SHIMADA, H.; FUJITANI, T. Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.423- 424, p.162-167, 2012.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N.A.S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.40, p.28-59, 2014.

TAMIYAKUL, S.; UBOLCHAROEN, W.; TUNGASMITA, D.N.; JONGPATIWUT, S. Conversion of glycerol to aromatic hydrocarbons over Zn-promoted HZSM-5 catalysts. *Catalysis Today*, v.256, p.325-335, 2015.

TAROMI, A.A.; KALIAGUINE, S. Synthesis of ordered mesoporous γ -alumina e Effects of calcination conditions and polymeric template concentration. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.248, p.179-191, 2017.

VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Production of Hydrogen and Syngas via Steam Gasification of Glycerol in a Fixed-Bed Reactor. *Topics in Catalysis*, v.49, p.59-67, 2008.

WANG, L.; TAO, L.; XIE, M.; XU, G.; HUANG, J.; XU, Y. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catalysis Letters*, v.21, p.35-41, 1993.

WANG, C.; DOU, B.; CHEN, H.; SONG, Y.; XU, Y.; DU, X.; LUO, T.; TAN, C. Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Mg–Al based catalysts in a fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, v.220, p.133–142, 2013.

WU, W.; WAN, Z.; CHEN, W.; ZHU, M.; ZHANG, D. Synthesis of mesoporous alumina with tunable structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.217, p.12-20, 2015.

XU, Y.; LIN, L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. *Applied Catalysis A: General*, v.188, p.53-67, 1999.

YAN, Z.; LIU, S.; ZHANG, Y.; WANG, T.; LUO, S.; CHU, W.; JING, F. The role of Zr in NiZrAl oxides catalyst and the evaluation on steam reforming of glycerol for hydrogen product. *Catalysis Today* 2018. In press

YU, L.; YUAN, J.; ZHANG, Q.; LIU, Y. M.; HE, H. Y.; FAN, K. N.; CAO, Y. Propylene from Renewable Resources: Catalytic Conversion of Glycerol into Propylene. *ChemSusChem*, v.7, p.743 – 747, 2014.

ZAKARIA, Z.Y.; MOHAMAD, N.F.; AMIN, N.A.S. Catalysts screening for catalytic conversion of glycerol to olefins. *Journal of Applied Sciences*, v.10 (12), p.1166-1170, 2010.

ZAKARIA, Z.Y.; LINNEKOSKI, J.; AMIN, N.A.S. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chemical Engineering Journal*, v.207-208, p.803-813, 2012.

ZAKARIA, Z.Y.; AMIN, N. A.S.; LINNEKOSKI, J. A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. *Biomass & Bioenergy*, v.55, p.370-385, 2013.

ZAKARIA, Z.Y.; AMIN, N. A.S.; LINNEKOSKI, J. Optimization of catalytic glycerol steam reforming to light olefins using Cu/ZSM-5 catalyst. *Energy Conversion and Management*, v.86, p.735–744, 2014a.

ZAKARIA, Z.Y.; AMIN, N. A.S.; LINNEKOSKI, J. Thermodynamic analysis of glycerol conversion to olefins. *Energy Procedia*, v.61, p.2489-2492, 2014b.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, p.2367–2373, 2007.

ZHANG, LILLI; WU, Y.; ZHANG, LINNAN, WANG, Y.; LI, M. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with high specific area via coprecipitation method. *Vacuum*, v.133, p.1-6, 2016.

ZHANG, F.; REN, X.; HUANG, H.; HUANG, J.; SUDHAKAR, M.; LIU, L. High-performance phosphate supported on HZSM-5 catalyst for dehydration of glycerol to acrolein. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.26, p. 1031–1040, 2018.

ZHONG, L.; ZHANG, Y.; CHEN, F.; ZHANG, Y. Synthesis of mesoporous alumina using a recyclable methylcellulose template. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.142, p.740-744, 2011.