



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação das condições de processo para a obtenção de olefinas leves a partir do glicerol

Autor: Ana Paula Bogado Martí

Orientador: Prof. Dr. Oscar Perez Lopez

Porto Alegre, julho de 15

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Glicerol	2
2.1.1 Glicerol como subproduto do biodiesel	3
2.1.2 Glicerol como matéria-prima	4
2.2 Olefinas	6
2.3 Conversão do álcool/glicerol em olefinas	7
2.3.1 Metanol e etanol	7
2.3.2 Glicerol	8
3 Materiais e Métodos	10
3.1 Especificações dos reagentes	10
3.2 Unidade de bancada para testes de atividade	10
3.3 Preparação do catalisador	10
3.4 Procedimento experimental	11
3.4.1 Teste de influência da temperatura de reação	11
3.4.2 Teste de influência da concentração do reagente	12
3.4.3 Teste de influência do tempo de residência	12
4 Resultados e Discussão	13
4.1 Teste de influência da temperatura de reação	13
4.1.1 Temperatura de 400 °C	13
4.1.2 Temperatura de 450 °C	13
4.1.3 Temperatura de 500 °C	14
4.1.4 Temperatura de 550 °C	15
4.1.5 Temperatura de 600 °C	16
4.2 Teste de influência da concentração do reagente	18
4.2.1 Concentração de 10% do glicerol em água	18
4.2.2 Concentração de 30% do glicerol em água	19
4.3 Teste de influência do tempo de residência	20
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	22
6 Referências	23

Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Departamento de Engenharia Química.

Ao meu orientador, o Professor Oscar, pela oportunidade de desenvolver meu trabalho em uma de suas linhas de pesquisa e pelos conhecimentos adquiridos ao longo do mesmo.

Ao ProCat, especialmente à Dirléia e Marina, pela disponibilidade e paciência para me ajudar.

As minhas amigas, Leticia e Ana Cláudia, pela família que a gente construiu ao longo desses anos e porque sem elas do meu lado não teria valido tanto a pena.

À minha irmã Laura, por ser a minha irmã favorita, mesmo que única.

Resumo

Glicerol, um subproduto da produção de biodiesel, tem um enorme potencial para ser convertido em combustíveis e produtos químicos de maior valor agregado. A conversão de glicerol em olefinas, embora relativamente nova, tem se provado viável pelo número limitado de literaturas disponíveis. Devido ao aumento da quantidade de glicerol produzido no mundo decorrente do aumento da produção de biodiesel e a importância de olefinas na indústria, torna-se essencial ampliar o conhecimento sobre a tecnologia de conversão de glicerol em olefinas leves. Neste contexto, o presente trabalho estudou a conversão de glicerol sobre catalisador Ni/ZSM-5 para avaliar a influência da temperatura, da concentração de reagente e do tempo de residência da reação a fim de se obter as condições adequadas para o processo. O teste de influência da temperatura de reação apresentou aumento na conversão de glicerol, bem como aumento na produção de olefinas, com o aumento da temperatura sendo que em 550°C a conversão foi de 100% e se obteve a maior seletividade de olefinas leves (49,9% para eteno e 4,7% para propeno). O teste de avaliação da concentração de reagente mostrou que para uma conversão de 100%, a concentração de 20% em glicerol favoreceu ligeiramente a produção de olefinas leves, principalmente propeno, em comparação com a concentração de 10%. Por último, o teste de avaliação do tempo de residência indicou que com a variação da vazão a formação de olefinas leves não sofre grandes alterações, porém diminui a formação de metano, enquanto aumenta a formação de propano e acroleína, diminuindo o tempo de contato entre reagente e catalisador.

Palavras-chave: conversão catalítica, glicerol, olefinas leves, catálise heterogênea, Ni/ZSM-5.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura molecular do glicerol.....	2
Figura 2.2: Utilização de glicerol na indústria (MOTA <i>et al.</i> , 2009).....	3
Figura 2.3: Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino.....	4
Figura 2.4: Possíveis processos para a transformação do glicerol. Adaptado de (KATRYNIOK <i>et al.</i> , 2010).....	5
Figura 2.5: Desidrogenação catalítica de parafinas em olefinas.....	7
Figura 4.1: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 400 °C.....	13
Figura 4.2: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 450 °C.....	14
Figura 4.3: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 500 °C.....	15
Figura 4.4: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 550 °C.....	16
Figura 4.5: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 600 °C.....	17
Figura 4.6: Conversão do glicerol para o teste de influência da temperatura de reação. .	18
Figura 4.7: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 550 °C e concentração de 10%.	19
Figura 4.9: Produtos obtidos da conversão do glicerol variando a vazão.....	21

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol.....	2
Tabela 3.1: Relação dos reagentes utilizados no trabalho.....	10
Tabela 3.2: Classificação dos produtos segundo o tempo de retenção na coluna cromatográfica.....	11
Tabela 4.1: Seletividade média dos produtos para o teste de influência da temperatura de reação.	18
Tabela 4.2: Seletividade média dos produtos para o teste de influência da concentração do reagente.....	20

Lista de Símbolos

τ	Tempo de residência
W	Massa de catalisador
v_o	Vazão volumétrica na entrada do reator

Lista de Abreviaturas e Siglas

CAO	Conversão do Álcool em Olefinas (metanol e etanol)
CGO	Conversão de Glicerol em Olefinas
DME	Éter dimetílico
ECat	Equilibrated FCC Catalyst
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Detector de ionização de chama
HZSM-5	Forma ácida da zeólita ZSM-5
MAT	Microactivity Test
MD	Microdowner
TCD	Detector de condutividade térmica
TPD	Temperature Programmed Desorption
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5

1 Introdução

O biodiesel é um combustível alternativo produzido a partir de recursos renováveis tais como palma, canola e soja. Pode ser produzido através da reação de transesterificação de óleos vegetais e álcoois. Aproximadamente 10% (p/p) de glicerol é obtido como um subproduto desta reação (KARINEN e KRAUSE, 2006). O glicerol bruto produzido tem um enorme potencial como matéria-prima para a produção de outros produtos de valor como na fabricação de medicamentos, cosméticos, resinas sintéticas, gomas ésteres e também na produção de gás (PATHAK *et al.*, 2010). Com mais glicerol bruto sendo gerado como subproduto da produção de biodiesel, os esforços para procurar formas econômicas de converter o glicerol em produtos químicos de maior valor agregado continuam, o que pode indiretamente diminuir o custo de produção do biodiesel.

Glicerol pode ser convertido em vários produtos, tais como aditivos de combustível, acroleína, propano, 1-hidroxiacetona, formaldeído, compostos aromáticos, hidrogênio e muitos outros (PATHAK *et al.*, 2010). Em diversos estudos e relatórios que envolvem a desidratação do glicerol, olefinas leves foram detectadas como produto secundário da reação (CORMA *et al.*, 2008; MURATA *et al.*, 2008). Esta descoberta foi interessante já que olefinas leves têm alto valor comercial e grande importância na indústria petroquímica. Ao utilizar glicerol e estabelecer um processo comercialmente viável, há um enorme potencial para reduzir o preço atual de olefinas leves. Além disso, o processo é ambientalmente correto, uma vez que a matéria-prima para produzir olefinas leves é de fonte renovável.

Até o momento, poucos estudos em relação à conversão do glicerol em olefinas leves têm sido relatados. Alguns esquemas de reação têm sido propostos, mas o processo ótimo está ainda para ser descoberto. Outros aspectos como o catalisador, cinética da reação, desenvolvimento do reator e trabalhos de modelagem e simulação também estão ainda em falta. Mais investigações têm de ser realizadas para tentar estabelecer a melhor via de reação para a conversão catalítica do glicerol em olefinas.

Assim, o objetivo geral do presente trabalho consiste na obtenção de olefinas leves a partir da conversão catalítica do glicerol e na avaliação das condições de processo desta reação. A fim de atingir os objetivos, serão avaliadas as condições de temperatura, concentração do reagente e tempo de residência da reação.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a influência da temperatura de reação para as condições de concentração de reagente e tempo de residência constantes.
- Avaliar a influência da concentração de reagente para a temperatura ótima de reação e tempo de residência constante.
- Avaliar a influência do tempo de residência da reação através da variação da vazão de alimentação para as condições de temperatura e concentração de reagente de melhor desempenho.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem como objetivo apresentar os conceitos e estudos nos quais se baseou o presente trabalho. Assim, será apresentada uma revisão que abrange desde os aspectos mais básicos referentes ao glicerol e seu processamento, até os aspectos mais específicos e recentes que envolvem diretamente a conversão do glicerol em olefinas leves.

2.1 Glicerol

O glicerol (propano-1,2,3-triol), também conhecido comercialmente como glicerina (composição maior que 95% de glicerol), é um composto orgânico cuja estrutura pode ser vista na Figura 2.1. Não possui cor ou cheiro, tem sabor adocicado e baixa toxicidade. É um líquido viscoso, completamente solúvel em água e álcool, pouco solúvel em éter e insolúvel em hidrocarbonetos (GUPTA e KUMAR, 2012).

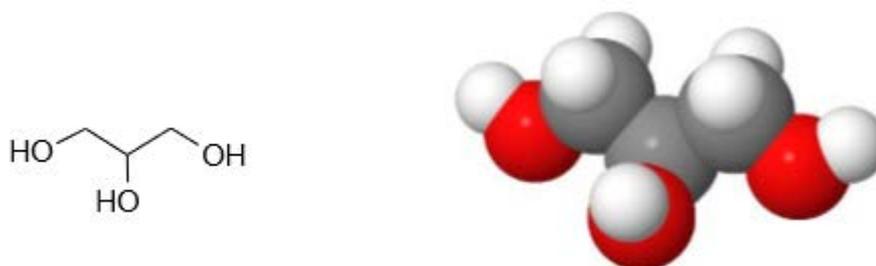


Figura 2.1: Estrutura molecular do glicerol.

Como visto na Figura 2.1, a molécula de glicerol possui três grupos hidroxila, sendo estes responsáveis por sua alta hidrofobicidade e caráter higroscópico (RAHMAT *et al.*, 2010). A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades físico-químicas importantes do glicerol.

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol.

Massa molar	92,09 g mol ⁻¹
Ponto de fusão (1 atm)	18,17 °C
Ponto de ebulição (1 atm)	290 °C
Massa específica (20 °C)	1,261 g cm ⁻³
Pressão de vapor (100 °C)	0,195 mmHg
Índice de refração	1,474
Viscosidade (20 °C)	1499 cP
Calor específico (26 °C)	2,42 J g ⁻¹
Calor de formação	667,1 kJ mol ⁻¹
Calor de combustão	1662 kJ mol ⁻¹
Condutividade térmica	0,29 W m ⁻¹ K ⁻¹
Ponto de fulgor	177 °C

O glicerol possui característica umectante, lubrificante, solvente, adoçante e conservante, o que propicia o seu uso em diversos setores produtivos, como apresentados na Figura 2.2. Na indústria farmacêutica e de cosméticos, por exemplo, ele é usado em xaropes, cremes dentais, cremes hidratantes, produtos para cabelos e, principalmente sabões e sabonetes.

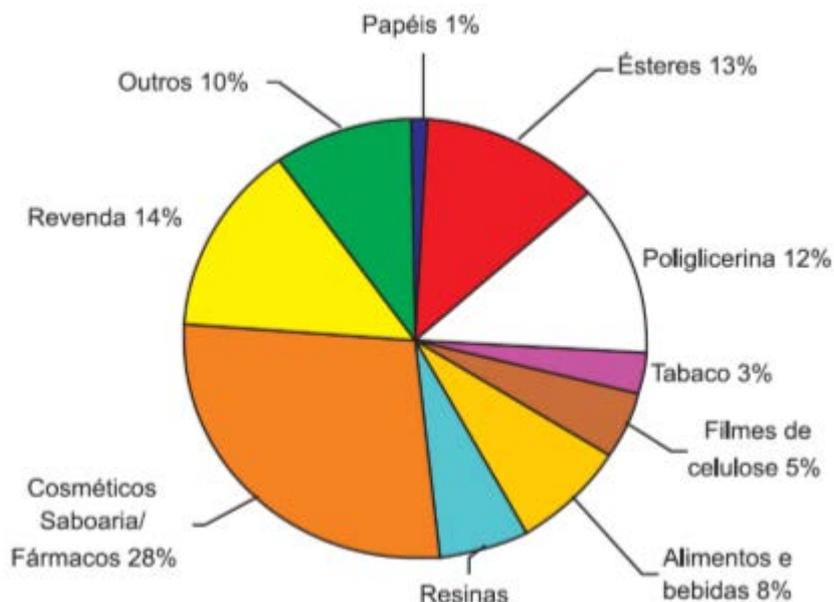


Figura 2.2: Utilização de glicerol na indústria (MOTA *et al.*, 2009).

O valor comercial da glicerina, assim como a maioria dos compostos químicos, varia muito de acordo com seu grau de pureza e demanda. Em 2008, a glicerina bruta (20% de impurezas) custava em torno de R\$ 0,10 por kg e a glicerina bidestilada (96%) em torno de R\$ 2,10 por kg (BEATRIZ *et al.*, 2011).

2.1.1 Glicerol como subproduto do biodiesel

Desde o final dos anos 40 o glicerol tem sido produzido a partir da epiclorigidrina obtida a partir do propileno (e este de combustíveis fósseis). Uma quantidade significativa de glicerol também pode ser produzida a partir do álcool alílico, por via fermentativa, e através de hidrogenação de carboidratos. Hoje, no entanto, plantas de produção de glicerol estão fechando e plantas que usam glicerol como matéria-prima estão sendo abertas, como resultado do grande excedente de glicerol obtido como coproduto da produção de biodiesel (BEATRIZ *et al.*, 2011).

A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica (MOTA *et al.*, 2009), como mostra a Figura 2.3.

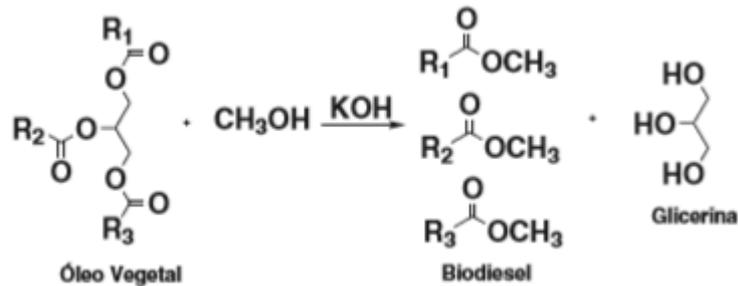


Figura 2.3: Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino.

Em janeiro de 2008, a adição de 3% em volume de biodiesel ao óleo diesel passou a ser obrigatória no Brasil. Esta inclusão é exigida pela Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que estabelece a introdução do biodiesel na matriz energética do Brasil. De acordo com o Ministério de Minas e Energia, o emprego do biodiesel no país aumentará a participação de fontes de energia renováveis em sua matriz energética (LEONETI *et al.*, 2012).

A explosão no crescimento da indústria do biodiesel resultou em uma alta na produção de glicerol e, como esperado, esta quantidade elevada de glicerol não foi absorvida pelos consumidores tradicionais deste material como os mercados de cosméticos, tabaco, etc. A cada 9 kg de biodiesel produzido gera-se 1 kg de glicerol cru. O grau de pureza deste glicerol depende do processo utilizado na quebra do ácido graxo e isto pode variar muito. Na maioria dos processos convencionais de biodiesel obtém-se glicerol na seguinte especificação: aproximadamente 80% em glicerol, vários sais orgânicos e inorgânicos, saponáceos, água, metanol e traços de glicerídeos (KATRYNIOK *et al.*, 2010; KATRYNIOK *et al.*, 2013).

Na maioria dos casos, este glicerol cru deve ser purificado para sua aplicação em processos já concebidos e para isso passa por uma etapa de destilação de alto custo. Assim, a proporção de glicerol que é purificada diminui constantemente tendo em vista o alto custo do processo de purificação e isto ocasiona um aumento rápido na disponibilidade de glicerol bruto, também devido à ausência de mercado que absorva esta matéria-prima (QUISPE *et al.*, 2013).

Com o aumento das quantidades de glicerol que são despejadas no mercado, os preços começaram a despencar atingindo os menores valores já alcançados. O glicerol refinado apresenta muitas aplicações e valorizações muito rentáveis, mas a etapa de purificação demanda de alto custo o que não é economicamente viável. Assim, alternativas para o uso direto deste glicerol cru estão sendo exploradas para que a produção do biodiesel cresça competitivamente no mercado, além do que agregar valor a este coproduto otimiza a eficiência do processo e reduz os impactos ambientais e econômicos.

2.1.2 Glicerol como matéria-prima

O glicerol é uma molécula altamente funcional em comparação com os hidrocarbonetos e pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de produtos

de valor agregado através de processos biológicos e químicos. A Figura 2.4 mostra alguns processos de transformação do glicerol e suas aplicações.

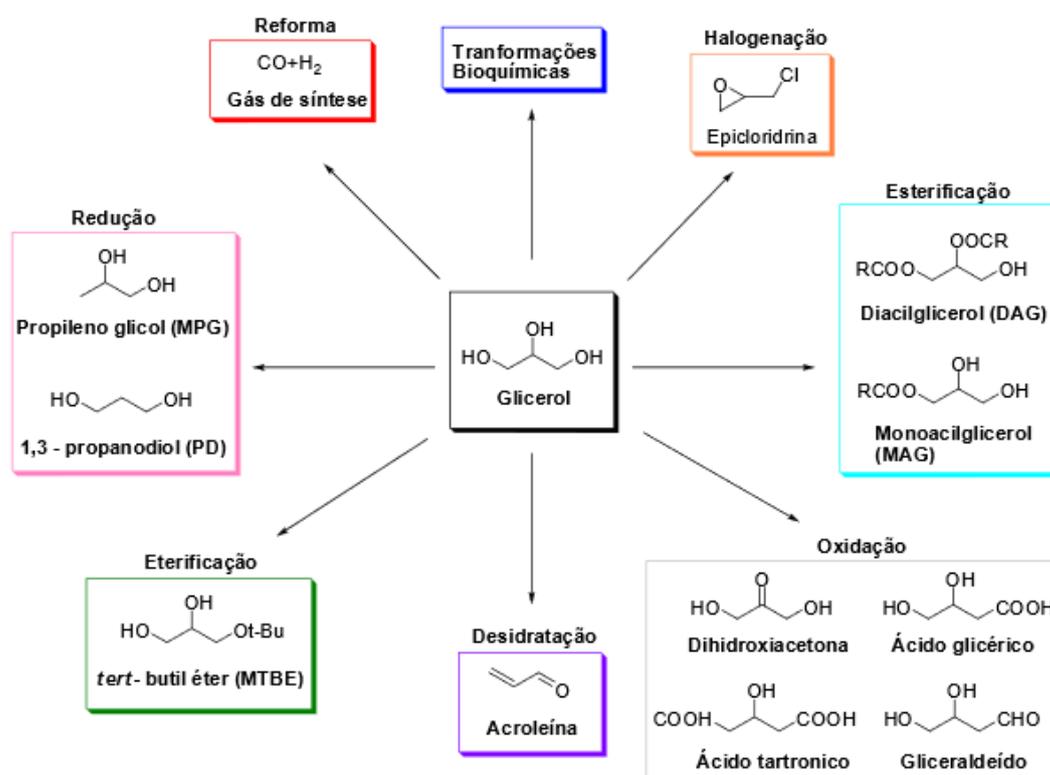


Figura 2.4: Possíveis processos para a transformação do glicerol. Adaptado de (KATRYNIOK *et al.*, 2010).

No momento, poucas aplicações baseadas na valorização do glicerol atingiram o nível industrial. A mais conhecida é a halogenação da epicloridrina, o qual é um intermediário para resinas epóxi. O processo utiliza ácido hidrolórico na presença de ácidos orgânicos (ácido caprílico – Solvay / ácido acético – Dow) como catalisadores trabalhando em fase gasosa a 180-220 °C sob pressão de 1 a 5 bar. Esta tecnologia foi comercializada em 2007 pela Solvay, e opera em uma unidade existente na França que era antigamente utilizada para a produção de glicerol a partir da epicloridrina. Nesta fábrica são produzidas 10 kt/ano e mais duas novas plantas na China e na Tailândia oferecem a capacidade de 100 kt/ano cada e começaram a operar em 2013 (KATRYNIOK *et al.*, 2010; KATRYNIOK *et al.*, 2013).

Outro processo de destaque e produzido em larga escala é o consumo de glicerol como matéria-prima em reforma utilizando catalisador de Pt-Rh para a produção de gás de síntese. Este produto pode ser usado na reação de Fisher-Tropsch para síntese de parafinas e metanol como realizada pela BioMCN em Delfzijl na Holanda com a capacidade de 200 kt/ano (SOARES *et al.*, 2006).

Em adição a estes métodos já produzidos industrialmente tem-se outros caminhos para a valorização do glicerol que são explorados em escala laboratorial como a oxidação parcial, hidrogenólise, e eterificação. A maioria destes processos são afirmados como economicamente viáveis.

O uso do glicerol também pode ser uma opção na síntese do 1,3-propanodiol que é um intermediário na produção de polímeros, cosméticos, alimentos, lubrificantes e

medicamentos. A rota atual de produção desta matéria-prima é limitada e de alto custo, assim o glicerol se torna um estoque atrativo de preço baixo e presente em abundância. Este pode ser produzido através de reações como fermentação, desidroxilação e hidrogenólise (TAN *et al.*, 2013).

Há também rotas alternativas de uso do glicerol voltadas a processos energéticos como a transformação deste em produtos de alto valor agregado como a síntese de gases, aditivos oxigenados para a gasolina, biodiesel e diesel. O desenvolvimento de uma rota para a produção de oxicombustíveis também tem destaque a partir da eterificação para a formação de produtos que podem ser misturados ao diesel e biodiesel, como tert-butil éteres. A vantagem destes produtos é ser um aditivo para gasolina ambientalmente favorável substituindo o problemático metil tert-butil éter (BEATRICE *et al.*, 2013; DI SERIO *et al.*, 2010).

A aplicação de biomassa como matéria-prima para a produção de hidrogênio é uma alternativa interessante atualmente, levando em conta a preocupação causada tanto pela diminuição das reservas energéticas não renováveis quanto pelo aquecimento global. O hidrogênio é um combustível renovável e seu consumo é quase neutro em emissão de gases do efeito estufa em comparação com os combustíveis atuais. Este processo pode consistir na aplicação de catalisadores metálicos na reforma a vapor e também na aplicação de microrganismos (CHOOKAEW *et al.*, 2014; SHAO *et al.*, 2014).

A desidratação do glicerol é uma das rotas mais promissoras para a valorização do glicerol. O produto formado, a acroleína, é um importante intermediário para a produção de ácido acrílico, que por sua vez é utilizado na produção de polímeros superabsorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outros. A acroleína é também usada na produção da metionina, aminoácido empregado na indústria alimentícia (MOTA *et al.*, 2009).

A conversão catalítica do glicerol em olefinas é um processo promissor que ainda está em desenvolvimento. O processo consiste em uma desidratação seguida de uma desidrogenação, geralmente realizada sob catalisadores zeolíticos como a ZSM-5 e apenas em escala laboratorial. Este processo pode ser a resposta para o abastecimento sustentável de olefinas a partir do glicerol que é categorizado como um combustível renovável (BLASS *et al.*, 2014).

2.2 Olefinas

Olefina é uma família de hidrocarbonetos alifáticos insaturados com a fórmula geral C_nH_{2n} . Ele é um composto químico insaturado que contém pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono, por conseguinte, são quimicamente reativos (ZAKARIA *et al.*, 2013).

Olefinas leves consistem de eteno, propeno e butenos. São produzidos principalmente através de um processo industrial bem estabelecido, não catalítico, como é o craqueamento a vapor de alcanos, e a mistura de produtos sendo, em seguida, separada por destilação fraccionada. A desidrogenação catalítica pode relacionar-se a este processo, onde um alcano ou parafina perde hidrogênio a temperaturas elevadas para produzir o correspondente alceno ou olefina (ZAKARIA *et al.*, 2013), como mostra a Figura 2.5.

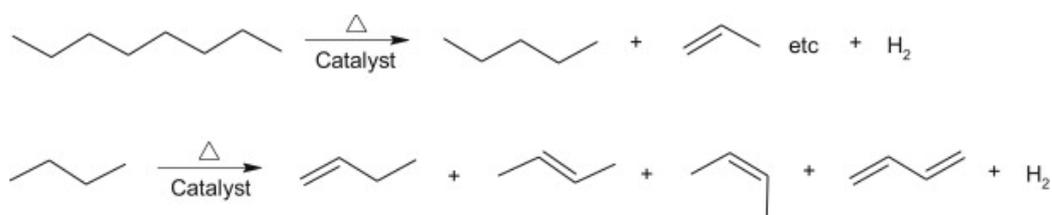


Figura 2.5: Desidrogenação catalítica de parafinas em olefinas.

Note-se que a aplicação de catalisadores à base de zeólita em tecnologia de olefinas é muito relevante em refinaria e produtos químicos da indústria no momento (BELLUSSI e POLLESEL, 2005).

As olefinas leves são produzidas industrialmente a partir da nafta, uma fonte que não é renovável e libera gases de efeito estufa quando é processada. Uma vez que, o glicerol é abundantemente disponível a partir da evolução do processo de biodiesel, utilizá-lo como uma matéria-prima verde sustentável para a produção de olefinas pode ser uma ideia desejável.

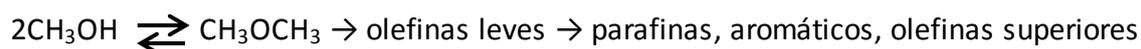
Esta bio-olefina poderia também ser usada para inúmeras aplicações de biomateriais, tais como meios de separação quiral, membranas, proteômica e superfícies para implantes artificiais (HOPKINS e WAGENER, 2004).

2.3 Conversão do álcool/glicerol em olefinas

Uma vez que o processo de conversão do glicerol em olefinas (CGO) é relativamente novo, existem poucos trabalhos na literatura envolvendo este tema. No entanto, o estudo sobre a conversão dos álcoois, tais como metanol e etanol, em olefinas (CAO), é muito bem estabelecido.

2.3.1 Metanol e etanol

Em geral, a CAO envolve um processo de desidratação reversível através do qual a água é removida a partir do álcool e produz um intermediário muito importante, éter dimetílico (DME). A remoção subsequente da água do DME irá levar à formação de olefinas leves. As olefinas leves podem então ser armazenadas ou processadas para parafinas, aromáticos e olefinas superiores por meio de processos de hidrogenação e de oligomerização (HAW *et al.*, 2003), como mostra a reação abaixo:



Vários mecanismos, condições de processo, reatores, catalisadores e os resultados relativos à produção de olefinas a partir de metanol e etanol têm sido estudados ao longo dos anos. Nesta revisão são apresentados os trabalhos mais destacados, a fim de obter um estudo básico para o processo de CGO.

O trabalho feito por CHANG e SILVESTRI (1977) foi um dos primeiros em estudar a conversão de metanol em olefina. Utilizando a zeólita ZSM-5, estudaram o efeito da vazão no processo descobrindo melhoras significativas na conversão do metanol.

ZAIDI e PANT (2005) investigaram a conversão do metanol em hidrocarbonetos para a zeólita ZSM-5 impregnada com ZnO, CuO e também CuO/ZnO. Eles descobriram que o catalisador CuO/ZSM-5 produziu maior conversão de metanol (97,0%) e alta seletividade de hidrocarbonetos (42,2%) em comparação com outros catalisadores a 400 °C e 100 kPa.

TAKAHARA *et al.* (2005) estudaram a desidratação de etanol em etileno sobre vários catalisadores ácidos sólidos e concluíram que a H-mordenita (20) e H-mordenita (90) tiveram o melhor desempenho. Estes autores sugeriram que o etileno foi produzido através de um composto intermediário, o éter dietílico e associado com o número de sítios ácidos de Bronsted disponível no catalisador.

INABA *et al.* (2006) realizaram a conversão de etanol em olefina usando H-Beta, HZSM-5, USY e H-Mordenita como catalisadores e obtiveram conversão de etanol e seletividade das olefinas leves muito altas.

A elevada seletividade para olefinas leves é atingida a altas temperaturas sobre zeólitas com elevados teores de sílica. Também foi visto que elevadas seletividades para olefinas leves foram obtidas na conversão do metanol sobre ZSM-5 contendo metais alcalino-terrosos, especialmente cálcio (SANO *et al.*, 1987). Esses resultados possivelmente ajudaram na escolha dos catalisadores a serem testados na conversão do glicerol em olefinas.

2.3.2 Glicerol

Pode ser estipulado que a produção seletiva de olefinas e aromáticos a partir do glicerol requer um equilíbrio adequado de desidratação e reações de produção e de transferência de hidrogênio, junto com a escolha adequada de catalisador e das condições de reação (CORMA *et al.*, 2007).

Durante o fracionamento catalítico do glicerol, as reações de desidratação ocorrem em sítios ácidos, produzindo água e compostos desidratados. As espécies desidratadas podem reagir com o hidrogênio através de reações de transferência de hidrogênio para a produção de olefinas e compostos aromáticos. Durante a produção de olefinas, o oxigênio pode ser removido como CO₂ e CO (ZAKARIA *et al.*, 2012).

CORMA *et al.* (2007) relataram a formação de olefinas à temperatura de 500 °C a partir de uma mistura 50% de água e glicerol usando FCC, ECat, ZSM-5, Al₂O₃ e Y-zeólitas como catalisadores. Posteriormente CORMA *et al.* (2008), usando reatores de Microdowner (MD) e testes de Microatividade (MAT) testaram o desempenho de ZSM-5 e USY com temperaturas entre 500 e 700 °C. Eles descobriram que com o aumento da temperatura da reação, os rendimentos de CO, CO₂ e olefinas leves, metano e hidrocarbonetos C₅⁺ aumentavam, enquanto que a formação de outros produtos importantes tais como oxigenados e coque diminuía. Verificou-se também que o desempenho do catalisador ZSM-5 foi muito melhor do que os outros catalisadores. Estes resultados indicaram que temperaturas de reação elevadas e velocidade espacial baixa são ideais para a produção de olefinas leves.

Em outro estudo (MURATA *et al.*, 2008), uma mistura glicerol-água e hidrogênio foram convertidos em propano utilizando vários catalisadores, incluindo o Pt/HZSM-5. No processo, a desidratação e hidrogenação tiveram lugar repetidamente e propeno foi

formado como intermediário. Pt/HZSM-5 foi provado ser o melhor catalisador, com conversões de até 80,2% e seletividade de C_3H_8 em 35,4%, sem qualquer vestígio de coque formado.

HOANG *et al.* (2007) estudaram a conversão catalítica de glicerol em combustíveis usando catalisador HZSM-5 por meio de uma combinação de desoxigenação, desidratação e decomposição térmica da mistura glicerol-água. O processo envolveu uma pressão de 0,76 e 2,1 MPa e temperaturas entre 300-400 °C, para produzir compostos oxigenados C_3 que incluíam propileno antes do combustível ser formado, usando catalisadores HZSM-5 e Pd/ZnO.

ZAKARIA *et al.* (2012) relataram rendimento de 16,28% em relação ao Cu/ZSM-5. Análises de TPD sugeriram que a presença de sítios ácidos fortes sobre a superfície do catalisador desencadearam as taxas iniciais de desidratação e desidrogenação do glicerol. Isso prova que a CGO tem um grande potencial para produzir olefinas leves e mais investigação é necessária para melhorar as condições do processo e do catalisador.

Recentemente, BLASS *et al.* (2014) exploraram um processo de CGO em um reator de múltiplos estágios em série. Glicerol foi primeiro desidratado para se obter uma mistura de acetaldeído, acroleína e hidroxipropanona utilizando catalisador HZSM-5. A acroleína foi então hidrogenada para propanol sobre um catalisador de Pd/ α - Al_2O_3 e o efluente foi enviado para uma terceira fase que converteu o propanol em olefinas. Observaram que o propanol condensava sobre sítios ácidos de Bronsted para formar olefinas C_4 - C_5 , que posteriormente fracionavam em altas temperaturas para formar olefinas C_2 - C_3 . Aumentando a temperatura de 400 °C a 500 °C foi reduzido o rendimento de olefinas C_4 - C_5 de 13% para 9%, enquanto o rendimento das olefinas C_2 - C_3 aumentou de 4% a 15%.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas no presente estudo. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (ProCat) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.1 Especificações dos reagentes

Os reagentes utilizados na reação de conversão do glicerol em olefinas leves estão listados na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Relação dos reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante
Água deionizada	H ₂ O	-
Glicerol 99,5% P.A.	C ₃ H ₈ O ₃	Nuclear
Nitrato de Níquel 97% P.A.	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec

3.2 Unidade de bancada para testes de atividade

Os testes foram realizados em uma unidade de bancada com microreator 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. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste na vazão de 100mL.min⁻¹, ajustada por um controlador de fluxo mássico (Sierra Instruments). O reagente foi injetado no reator através de uma bomba dosadora de líquidos do tipo seringa (KD Scientific). Os produtos 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).

3.3 Preparação do catalisador

O catalisador utilizado para a realização dos testes foi Ni/ZSM-5, considerando os bons resultados obtidos a partir de testes anteriores realizados no laboratório ProCat. Utilizando-se a zeólita comercial HZSM-5 na sua forma ácida e razão SiO₂/Al₂O₃=20, a zeólita foi impregnada com níquel pelo método com excesso de solvente, utilizando o nitrato deste metal como precursor para obter uma composição de 5% de níquel numa mistura com água destilada. A mistura foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por um período de 4 horas. 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. O catalisador calcinado foi então moído e peneirado entre 40 e 50 mesh para um tamanho de catalisador uniforme.

3.4 Procedimento experimental

Na realização dos testes, uma amostra de 100 mg de catalisador foi disposta em leito fixo, sustentada por lã de quartzo, no microreator e este foi colocado no interior do forno elétrico e conectado à linha de gases. Após, fez-se um teste de estanqueidade de sistema, para verificação da vedação do reator através do monitoramento da pressão na linha. O forno foi ligado e, depois de atingir temperatura de reação e estabilizar a temperatura do forno, iniciou-se a injeção do reagente líquido, dando início à reação. Os produtos foram analisados no cromatógrafo com uma temperatura da coluna de 140°C.

Para analisar os hidrocarbonetos produzidos os tempos de retenção foram comparados com os compostos conhecidos. A Tabela 3.2 mostra os tempos de retenção utilizados para os produtos avaliados.

Tabela 3.2: Classificação dos produtos segundo o tempo de retenção na coluna cromatográfica.

Produtos	Tempo de retenção (min)
Metano	0,49
Eteno	0,71
Etano	0,80
Propeno	1,19
Propano	1,30
Acroleína	2,40
Glicerol	5,70

A conversão do glicerol e a seletividade dos produtos foram definidas pelas seguintes equações:

$$\text{Conversão glicerol} = \frac{\text{Massa de glicerol convertido}}{\text{Massa de glicerol alimentado}} * 100$$

$$\text{Seletividade produtos} = \frac{\text{Massa \% de produto } i}{\sum \text{Massa \% dos produtos}} * 100$$

3.4.1 Teste de influência da temperatura de reação

Os ensaios com temperatura de reação variável foram realizados com o objetivo de verificar a melhor temperatura para o processamento da reação. A composição da solução de glicerol alimentada foi de 20% em água (m/m) e a vazão utilizada foi de 0,3 mL.h⁻¹. A reação iniciava-se em 400 °C, sendo feitas 20 injeções no cromatógrafo com 10 minutos de análise cada uma. Posteriormente foram avaliadas as temperaturas de 450, 500, 550 e 600 °C nas mesmas condições.

3.4.2 Teste de influência da concentração do reagente

O teste para avaliar a influência da concentração do glicerol foi realizado para a temperatura de reação que apresentou melhores resultados. A vazão de alimentação foi mantida em $0,3 \text{ mL.h}^{-1}$, sendo feitas 20 injeções no cromatógrafo com 10 minutos de análise, para as concentrações de 10, 20 e 30% de glicerol em água (m/m).

3.4.3 Teste de influência do tempo de residência

A última condição da reação a ser avaliada foi o tempo de residência, para as condições de temperatura e concentração do reagente que apresentaram melhor desempenho, com a finalidade de verificar a influência do tempo de residência na formação dos produtos, variando a vazão do reagente alimentado que obedece a seguinte equação:

$$\tau = \frac{W}{v_0}$$

Onde τ representa o fator tempo de residência no reator, W é a massa de catalisador e v_0 a vazão volumétrica.

Sendo que para cada vazão testada (0,2, 0,3, 0,4, 0,6 mL.h^{-1}) foram realizadas 4 injeções no cromatógrafo, com 10 minutos de análise.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos testes de influência da temperatura de reação, da concentração do reagente e do tempo de residência, descritos no capítulo 3, para a reação de conversão do glicerol em olefinas leves.

4.1 Teste de influência da temperatura de reação

4.1.1 Temperatura de 400 °C

A Figura 4.1 mostra a evolução dos produtos da reação obtidos ao longo do tempo de análise. Na temperatura de 400 °C observa-se que inicialmente o eteno é a principal olefina obtida. Nota-se também que a porcentagem de glicerol vai aumentando ao longo da reação e visto que a conversão dele diminui, a porcentagem de olefinas também diminui. O produto intermediário acroleína (C_3H_4O), mostra-se constante ao longo do tempo de reação.

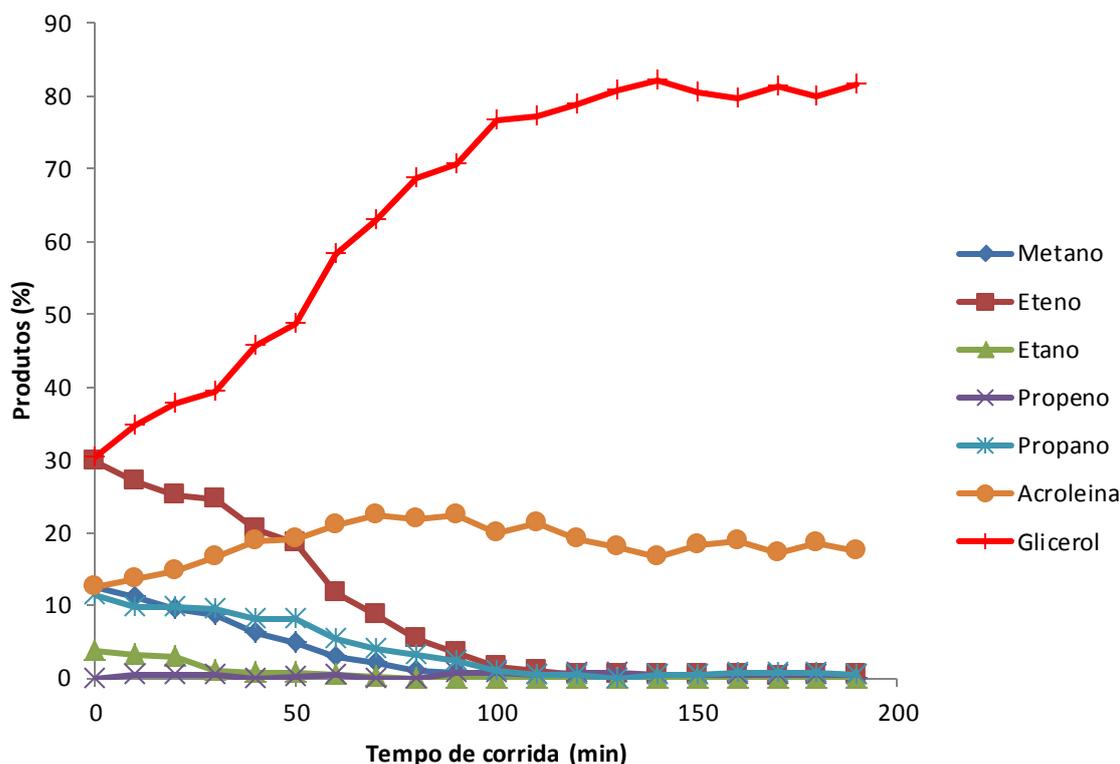


Figura 4.1: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 400 °C.

4.1.2 Temperatura de 450 °C

Os resultados do teste realizado na temperatura de 450 °C, apresentados na Figura 4.2, mostraram um comportamento parecido com o teste realizado na temperatura de 400 °C, sendo a conversão do glicerol baixa ao longo da reação, já que o percentual deste foi elevado. Cabe salientar, no entanto, que no início da reação o percentual de olefinas, principalmente eteno, foi considerável, indicando que hidrocarbonetos são produzidos

imediatamente após a introdução do vapor de glicerol no reator. Isto demonstra o potencial do glicerol para ser transformado.

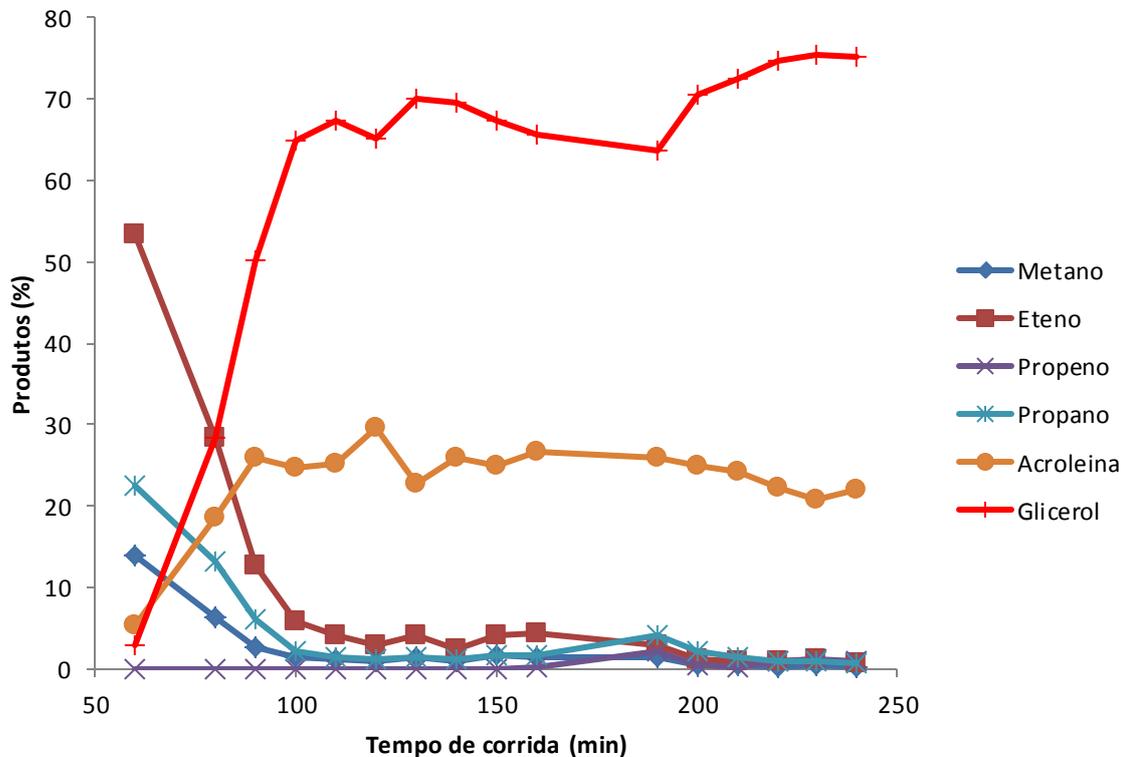


Figura 4.2: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 450 °C.

4.1.3 Temperatura de 500 °C

Os resultados do teste a 500 °C (Figura 4.3) revelam uma conversão do glicerol maior e uma porcentagem significativa de eteno obtida. Observa-se, como foi visto na temperatura de 450 °C, que a reação acontece logo após o glicerol entrar no reator, quando eteno e metano são os principais produtos da reação, mas o percentual de produtos decresce durante os primeiros 40 minutos de corrida.

A produção de olefinas substitui a de parafinas possivelmente devido à quebra da parafina ou desidrogenação. O catalisador Ni/ZSM-5 é conhecido como um bom catalisador de hidrogenação. A baixas temperaturas (100-300°C) promove a hidrogenação de olefinas em parafinas e a altas temperaturas (>500°C) reforma alquenos e alcanos em hidrogênio (ZAKARIA *et al.*, 2012).

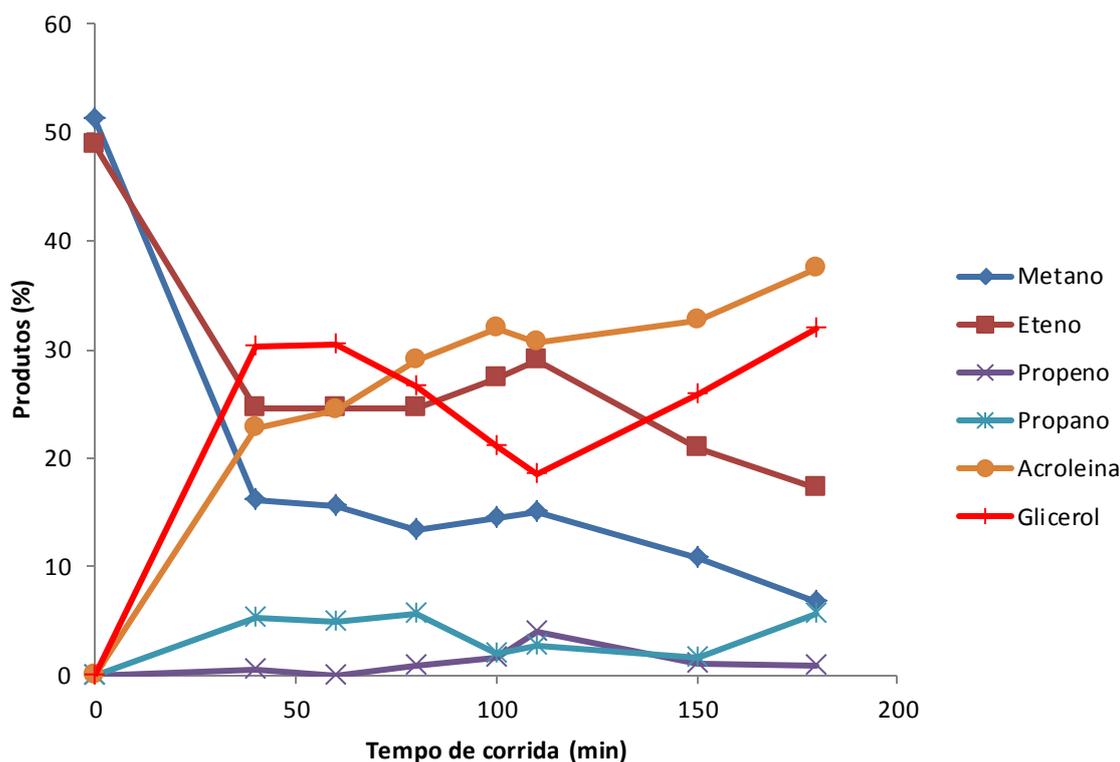


Figura 4.3: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 500 °C.

4.1.4 Temperatura de 550 °C

Na temperatura de 550 °C os resultados do teste, apresentados na Figura 4.4, mostraram uma conversão de 100 % do glicerol e pode ser observada uma relação inversa entre o metano e o propano. A quantidade de eteno produzida foi em torno de 50% ao longo da reação.

Metano foi detectado em todos os testes em uma porcentagem considerável, aumentando com a temperatura de reação. Isto indica que para todas as temperaturas testadas a reação é capaz de quebrar o glicerol em hidrocarbonetos menores. Contudo, acredita-se que a formação de olefinas e parafinas não é resultado da oligomerização dos radicais metilo e sim de vários processos de desidratação, desidrogenação e desoxidação consecutivos da própria molécula de glicerol (MURATA *et al.*, 2008).

Catalisadores muito ácidos apresentam alto potencial de quebra das ligações C-C (CORMA *et al.*, 2008), explicando assim a alta produção de metano no início da reação, que vai decrescendo quando o catalisador perde as suas propriedades ácidas.

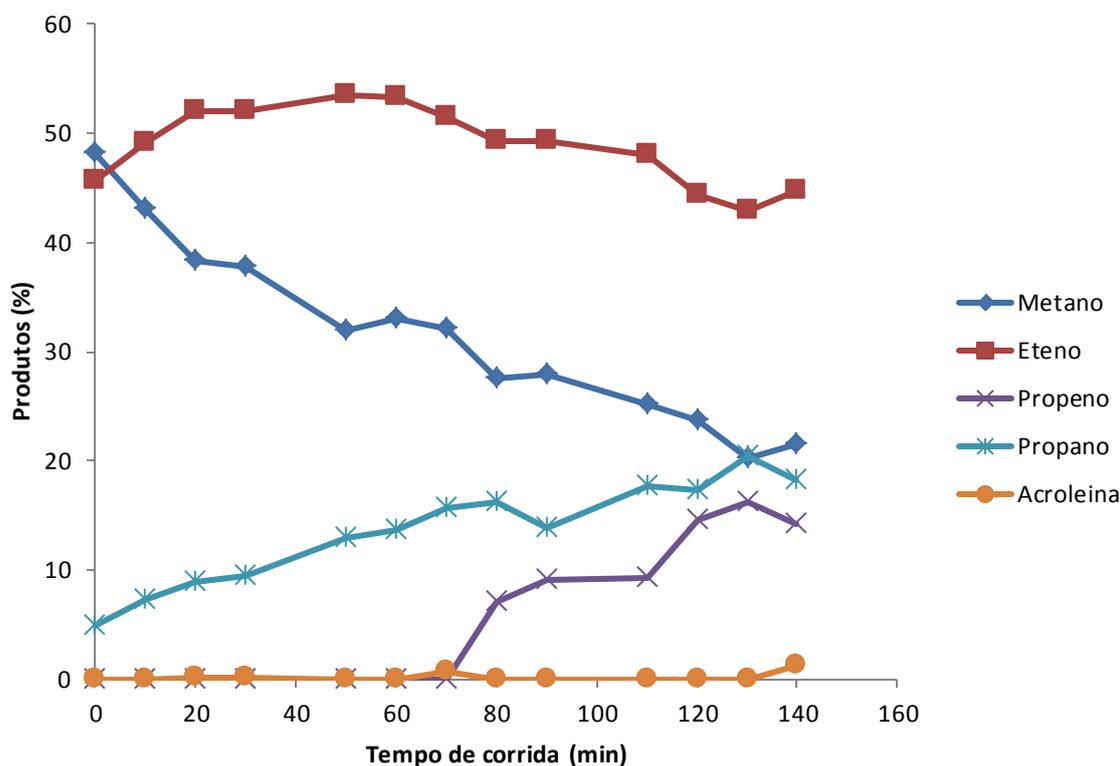


Figura 4.4: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 550 °C.

4.1.5 Temperatura de 600 °C

A última temperatura testada (Figura 4.5) apresentou conversão total do glicerol sendo os principais produtos obtidos o eteno e o metano.

A alta porcentagem de metano obtida em todos os testes pode ser atribuída ao catalisador Ni/ZSM-5. No estudo feito por ZAKARIA *et al.* (2012), foi concluído que o catalisador de níquel apresenta tendência a ser mais ativo, o que resulta em um excesso de degradação do glicerol para formar moléculas menores. Em geral, os sítios ácidos do catalisador são os responsáveis pela desidratação do glicerol. Sendo um forte redutor a altas temperaturas, o glicerol pode ser reduzido facilmente quando um metal de alta valência está disponível.

Foi também observado que para testes em temperaturas mais baixas (400-500 °C) o comportamento dos produtos ao longo do tempo apresentou-se instável. Já para as temperaturas mais altas (550-600 °C) o comportamento mais estável dos produtos pôde ser observado. Isto ocorreu devido à dosagem do reagente na entrada do reator, pois como o glicerol apresenta uma viscosidade muito alta tinha uma tendência a gotejar dentro do reator ao invés de escorrer continuamente, o que ocasionava uma oscilação na vazão de entrada e provocava instabilidade nos resultados do cromatógrafo. Nas temperaturas mais altas a evaporação do glicerol na entrada tornava-se mais efetiva eliminando este problema.

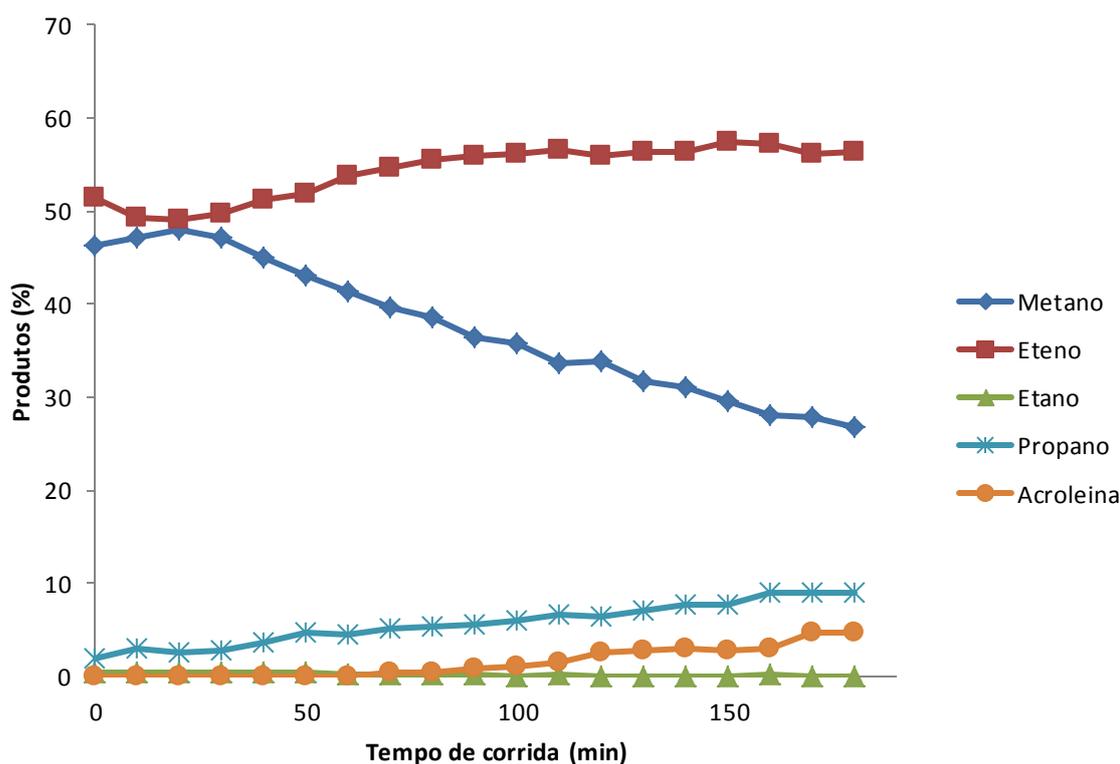


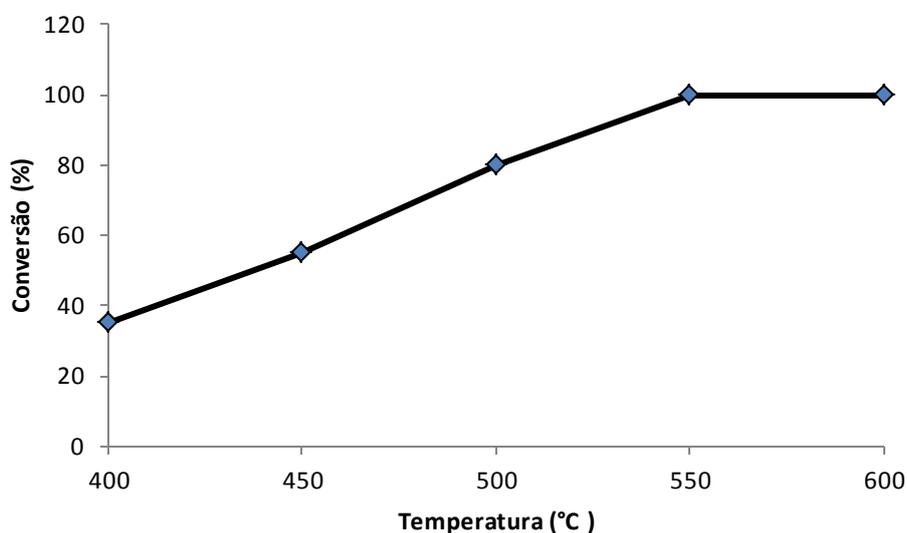
Figura 4.5: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 600 °C.

As seletividades médias dos produtos, para todas as temperaturas testadas, estão apresentadas na Tabela 4.1, e a Figura 4.6 mostra a conversão média do glicerol em cada temperatura. Como era de se esperar, melhores resultados foram obtidos em temperaturas mais altas.

Obteve-se conversão total do glicerol nas temperaturas de 550 e 600°C, sendo que a seletividade para olefinas leves (eteno e propeno) foi maior na temperatura de 550°C (49,9% e 4,7% respectivamente). Além disso, a 550°C o percentual de metano produzido foi inferior ao de 600°C. É importante destacar que para todos os testes o percentual obtido de eteno é sempre muito maior se comparado ao propeno. A temperatura de 600°C apresentou uma alta seletividade para o eteno (54,2%), mas sem produção de propeno. A seletividade da acroleína foi muito baixa para as temperaturas de 550 e 600°C (0,1% e 1,5%), provavelmente devido a que a maior parte foi convertida em olefinas. Com base nestes resultados, foi escolhida a temperatura de 550°C como a condição que favorece a obtenção de olefinas leves e foi utilizada posteriormente para a realização dos testes de influência da concentração do reagente e do tempo de residência.

Tabela 4.1: Seletividade média dos produtos para o teste de influência da temperatura de reação.

Produtos	Seletividades (%)				
	T=400°C	T=450°C	T=500°C	T=550°C	T=600°C
Metano	8,4	16,9	21,7	32,1	37,4
Eteno	25,6	33,7	35,4	49,9	54,2
Etano	1,8	0,7	0,2	0,3	0,2
Propeno	1,1	0,6	1,7	4,7	0,0
Propano	10,8	11,9	5,2	12,9	5,7
Acroleína	52,3	35,2	35,1	0,1	1,5
NI's	0,0	1,0	0,7	0,0	1,0

**Figura 4.6:** Conversão do glicerol para o teste de influência da temperatura de reação.

4.2 Teste de influência da concentração do reagente

4.2.1 Concentração de 10% do glicerol em água

A Figura 4.7 demonstra o efeito da diluição do glicerol em água sobre a distribuição do produto. Como foi visto na Figura 4.4, observa-se uma elevada produção de metano no início da reação que vai diminuindo enquanto que a quantidade de propano aumenta. Este comportamento deve-se à acidez inicial do catalisador e à temperatura de reação que promovem as reações de craqueamento. Tendo em vista a relação inversa entre o metano e o propano, a formação de metano pode ser atribuída ao craqueamento do propano. O teste apresentou conversão do glicerol de 100%.

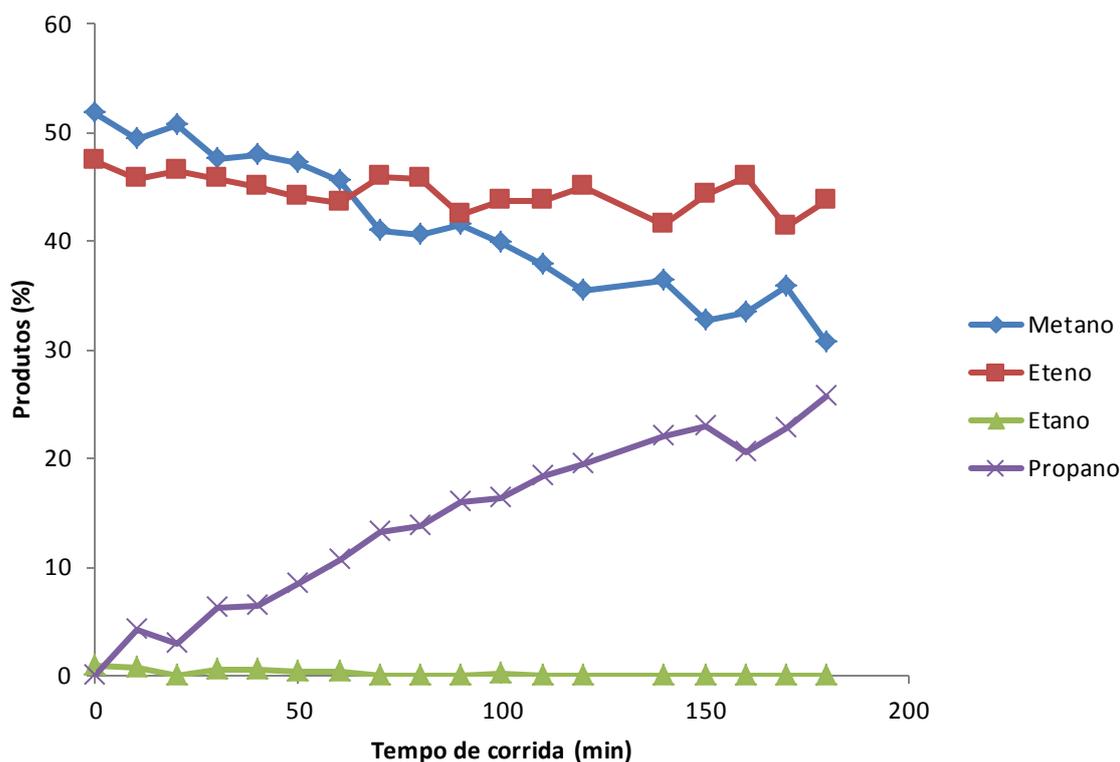


Figura 4.7: Produtos obtidos da conversão do glicerol para temperatura de 550 °C e concentração de 10%.

4.2.2 Concentração de 30% do glicerol em água

Para a concentração de 30% foi observado um efeito da dosagem de reagente do sistema significativo, uma vez que, ao aumentar a concentração do glicerol dosado, o sistema não consegue vaporizar eficientemente a amostra alimentada. Os resultados dos produtos da reação obtidos ao longo do tempo de análise para a concentração de 30% em glicerol mostraram um comportamento oscilatório e sem uma clara tendência. As seletividades médias destes produtos estão apresentadas na Tabela 4.2, junto com o desvio padrão das análises.

A Tabela 4.2 apresenta um comparativo para a conversão do glicerol e a seletividade média dos produtos obtidos nas reações com diferentes concentrações de reagente e temperatura de reação constante.

A seletividade para olefinas leves mostrou-se maior na concentração de 20%. O percentual de acroleína aumentou fortemente com o aumento da concentração, mais especificamente para a concentração de 30% mostrando que nestas condições a reação não é capaz de converter esse produto intermediário. Visto que as concentrações de 10% e 20% em glicerol não apresentaram grande variação enquanto à seletividade dos produtos e as condições de menor concentração são as favoráveis para o melhor desempenho do sistema de alimentação, a concentração de 10% em glicerol foi adotada para avaliar a influência do tempo de residência na reação.

Tabela 4.2: Seletividade média dos produtos para o teste de influência da concentração do reagente.

Produtos	Seletividade (%)		
	10% Glicerol	20% Glicerol	30% Glicerol
Metano	41,2 ± 6,6	32,1 ± 8,4	19,9 ± 11,9
Eteno	44,7 ± 1,6	49,9 ± 3,5	32,3 ± 13,0
Etano	0,2 ± 0,3	0,3 ± 0,4	0,0 ± 0,0
Propeno	0,0 ± 0,0	4,7 ± 6,5	0,0 ± 0,0
Propano	13,9 ± 7,8	12,9 ± 4,7	7,9 ± 3,5
Acroleína	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,3	38,9 ± 16,1
NI	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1
Conversão de glicerol	100%	100%	80%

Para CORMA *et al.* (2008), que estudaram a reação de conversão do glicerol para concentrações de 20, 50 e 85%, a distribuição dos produtos foi pouco afetada pela alteração na diluição de glicerol, enquanto a conversão total foi ligeiramente inferior com a solução de glicerol a 85% (97% vs 100% de conversão em concentrações mais baixas). Concluíram que as concentrações mais baixas de glicerol podem favorecer a quebra monomolecular de moléculas maiores, enquanto que as concentrações de glicerol mais elevadas podem favorecer reações de condensação bimoleculares.

4.3 Teste de influência do tempo de residência

A Figura 4.9 apresenta os resultados para o teste realizado com temperatura constante (550 °C), concentração de reagente constante (10%) e vazão de glicerol variável. O teste apresentou conversão total do glicerol para todas as vazões e mostrou que para vazões entre 0,2 e 0,6 mL.h⁻¹ o percentual de olefinas leves produzido foi similar, mas o percentual de metano diminuiu consideravelmente com o aumento da vazão ou diminuição do tempo de residência. Assim, para vazões maiores, onde o tempo de contato entre reagente e catalisador é menor, observa-se uma tendência da reação a diminuir produtos indesejados como o metano e aumentar a quantidade de propeno e outros produtos como propano e acroleína que poderiam ser reaproveitados, estabelecendo assim melhores condições de reação para o aproveitamento de olefinas leves.

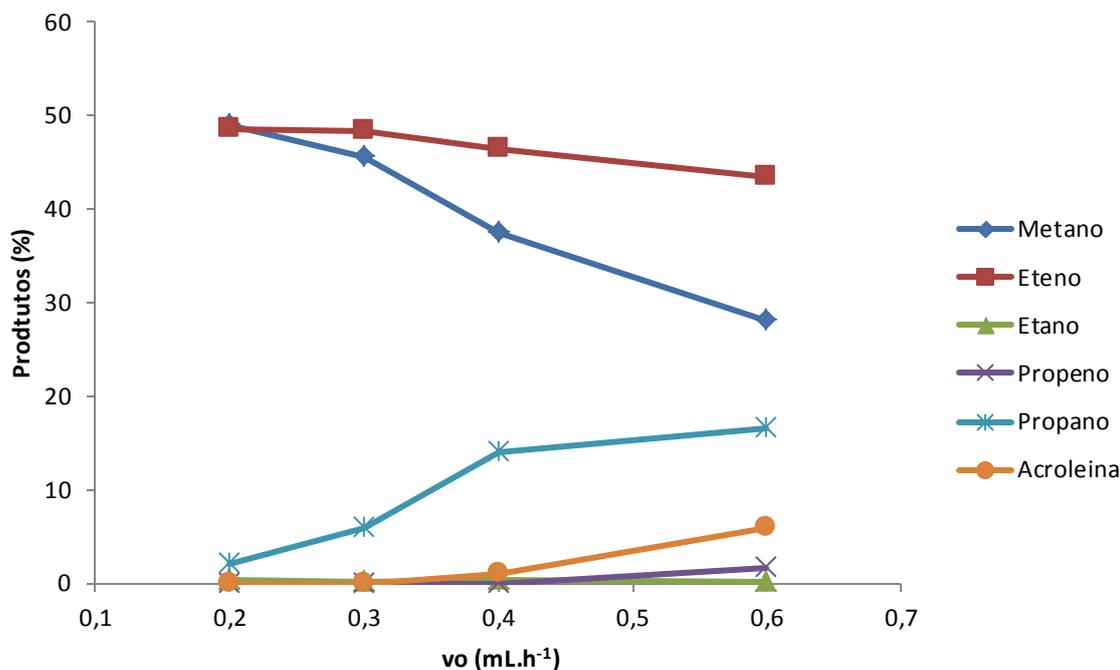


Figura 4.9: Produtos obtidos da conversão do glicerol variando a vazão.

No estudo feito por CORMA *et al.* (2008) o objetivo era a obtenção de acroleína a partir da conversão do glicerol. O trabalho revela que altas velocidades espaciais (baixo tempo de residência) e baixas temperaturas foram as melhores condições para a produção de acroleína. A partir destes resultados também foi identificado que com o aumento da temperatura e diminuição da velocidade espacial, a produção de olefinas leves é beneficiada. Os resultados obtidos nos testes realizados demonstram consistência com os resultados apresentados em trabalhos anteriores e ressaltam a importância da escolha adequada das condições da reação para a conversão do glicerol em olefinas leves uma vez que inúmeros produtos podem ser obtidos a partir desta reação. Considerando que trata-se de um processo ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento, é preciso ajustar adequadamente as variáveis do processo a fim de otimizar os resultados.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram avaliadas as condições de temperatura, concentração de reagente e tempo de residência para a reação de conversão do glicerol em olefinas leves.

Verificou-se que a temperatura de reação é um parâmetro fundamental que influencia a conversão do reagente, pois foi identificado que, aumentando a temperatura, aumenta a conversão do glicerol. As temperaturas de 550°C e 600°C apresentaram conversão de 100% e foi possível notar a existência de um máximo na formação de olefinas leves (eteno e propeno) para a temperatura de 550°C.

No teste de influência da concentração de reagente foi observado que para concentrações maiores de glicerol (30%) a conversão diminui e a seletividade de produtos intermediários como a acroleína aumenta. O teste apresentou pequena melhoria na seletividade de olefinas leves (54,6%) para a concentração de 20% de glicerol em água.

O teste de influência do tempo de residência mostrou que variando a vazão de alimentação a conversão de glicerol e a seletividade de olefinas leves não foram alteradas, mas outros produtos da reação como metano, propano e acroleína foram afetados com o aumento da vazão ou diminuição do tempo de residência.

Como sugestões para trabalhos futuros, destaca-se a importância da realização de estudos complementares. Neste contexto, propõe-se:

- A implementação de um pre-vaporizador no sistema a fim de evitar os problemas de dosagem líquida do reagente discutidos no capítulo 4.
- Avaliar a utilização de catalisadores com propriedades menos ácidas para a reação nas condições de processo testadas.
- Analisar os produtos da reação obtidos no detector TCD, como seriam CO, CO₂ e H₂, sendo de grande importância para o estudo da evolução e o mecanismo da reação.
- Para garantir menor custo de produção do processo, estudos deveriam ser feitos utilizando glicerol bruto, uma vez que é relativamente muito mais barato que o glicerol refinado.

6 Referências

BEATRICE, C.; DI BLASIO, G.; LAZZARO, M.; CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, F.; ASDRUBALI, F.; BALDINELLI, G.; PRESCIUTTI, A.; FANTOZZI, F.; BIDINI, G.; BARTOCCI, P. Technologies for energetic exploitation of biodiesel chain derived glycerol: Oxy-fuels production by catalytic conversion. **Applied Energy**, v. 102, p. 63-71, 2013.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glycerol: A brief history and their application in stereoselective syntheses. **Quimica Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BELLUSSI, G.; POLLESEL, P. **Industrial applications of zeolite catalysts: Production and uses of light olefins**. Studies in Surface Science and Catalysis. 158 B: 1201-1212 p. 2005.

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.

CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 2, p. 307-327, 2007.

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, n. 1, p. 163-171, 2008.

CHANG, C. D.; SILVESTRI, A. J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 47, n. 2, p. 249-259, 1977.

CHOOKAEW, T.; O-THONG, S.; PRASERTSAN, P. Statistical optimization of medium components affecting simultaneous fermentative hydrogen and ethanol production from crude glycerol by thermotolerant *Klebsiella* sp. TR17. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 751-760, 2014.

DI SERIO, M.; CASALE, L.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. New process for the production of glycerol tert-butyl ethers. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 9, p. 4668-4672, 2010.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4551-4556, 2012.

HAW, J. F.; SONG, W.; MARCUS, D. M.; NICHOLAS, J. B. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 36, n. 5, p. 317-326, 2003.

HOANG, T.; DANUTHAI, T.; LOBBAN, L. L.; RESASCO, D. E.; MALLINSON, R. G. Catalytic conversion of glycerol to fuel. 2007.

HOPKINS, T. E.; WAGENER, K. B. Bio-olefins via condensation metathesis chemistry. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, n. 1, p. 93-99, 2004.

INABA, M.; MURATA, K.; SAITO, M.; TAKAHARA, I. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 88, n. 1, p. 135-141, 2006.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, n. 0, p. 128-133, 6/7/ 2006.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819-1834, 2013.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138-145, 2012.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Glycerochemistry: New Products and Processes from Glycerin of Biodiesel Production. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MURATA, K.; TAKAHARA, I.; INABA, M. Propane formation by aqueous-phase reforming of glycerol over Pt/H-ZSM5 catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 93, n. 1, p. 59-66, 2008.

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, n. 2, p. 224-238, 1/15/ 2010.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987-1000, 2010.

SANO, T.; SUZUKI, K.; OKADO, H.; FUJISAWA, K.; KAWAMURA, K.; IKAI, S.; HAGIWARA, H.; TAKAYA, H. High Steam Stability of ZSM-5 type Zeolites Containing Alkaline Earth Metals. In: DELMON, B. e FROMENT, G. F. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 34, 1987. p.613-624. ISBN 0167-2991.

SHAO, S.; SHI, A. W.; LIU, C. L.; YANG, R. Z.; DONG, W. S. Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 1-7, 2014.

SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 24, p. 3982-3985, 2006.

TAKAHARA, I.; SAITO, M.; INABA, M.; MURATA, K. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. **Catalysis Letters**, v. 105, n. 3-4, p. 249-252, 2005.

TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118-127, 2013.

ZAIDI, H. A.; PANT, K. K. Catalytic activity of copper oxide impregnated HZSM-5 in methanol conversion to liquid hydrocarbons. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 83, n. 6, p. 970-977, 2005.

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

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.