



Prospecção de tecnologias e catalisadores na produção de querosene parafínico do tipo SPK-ATJ

Luana Dutra Sobrinha da Silva Damasceno

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Yordanka Reyes Cruz, D. Sc.

Adriana dos Anjos, D.Sc.

Mai de 2021.

Prospecção de tecnologias e catalisadores na produção de querosene parafínico do tipo SPK-ATJ

Luana Dutra Sobrinha da Silva Damasceno

Projeto Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Leonard Guimarães Carvalho, D. Sc.

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.

Orientado por:

Adriana dos Anjos, D. Sc

Yordanka Reyes Cruz, D. Sc..

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Maio de 2021

Ficha Catalográfica

Damasceno, Luana Dutra S. da Silva

Prospecção de tecnologias e catalisadores na produção de querosene parafínico do tipo SPK-ATJ./ Luana Dutra Sobrinha da Silva Damasceno. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

xi, 68 p.; il.

(Projeto de final de curso) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadores: Yordanka Reyes Cruz e Adriana dos Anjos.

1. Bioquerosene. 2. ATJ. 3. Oligômero. 4. Catalisadores. 5. Prospecção Tecnológica. 6. Projeto de final de curso (Graduação – UFRJ/EQ). 8. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc. 9. Adriana dos Anjos, D.Sc. I Prospecção de tecnologias e catalisadores na produção de querosene parafínico do tipo SPK-ATJ.

"Me ensinaram que o caminho do progresso não era rápido nem fácil."

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Yordanka Reyes, por todos os ensinamentos, pelo apoio, e principalmente, por toda disposição e paciência em me orientar neste momento tão singular que o mundo inteiro está enfrentando. Mesmo à distância por conta da pandemia, me orientou com muito empenho.

A minha co-orientadora, Adriana dos Anjos, que também disponibilizou seu tempo e empenho em auxiliar e retirar as dúvidas. Obrigada por toda a ajuda.

Aos membros da banca, por toda disponibilidade em avaliar este projeto de conclusão de curso.

Aos meus pais, Severina e Izidro, que sempre incentivaram meu caminho nos estudos, por acreditarem no meu objetivo, e por todo apoio desde o início da minha jornada pela graduação. Vocês são meus exemplos de perseverança e força de vontade.

Ao meu marido, Leonardo, por todo o incentivo, pela compreensão e palavras de conforto nos momentos mais difíceis. Você me deu os melhores conselhos, me fortaleceu em todos os momentos de dificuldade.

A minha afilhada, Maria Luiza, que mesmo sem perceber me incentivou a concluir a graduação, pois eu sabia que deveria dar o exemplo para ela. Obrigada por toda a sua curiosidade em saber da minha rotina, por achar tudo tão interessante, como realmente é.

Aos amigos, que sempre me incentivaram ao longo da faculdade e por entenderem os dias dedicados aos estudos.

E por último, e não menos importante, a Deus, que escutou as minhas orações e me convenceu que tudo é realizado no tempo Dele; e o resultado de todo o esforço e espera pode ser melhor do que imaginamos.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE TECNOLOGIA
ESCOLA DE QUÍMICA**



Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

Prospecção de tecnologias e catalisadores na produção de querosene parafínico do tipo SPK-ATJ

Luana Dutra Sobrinha da Silva Damasceno

Maio, 2021

Orientadores: Yordanka Reyes Cruz, D. Sc.
Adriana dos Anjos, D.Sc.

Segundo a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA), o setor de aviação é responsável por 2% das emissões globais de CO₂, por isso a necessidade da redução de emissões de carbono para garantir o desenvolvimento sustentável da indústria. Em resposta aos desafios, o setor de aviação estabeleceu objetivos como a redução de 50% nas emissões de CO₂ em 2050, em relação aos níveis de emissões de 2005, e um crescimento neutro das emissões de CO₂ a partir de 2020. Para atingir os objetivos propostos, uma das estratégias estabelecidas pelo setor consiste na substituição do combustível de origem fóssil por biocombustível (Bioquerosene de Aviação, BioQAV), o qual é em média 80% menos poluente que o querosene convencional, considerando toda a logística de produção. Várias rotas tecnológicas foram aprovadas para produção de BioQAV, como a obtenção de Querosene Parafínico Sintético pela rota alcoólica para combustíveis de aviação (SPK-ATJ). Contudo, em países como Estados Unidos e Brasil, grandes produtores de etanol, a tecnologia ATJ (Alcohol to Jet) vem ganhando destaque nos últimos anos. A primeira etapa desta tecnologia consiste na desidratação do álcool (etanol ou butanol), produzido a partir de matéria-prima renovável, produzindo o alceno correspondente (eteno ou buteno). A segunda etapa consiste na oligomerização, cujo objetivo é combinar as moléculas do alceno, formando hidrocarbonetos líquidos com 9 a 15 átomos de carbono, semelhante a um combustível de aviação. Entretanto, devido à elevada reatividade do eteno, a molécula de polietileno é predominantemente formada nesta última etapa. Desta forma, o objetivo deste trabalho de prospecção tecnológica é a identificação de catalisadores e de condições reacionais que modifiquem o mecanismo da reação, maximizando a produção de moléculas menores (oligômeros de C10 a C14). O estudo permitiu a análise do cenário das pesquisas relacionadas ao tema, publicadas em artigos e patentes depositadas no Brasil e no exterior. Na busca foram consultadas as bases de dados do diretório de grupos CNPq e a base de dados científica *Scopus*, para a obtenção por artigos. Por outro lado, as patentes foram procuradas nas bases de dados da *European Patent Office* (Espacenet), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e *Instituto Nacional de*

Propriedade Industrial (INPI). Diante da busca, foi concluído que a tecnologia ATJ para a produção de bioquerosene de aviação é pouco explorada e se apresenta como uma linha de pesquisa com muitas oportunidades de desenvolvimento, inovação e investimento. Catalisadores com maior eficiência, seletividade e com maior tempo de vida útil precisam ser desenvolvidos, fundamentalmente para a etapa de oligomerização.

Palavras-chave: Prospecção tecnológica, SPK-ATJ, bioquerosene.

ABSTRACT

PROSPECTION OF TECHNOLOGIES AND CATALYSTS IN THE PRODUCTION OF PARAFFINIC KEROSENE OF THE SPK-ATJ TYPE

According to the International Air Transport Association (IATA), the aviation sector is responsible for 2% of global CO₂ emissions, hence the need to reduce carbon emissions to ensure the sustainable development of the industry. In response to the challenges, the aviation industry has set targets such as a 50% reduction in CO₂ emissions by 2050 from 2005 emissions levels, and a neutral growth in CO₂ emissions from 2020 onwards. proposed, one of the strategies established by the sector is to replace fossil fuel with biofuel (Aviation Biokerosene, BioQAV), which is on average 80% less polluting than conventional kerosene, considering all production logistics. Several technological routes were approved for the production of BioQAV, such as obtaining Synthetic Paraffin Kerosene through the alcoholic route for aviation fuels (SPK-ATJ). However, in countries like the United States and Brazil, major ethanol producers, the ATJ (Alcohol to Jet) technology has been gaining prominence in recent years. The first stage of this technology is the dehydration of alcohol (ethanol or butanol), produced from renewable raw material, producing the corresponding alkene (ethene or butene). The second stage consists of oligomerization, whose objective is to combine the alkene molecules, forming liquid hydrocarbons with 9 to 15 carbon atoms, similar to jet fuel. However, due to the high reactivity of ethylene, the polyethylene molecule is predominantly formed in this last step. Thus, the objective of this technological prospecting work is the identification of catalysts and reaction conditions that modify the reaction mechanism, maximizing the production of smaller molecules (oligomers from C₁₀ to C₁₄). The study allowed the analysis of the scenario of research related to the topic, published in articles and patents filed in Brazil and abroad. In the search, the databases of the CNPq group directory and the Scopus scientific database were consulted, in order to obtain articles. On the other hand, patents were searched in the databases of the European Patent Office (Espacenet), United States Patent and Trademark Office (USPTO) and the National Institute of Industrial Property (INPI). In view of the search, it was concluded that the ATJ technology for the production of aviation biokerosene is little explored and presents itself as a research line with many opportunities for development, innovation and investment. Catalysts with greater efficiency, selectivity and longer service life need to be developed, fundamentally for the oligomerization stage.

Keywords: Technological prospecting, SPK-ATJ, biokerosene.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Justificativa.....	1
1.2 Estrutura do Trabalho.....	4
1.3 Objetivos	5
1.3.1 Objetivo Geral	5
1.3.2 Objetivos Específicos.....	5
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	5
2.1 - O setor de transporte aéreo e impactos	5
2.2 - Bioquerosene de aviação	9
2.3 - Matérias primas para a produção de Bioquerosene	12
2.4 - Processos de Conversão e Refino aprovados na Legislação Nacional	15
2.5 - Tecnologia ATJ	16
2.6 - Prospecção Tecnológica	21
Capítulo 3. Metodologia para o estudo de prospecção tecnológica	23
3.1 - Mapeamento de artigos.....	23
3.1.1 - Diretório dos grupos de pesquisa no Brasil - CNPq	23
3.1.2 - Base Scopus.....	24
3.2 - Mapeamento de Patentes	24
3.2.1 - Base de busca de patentes	24
Capítulo 4 - Resultados e discussão	25
4.1 - Resultados da busca de artigos no Diretório dos grupos de pesquisa no Brasil - CNPq	25
4.2 - Resultados da busca por artigos na base de dados Scopus	26
4.3 - Resultado da busca por patentes.....	33
Capítulo 5 - Conclusão	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
ANEXO A: Tabela de artigos selecionados para a prospecção tecnológica	48

LISTA DE ABREVISATURAS

ABEAR	Associação Brasileira das Empresas Aéreas
AFTF	<i>Alternative Fuels Task Force</i>
ANAC	Agência Nacional de Aviação Civil
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATJ	<i>Alcohol To Jet</i>
ATR	Açúcar Total Recuperável
Bio-DME	Éter bio-dimetílico
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
CORSIA	<i>Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation</i>
Espacenet	European Patent Office
ETO	Ethanol to Oleofins
GEE	Gases de Efeito Estufa
HEFA	Hydroprocessed esters and fatty acids
ICAO	<i>United Nations' International Civil Aviation Organization</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
ITAKA	<i>Initiative Towards sustainable Kerosene for Aviation</i>
MME	Ministério de Minas e Energia
MRE	Ministério das Relações Exteriores
NDC	Contribuição Nacionalmente Determinada
QAV	Querosene de Aviação
SIP	Synthesized iso paraffinic
SPK-ATJ	Synthetic Paraffinic Kerosene – Alcohol to Jet
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamônio
UDOP	União Nacional da Bioenergia
USPTO	<i>United States Patent and Trademark Office</i>

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1: Composição dos custos das empresas aéreas entre os anos de 2002 e 2015	6
Figura 2: Preço do querosene de aviação em diversos aeroportos do mundo (2016) ...	7
Figura 3: Emissões de CO ₂ da aviação internacional, 2005 a 2050	8
Figura 4: Processo de obtenção do biocombustível para aviação ATJ.....	17
Figura 5: Rota de produção ATJ partindo do etanol, em duas etapas	19
Figura 6: Rota de produção ATJ partindo do etanol, em uma etapa	19

FLUXOGRAMA

Fluxograma 1: Etapas de produção para obter o ATJ.....	17
--	----

GRÁFICO

Gráfico 1: Quantidade de artigos publicados por país	31
Gráfico 2 : Tendência de publicação de artigos por palavras-chave ao longo de dez anos	33
Gráfico 3: Tendência de publicação de patentes por palavras-chave ao longo de dez anos	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais iniciativas para a introdução do Bioquerosene na matriz energética internacional	10
Tabela 2: Palavras-chaves utilizadas na busca de artigos utilizando a base de dados Scopus	24
Tabela 3: Resultados encontrados através do Diretório dos grupos de pesquisa no Brasil.....	25
Tabela 4: Número de documentos encontrados na base Scopus de acordo com as palavras-chave utilizadas. O símbolo ">" indica uma quantidade maior do que a descrita.....	26
Tabela 5: Quantidade de artigos segundo os tópicos selecionados para a tecnologia ATJ.....	28
Tabela 6: Resultado da busca por patentes no site do INPI	34
Tabela 7: Resultado da busca por patentes referentes à desidratação de álcoois, na base de dados do INPI	34
Tabela 8: Resultado da busca por patentes na base de dados <i>United States Patent and Trademark Office</i> (USPTO), usando a palavra-chave " <i>ATJ process</i> ".....	36
Tabela 9: Resultado da busca por patentes na base de dados <i>United States Patent and Trademark Office</i> (USPTO), usando a palavra-chave " <i>Renewable oligomers</i> ".....	36
Tabela 10: Resultado da busca por patentes na base de dados <i>Espacenet</i> , usando a palavra-chave " <i>ATJ process</i> ".....	37

Capítulo 1. Introdução

1.1 Justificativa

O setor de transporte aéreo é um dos que se encontra em vertiginoso crescimento por ano no país (ANAC, 2019). Segundo relatório *Demanda e oferta do Transporte aéreo* da Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC), divulgado em 2020, as empresas aéreas brasileiras transportaram um total de 104,4 milhões de passageiros em 2019, representando um aumento de 1,35 % em relação aos dados de 2018 (ANAC,2019). Em anos anteriores a receita de passageiros não foi diferente, o que implicou num aumento contínuo do consumo de combustível de aviação devido à alta demanda de viagens. Por outro lado, a indústria de aviação é responsável por 2 % da emissão de dióxido de carbono e estima-se que até 2030 essa porcentagem aumente para 3 %, contribuindo para o aumento de outros problemas ambientais, como o aumento da temperatura do planeta (*Roadmap for sustainable aviation biofuels for Brazil: A flightpath to aviation biofuels in Brazil, 2014*).

A fim de minimizar a emissão dos gases de efeito estufa (GEE) gerados pelos combustíveis de aviação de origem fóssil, o Brasil, conforme Contribuição Nacionalmente Determinada (NDC) apresentada às Nações Unidas, assumiu o compromisso de reduzir suas emissões em 37 % até 2025 e em 43 % até 2030, tendo como ano base 2005 (MRE, 2019). Estes números expressam o grande desafio do setor aéreo, em atender as necessidades de desenvolvimento social e econômico reduzindo as emissões de GEE. No mundo inteiro busca-se o desenvolvimento de fontes de combustíveis sustentáveis – biocombustíveis, os quais possam ser misturados majoritariamente ou não, aos combustíveis fósseis. Contudo, os biocombustíveis devem garantir que sua combustão minimize os efeitos na poluição, além de ser eficiente e vantajoso no sentido econômico, social e ambiental.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2020). Os biocombustíveis amplamente utilizados no Brasil são o etanol, obtido a partir da

cana-de-açúcar ou de milho e, em escala crescente, o biodiesel, produzido a partir de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal. Cabe destacar, que é crescente a adição do biodiesel ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Cerca de 45 % da energia e 18 % dos combustíveis consumidos no Brasil são renováveis (ANP, 2020), enquanto que 86 % da energia mundial, ainda é oriunda de fontes energéticas não renováveis. Assim, o Brasil é internacionalmente reconhecido por sua longa experiência no uso da biomassa para fins energéticos, a começar por madeira, etanol de cana-de-açúcar e biodiesel. Além disso, o Brasil possui longo histórico em conciliar produção de biocombustíveis, segurança alimentar e desenvolvimento agrícola. Dentro desse contexto, o avanço na área de bioenergia no Brasil foi realizado por meio de políticas de longo prazo e investimento em pesquisa associada à formação e qualificação de recursos humanos (Cortez *et al.*, 2014). Uma das políticas de Estado que pretende expandir a produção de biocombustíveis por meio de metas de redução dos GEE é o programa RenovaBio, lançado em 2017. Este programa reconhece o papel estratégico dos biocombustíveis (etanol, biodiesel, biometano, bioquerosene, segunda geração, entre outros) na matriz energética brasileira no que se refere à sua contribuição para a segurança energética, a previsibilidade do mercado e a mitigação de emissões dos gases causadores do efeito estufa, estimulando condições de mercado competitivas do CBIO, ou Crédito de Descarbonização; o qual equivale a uma tonelada de CO₂ evitado. O CBIO é um instrumento financeiro emitido por usinas produtoras de biocombustíveis em geral, e que permite às distribuidoras de combustíveis o cumprimento das metas individuais (FG/A, 2021). Como cada crédito de carbono comprado corresponde a uma tonelada de CO₂ que deixa de ser liberada para a atmosfera, as distribuidoras utilizam-no como recurso para abater a poluição adicional proveniente do consumo de combustíveis fósseis em detrimento dos combustíveis renováveis, uma vez que os últimos são muito mais econômicos em CO₂ equivalente (FG/A, 2021), isto é, em emissão de CO₂ por kJ de energia gerada, o que amplia a viabilidade econômica dos biocombustíveis e estimula o aumento de sua produção. Com isso, os biocombustíveis viabilizam uma oferta de energia com maior caráter sustentável, competitivo e seguro (MME, 2020). No entanto, mesmo

diante destas vantagens dos biocombustíveis, o Brasil ainda consome grande quantidade de combustível fóssil, sobretudo no setor aéreo.

O Brasil é o maior consumidor de combustível de aviação, da América Latina (ANP, 2019). Os produtos permitidos para uso em aeronaves nacionais são o querosene de aviação (QAV do tipo JET-A1), a gasolina de aviação e o querosene de aviação alternativo (QAV alternativo).

A ANP define o querosene de aviação como um derivado de petróleo obtido por processos de refino que contém cadeias de 9 a 15 carbonos e é utilizado em motores movidos a turbina. Atualmente, são muitos os tipos de QAV comercializados no mundo e suas diferenças são principalmente em relação ao ponto de congelamento e ao ponto de fulgor. Devido à importante aplicação e adequação às aeronaves, as quais evoluem periodicamente, as especificações quanto ao controle de qualidade e segurança dos diversos tipos de QAV são continuamente discutidas e atualizadas, de forma a contribuir com uma padronização a nível mundial. A especificação dos querosenes de aviação no Brasil é determinada pela Resolução ANP nº 778, de 5 de abril de 2019.

O QAV apresenta diversos tipos, sendo o QAV alternativo, o qual é obtido a partir de fontes alternativas, como biomassa, gases residuais, resíduos sólidos, carvão e gás natural. O QAV alternativo é produzido por processos específicos e bem definidos nos quais são submetidas as fontes alternativas. Esses processos específicos são as rotas (*pathways*), capazes de converter a matéria-prima de fontes alternativas em QAV. Atualmente existem três processos de conversão que permitem produzir o QAV alternativo: a conversão termoquímica, a conversão bioquímica e a conversão química (lipídica). Neste estudo, analisaremos a rota (*pathway*) por conversão bioquímica, na qual a matéria-prima é um álcool, que pode ser transformado em outro biocombustível pela rota ATJ (Alcohol to JET), produzindo o Querosene Parafínico Sintético (SPK). Segundo a Resolução ANP nº 778, art.3 item X, o biocombustível obtido pela rota ATJ tem a seguinte definição: "Querosene parafínico sintetizado a partir de álcool etílico ou isobutílico, processado através de desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento". Portanto, observa-se que para a síntese do biocombustível querosene apenas dois tipos de alcoóis são permitidos como precursores: etílico e isobutílico.

A primeira etapa da rota ATJ para a produção de biocombustível, consiste na desidratação do etanol, pela perda de uma molécula de água, resultando no alceno correspondente. A segunda etapa da rota ATJ, é a oligomerização, cujo objetivo é combinar as moléculas do alceno (eteno) para produzir hidrocarbonetos renováveis na faixa do QAV (C₉-C₁₅). Entretanto, a polimerização é dificultada pela alta reatividade do eteno. Então, um dos desafios na produção do QAV nesta etapa, são as condições nas quais o eteno é polimerizado para produzir apenas oligômeros, como hidrocarbonetos renováveis com 10 a 14 átomos de carbono. Além disso, outro desafio na rota ATJ para obtenção do QAV é a seleção de catalisadores que convertam o álcool (etanol ou isobutanol) no alceno correspondente. Por estas razões, o estudo de prospecção tecnológica, foi baseado na busca por tecnologias e catalisadores utilizados no Brasil e no mundo, capazes de produzir hidrocarbonetos renováveis que possam ser usados na formulação do bioquerosene de aviação.

1.2 Estrutura do Trabalho

Este trabalho será estruturado em 6 capítulos, os quais estão descritos a seguir:

CAPÍTULO I – Contextualização e introdução ao tema proposto, estrutura do trabalho e objetivos;

CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica com os conceitos básicos para a compreensão do tema deste projeto final. Abordagem de conceitos sobre o QAV, a tecnologia ATJ e suas etapas, considerações relevantes quanto às dificuldades e vantagens da rota, e aspectos teóricos relacionados ao estudo prospectivo;

CAPÍTULO III – Metodologia: Descreve a metodologia utilizada para o estudo de prospecção tecnológica, que visa a consulta de artigos, patentes e projetos que cite novas rotas tecnológicas e catalisadores, para a tecnologia ATJ ou processos estabelecidos e aplicados;

CAPÍTULO IV – Resultados e discussões: são apresentados os resultados das buscas realizadas na prospecção tecnológica e suas interpretações, também expressas por gráficos e tabelas.

CAPÍTULO V – Conclusões: considerações finais da busca bibliográfica da prospecção.

CAPÍTULO VI – Referências Bibliográficas: Lista das fontes literárias e virtuais utilizadas para o desenvolvimento desta pesquisa.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo identificar as rotas tecnológicas, atuais e/ou em desenvolvimento, para produção de querosene parafínico do tipo SPK-ATJ. Este trabalho fornecerá informações para planejar estratégias que permitam o aperfeiçoamento da tecnologia ATJ.

1.3.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos elencam-se os seguintes:

1. Buscar artigos e patentes que identifiquem os principais catalisadores e mecanismos de reação da rota ATJ que contribuem na estabilidade da segunda etapa dessa tecnologia (oligomerização do eteno);
2. Analisar o panorama nacional e internacional de pesquisas referentes à tecnologia ATJ;
3. Analisar a evolução do cenário patentário nacional e internacional em relação ao querosene parafínico do tipo SPK-ATJ;
4. Pesquisar sobre estratégias para aumentar a eficiência da rota ATJ na produção do querosene de aviação.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

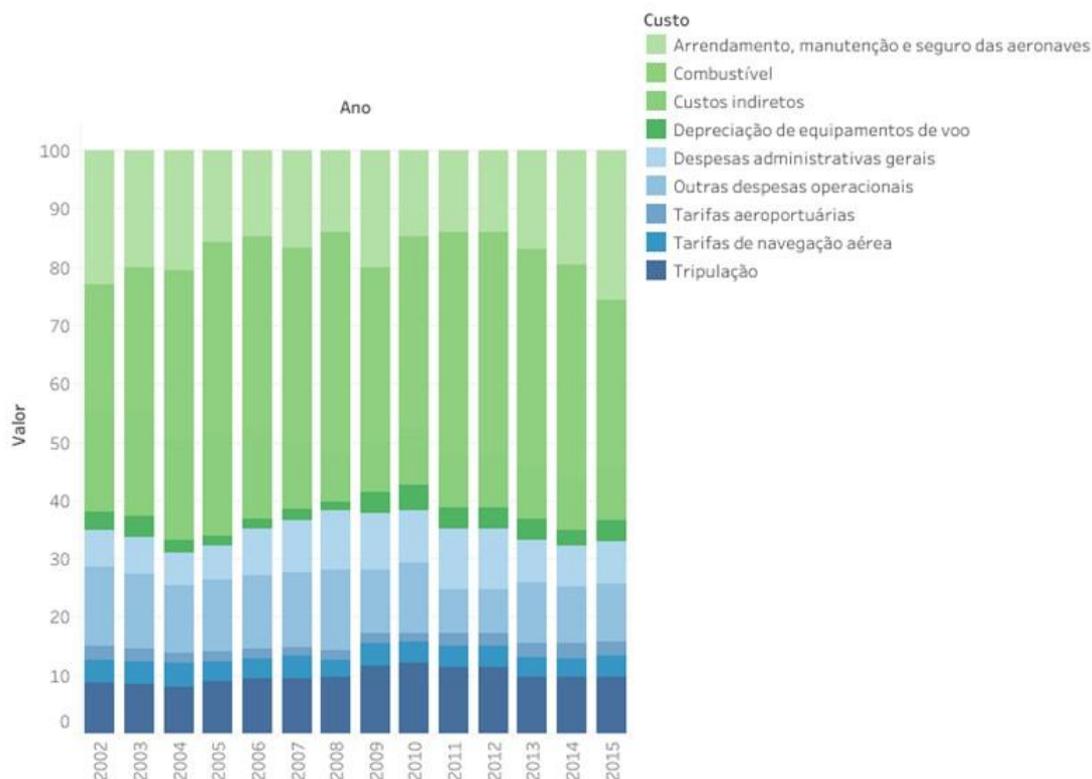
2.1 - O setor de transporte aéreo e impactos

O setor aéreo brasileiro contribui com 3,1% da produção econômica nacional, valor próximo ao que o setor contribui mundialmente (3,5%), segundo os dados da Associação Brasileira das Empresas Aéreas (ABEAR) (Panorama ABEAR, 2020). A participação do setor aéreo corresponde a aproximadamente R\$ 312 bilhões adicionados à economia brasileira, contribuindo indiretamente na geração de empregos, consumo alimentício, incentivo ao turismo, etc (Panorama ABEAR, 2020). Entretanto, o setor de aviação poderia ter maior expansão se a carga tributária fosse menor sobre o combustível de aviação

usado nos voos domésticos. Esta diminuição no valor do combustível, resultaria em maior número de passageiros e de cargas transportadas, gerando maior atividade no setor de turismo e comércio, e com isso aumento da receita de impostos arrecadados. Além disso, segundo a ABEAR, o combustível representa o custo operacional de maior relevância de uma companhia aérea, cerca de 20% nos EUA por exemplo, enquanto no Brasil este custo é superior, cerca de 35% do custo operacional total (Panorama ABEAR, 2020). A inserção do biocombustível de aviação no mercado se torna dificultosa também devido ao valor do litro do combustível sustentável, que pode alcançar 2 a 3 vezes o valor do combustível não renovável. Entretanto, há projeção de que os biocombustíveis se tornarão cada vez mais eficientes e indispensáveis, visto que o combustível fóssil poderá se tornar mais caro devido as taxações sobre o carbono (Revista Projeto Draft, 2021).

A seguir, na Figura 1, é representada graficamente a composição dos custos das empresas aéreas nos anos de 2002 a 2015.

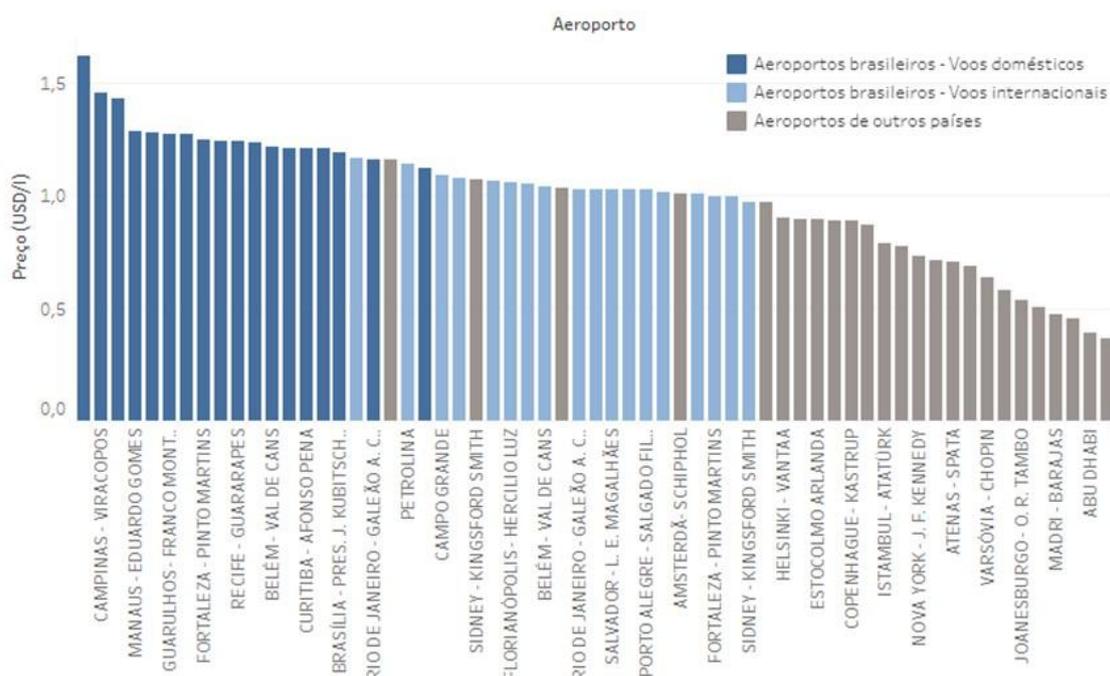
Figura 1: Composição dos custos das empresas aéreas entre os anos de 2002 e 2015



Fonte: Adaptado de ABEAR, dados e estatísticas, 2020.

Outro fator decisivo no alto custo do QAV, derivado do petróleo, é a influência das instabilidades políticas associadas ao preço deste combustível fóssil, dificultando o planejamento e gerenciamento das empresas aéreas. A Figura 2, mostra graficamente o preço do QAV, com base nos dados de 2016, nos diversos aeroportos do mundo (ABEAR, 2020). É observado que o preço do querosene de aviação apresenta maior elevação nos aeroportos localizados no Brasil.

Figura 2: Preço do querosene de aviação em diversos aeroportos do mundo (2016)



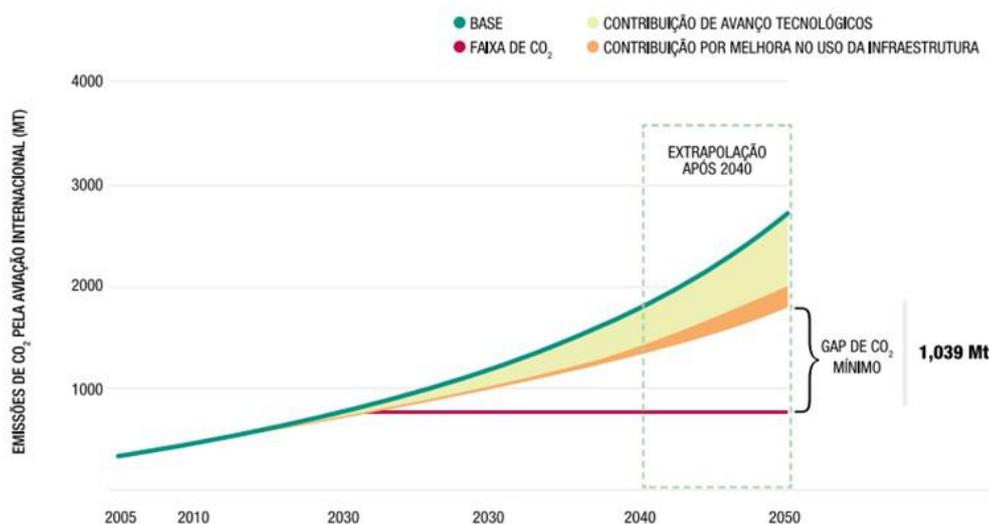
Fonte: Adaptado de ABEAR, dados e estatísticas, 2020.

Além das questões econômicas, devem-se observar os impactos ambientais que o querosene de aviação provoca na sua combustão. Apesar do transporte aéreo não ser o maior responsável pela emissão de GEE (2% das emissões globais de dióxido de carbono), e apresentar constantes melhorias tecnológicas e operacionais das aeronaves, o que favorece um melhor aproveitamento energético do combustível, estima-se que em 2050 a taxa de emissão de GEE seja o triplo do que é atualmente (Plano de Voo para Biocombustíveis de Aviação no Brasil: Plano de Ação, 2013).

A solução com maior eficiência para reduzir os GEE seria a incorporação parcial do querosene verde ao querosene de origem fóssil ou abastecer as

aeronaves apenas com o bioquerosene. Segundo a *United Nations' International Civil Aviation Organization* (ICAO), existem incertezas na previsão da contribuição de combustíveis de aviação sustentável no futuro, ao que diz respeito a produção e uso da tecnologia (ICAO, 2020). No entanto, vários cenários de curto prazo avaliados pelo *Alternative Fuels Task Force* (AFTF) indicam que até 2,6% do consumo de combustível poderia consistir em combustíveis de aviação sustentáveis até 2025. Essa análise também considerou a disponibilidade a longo prazo de combustíveis de aviação sustentáveis, constatando que, até 2050, seria possível atender a 100% da demanda internacional de combustível de aviação com combustíveis sustentáveis, o que corresponde a uma redução de 63% nas emissões. No entanto, esse nível de produção de combustível somente poderia ser alcançado com altíssimos investimentos de capital em infra-estrutura produção sustentável e apoio político substancial. O esforço necessário para atingir esses volumes de produção teria que exceder significativamente o precedente histórico de outros combustíveis, como etanol e biodiesel para transporte rodoviário. O efeito nas emissões líquidas de CO₂ devido à expansão do uso de combustíveis sustentáveis na aviação internacional é mostrado na Figura 3. É possível verificar que a inclusão de combustíveis sustentáveis reduz as emissões de CO₂ no ciclo de vida (ICAO, 2020).

Figura 3: Emissões de CO₂ da aviação internacional, 2005 a 2050



Fonte: Ministério da Infraestrutura. Plano de Ação para a Redução das Emissões de CO₂ da Aviação Civil Brasileira, 2018. Adaptado de ICAO, 2016.

2.2 - Bioquerosene de aviação

Os combustíveis sustentáveis são chamados também de biocombustíveis "drop-in", os quais são classificados como biocombustíveis que podem ser misturados aos combustíveis convencionais de aviação. Para tal, essa mistura de combustíveis é aplicável desde que obedecem às proporções estabelecidas nas especificações. Além disso, adição de biocombustíveis "drop-in" aos combustíveis convencionais de aviação não deve exigir adaptação às aeronaves, como nos seus sistemas de abastecimento, turbinas ou outras partes do avião (IEA, 2017).

Outra definição de combustíveis sustentáveis, inclui também a exigência de ser um biocombustível derivado de uma biomassa que não compete com o setor alimentício (ICAO Environment, 2020).

Considera-se biomassa o grupo de produtos energéticos e matérias-primas renováveis, originados a partir da matéria orgânica formada por via biológica (Embrapa: Uso da Biomassa para Geração de Energia, 2016). Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizado para produção de energia (SEYE, 2003). De acordo com a sua origem, pode ser: florestal (madeira, principalmente), agrícola (soja, arroz, cana-de-açúcar, entre outras) e rejeitos urbanos como o lixo, ou industriais como bagaço de cana, soro de leite, entre outros. A biomassa pode ser classificada em dois grandes grupos: (1) biomassa tradicional, composta essencialmente por materiais orgânicos e resíduos naturais e (2) biomassa moderna, produzida a partir de processos tecnológicos avançados e eficientes, tais como biocombustíveis líquidos, briquetes e pellets, cogeração (bagaço de cana) e os cultivos dedicados de espécies como o das florestas plantadas e o da cana-de-açúcar.

A biomassa possibilita a obtenção de diversas formas de energia. Os principais usos da biomassa como insumo energético são: produção de biocombustíveis sólidos para geração de energia térmica, biocombustíveis líquidos, e geração de energia elétrica através da combustão direta, gaseificação, queima de gases e outras tecnologias (Uso da Biomassa para Geração de Energia, Embrapa, 2016). Portanto, os derivados obtidos com a biomassa dependem tanto da matéria-prima utilizada quanto da tecnologia de processamento para obtenção da fonte de energia sustentável.

Entretanto, nem toda bioenergia é energia sustentável. Os combustíveis precisam ser desenvolvidos de acordo com fortes critérios de sustentabilidade e de verificação para atender às necessidades do setor de aviação, requisitos de sustentabilidade, mediante certificação e fiscalização, e garantia do cumprimento das leis aplicáveis (Plano de Voo para Biocombustíveis de Aviação no Brasil: Plano de Ação, 2013).

Em relação a pesquisa e desenvolvimento dos biocombustíveis, podemos citar diversas vantagens. Além de derivar-se de uma fonte renovável e sustentável, o processo verde de produção do biocombustível reduz a geração de gases causadores de efeito estufa se comparado com processos industriais derivados de combustíveis fósseis (Plano de Voo para Biocombustíveis de Aviação no Brasil: Plano de Ação, 2013). Adicionalmente a produção de biocombustíveis, gera novos empregos, apoia a atividade econômica e proporciona maior segurança energética.

No entanto, segundo o artigo *Stakerholder signalling and strategic niche management: The case of aviation biokerosene*, dos autores Koistinen, et al. (2019), a questão da transição dos combustíveis fósseis para os combustíveis renováveis ainda enfrenta muitas barreiras. O custo de produção de um biocombustível drop-in é elevado, o que gera pouca competitividade em relação ao querosene de aviação convencional, e a escala comercial e a logística, ainda necessitam maior desenvolvimento, visto que a otimização é crucial. Além disso, as pesquisas e desenvolvimentos na área de biocombustíveis necessitam de grande incentivo das políticas públicas e privadas.

Nesse contexto, o interesse em introduzir o bioquerosene na matriz energética internacional vem acontecendo de forma gradual nas últimas duas décadas, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Principais iniciativas para a introdução do Bioquerosene na matriz energética internacional

Ano	Evento
Virada do Milênio	Interesse de empresas pioneiras, principalmente produtoras; pesquisas de base universitária; exército e forças aéreas. Uma estrutura para o uso de biocombustíveis é iniciada pela ICAO.
2007	Refinarias de bioquerosene começam a operar principalmente utilizando óleo

	de palma como matéria prima.
2008	<i>Virgin Atlantic</i> foi a primeira empresa de aviação a realizar um voo de teste entre Londres e Amsterdã, utilizando biocombustível produzido a partir da mistura de óleo de coco com babaçu.
2011	ASTM (American Society for Testing and Material) inicia uma padronização para o bioquerosene e permite a adição de até 50% ao querosene produzido a partir de petróleo. Mais voos testes são realizados e produtores podem fornecer amostras para voos comerciais.
2012	Início do projeto ITAKA (Iniciativa Rumo ao Querosene Sustentável para a Aviação e em inglês " <i>Initiative Towards sustainable Kerosene for Aviation</i> "), um projeto colaborativo enquadrado na implementação das políticas da União Europeia (UE). Tem como objetivo específico contribuir para o cumprimento de alguns dos objetivos de curto prazo da iniciativa EU.
2013	Começa o desenvolvimento do CORSIA (Esquema de Compensação e Redução de Carbono para Aviação Internacional e em inglês " <i>Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation</i> "), cuja missão é manter no mesmo nível as emissões líquidas globais de CO ₂ da aviação internacional a partir de 2020, chamado "crescimento neutro em carbono de 2020" (ICAO, 2013). Aumentam as discussões relacionadas ao uso de bioquerosene.
2016	Representantes do governo, da indústria e da sociedade civil chegaram a um acordo sobre uma nova medida baseada no mercado global para controlar as emissões de CO ₂ da aviação internacional. A meta é a redução das emissões líquidas de CO ₂ da aviação em 50% até 2050, em relação aos níveis de 2005. A implementação do CORSIA começará com uma fase piloto de 2021 a 2023, seguida por uma primeira fase, de 2024 a 2026 (ICAO, 2013; ICAO, 2016a).
2016/ 2017	Aeroportos pioneiros começam a incluir o bioquerosene em suas operações. Os aeroportos de Oslo, Los Angeles e Gotemburgo fornecem bioquerosene. Desenvolvimentos adicionais: O desenvolvimento no aeroporto de Oslo é financiado pela ITAKA e os fornecedores são Avinor, Neste, SkyNRG, Lufhansa, KLM e SAS. O uso de oleaginosa camelina é certificado pela RSB (<i>The Roundtable on Sustainable Biomaterials</i>). Os primeiros voos com biocombustível foram realizados em 2014 (ICAO, 2016b).
2017	Novas rotas de produção de bioquerosene são certificadas pela ASTM. Entretanto, apenas a rota HEFA (ésteres e ácidos graxos hidroprocessados) é usada em escala industrial. Continua o interesse militar. Os produtores dispõem de pelo menos 10 matérias-primas diferentes para bioquerosene. Continuam discussões sobre quais biocombustíveis seriam compensados (Biofuels International, 2017). Discute-se o papel do preço dos créditos de carbono como incentivo para o uso de biocombustíveis. Uma possível

hierarquia entre os diferentes sistemas de transporte (principalmente rodoviário e aéreo) e um possível mandato para os produtores de bioquerosene, para compatibilizar a oferta e a demanda de forma que haja uma garantia de produção e demanda. Busca-se a aprovação para produção de bioquerosene na mesma linha de produção do biodiesel, para ajudar na escala de produção barateando o preço e diminuindo a lacuna entre fósseis e biocombustíveis. No entanto, as metas baseadas em volume para uso de combustível alternativo para 2025, 2040 e 2050 foram rejeitadas (ICAO, 2017; ICSA, 2017).

2018 A ASTM homologa uma nova qualidade de bioquerosene de aviação (SPK-ATJ), ou seja querosene parafínico sintetizado a partir de álcoois (etanol ou isobutanol) (FAUSTINO, 2019).

Fonte: Adaptada de Koistinen, et al. , 2019.

Conforme descrito na tabela, vários voos de teste e comerciais já ocorreram, envolvendo mais de 20 companhias aéreas em todo o mundo, utilizando biocombustíveis fabricados a partir de diversas matérias-primas, entre elas: óleo de cozinha usado, óleo de soja, pinhão manso, camelina e palma (Plano de Voo para Biocombustíveis de Aviação no Brasil: Plano de Ação, 2013). Durante a Conferência Rio+20, duas empresas aéreas brasileiras fizeram voos de demonstração usando biocombustíveis. A Azul Linhas Aéreas voou com um Embraer E-195, utilizando combustível renovável “*drop-in*” produzido no Brasil pela Amyris a partir de cana-de-açúcar. A Gol Linhas Aéreas voou com um Boeing 737-800, usando combustível fóssil misturado com biocombustível derivado de óleo de milho não comestível e de óleo de cozinha usado, fornecido pela UOP. Anteriormente, em 2010, a TAM já tinha testado um combustível de aviação contendo 50% de bioquerosene produzido no Brasil a partir de pinhão manso.

2.3 - Matérias primas para a produção de Bioquerosene

A extensa área territorial e clima favorável fazem o Brasil se destacar como um forte produtor e exportador de matérias-primas sustentáveis para a produção dos biocombustíveis. Em relação ao bioquerosene de aviação, as fontes de maior importância são as plantas que acumulam energia na forma de açúcares, amidos e triglicerídeos, além, das biomassas de composição lignocelulósica.

Dentre as plantas com potencial para produzir o bioquerosene de aviação no Brasil, destacam-se a cana-de-açúcar, a macaúba, a palma, a soja e recursos

florestais, como eucalipto (Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação,2013).

Além das plantas citadas anteriormente, é possível utilizar resíduos vegetais, como palha, bagaço de cana de açúcar e outros subprodutos vegetais. Entretanto, para estes resíduos seria necessário um redimensionamento: das quantidades colhidas, da infraestrutura de produção e da logística (custo de coleta e transporte), e uma análise que demonstre a manutenção da qualidade do ambiente (solo, água e biodiversidade) do qual esses resíduos estão sendo retirados, para que não ocasionem prejuízos ambientais. Portanto, a seleção de uma dada matéria prima para a produção de biocombustíveis, também segue o critério da disponibilidade da fonte de biomassa. Em seguida, o próximo passo para a produção do biocombustível, é a escolha do processo de pré-tratamento, porque diferentes etapas de conversão da matéria-prima a combustível devem ser avaliadas. Os processos de conversão atualmente considerados são: conversão química (lipídeos), bioquímica e termoquímica. O processamento final para obtenção do bioquerosene de aviação é similar às linhas de produção de uma refinaria de petróleo (Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação, 2013).

Outra consideração relevante sobre as matérias-primas está relacionada com a competição das mesmas com o setor alimentício. O uso de terras próprias para o cultivo de alimentos com a finalidade de produzir biocombustíveis poderia impactar diretamente a disponibilidade de alimentos e seus respectivos valores. A cana de açúcar e a soja, por exemplo, são importantes não apenas no desenvolvimento dos biocombustíveis senão também na alimentação humana e animal, contendo importante participação econômica neste nicho. Contudo, observa-se também que mesmo a cana de açúcar, sendo uma cultura versátil e renovável, a produção atual encontra-se comprometida também com o mercado internacional de açúcar, além da demanda interna de etanol.

De outra forma, a soja que faz o Brasil ser o maior produtor mundial do grão, seguido dos Estados Unidos (Embrapa, 2019), possibilita ao nosso país o desenvolvimento de pesquisas para utilizar a soja não só como alimento e combustível, senão também na produção de tintas e de outros produtos na indústria dos cosméticos. Por conseguinte, a Embrapa Agroenergia tem coordenado pesquisas a fim de encontrar matérias-primas não inseridas na

cultura alimentar, e que sejam potenciais para a geração de energia, químicos e novos materiais. Dentre as possíveis culturas que possam ser destinadas para a produção de biocombustível, destacam-se: a Macaúba, o Pinhão Manso, o Babaçu, a Fevilha (andiroba de ramo), o Inajá, o Tucumã, entre outras. Vale destacar que o etanol obtido através da fermentação de insumos vegetais, os quais costumam ser inseridos na indústria alimentícia, é denominado etanol de primeira geração e quando a matéria prima original é geneticamente modificada, o etanol é considerado de quarta geração (GAVAHIAN, et al., 2018 e SILVA, 2013).

Outras matérias primas para produção de biocombustíveis podem ser oriundas de fontes alternativas às culturas vegetais e às culturas que não comprometam o setor de alimentos, como as microalgas. Esta fonte alternativa de matéria prima, a partir do uso desses microorganismos possibilita a produção de diferentes tipos de biocombustíveis e outros produtos comerciais, através de técnicas biotecnológicas. O etanol advindo de microrganismos, como as microalgas é denominado etanol de terceira geração.

De outra forma, como fonte de matérias primas para a produção de biocombustível, podemos destacar também os resíduos industriais das siderúrgicas brasileiras, os quais são facilmente disponibilizados, porque crescem anualmente 5% e não possuem alto valor agregado. Os resíduos industriais de siderurgias passam por um processo de fermentação, produzindo o etanol (segunda geração), matéria-prima importante para a produção de combustível para a aviação. (Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação, 2013).

Contudo, para a utilização de matérias primas para a produção de biocombustível tem três desafios a serem analisados, segundo a Embrapa (Embrapa: O desafio da disponibilização sustentável de novas biomassas para a produção de biocombustíveis de aviação).

Então, para a utilização das plantas, as quais estão inseridas ou não na alimentação devem ser consideradas:

- i) O estabelecimento de programas de melhoramento contendo grande diversidade genética e ferramentas biotecnológicas (uso de marcadores moleculares e seleção genômica) que permitam reduzir o tempo para obtenção de cultivares com as características adaptadas a diferentes regiões e climas;

- ii) Desenvolvimento de sistemas de produção sustentáveis adaptados a diferentes regiões, principalmente aquelas próximas às plantas de produção e para as áreas de expansão;
- iii) a adaptação ou o desenvolvimento de processos de conversão em biocombustíveis, e outros produtos a partir destas novas biomassas (Embrapa: O desafio da disponibilização sustentável de novas biomassas para a produção de biocombustíveis de aviação).

2.4 - Processos de Conversão e Refino aprovados na Legislação Nacional

O biocombustível querosene de aviação, derivado do petróleo, é conhecido também como QAV ou JET-A1. Sua obtenção é através de processos de refino como o fracionamento por destilação atmosférica, a partir de hidrocarbonetos com cadeias de 9 a 15 átomos de carbonos. Este tipo de QAV é para ser usado apenas em motores movidos a turbina. Por outro lado, diferente do querosene de origem fóssil, o QAV alternativo, é produzido a partir de biomassa, resíduos sólidos, gases residuais ou ainda gás natural. O QAV alternativo pode ser produzido por diferentes métodos dependendo da matéria-prima que originará o biocombustível final (ANP, 2020).

Os diversos tipos de combustíveis existentes para o setor de aviação passaram a exigir especificações que dependem do tipo de e da qualidade dos combustíveis que formarão a mistura final, para assegurar questões de segurança, manuseio, adequação a evolução das aeronaves e outras necessidades. As diferenças entre os tipos de combustíveis usados no setor de aviação são principalmente quanto ao ponto de congelamento e o ponto de fulgor (ANP, 2020).

Por conseguinte, uma padronização das especificações quanto aos combustíveis de aviação independente do tipo de aeronave, é de suma importância para garantir a segurança do transporte, dos passageiros, e as negociações do mercado que envolvem o setor de transporte e de energia, nos quais os combustíveis influenciam as condições de comercialização.

As especificações e as normas quanto ao tipo de combustível permitido para comercialização são originárias da American Society for Testing and Materials (ASTM) e seguidas no Brasil pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Esta última agência, a ANP, busca alinhar suas especificações às estipuladas pela ASTM com o objetivo de padronizar a

qualidade do combustível de aviação em qualquer localidade, garantindo o abastecimento de todos os tipos de aeronaves.

Após alguns anos, a ASTM estabeleceu três tipos de biocombustíveis de aviação, que podem ser misturados ao querosene de aviação produzido a partir de petróleo. Estes biocombustíveis são o SPK hidroprocessado por Fischer-Tropsch e o SPK de ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA - hydroprocessed esters and fatty acids), os quais podem ser adicionados em até 50% em volume ao querosene. O terceiro biocombustível de aviação é o SIP (synthesized iso paraffinic), chamado de querosene isoparafínico, o qual pode ser adicionado em até 10% em volume, e é obtido da fermentação de açúcares, utilizando um microrganismo geneticamente modificado.

Em 2019, a ANP emitiu duas novas resoluções importantes sobre querosene de aviação, as resoluções ANP nº 778/2019 e 779/2019. A primeira resolução é referente ao querosene de aviação fóssil, suas misturas e os combustíveis alternativos, e o controle de qualidade a ser seguido pelos agentes econômicos que comercializam o combustível em território nacional. A segunda resolução (ANP nº 778/2019) atualiza as definições do querosene de aviação C (QAV-C) e do querosene de aviação alternativo, e proíbe a importação de QAV-C, alterando as Resoluções ANP nº 17/2006 e 18/2006. Esta segunda resolução, inclui também dois novos bioquerosenes de aviação (SPK/A e SPK/ATJ) na lista de querosenes alternativos possíveis de serem misturados ao querosene fóssil.

2.5 - Tecnologia ATJ

A produção de querosene de aviação, especificamente o parafínico alternativo, pode ser realizada pela tecnologia ATJ (Alcohol to Jet process), a qual foi aprovada em 2018 pela ASTM e em 2019 pela ANP. A tecnologia ATJ como rota de produção do QAV será discutida com maior profundidade ao longo deste trabalho, pois inúmeras pesquisas têm sido realizadas a fim de aprimorar este processo, visto que esta rota é adequada do ponto de vista sustentável. A tecnologia ATJ converte etanol ou outros álcoois, como isobutanol, em combustíveis drop-in (*Roadmap for sustainable aviation biofuels for Brazil: A flightpath to aviation biofuels in Brazil, 2014*).

Esta rota de produção de bioquerosene por tecnologia ATJ é um processo que consiste basicamente em etapas de desidratação, oligomerização e

hidrogenação, como pode ser observado no fluxograma 1. Além disso, a tecnologia ATJ pode ser utilizada também na conversão álcoois produzidos como intermediários em diversas outras rotas tecnológicas (Faustino, 2019).

Fluxograma 1: Etapas de produção para obter o ATJ

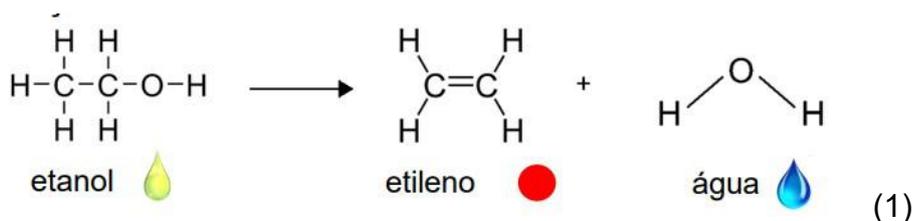


Fonte: Adaptado de UbraBio.

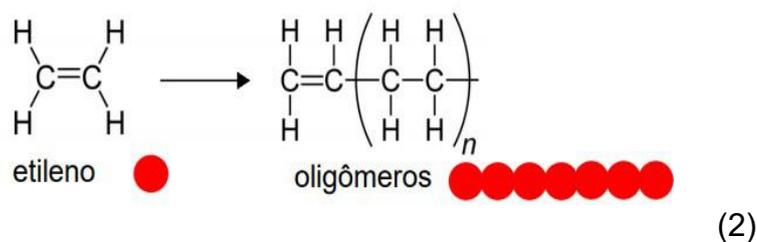
O processo de obtenção do biocombustível para aviação ATJ, resumido na figura 4, inicia-se com a desidratação intramolecular do álcool, onde, por exemplo, o etanol é convertido em etileno sobre um catalisador ácido (1) e, em seguida, o etileno é convertido em hidrocarbonetos de cadeia longa por oligomerização (reação 2). Após sua separação por destilação, os hidrocarbonetos formados são hidrogenados (reação 3), seguidos de fracionamento para produzir os biocombustíveis parafínicos sintéticos de álcool (Albuquerque, et al., 2019; Vinhado, et al., 2019).

Figura 4: Processo de obtenção do biocombustível para aviação ATJ.

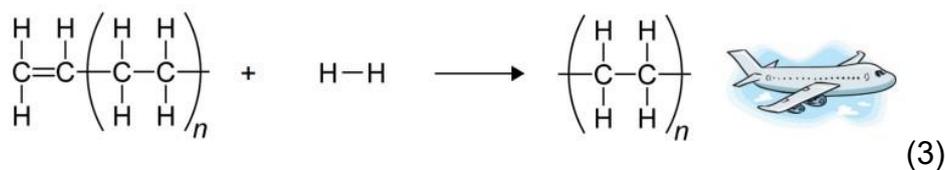
Desidratação intramolecular do álcool



Oligomerização do etileno



Hidrogenação dos oligômeros



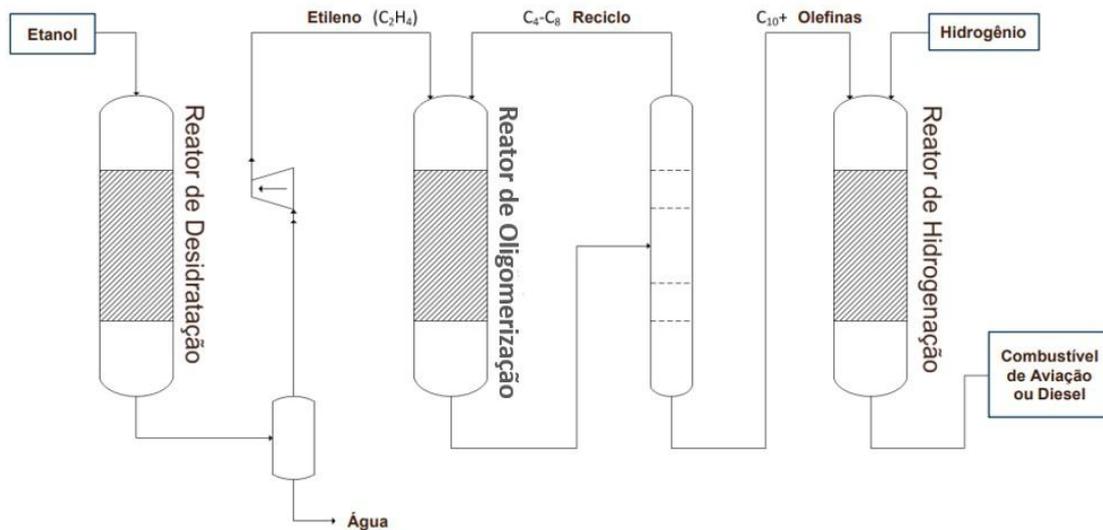
Fonte: Próprio autor.

Na tecnologia ATJ são produzidas α -oleofinas como produto principal da reação de oligomerização, porém estas não devem ser usadas diretamente como combustível para jatos devido à sua baixa estabilidade. Por isso, é necessário realizar uma hidrogenação adicional ao final do processo de produção do oligômero ou uma isomerização com o objetivo de converter as α -oleofinas em parafinas ou em isoparafinas (Attanatho, L. et al, 2020).

De outra forma semelhante a tecnologia ATJ, a conversão do etanol em oleofinas, pode ocorrer pelo processo Ethanol to Oleofins (ETO). Esta tecnologia é baseada em um processo catalítico composto por reações de desidratação do álcool a eteno, oligomerização, craqueamento e transferência de hidrogênio, para finalmente formar oleofinas superiores, além de gerar parafinas, compostos naftênicos e aromáticos (Konzen, J., 2015). As reações de desidratação do álcool a etileno e de oligomerização do etileno a hidrocarbonetos, podem ocorrer em etapas independentes ou em uma única etapa reacional utilizando catalisadores bifuncionais (MCM-41, Al-MCM-41 ou zeólita mesoporosa com razão sílica-alumina - SAR 38 (zeólitas HZSM-5 tratadas com NaOH – zeólita mesoporizada ácida com NaOH) formando oleofinas superiores, além de gerar pequenas quantidades de parafinas, compostos naftênicos e aromáticos (Konzen, J., 2015).

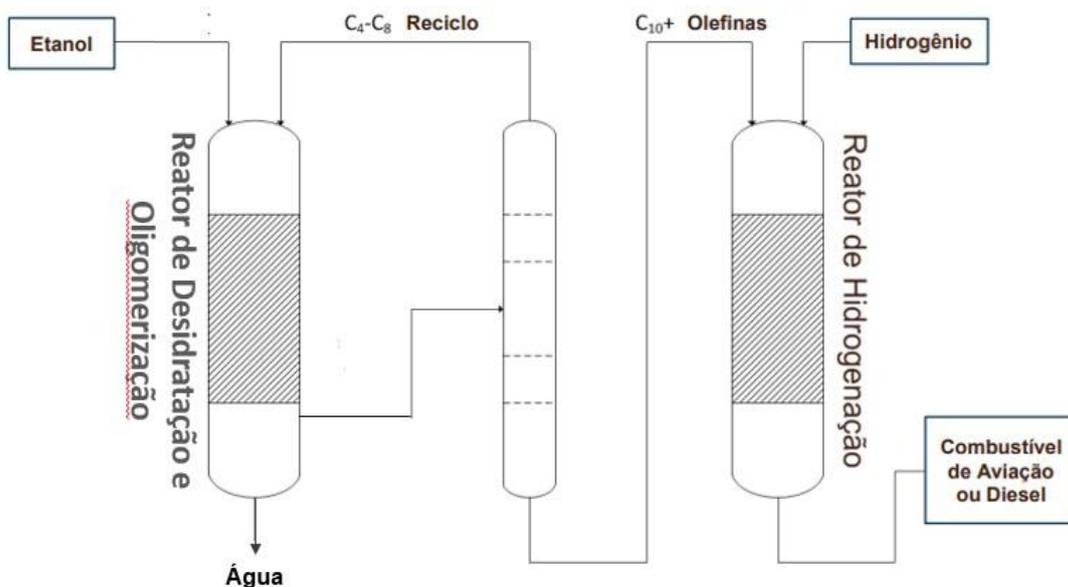
A seguir, podemos destacar duas rotas de produção ATJ partindo do etanol:

Figura 5: Rota de produção ATJ partindo do etanol, em duas etapas



Fonte: Adaptado de Wang e Tao, 2016.

Figura 6: Rota de produção ATJ partindo do etanol, em uma etapa



Fonte: Adaptado de Wang e Tao, 2016.

A tecnologia ATJ além de produzir o bioqueresene também apresenta como vantagem a obtenção de compostos aromáticos (BTX), que estão compreendidos dentro da gama de produtos formados após a oligomerização do etileno. Contudo, praticamente 50% dos hidrocarbonetos formados estão na faixa de C_6-C_{10} , e por este motivo, costuma-se destilar os produtos formados e promover o reciclo destes reinserindo-os na etapa de

oligomerização. A etapa de hidrogenação das α -olefinas obtidas na oligomerização do eteno tem como insumo principal os hidrocarbonetos compreendidos no intervalo de C₁₀-C₁₆. (Wang e Tao, 2016).

A utilização do etanol para a obtenção de diversos produtos deve-se ao uso de catalisadores inorgânicos nos processos de conversão, como na rota ATJ. Tais catalisadores, ácidos ou básicos, irão determinar a seletividade do composto, além das condições reacionais do processo.

A reação catalítica de desidratação do etanol é um processo estabelecido e aplicado na indústria, por exemplo, para obtenção de polietileno verde. Por outro lado, a síntese de produtos obtidos a partir da desidrogenação do etanol ou butanol, como a produção de butadieno e acetato de etila, ainda requerem estudos, sendo uma oportunidade interessante para o meio acadêmico. Desta forma, o desenvolvimento de adequados, e o ajuste para amenas condições reacionais, como temperatura e velocidade espacial, para obter altas seletividades para os produtos desejados (Pereira, V., 2018).

Segundo Iwamoto (2014), o catalisador utilizado define o mecanismo da reação de conversão do etanol em diferentes produtos. O autor, cita dois catalisadores específicos para demonstrar a indicação do mecanismo de reação: Catalisadores do tipo Ni-MCM-41 e o In₂O₃. Ao utilizar catalisadores do tipo Ni-MCM-41, a formação do eteno ocorre em duas etapas paralelas, sendo uma das rotas a desidratação, tendo o dietiléter como intermediário, enquanto que na outra rota surgem o acetaldeído e o etilacetato, como intermediários. A conversão de eteno a propeno ocorre via dimerização, isomerização e metátese. Utilizando catalisadores do tipo In₂O₃ modificado com estanho, os intermediários da reação são o acetaldeído, ácido acético e acetona (IWAMOTO, 2014). Atualmente, os catalisadores largamente utilizados para a etapa de desidratação do etanol são os de alumina, pois são vantajosos economicamente, e apresentam maior eficiência. O emprego da alumina como catalisador é amplamente empregado nas plantas de desidratação de etanol da Braskem, a fim de produzir polietileno verde (Belloli, 2010). Adicionalmente, são desenvolvidos mecanismos de desidratação do etanol a eteno usando como catalisadores zeólitas, nas quais sabe-se que a reação de produção de propeno ocorre nos sítios ácidos via reações de oligomerização e

craqueamento. Entretanto, o entendimento de cada etapa do processo em zeólitas requer maior compreensão sobre o mecanismo (Konzen, J., 2015).

Em relação ao processo de oligomerização do etileno, ressalta-se que esta etapa é considerada importante para definir a distribuição de átomos de carbono no produto final. Por conseguinte, o desenvolvimento de tecnologias através de catalisadores ativos e estáveis para o processo de oligomerização de etileno é fundamental para a conversão do etanol ou butanol no combustível final, isto é, no biocombustível para aviação.

A oligomerização do etileno pode ser conduzida com eficiência por catalisadores homogêneos e heterogêneos, tendo os metais de transição como os sítios ativos. A catálise heterogênea é uma alternativa à catálise homogênea tradicional, do ponto de vista da química verde. Portanto, existe maior número de pesquisas visando desenvolver catalisadores heterogêneos para o processo de oligomerização do etileno (Attanatho, L., Lao-ubol, S., Suemanotham, A. et al., 2020).

Desta forma, um número considerável de catalisadores podem ser utilizados para a reação de oligomerização com o objetivo de aumentar a eficiência na obtenção do produto final a partir do etanol ou isobutanol. Por estas razões citadas, este trabalho apresentará um estudo baseado na prospecção tecnológica a fim de avaliar novas rotas tecnológicas e catalisadores para a tecnologia ATJ ou processos estabelecidos para a obtenção do bioquerosene de aviação.

2.6 - Prospecção Tecnológica

Uma das principais características das inovações tecnológicas é o dinamismo. Por esta razão, organizações acadêmicas, de pesquisa e desenvolvimento (P&D) e governamentais precisam estar atentas às mudanças que o mercado e a sociedade demandam tecnologicamente. Estas mudanças podem estar sujeitas a forças competitivas do mercado, e associadas a sistemas sociais, econômicos, políticos e ambientais, complexos e desafiadores (Teixeira, L., 2013).

O desenvolvimento e as transformações futuras apresentam incertezas, mas há evidências em tentativas sistemáticas que mostram ser possível estimar condições futuras com base nas perspectivas presentes, quando estas são

bem direcionadas, e assim elaborar prospecções tecnológicas de curto e médio prazo bem sucedidas (Coelho, 2003).

Os estudos prospectivos, ou de prospecção tecnológica, buscam agregar valor às informações do presente, transformando-as em conhecimento que possa subsidiar os tomadores de decisão e os formuladores de políticas na elaboração de suas estratégias de inovação, bem como na identificação de rumos e oportunidades futuras para os diversos atores sociais (Teixeira, L. 2013). Santos et al. (2004) afirmam que: "abordagens e processos de natureza prospectiva buscam entender as forças que orientam o futuro, visam promover transformações, negociar espaços e dar direção e foco às mudanças. " Os métodos de prospecção constituem uma ferramenta valiosa para orientar esforços empreendidos para o desenvolvimento de tecnologias (novas ou adaptativas). O propósito último não é desvendar o futuro, mas delinear e testar visões possíveis e desejáveis para que, no presente, sejam feitas escolhas que contribuirão, de forma positiva, para a construção do futuro desejável (Mayerhoff, 2008).

O mapeamento tecnológico pode ser realizado em bancos de dados de patentes e artigos. Existem muitas vantagens no uso dessa fonte de informação tecnológica, dentre elas, destaca-se a facilidade de acesso às bases de dados disponibilizadas gratuitamente na internet (Louback, 2017). Para o pesquisador estes documentos são uma das ricas fontes de informação atualizada sobre o estado-da-arte, novas ideias e resolução de problemas. Desta forma, os documentos de artigos científicos e patentário podem conduzir a uma maior produtividade de uma demanda ou necessidade tecnológica, inseridas em atividades de pesquisa e desenvolvimento (AMPARO et al, 2012). Por fim, vale ressaltar que, no Brasil, visando incentivar a inovação e à pesquisa científica e tecnológica, foi sancionada a Lei Nº10.973, de 2 de dezembro de 2004, que estabelece medidas de incentivo à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo, com vistas à capacitação tecnológica, ao alcance da autonomia tecnológica e ao desenvolvimento do sistema produtivo nacional e regional do País (Redação pela Lei nº 13.243, de 2016).

Capítulo 3. Metodologia para o estudo de prospecção tecnológica

O mapeamento tecnológico foi realizado através da busca por artigos e patentes em sites de diretórios de grupos de pesquisa e bases de dados específicas, que serão mencionados a seguir com detalhes. Estas bases e diretórios foram escolhidos porque apresentam relevância para os estudos acadêmicos e possuem um extenso banco de documentos, possibilitando a consulta de artigos e patentes que destacam novas rotas tecnológicas e catalisadores para a tecnologia ATJ, focando principalmente nas etapas de desidratação e oligomerização.

3.1 - Mapeamento de artigos

3.1.1 - Diretório dos grupos de pesquisa no Brasil - CNPq

Inicialmente, realizou-se a pesquisa na base de dados do Diretório dos Grupos de Pesquisa do CNPq.

Segundo a página virtual, o Diretório dos Grupos de Pesquisa no Brasil constitui-se no inventário dos grupos de pesquisa científica e tecnológica em atividade no País.

Os grupos de pesquisa inventariados estão localizados, principalmente, em universidades, instituições isoladas de ensino superior com cursos de pós-graduação *stricto sensu*, institutos de pesquisa científica e institutos tecnológicos.

O uso da base de dados deste Diretório tem por finalidade analisar a distribuição de grupos segundo a instituição e as pesquisas que esta contém, relacionadas à tecnologia ATJ e/ou catalisadores utilizados para melhorar esta tecnologia.

Para começar a pesquisa, na página inicial em "Buscar Grupo", os campos foram preenchidos da seguinte forma: Base corrente> Censo:Atual > Termo de busca > Busca Exata> Consultar por: Linha de Pesquisa> Aplicar a busca nos campos: Nome do grupo, nome da linha de pesquisa e palavra-chave da linha de pesquisa. Para realizar a busca, foram utilizadas as palavras-chave: bioquerosene de aviação, bioquerosene, ATJ, rota ATJ, processo ATJ, tecnologia ATJ, querosene parafínico.

A busca na base de dados do CNPq foi realizada entre 10 de março de 2021 a 30 de março de 2021.

3.1.2 - Base Scopus

A base Scopus é um dos maiores bancos de dados existentes e de grande relevância para as pesquisas acadêmicas.

As palavras-chave escolhidas estão relacionadas principalmente às etapas da tecnologia ATJ, que são consideradas as com maiores níveis de complexidade, por diversos fatores químicos, como a etapa de desidratação do álcool e oligomerização do eteno. Adicionalmente, buscou-se encontrar novas tecnologias relacionadas ao processo ATJ. O período de busca foi abrangente por se tratar de uma tecnologia com rotas conhecidas e com outras rotas e tecnologias recentes. Na busca foram encontrados artigos relacionados ao tema desde 1960 até o ano atual, 2021. A faixa de tempo é longa, justamente por se tratar de um tema com etapas químicas complexas, as quais foram muito estudadas, e agora podem ser úteis no processo de produção do biocombustível ATJ. A busca na base de dados Scopus foi realizada entre 10 de março de 2021 a 30 de março de 2021.

A Tabela 2 a seguir apresenta as palavras-chaves escolhidas relacionadas com a tecnologia ATJ.

Tabela 2: Palavras-chaves utilizadas na busca de artigos utilizando a base de dados Scopus

Tecnologia ou etapa de produção	Palavra - chave utilizada na busca
Processo ATJ	"ATJ process"
Desidratação intramolecular do etanol	"Intramolecular" AND "dehydration" AND "of" AND "ethanol"
Etapa de oligomerização do eteno	"Renewable" AND "oligomers"
Desidratação de álcoois	"Alcohol dehydration"

3.2 - Mapeamento de Patentes

3.2.1 - Base de busca de patentes

Para realizar a pesquisa por patentes, foram selecionadas três bases de busca: a base européia *European Patent Office* (Espacenet), a base norte-americana *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e a base de patentes brasileiras do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). A base

Espacenet é muito completa pois apresenta patentes de diversos países, incluindo documentação patentária de países que não pertencem ao continente europeu. Por outro lado, a base USPTO tem como acervo patentes e marcas dos Estados Unidos. E a base nacional do INPI que contém pedidos e patentes concedidas no Brasil. No INPI é possível solicitar cadastro para ter acesso às patentes ou pesquisar anonimamente. A busca realizada na página virtual do INPI consiste em digitar a palavra-chave, preencher o campo "contenha" com "todas as palavras", pois isso evita que pesquisas que não tenham conexão com o tema sejam apresentadas; e por fim, preencher o último campo como "título", lugar do texto em que deve aparecer a palavra-chave.

A pesquisa por patentes teve início em 03 de abril de 2021 e fim em 22 de abril de 2021.

As palavras-chaves utilizadas para cada busca nas bases patentárias, foram as mesmas usadas na pesquisa de artigos, as quais estão mostradas na Tabela 2.

Capítulo 4 - Resultados e discussão

4.1 - Resultados da busca de artigos no Diretório dos grupos de pesquisa no Brasil - CNPq

A busca no Diretório dos grupos de pesquisa no Brasil - CNPq apresentou 4 resultados, restritos às palavras-chave "bioquerosene de aviação" e "bioquerosene". Um resultado baixo, considerando que desde 2014 a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP autorizou, através da Resolução Nº 63, a introdução do bioquerosene na matriz energética nacional. Na Tabela 3 relacionam-se os grupos de pesquisa encontrados e as correspondentes instituições.

Tabela 3: Resultados encontrados através do Diretório dos grupos de pesquisa no Brasil

Palavra-chave	Grupos de pesquisa	Instituição
"Bioquerosene de aviação"	LEQA - Grupo de Estudo em Química Ambiental	Universidade Federal da Paraíba
"Bioquerosene"	BIOFORENSE-i	Universidade Federal de Pelotas

Espécies vegetais para biodiesel e bioquerosene	Universidade Federal de Pelotas
Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa - PEB	Universidade Federal de Sergipe

O Diretório não mostrou grupos de pesquisa ou projetos registrados, relacionados com processo ATJ, e nenhum resultado foi obtido com as palavras-chaves: ATJ, rota ATJ, processo ATJ, tecnologia ATJ e querosene parafínico. Cabe destacar, que em 2019, a tecnologia ATJ foi autorizada pela ANP como rota de produção de querosene alternativo, por isso a busca realizada não mostrou resultados. No entanto, a ausência de dados na pesquisa dos diretórios, também pode estar relacionada com a forma abrangente que a linha de pesquisa foi cadastrada. Por exemplo, se o grupo de pesquisa que atua em tecnologia de produção de bioquerosene cadastra a linha de pesquisa como “produção de biocombustíveis” ou “produção de hidrocarbonetos renováveis”, não seria encontrado resultado com as palavras chaves definidas neste trabalho. Caso a linha de pesquisa fosse cadastrada de forma restrita, especificando outras tecnologias autorizadas para a produção de bioquerosene, como: HEFA, Fischer-Tropsh ou SIP, o grupo de pesquisa também não seria identificado.

4.2 - Resultados da busca por artigos na base de dados Scopus

A busca por artigos na base Scopus mostrou uma quantidade elevada de pesquisas sobre estudos e tecnologias relacionadas a rota ATJ para a produção de bioquerosene. Abaixo, na Tabela 4 cita-se o número de documentos encontrados de acordo com cada palavra-chave proposta.

Tabela 4: Número de documentos encontrados na base Scopus de acordo com as palavras-chave utilizadas. O símbolo ">" indica uma quantidade maior do que a descrita

Palavra-chave	Quantidade de documentos encontrados
"ATJ process"	50

<i>"Intramolecular" AND "dehydration" AND AND "ethanol"</i>	32
<i>"Renewable" AND "oligomers"</i>	>200
<i>"Alcohol" AND "dehydration"</i>	>2000

A quantidade de artigos encontrada ultrapassou dois mil resultados, inviabilizando a seleção de documentos científicos relacionados ao tema proposto. Portanto, deve-se ressaltar que a busca por artigo baseada exclusivamente por palavras-chave pode resultar em uma contagem errônea, por incluir documentos científicos que não estão relacionados com o tema da pesquisa. Por esta razão, foi realizada a análise de artigos com um conjunto menor de publicações, as quais apresentavam conteúdo correspondente ao objetivo do trabalho, afim de obter uma estimativa sobre o cenário das pesquisas relacionadas a tecnologia ATJ.

Inicialmente, foram selecionados um conjunto de 100 artigos, encontrados com as palavras-chave contidas na Tabela 4. Após a leitura dos títulos e resumos, alguns artigos foram excluídos da seleção, visto que não correspondiam ao tema deste trabalho. Então, restaram 52 artigos que correspondiam ao objetivo da busca, os quais estão relacionados na Tabela - Anexo A, ao final deste trabalho.

A partir das palavras-chave citadas, do título e da leitura do resumo, os 52 artigos selecionados foram divididos nos seguintes tópicos: análises econômicas, análises físico-químicas, catalisadores heterogêneos, catalisadores homogêneos, cinética de reação, conversão do etanol em combustível, desidratação do etanol, oligomerização do eteno, tecnologias ATJ e zeólitas. A quantidade de artigos identificada em cada tópico está descrita na Tabela 5. Contudo, é importante destacar que alguns artigos tratam mais de um tópico, conforme especificado na Tabela - Anexo A. Por exemplo, artigos que descrevem a desidratação do bioetanol a eteno, incluem também uma análise econômica comparativa de obtenção do eteno a partir de frações do petróleo. Ou ainda, artigos que abordam a etapa de oligomerização, descrevem e caracterizam catalisadores propostos para este fim.

Tabela 5: Quantidade de artigos segundo os tópicos selecionados para a tecnologia ATJ

Tópicos	Quantidade de artigos
Análises econômicas	6
Análises físico-químicas	5
Catalisadores heterogêneos	25
Catalisadores homogêneos	2
Cinética de reação	4
Conversão do etanol em combustível	8
Desidratação do etanol	17
Oligomerização do eteno	11
Tecnologias ATJ	12
Zeólitas HZSM-5	12

Afim de facilitar a compreensão da Tabela 5, cabe explicar que o tópico “Catalisadores heterogêneos” contempla também os artigos quantificados no tópico “Zeólitas HZSM-5”. Este último tema foi colocado de forma independente apenas para destacar o significativo número de artigos que tratam sobre este catalisador heterogêneo em específico (12). Praticamente, metade dos artigos que estudavam catalisador heterogêneo, usaram esta zeólita. A HZSM-5 é tratada como um catalisador bifuncional, e mostrou-se eficiente nas reações de desidratação de etanol a eteno, em temperaturas mais baixas que as convencionais, e na modificação do mecanismo da reação de oligomerização do eteno para produzir hidrocarbonetos líquidos (C10 – C20). A importância da zeólita HZSM-5 foi destacada pelo ponto de vista econômico, devido o alto rendimento de conversão de etanol a eteno em condições mais brandas, o que representa uma redução dos gastos energéticos para as indústrias.

Os sólidos zeolíticos podem ser definidos como aluminossilicatos cristalinos microporosos, que geralmente compõem um aglomerado polimérico inorgânico, formado por uma rede tridimensional de tetraedros de silício e alumínio unidos por átomos de oxigênio. As zeólitas apresentam como características: grande estabilidade térmica; estrutura microporosa, capaz de atuar como uma “peneira molecular”; capacidade de troca iônica com espécies que podem atuar como

sítios ativos em diversas reações; acidez interna considerável (Brønsted e Lewis) e elevada área superficial. Estas interessantes propriedades fazem com que as zeólitas sejam amplamente utilizadas como catalisadores em diversas reações dentro da petroquímica (Margeta, et. al., 2014), comprovando a presença da zeólita em muitos documentos científicos reportados na literatura. No que se refere à conversão direta de etanol a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (CDE), os estudos têm se concentrado na utilização de zeólitas HZSM-5 modificadas (mesoestruturadas e/ou impregnadas como metais de transição). Para este tipo de processo usando a zeólita HZSM-5, é necessário a utilização adequada da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR da zeólita). Em processos realizados com valores de SAR muito elevados, ocorre a desativação precoce do catalisador, e a formação de grandes quantidades de compostos aromáticos. Geralmente, os processos usando zeólitas com SAR entre 50 e 250, são os que favorecem o poder catalítico nas reações. Outro parâmetro crítico na CDE é a temperatura reacional, a qual deve estar na faixa entre 300-400 °C, para favorecer a formação de olefinas e parafinas. Caso a CDE seja conduzida na faixa de temperatura superior a 400°C, ocorrerá a decomposição das α -olefinas, geralmente, formando CO , CO_2 e H_2 . (Faustino, J., 2019)

As zeólitas possuem inúmeras aplicações industriais, porém apresentam limitações difusionais, provocadas principalmente pela estrutura predominantemente microporosa deste tipo de sólido. Estas imperfeições na superfície microporosa da zeólita, em muitos casos, potencializam a sua desativação, devido à formação de carvão sobre as superfícies do sólido, o que dificulta o acesso a superfície interna da zeólita (Mascarenhas, et. al., 2011, Possato, et. al., 2013). Com o intuito de superar as imperfeições nas zeólitas, diferentes técnicas são usadas, visando alterações na morfologia do sólido, por meio da modificação do diâmetro e do volume de poros, para promover aumentos significativos na sua área específica. Neste contexto, a técnica de “dessilicação” tem sido intensivamente utilizada para a modificação da zeólita, posterior a sua síntese. Esta técnica de alteração da morfologia da zeólita, é baseada no emprego de uma solução alcalina (NaOH , TPAOH , NH_4OH , etc.) para promover uma remoção parcial de silício da estrutura. Este método provoca a formação de “buracos” com dimensões mesoporosas na estrutura do sólido, promovendo assim uma maior acessibilidade à superfície interna do

mesmo e tornando o catalisador resistente à desativação (Possato, et. al., 2013; Li, et. al., 2013; Lourenço, et. al., 2012; Meyen, et. al., 2009; Tang, et. al., 2012).

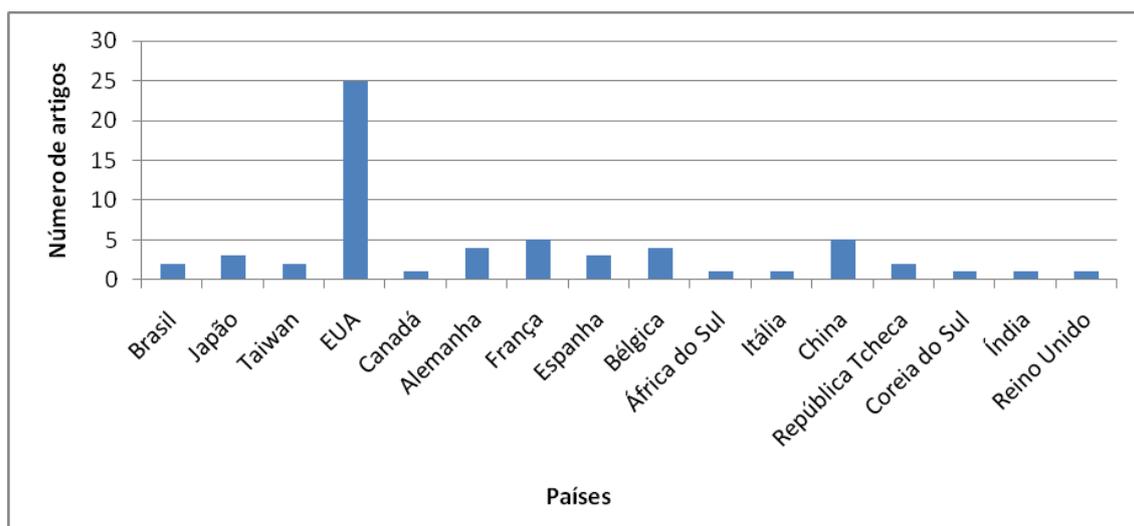
Entre os catalisadores empregados na tecnologia ATJ, foi possível identificar a predominância nas pesquisas por catalisadores heterogêneos (incluindo zeólitas HZSM-5), com um total de vinte e cinco artigos, enquanto que para catalisadores homogêneos, apenas dois artigos foram encontrados durante a pesquisa.

Por outro lado, os artigos selecionados mostraram que muitos estudos são voltados para a análise econômica (6). Este comportamento era esperado por se tratar de uma tecnologia recente e estar relacionada com a sustentabilidade. A relevância da análise econômica na rota ATJ está relacionada com inserção da preocupação com o meio ambiente e com as questões econômicas e sociais. Alguns trabalhos de avaliação econômica mostraram a comparação entre os custos do processo ATJ considerando diferentes matérias-primas como bioetanol e outros tipos de álcoois obtidos a partir de fontes sacarídeas, amiláceas e lignocelulósicas (Artigo apresentado na Tabela - Anexo A: *Stochastic techno-economic analysis of alcohol-to-jet fuel production*. Yao, G. et al., 2017). Além disso, os estudos de análise econômica também destacaram a importância de avaliar a produção de eteno, uma das mais importantes commodities da indústria petroquímica. A produção do eteno é conduzida por meio da desidratação do bioetanol e da conversão do éter bio-dimetílico (bio-DME) em olefinas. O artigo *Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production* (2013) mostrou que dois dos estudos de caso considerados (etanol brasileiro e etanol via síntese indireta a partir do gás de síntese) permitiram a produção de etileno com custo competitivo.

Dentre os artigos que tratam a desidratação do etanol, há estudos sobre catalisadores, propostas de métodos de desidratação e rotas para se obter outros biocombustíveis, além do ATJ, e outros produtos químicos derivados, como o eteno, de alto valor agregado.

Outro aspecto importante desta busca de artigos foi o destaque entre os países que apresentaram maior número de artigos. O Gráfico 1 mostra a quantidade de artigos produzidos por países, considerando os cinquenta e dois (52) artigos selecionados.

Gráfico 1: Quantidade de artigos publicados por país



Fonte: Próprio autor.

No Gráfico 1 é observado que o número de países é maior que a quantidade de artigos encontrados porque, em alguns casos, houve a participação de mais de uma instituição por pesquisa.

Entre os países com maior número de publicações de artigos sobre o método ATJ ou a alguma etapa do processo, estão os Estados Unidos, China e França. O destaque dos Estados Unidos deve-se ao fato de ser o maior produtor de etanol do mundo e por possuir políticas públicas de incentivo à produção e ao uso de biocombustíveis (Plano de Vão para Biocombustíveis de Aviação no Brasil: Plano de Ação, 2013). Por outro lado, com menor número de artigos, encontra-se o Brasil, segundo maior produtor de etanol do mundo, que também mostrou publicações sobre a rota ATJ, baseadas nos estudos da Braskem e da Universidade Federal do Paraná (UFPR) em parceria com a Unidade de Bioenergia, Laboratório Nacional de Energia e Geologia de Lisboa e com o Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

O estudo da Braskem publicado em um artigo em 2009, trata da exploração do eteno, obtido a partir do bioetanol (Artigo apresentado na Tabela - Anexo A: Bio-ethanol based ethylene. Morschbacker, A., 2009). O artigo indica produtos como o polietileno e outros polímeros. O estudo relata a eficácia da captura de CO₂ na produção dos produtos oriundos do bioetanol, e a baixa pegada de carbono no processo de síntese destes polímeros derivados do eteno.

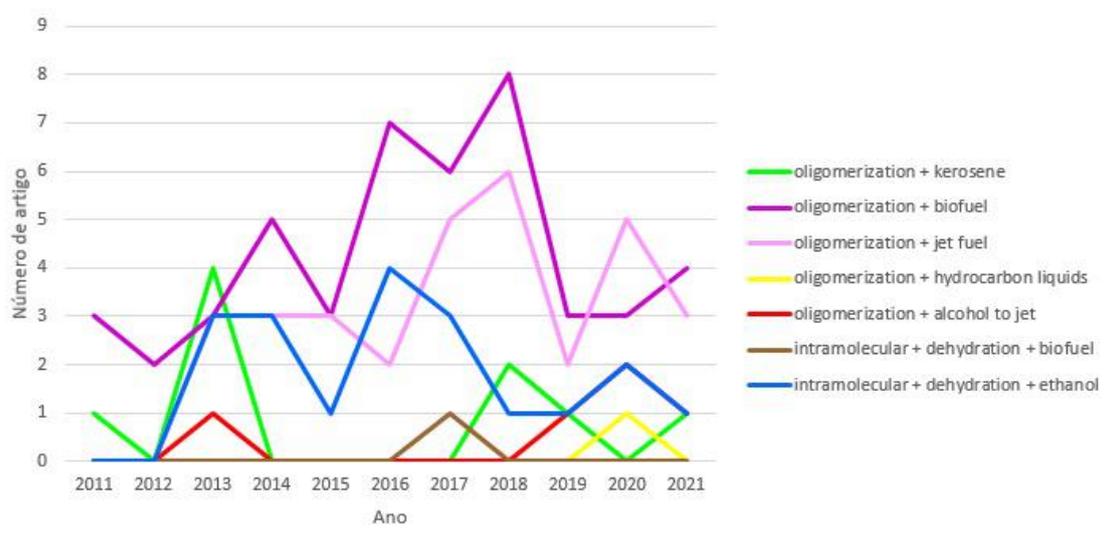
De outra forma, o artigo da UFPR publicado em 2015 (*Current Pretreatment Technologies for the Development of Cellulosic Ethanol and Biorefineries*, 2015 – Tabela – Anexo A), mostrou que um biocombustível obtido pela rota ATJ, utilizando como matéria-prima etanol produzido a partir de biomassa lignocelulósica, pode ser utilizado em mistura com hidrocarbonetos comercialmente disponíveis. Os resultados confirmaram que a mistura final possui propriedades físico - químicas e de combustão similares ao combustível de origem fóssil.

Um fato a se destacar é que o Brasil tem grande potencial para a produção de biocombustível de aviação a partir da rota ATJ, devido sua grande quantidade e diversidade de biomassa, e território disponível para cultivo e produção. Além disso, o país possui há muitos anos, programas de incentivo ao uso do etanol, que poderia direcionar esta matéria-prima à rota ATJ. Entretanto, não há plantas produtoras de etanol específicas para a produção de biocombustível de aviação utilizando a rota ATJ ou qualquer outra rota, o que inviabiliza o abastecimento contínuo de aeronaves com o biocombustível. Esta carência de biocombustível de aviação sobre a demanda deste setor de transporte reflete a falta de incentivos e políticas públicas e privadas, quanto à produção e ao fomento para pesquisas, que contribuam na introdução do bioquerosene SPK-ATJ na matriz energética nacional.

Diante da falta de investimentos na produção de biocombustíveis de aviação foi realizado outro estudo, o qual denominamos "análise temporal", que pretende avaliar a evolução do número de publicações, artigos e patentes, relacionadas ao processo ATJ no período de 2013 a 2020. Para acompanhar a evolução do número de artigos foi utilizada a base de dados Scopus, que possibilitou a contagem dos artigos publicados por ano ou no período estabelecido pelos filtros de busca, de acordo com as palavras-chave propostas: *oligomerization and kerosene*, *oligomerization and biofuel*, *oligomerization and jet fuel*, *oligomerization and hydrocarbon liquids*, *oligomerization and alcohol to jet*, *intramolecular and dehydration and biofuel*, *intramolecular and dehydration and ethanol*. Estas palavras-chaves se apresentaram restritas à busca, facilitando a identificação de artigos direcionados ao tema proposto para esta prospecção. Além disso, foi dado um maior destaque às etapas de oligomerização e

desidratação, relevantes na rota ATJ. O resultado da análise temporal de artigos pode ser visualizado no Gráfico 2.

Gráfico 2 : Tendência de publicação de artigos por palavras-chave ao longo de dez anos



Fonte: Próprio autor.

Observando o Gráfico 2 é possível verificar que o período compreendido entre 2014 e 2018 foi o de maior número de publicações. Destacando-se os artigos que possuem os termos *oligomerization and biofuel* (29) e *oligomerization and jet fuel* (19). Provavelmente, o aumento das pesquisas nesse período contribuiu para que a ASTM conseguisse certificar em 2018 o SPK-ATJ como uma nova qualidade de querosene alternativo. Nesse mesmo período, publicaram-se 13 artigos que possuem o termo *intramolecular and dehydration and ethanol*. Este resultado confirma que no período as pesquisas foram direcionadas fundamentalmente ao desenvolvimento da reação de oligomerização para a obtenção do biocombustível. Esta é uma etapa que exige um alto controle de reação e catalisadores específicos, os quais detém limitada exploração científica.

4.3 - Resultado da busca por patentes

A primeira busca por patentes foi realizada usando a base de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), que reúne a base de patentes brasileiras. Os resultados desta consulta são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultado da busca por patentes no site do INPI

Palavras – chave	Quantidade de patentes encontradas na base de dados do INPI
Processo ATJ, ATJ, álcool para aviões a jato	0
Desidratação intramolecular do etanol	0
Oligômeros renováveis	0
Desidratação de álcoois	16

A partir dos resultados mostrados na tabela anterior é possível verificar que não foi identificada nenhuma patente no Brasil relacionada à tecnologia ATJ e também à produção de oligômeros renováveis. A ausência de dados pode ser atribuída ao número reduzido de grupos de pesquisa e de artigos brasileiros relacionados com o tema de Bioquerosene, conforme mostrado na Tabela 3.

As únicas patentes identificadas tratam sobre a desidratação de álcoois, etapa estudada há muitos anos. As patentes sobre desidratação de álcoois referem-se a documentos depositados na base do INPI no período de 1977 a 2018.

Na Tabela 7 são apresentadas as dezesseis patentes encontradas, relacionadas com a "desidratação de álcoois".

Tabela 7: Resultado da busca por patentes referentes à desidratação de álcoois, na base de dados do INPI

IPC	Título
C07C 1/24	Processo de desidratação de álcoois em olefinas compreendendo a reciclagem de álcoois.
C07C 1/24	Processo de desidratação dos álcoois em olefinas que compreendem uma etapa de seletivação do catalisador
C07C 1/24	Processo para a preparação olefinas pela desidratação de álcoois com menores efeitos colaterais compreendendo a adição de ácidos orgânicos.
C07C 1/24	Processo para a preparação olefinas pela desidratação efeitos colaterais compreendendo a adição de enxofre.

C07C 1/24	Alumino silicato cristalino modificado para desidratação de álcoois.
C07C 1/24	Processo de obtenção de olefinas via desidratação catalítica de álcoois com zeólita y desaluminizada e uso desta em processos similares.
C07C 5/27	Método de desidratação e de isomerização de álcoois em C4, utilizando um sólido amorfo com porosidade adaptada.
B01J 29/06	Método para fazer um catalisador compreendendo uma zeólita modificada por fósforo para ser usada em um processo de desidratação de álcoois.
C07C 1/00	Desidratação catalítica de álcoois usando catalisadores ácidos não voláteis.
B01J 29/84	Desidratação catalítica de álcoois utilizando fase pura, calcinado único e múltiplos site de catalisadores heterogêneos.
C07C 1/24	Processo para desidratação de álcoois.
C07C 1/24	"Processo para desidratação de um ou mais álcoois".
B01D 3/40	Aparelhagem para reduzir o consumo energético das instalações de desidratação de álcoois, utilizando a glicerina ou os glicóis como absorvente e procedimento para por a mesma em funcionamento.
C07C 1/24	Destilação reativa para a desidratação de álcoois mistos;
-	Processamento e aparelho para a desidratação de álcoois em frio.
-	Fabricação e uso de catalisadores para a desidratação de álcoois.

Cabe ressaltar que a busca com a palavra-chave “Desidratação intramolecular do etanol” não ofereceu nenhum resultado. Por outro lado, a maior das patentes encontradas com a palavra-chave "Desidratação de álcoois", referem-se à desidratação intramolecular do etanol, quando é retirada uma molécula de água de “dentro” da própria molécula de álcool formando o respectivo alceno.

O uso da palavra-chave “Desidratação de álcoois” possibilita uma abrangência do tema muito ampla, e por isso outras patentes também foram encontradas, como por exemplo: a patente “Destilação reativa para a desidratação de álcoois mistos”, que se refere à tecnologia que visa a retirada de água livre do etanol hidratado com o objetivo de produzir etanol anidro. Em outras patentes como: “Processo para desidratação de álcoois” e “Processo para desidratação de um ou mais álcoois”, não foi possível definir o tipo de desidratação a partir do título. A segunda base de dados utilizada para a busca de patentes foi a *United States Patent and Trademark Office*, a qual reúne os documentos patentários pertencentes aos Estados Unidos. A pesquisa das patentes foi conduzida utilizando as mesmas palavras-chave citadas na Tabela 4, e os resultados são mostrados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Resultado da busca por patentes na base de dados *United States Patent and Trademark Office* (USPTO), usando a palavra-chave “ATJ process”

Número da patente	Título
10,323,198	High density renewable fuels from zizaenes
10,253,336	High density fuels based on longifolene
10,246,655	High density renewable fuels from santalenes
10,246,654	High density renewable fuels based on barbatene and thujopsene
10,113,130	High density/high cetane renewable fuel blends
10,053,643	Fuels and lubricants from bisaboline
9,862,655	Methods and systems for producing jet-range hydrocarbons

Tabela 9: Resultado da busca por patentes na base de dados *United States Patent and Trademark Office* (USPTO), usando a palavra-chave “Renewable oligomers”

Número da patente	Título
8,975,461	Renewable jet fuel blendstock from isobutanol
8,373,012	Renewable jet fuel blendstock from isobutanol

A busca com a palavra-chave: *"Intramolecular dehydration of ethanol"* não mostrou nenhum resultado na base de dados *United States Patent and Trademark Office (USPTO)*.

A pesquisa com a palavra-chave *"Alcohol dehydration"* encontrou quinhentos e oitenta e sete (587) patentes sobre esta etapa do processo. Quando adicionado a palavra-chave *"AND alcohol to jet"*, não foram encontrados resultados.

Contudo, utilizando a base de dados europeia, *European Patent Office*, a qual também inclui patentes de países que não pertencem a Europa, foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultado da busca por patentes na base de dados *Espacenet*, usando a palavra-chave *"ATJ process"*

Código da patente	Título	País
KR102155613B1 (A)	A method for producing the higher alkene from butene by using mesoporous alluminosilicate catalyst	Coreia do Sul
KR102090402B1	A method for producing the higher alkene from butene by using desilicated pentasil structure zeolite catalyst	Coreia do Sul
US10113130B1	High density/high cetane renewable fuel blends	Estados Unidos
US10323198B1	High density renewable fuels from zizaenes	Estados Unidos
US10253336B1	High density fuels based on longifolene	Estados Unidos
US10246655B1	High density renewable fuels from santalenes	Estados Unidos
US10246654B1	High density renewable fuels based on barbatene and thujopsene	Estados Unidos
US1005364B1	Fuels and lubricants from bisabolone	Estados Unidos
US2002087737A1(B2)	Computer System and method providing a memmory buffer for use	Estados Unidos

	with native and platform - independent software code.	
US2015376089A1	Methods and systems for producing jet-range hydrocarbons.	Estados Unidos
WO2018053507A2	Production of sesquiterpene products and related molecules.	-

A busca de patentes utilizando a palavra-chave "*Intramolecular dehydration of ethanol*" encontrou na base de dados Espacenet, 7651 documentos patentários. Cabe destacar, que a pesquisa considerou o uso de termos idênticos, mas, a maior parte das patentes encontradas tratavam da desidratação do etanol, remoção de água livre, e não da desidratação intramolecular do etanol, etapa anterior à reação de oligomerização para então produzir bioquerosene de aviação através da rota ATJ.

Na busca por patente com a palavra-chave "*Renewable oligomers*" foram encontradas seis mil, setecentos e trinta e oito (6.738) patentes. A maior quantidade de patentes apresentadas descreve tratamentos químicos e físicos com matérias-primas naturais, óleos naturais por exemplo, que tem como destino participar de rotas tecnológicas de produção de biocombustíveis, não necessariamente correspondentes à rota ATJ.

De outra forma, a pesquisa por patentes usando a palavra-chave "*Alcohol dehydration*" identificou que, o alto número de patentes encontrado reflete os mesmos resultados encontrados anteriormente nas outras duas bases. Estes resultados mostram que a maior parte dos trabalhos se referem à remoção de água livre do etanol hidratado para produzir etanol anidro. Assim, o número de patentes apresentadas foi de duzentos e vinte e oito mil quinhentos e vinte e cinco (228.525). Nesta busca os assuntos com maior abordagem, presentes em maior número de documentos patentários foram sobre temas econômicos, uso de catalisadores e métodos específicos de purificação, entre outros.

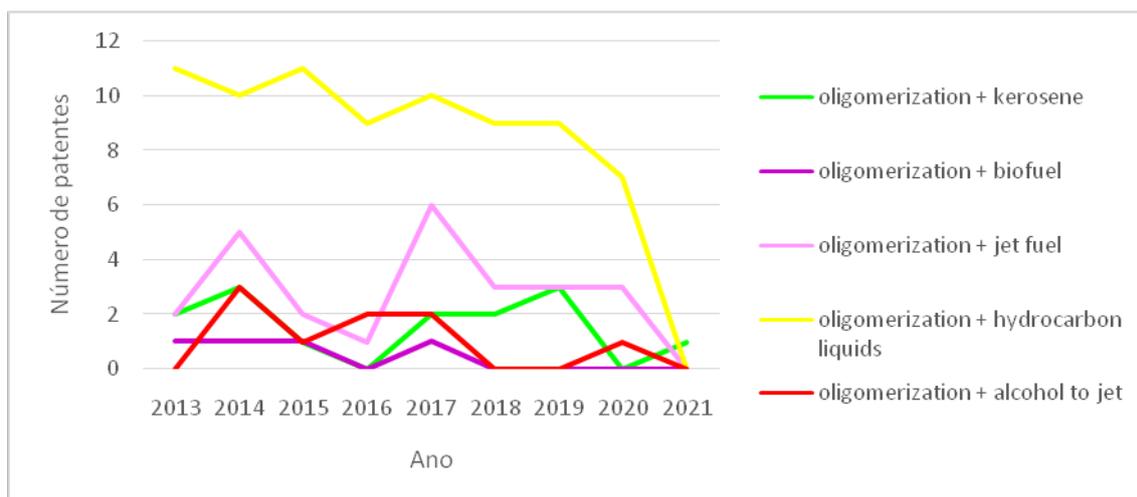
Dentre os países com maior número de patentes, destaca-se os Estados Unidos, sendo também considerado um dos países com maior número de publicações em artigos sobre a tecnologia ATJ. O total de nove (9) patentes encontrados na USPTO, e ao menos oito (8) na base Espacenet, confirma a detenção de técnicas do processo ATJ por parte dos Estados Unidos, visto que

outros países não possuem um número significativo de patentes publicadas, como se evidencia na base de dados da Europa, espacenet, a qual inclui patentes de todo o mundo.

Nos Estados Unidos, há políticas públicas rígidas quanto a produção e utilização de biocombustível em meios de transporte como na aviação comercial, o que torna a produção e uso de biocombustíveis atrativa para os produtores e compradores, incentivando assim pesquisas relacionadas aos diversos tipos de biocombustíveis derivados do etanol em universidades e empresas de pesquisa e desenvolvimento. Basta observar o site da ICAO, o qual disponibiliza em tempo real as trajetórias de voos que utilizam o biocombustível para aviação, os quais ocorrem principalmente entre os Estados Unidos e Norte da Europa.

Na busca por patentes também é interessante realizar uma análise temporal. A consulta foi realizada na plataforma *Patent Inspiration*, utilizando as mesmas palavras-chaves da análise temporal dos artigos, em um período de dez (10) anos. No Gráfico 3 se representa a evolução de publicação de patentes por palavras-chave ao longo dos últimos dez anos.

Gráfico 3: Tendência de publicação de patentes por palavras-chave ao longo de dez anos



Fonte: Próprio autor.

Observa-se no gráfico que ao longo dos últimos dez anos não apareceram documentos patentários referentes às palavras-chave *intramolecular and dehydration and biofuel* e *intramolecular and dehydration and ethanol*. Estes resultados também foram observados em outras bases de busca de documentos científicos (artigos), pois a maior parte destes (patentes e artigos)

que tratam de desidratação não estão relacionados com a desidratação intramolecular do etanol. Em relação aos termos que incluem a etapa de oligomerização, foi encontrado maior número de publicações. Este assunto foi o que apresentou maior interesse neste intervalo de tempo de busca. Por outro lado, foi observado uma queda acentuada nas patentes aceitas sobre os temas que incluem oligomerização, hidrocarbonetos líquidos e o ATJ (álcool to jet) a partir de 2018, ano em que a ASTM certificou o SPK-ATJ como uma nova qualidade de querosene alternativo, provavelmente devido à consolidação desta tecnologia.

Capítulo 5 - Conclusão

- As rotas de obtenção do bioquerosene de aviação estão em destaque nas pesquisas relacionadas aos combustíveis renováveis para o setor, fundamentalmente devido à preocupação em reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE), que tendem a aumentar ao longo dos anos em virtude do aumento de mobilidade das pessoas e à integração comercial entre os países.
- Existe um notável interesse em rotas sustentáveis para a produção de biocombustíveis, com a finalidade de proporcionar uma diminuição das emissões de gases de efeito estufa gerados por todo processo de produção do querosene de aviação. Neste contexto destaca-se a tecnologia *alcohol to jet* (ATJ), umas das rotas com ciclo de vida mais sustentável.
- O presente estudo abordou cinco diferentes linhas de mapeamento tecnológico da tecnologia ATJ para a produção de bioquerosene, sendo elas: pesquisas existentes no Brasil (Diretório dos grupos de pesquisa do CNPq), produção de artigos em nível mundial utilizando o banco de dados da base Scopus, e depósitos de patentes, tanto no INPI, quanto nos Escritórios Europeu (European Patent Office – Espacenet) e norte-americano (United States Patent and Trademark Office - USPTO). Deste modo, foi possível obter uma visão geral do desenvolvimento desta tecnologia no contexto nacional e mundial.
- O panorama nacional analisado consultando as bases de dados com maior relevância brasileira, mostrou um número reduzido de artigos e patentes.

Este resultado reflete a falta de políticas públicas - como investimentos privados e estatais e estímulos fiscais com projetos de lei.

- A falta de incentivo à produção e pesquisa de combustíveis renováveis, que possam ser misturados a seus homólogos fósseis, torna distante o uso dos biocombustíveis em aeronaves. Esta dificuldade de inserção dos biocombustíveis ocorre com a empresa aérea Gol. Embora possua experiência com voos utilizando biocombustíveis, as aeronaves da Gol não operam com o biocombustível. Não há fornecimento contínuo do bioquerosene no Brasil, pois não existe uma unidade industrial destinada a este fim, visto que o processo de produção não é competitivo do ponto de vista econômico.
- O maior custo de produção do Bioquerosene, em relação ao combustível derivado de petróleo, acabaria sendo transferido não apenas para as empresas de aviação, mas indiretamente aos clientes, através dos preços das passagens aéreas podendo gerar perda de competitividade para e entre empresas do setor.
- Visando reduzir o custo de produção do bioquerosene, vem aumentando nos últimos anos o número de pesquisas, com foco no desenvolvimento de tecnologias de produção competitivas, e no sistema catalítico utilizado. Este comportamento foi observado tanto no cenário nacional, quanto no internacional.
- Na busca de patentes na base do INPI, usando a palavra-chave “Desidratação intramolecular do etanol”, não foi identificado nenhum resultado. Contudo, a maior parte das patentes encontradas com a palavra-chave “Desidratação de álcoois”, refere-se à desidratação intramolecular do etanol.
- Devido a palavra-chave “Desidratação de álcoois” ser abrangente, outras patentes foram encontradas, mas desconsideradas por não focarem na obtenção do alceno como matéria prima para oligomerização e produção do biocombustível.
- A desidratação de álcoois é uma rota largamente empregada para produzir olefinas e obter grande diversidade de petroquímicos verdes. Por isso, a busca com o termo desidratação de álcoois influenciou no número de

documentos científicos encontrados. No entanto, esses resultados também são de interesse para a tecnologia ATJ, que inicia com a mesma etapa de desidratação do álcool.

- Dentre as tecnologias alternativas prospectadas, as relacionadas com o sistema catalítico sobressaíram, com destaque para a catálise heterogênea, utilizada em ambas as etapas da tecnologia ATJ (desidratação do etanol e oligomerização do eteno).
- Considerável número de trabalhos citaram especificamente a zeólita HZSM-5 como catalisador heterogêneo bifuncional nas etapas de desidratação e de oligomerização, destacando sua capacidade de direcionar o mecanismo da reação à formação dos produtos de interesse em condições brandas, proporcionando estabilidade em ambas as etapas.
- No panorama internacional, destacam-se os Estados Unidos como o país com maior número de artigos e patentes publicados sobre as tecnologias relacionadas ao processo ATJ. Este comportamento, pode estar ligado ao volume de produção de etanol, e também às políticas públicas de incentivo à produção e uso do etanol (diminuição de taxas, obrigatoriedade em blends de combustível renovável e fóssil, programas de incentivo envolvendo a área acadêmica e grandes empresas, etc.).
- A prospecção mostrou que, o número de artigos direcionados à tecnologia ATJ para a produção de biocombustíveis foi de apenas 12 documentos, considerando as bases de dados nacionais e internacionais. Este conjunto de documentos científicos publicados entre 2013 e 2020, representa um número reduzido de pesquisas diante da necessidade de atendimento do setor aéreo.
- No período estabelecido de busca de artigos e patentes, observou-se um considerável número de artigos relacionados ao tema de análise econômica. Alguns destes trabalhos avaliam novas rotas para a tecnologia ATJ, outros comparam as tecnologias também certificadas para a produção de bioquerosene, como é o caso da tecnologia HEFA. Outros trabalhos mostraram uma visão muito inovadora, como o artigo *Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels*,

que comparou as tecnologias advindas de biomassa com outras rotas de propulsão elétrica e a energia solar para pequenas aeronaves.

- A partir da prospecção verificou-se que a tecnologia ATJ para a produção de biocombustível de aviação é pouco estudada, e é uma linha de pesquisa com oportunidades e limitações. Tais obstáculos a serem superados pela tecnologia ATJ será por meio do estímulo a incentivos fiscais, concorrência com combustíveis fósseis, competição entre biomassa e alimentos, adequações quanto aos melhores catalisadores das etapas de desidratação e oligomerização, e formas de integrar plantas de produção para baratear custos.
- As pesquisas sobre catalisadores eficientes, seletivos e com maior vida útil precisam ser incentivadas e desenvolvidas, focadas em ambas as etapas (desidratação e oligomerização), de forma a tornar a rota ATJ competitiva quanto eficiência de produção e custos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

“The potential and challenges of drop-in biofuels” IEA Bioenergy Task 39 ISBN: 978-1-910154-07-6 (electronic version). Junho de 2014. Disponível em <<http://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2014/01/Task-39-Drop-in-Biofuels-Report-FINAL-2-Oct-2014-ecopy.pdf>>. Acesso em 27 de junho de 2020.

A tendência dos créditos limpos e o programa renovabio. Equipe FG/A, 31 de março de 2021. Disponível em <<http://www.fga.com.br/blog/a-tendencia-dos-creditos-limpos-e-o-programa-renovabio.html>>, acesso em 03 de junho de 2021.

Agência Nacional de aviação civil. Empresas aéreas brasileiras transportam 104,4 milhões de passageiros em 2019. Publicado em 29 de janeiro de 2020. Disponível em <<https://www.anac.gov.br/noticias/2020/empresas-aereas-brasileiras-transportam-104-4-milhoes-de-passageiros-em-2019>>. Acesso em 12 de maio de 2020.

Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Biocombustíveis de aviação, publicado em 20 de outubro de 2016. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biocombustiveis-de-aviacao>>. Acesso em 22 de maio de 2020.

Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Combustíveis de aviação. Publicado em 30 de setembro de 2016. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1856-combustiveis-de-aviacao>>. Acesso em 16 de maio de 2020.

Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em 12 de maio de 2020.

Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Publicadas novas resoluções da ANP sobre combustíveis de aviação. Publicado em 08 de abril de 2019. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/5123-publicadas-novas-resolucoes-da-anp-sobre-combustiveis-de-aviacao>>. Acesso em 20 de maio de 2020.

Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis - Sistema de Legislação.

<<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacaoanp/resolanp/2015/abril&item=ranp-19-2015>>. Acesso em 20 de novembro de 2019.

Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis - Sistema de Legislação.

<<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacaoanp/resolanp/2019/abril&item=ranp-778-2019>>. Acesso em 16 de maio de 2020.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2015) ANP Resolution No. 19, April 15th, 2015, Especificação do Etanol Anidro Combustível (EAC), ao Etanol Hidratado Combustível (EHC) e ao Etanol Hidratado Combustível Premium (EHCP).

ALBUQUERQUE, N. MAIA, A. ET AL. Apresentação. Curso 2. Rotas Tecnológicas para produção de combustíveis para aviação. 1º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para aviação. ANP. Embraer, 2019.

Attanatho, L., Lao-ubol, S., Suemanotham, A. et al. Jet fuel range hydrocarbon synthesis through ethylene oligomerization over platelet Ni-AISBA-15 catalyst. SN Appl. Sci. 2, 971 (2020). Disponível em <<https://doi.org/10.1007/s42452-020-2784-2>>. Acesso em 24 de novembro de 2020.

Banco de dados dos Estados Unidos, United States Patent and Trademark Office. Disponível em < <https://www.uspto.gov/>>. Acesso em 03 de abril de 2021.

Base de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Disponível em < <https://www.gov.br/inpi/pt-br>>. Acesso em 03 de abril de 2021.

Base de dados europeia European Patent Office (Espacenet). Disponível em <<https://worldwide.espacenet.com/>>. Acesso em 03 de abril de 2021.

Capdeville, de Guy. Artigo - O desafio da disponibilização sustentável de novas biomassas para a produção de biocombustíveis de aviação. Publicado em 21 de maio de 2018. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/34190475/artigo---o-desafio-da-disponibilizacao-sustentavel-de-novas-biomassas-para-a-producao-de-biocombustiveis-de-aviacao>>. Acesso em 28 de junho de 2020.

Coelho, G.M. Prospecção tecnológica: metodologias e experiências nacionais e internacionais: tendências tecnológicas: nota técnica 14. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 2003. Projeto CTPETRO.

Cortez, *et al.* Roadmap for sustainable aviation biofuels for Brazil, 2014. Editora Edgard Blücher Ltda. 2014. Disponível em <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/openaccess/roadmap-aviation/completo.pdf>> Acesso em 12 de maio de 2020.

Dissertação de Mestrado: Konzen Albiero, Jalusa. Produção de Oleofinas Leves a Partir de Etanol em ZSM-5 Sintetizada sem Direcionador Nitrogenado, 2015. Universidade Federal de Santa Maria, RS.

Dissertação de Mestrado: Pereira, Victória Gonçalves Ferreira. Conversão de Etanol a Produtos de Maior Valor Agregado sobre Óxidos de Nióbio de Zircônio Modificados/Victória Gonçalves Ferreira Pereira. – Rio de Janeiro, UFRJ/COPPE, 2018.

Documentos Embrapa: Uso da Biomassa para Geração de Energia. ISSN: 1678-1953. Dezembro de 2016. Disponível em <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/155329/1/Doc-211.pdf>> .

Drop in biofuels for international marine and aviation markets. IEA bioenergy, 2017. Disponível em <<https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2017/04/ExCo78-Drop-in-biofuels-for-marine-and-aviation-markets.pdf>>. Acesso em 09 de junho de 2020.

International Civil Aviation Organization. Sustainable Aviation Fuels (SAF). Disponível em <<https://www.icao.int/environmental-protection/Pages/SAF.aspx>>. Acesso em 09 de junho de 2020.

International Energy Agency. Disponível em: <www.iea.org https://webstore.iea.org/download/direct/388?fileName=Technology_Roadmap_Delivering_Sustainable_Bioenergy.pdf>. Acesso em 20 de junho de 2020.

IWAMOTO, M. Selective catalytic conversion of bio-ethanol to propene: A review of catalysts and reaction pathways. Catalysis Today, Japão, Article in Press, 2014.

Koistinen, Katariina, Paul Upham, and Paula Bögel. "Stakeholder signalling and strategic niche management: The case of aviation biokerosene." Journal of Cleaner Production 225 (2019): 72-81.

Laboratório Nacional de Renováveis, CNPEM. Disponível em <<https://ubrabilio.com.br/sites/1800/1891/PDFs/EXPANDMG/29Ago14CTBELaboratArioNacionaldeRenovAve.pdf>>. Acesso em 21 de setembro de 2020.

Livro: Uso da Biomassa para Geração de Energia. ISSN 1678-1953, Embrapa, 2016.

Mayerhoff. Z.D.V.L. Uma análise sobre os estudos de prospecção tecnológica. Rio de Janeiro: Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 2008.

Nota Técnica, Combustíveis Renováveis para Uso em Motores do Ciclo Diesel. DPG-SDB Nº 01/2020. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro, 2020.

Página virtual do Diretório dos Grupos de pesquisa no Brasil: <http://lattes.cnpq.br/web/dgp/o-que-e/>. Acesso em 27/12/2020.

Página virtual do Ministério de Minas e Energia: <http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/acoes-e-programas/programas/renovabio>. Acesso em 14/03/2021.

Página virtual do Ministério de Relações Exteriores: https://www.gov.br/mre/pt-br/canais_atendimento/imprensa/notas-a-imprensa/2020/apresentacao-da-contribuicao-nacionalmente-determinada-do-brasil-perante-o-acordo-de-paris. Acesso em 12/12/2020.

Palacios-Bereche R (2011) Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar Dissertation, Unicamp. http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/265106/1/PalaciosBereche_Reynaldo_D.pdf. Acesso em 14/04/2019.

Panorama da aviação brasileira. Disponível em <<http://panorama.abear.com.br/a-aviacao-no-brasil/impactos-sociais-e-economicos/producao/>>. Acesso em 05 em junho de 2020.

Panorama da aviação brasileira. Disponível em <<http://panorama.abear.com.br/dados-e-estatisticas/custos-das-empresas/>>. Acesso em 04 de junho de 2020.

Plano de Ação para a Redução das Emissões de CO₂ da Aviação Civil Brasileira. 3ª Edição. Ministério da Infraestrutura, 2018.

Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação. Junho de 2013. Disponível em <<http://www.fapesp.br/publicacoes/plano-de-voob-combustiveis-brasil-pt.pdf>>. Acesso em 12 de maio de 2020.

Projeto final: Louback, Flávia Alegria. Mapeamento tecnológico de tecnologias alternativas de produção de biodiesel. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

Prospecção Tecnológica: importância, métodos e experiências da Embrapa Cerrados. Luciane Pires Teixeira - Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2013.

Querosene de aviação, informações técnicas. Petrobrás, versão de janeiro de 2019. Disponível em <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/informacoes-tecnicas-qav.pdf>>. Acesso em 24 de maio de 2020.

Reducing emissions from aviation. Disponível em <https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/aviation_en>. Acesso em 07 de junho de 2020.

Revista Projeto Draft: <https://www.projtodraft.com/cruzar-o-ceu-com-combustivel-fossil-e-mau-negocio-para-o-planeta-saiba-por-que-a-gol-aposta-na-cadeia-de-producao-do-bioquerosene/> . Acesso, 03/06/2021.

Ribeiro, Gustavo. Brasil é apenas um espectador no avanço dos biocombustíveis para aviões. Gazeta do povo. Publicado em 28 de março de 2019. Disponível em <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/bioqav/brasil-e-apenas-um-espectador-no-avanco-dos-biocombustiveis-para-avioes-280319>>. Acesso em 14 de março de 2021.

Roadmap for sustainable aviation biofuels for Brazil: A flightpath to aviation biofuels in Brazil. Editora Edgard Blücher Ltda., 2014.

Santos, M.; Coelho, G.; Santos, D.M.; Fellows Filho, L. Prospecção de tecnologias do futuro: métodos, técnicas e abordagens. Parcerias Estratégicas, n.19, p.189-229, dez. 2004.

Tese de Doutorado: Faustino, José. Produção de hidrocarbonetos a partir da conversão direta do etanol, empregando sólidos zeolíticos microestruturados. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Tese de Doutorado: SEYE, O. Análise de ciclo de vida aplicada ao processo produtivo de cerâmica estrutural tendo como insumo energético capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schaum). 2003. 167 f. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Trabalho de Conclusão de Curso: Belloli, R. Polietileno verde do Etanol da Cana-de-açúcar Brasileira: Biopolímero de classe mundial. Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

VINHADO, F. S.; SOUZA, L. M. GONÇALVES, M. F. Apresentação. Curso 1. Regulamentação e garantia da qualidade de combustíveis de aviação sustentáveis. 1º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para aviação. ANP. Embraer. 2019.

WANG, Wei-Cheng; TAO, Ling; MARKHAM, Jennifer; ZHANG, Yanan. Review of Biojet Fuel Conversion Technologies. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2016.

ANEXO A: Tabela de artigos selecionados para a prospecção tecnológica

Palavra-chave	Título	Autores	País	Ano	Resumo	Tópico
ATJ AND Process	Oligomerization of ethanol-derived propene and isobutene mixtures to transportation fuels: Catalyst and process considerations	Saavedra Lopez, J., Dagle, R.A., Dagle, V.L., Smith, C., Albrecht, K.O	USA	2019	In this paper, we report on solid acid catalysts and process conditions suitable for oligomerization of ethanol-derived mixed olefins propene and isobutene to transportation fuels, specifically targeting high-octane gasoline or jet-range hydrocarbons with high carbon efficiency. Catalytic performance was evaluated for two classes of solid acid catalysts - zeolites (H-ZSM-5, H-Y, H-beta) and polymeric resins (Amberlyst-36, Purolite-CT275) - each of which offer different catalytic properties. Two representative model olefin feeds: 1) diisobutene and 2) isobutene/propene (4/1 mol) mixture were used. Interestingly, both classes of solid acid catalysts can be tuned to produce a similar jet-distillate range hydrocarbon product with temperature determined to be the critical operating process parameter. The Royal Society of Chemistry.	Oligomerização do eteno e zeólita HZSM-5
ATJ AND Process	Alcohol to jet fuel	Fichtl, G.; Renewable Energy and Chemicals, UOP - Honeywell, United States	USA	2013	For energy independence and reduction of greenhouse gas emissions, alternative fuels derived from renewable rather than fossil sources is a major topic of R&D within private industry, universities, and government. Recently, the Alcohol to Jet (ATJ) pathway is of major interest, especially as routes to higher-carbon bio-alcohols, e.g., bio-butanol, have become commercially viable. (...)This is an abstract of a paper presented at the 2013 AIChE Spring Meeting & 9th Global Congress on Process Safety (San Antonio, TX 4/28-5/2/2013).	Tecnologia ATJ
ATJ AND Process	The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic Evaluation	Geleyense, S., Brandt, K., Garcia-Perez, M., Wolcott, M., Zhang, X.	USA	2018	The alcohol-to-jet (ATJ) process is a method for the conversion of alcohols to an alternative jet fuel blendstock based on catalytic steps historically utilized by the petroleum refining and petrochemical industry. This pathway provides a means for producing a sustainable alternative jet fuel (SAJF) from a wide variety of resources and offers a near-term opportunity for alcohol producers to enter the SAJF market and for the aviation sector to meet growing SAJF demand. Herein, the technical background is reviewed and selected variations of ATJ processes evaluated.	Tecnologia ATJ

ATJ AND Process	Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering	Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A.	Espanha	2006	This review discusses current methods and future possibilities for obtaining transportation fuels from biomass. Topics discussed include biomass chemistry and growth rates, biomass gasification, syn-gas utilization, bio-oil production, bio-oil upgrading, biomass monomer production, sugar conversion into fuels, conversion of nonsugar monomers derived from lignocellulose, triglyceride conversion and ethical considerations and conclusions.	Conversão do etanol em biocombustíveis
ATJ AND Process	Bio-jet fuel conversion technologies	Wang, W.-C., Tao, L.	Taiwan e USA	2016	(...) This jet fuel, additionally, must meet ASTM International specifications and potentially be a 100% drop-in replacement for current petroleum jet fuel. In this study, the current technologies for producing renewable jet fuels, categorized by alcohols-to-jet, oil-to-jet, syngas-to-jet, and sugar-to-jet pathways are reviewed. The main challenges for each technology pathway, including conceptual process design, process economics and life-cycle assessment of greenhouse gas emissions are discussed. Although the feedstock price and availability and energy intensity of the process are significant barriers, biomass-derived jet fuel has the potential to replace a significant portion of conventional jet fuel required to meet commercial and military demand. © 2015 Elsevier Ltd.	Tecnologia ATJ
ATJ AND Process	Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals	Sun, J.; Wang, Y.	USA	2014	With increased availability and decreased cost, ethanol is potentially a promising platform molecule for the production of a variety of value-added chemicals. In this review, we provide a detailed summary of recent advances in catalytic conversion of ethanol to a wide range of chemicals and fuels. We particularly focus on catalyst advances and fundamental understanding of reaction mechanisms involved in ethanol steam reforming (ESR) to produce hydrogen, ethanol conversion to hydrocarbons ranging from light olefins to longer chain alkenes/alkanes and aromatics, and ethanol conversion to other oxygenates including 1-butanol, acetaldehyde, acetone, diethyl ether, and ethyl acetate. © 2014 American Chemical Society.	Conversão do etanol em biocombustíveis

ATJ AND Process	Zeolite catalysts in upgrading of bioethanol to fuels range hydrocarbons: A review	Galadima, A., Muraza, O.	Arabia Saudita	2015	The re-ignited trend of global bioethanol production indicated that new valorization paths are necessary. Bioethanol upgrading into fuel range hydrocarbons (FRH) via catalytic dehydration represents an alternative for handling the challenges associated with the blending options. The paper carefully examined the recent literature on the role of zeolite catalysts during the reaction. Effects of parameters like catalyst topology and textural properties, modification with metals, acidity and reaction conditions in enhancing the yield of FRH were critically examined. The influence of these parameters on the reaction mechanism was also simultaneously discussed. The paper finally presented an outlook on new research paths.	Desidratação do Etanol/ catalisadores heterogêneos (zeólitas)
ATJ AND Process	Ethanol transformation into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites: Influence of Si/Al ratio on catalytic performances and deactivation rate. Study of the radical species role	Ferreira Madeira, F., Ben Tayeb, K., Pinard, L., Vezin, H., Maury, S., Cadran, N.	França	2012	The catalytic performances of HZSM-5 zeolites with Si/Al ratios ranging from 16 to 500 were investigated for ethanol transformation into hydrocarbons. The fresh and used catalysts were characterized by a combination of nitrogen adsorption, pyridine adsorption followed by infrared spectroscopy (IR), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) coupling and electron paramagnetic resonance (EPR). HZSM-5(Si/Al = 40) was found to be the most stably and selective catalyst due to an optimum balance between the number of Bronsted acid sites and the amount of radicals, which are active sites for ethanol conversion into higher hydrocarbons. However, a change of radical species nature occurred with time-on-stream (TOS) which could be responsible for the deactivation of all catalysts leading to a decrease of C 3+ hydrocarbons yield.	Zeólita ZSM-5
ATJ AND Process	Oligomerization of Biomass-Derived Light Olefins to Liquid Fuel: Effect of Alkali Treatment on the HZSM-5 Catalyst	Wang, X.; Hu, X.; Song, C. Lux, K.W; Namazian, M.; Imam, T.	USA	2017	As part of a new approach to convert biomass to liquid fuels, we investigated the effects of alkali treatment on the property and performance of HZSM-5 catalyst for oligomerization of biomass-derived ethylene under atmospheric pressure. The characterization results showed that alkali treatment led to an increase in the total and mesopore volumes but a decrease in the surface area and micropore volume. (...)The ethylene oligomerization results showed that not only the ethylene conversion and the liquid yield increased but also the catalyst stability was improved after proper NaOH treatment. The relationship between the structure and performance has then been discussed.American Chemical Society.	HZSM-5 para oligomerização

ATJ AND Process	Ni-exchanged AIMCM-41 - An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization	Hulea, V.; Fajula, F.	França	2004	A series of Ni-exchanged AIMCM-41 catalysts with carefully controlled concentrations of metallic and acidic sites was prepared, characterized, and tested in ethylene oligomerization performed in slurry batch mode. The mesoporous materials were characterized using various techniques including X-ray diffraction, nitrogen sorption measurements, temperature-programmed desorption of NH ₃ , thermal gravimetric analysis, and temperature-programmed reduction. The presence of a uniform pore-size distribution in the ordered mesoporous materials is very favorable for the oligomerization process. High activities were obtained for most of tested catalysts, and the reaction was highly selective, resulting almost exclusively in olefins with an even number of C ₄ -C ₁₂ carbon atoms. Both metal and acid sites are required for the activation of ethylene oligomerization.	Oligomerização do eteno e catalisadores heterogêneo
ATJ AND Process	Polymerization of ethylene over transition-metal exchanged Y zeolites	Yashima, T.; Ushida, Y., Ebisawa, M., Hara, N.	Japão	1975	Polymerization of ethylene over several transition-metal exchanged Y zeolites was studied at near room temperatures. It was found that over NiY, RhY and RuY catalysts, dimerization of ethylene to n-butenes proceeded selectively. Over CrY catalyst, high polymerization of ethylene occurred, and the produced polyethylene showed a high melting point (143°C) and high density (0.964g/cm ³). The dimerization of ethylene over NiY and RhY was studied in detail and the nature of the active sites on these catalysts was discussed. It was found that the activity of the catalyst appeared after the calcination in vacuo or hydrogen at higher than 200°C, and was remarkably poisoned by the addition of carbon monoxide. It was concluded by ir and ESR studies that the active sites on NiY and RhY for the ethylene dimerization were zero-valent Ni and Rh which were dispersed highly in zeolite framework, respectively. Ni-based inorganic porous materials are the most important heterogeneous catalysts for ethylene oligomerization. In spite of extensive research carried out in previous decades on these catalysts, only a few aspects have been reviewed in the literature. We illustrate here the main properties of these materials and their catalytic performances in oligomerization reactions performed under mild conditions. The major groups of oligomerization catalysts, including NiO on various carriers and Ni-exchanged zeolites, sulfated-alumina or silica-alumina.	Oligomerização do eteno usando catalisadores heterogêneos (zeólita)
ATJ AND Process	Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization-a review	Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V.	França	2014	We illustrate here the main properties of these materials and their catalytic performances in oligomerization reactions performed under mild conditions. The major groups of oligomerization catalysts, including NiO on various carriers and Ni-exchanged zeolites, sulfated-alumina or silica-alumina.	Oligomerização do eteno usando catalisadores heterogêneos.

ATJ AND Process	New bifunctional Ni-H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene	Martínez, A. Arribas, M.A, Concepción, P., Moussa, S.	Espanha	2013	<p>The development of sustainable active and stable heterogeneous catalysts for the oligomerization of ethylene to replace the unfriendly homogenous systems based on transition metal complexes currently applied in the industry still remains a challenge. In this work we show that bifunctional catalysts comprised of Ni loaded on nanocrystalline zeolite H-Beta can efficiently catalyze the oligomerization of ethylene with high stability and selectivity to liquid oligomers under mild reaction conditions. (...) Additionally, most active Ni-Beta catalysts displayed a non-Schulz-Flory product distribution with high selectivity to liquid oligomers (≥ 60 wt%) and high degree of branching due to the contribution of the hetero-oligomerization pathway involving zeolite Brønsted acid sites. © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.</p>	Oligomerização do eteno por catalisadores heterogêneos (inclui zeólitas)
ATJ AND Process	Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-AISBA-15 mesoporous catalysts	Andrei, R.D., Popa, M.I., Fajula, F., Hulea, V.	França e Romenia	2015	<p>Ni-AISBA-15 oligomerization catalysts (2.6 wt% Ni, Si/Al = 7) were prepared by post-synthesis alumination of SBA-15 silica with sodium aluminate, followed by ion exchange with nickel. Characterization techniques, including powder X-ray diffraction, N₂ sorption, TEM, 27Al, and 29Si MAS NMR proved the perfect pore system of the SBA-15 materials, with aluminum tetrahedrally mainly coordinated in the silica framework. Ni-AISBA-15 exhibited outstanding catalytic behavior in the oligomerization reaction of ethylene. At 150 °C and 3.5 MPa, in both batch and flow mode, the catalyst was highly active (up to 175 g of oligomers per gram of catalyst per hour), selective (C₄, C₆, C₈, and C₁₀ olefins, no cracking products), and stable (high conversion during 80 h on stream). These performances were superior than those exhibited by other Ni-based heterogeneous catalysts, without using alkylaluminum cocatalysts. A mechanistic pathway involving metallacyclic intermediates is supported by the experimental results. © 2014 Elsevier Inc. All rights reserved.</p>	Oligomerização do eteno por catalisadores heterogêneos

ATJ AND Process	A study of Zn _x Zr _y O _z mixed oxides for direct conversion of ethanol to isobutene	Liu ,C.; Sun,J.; Smith, C., Wang,Y.	USA	2013	Zn _x Zr _y O _z mixed oxides were studied for direct conversion of ethanol to isobutene. Reaction conditions (temperature, residence time, ethanol molar fraction, steam to carbon ratio), catalyst composition, and pretreatment conditions were investigated, aiming at high-yield production of isobutene under industrially relevant conditions. (...)More importantly, the catalysts activity in terms of isobutene yield can be readily recovered after in situ calcination in air at 550 C for 2.5 h. XRD, TPO, IR analysis of adsorbed pyridine (IR-Py), and nitrogen sorption have been used to characterize the surface physical/chemical properties to correlate the structure and performance of the catalysts. © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.	Análises físico-químicas / catalisadores heterogêneos
ATJ AND Process	Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst	Tabak, S.A., Krambeck, F.J., Garwood, W.E.	USA	1986	Using the zeolite ZSM-5, new technology has been developed for catalytically oligomerizing light olefins (C3 to C4) to gasoline (C5 to C10) and diesel (C10 to C20) range product. This reaction produces product constrained by both the shape selectivity of the zeolite catalyst and the thermodynamics governing the oligomerization reaction. Copyright © 1986 American Institute of Chemical Engineers	Oligomerização com Zeólita ZSM-5
ATJ AND Process	The costs of production of alternative jet fuel: A harmonized stochastic assessment	Bann, S.J., Malina, R., Staples, M.D., Suresh, P., Pearson, M., Tyner, W.E., Hileman, J.I., Barret, S.	USA e Bélgica	2017	This study quantifies and compares the costs of production for six alternative jet fuel pathways using consistent financial and technical assumptions. (...) The six processes assessed were HEFA, advanced fermentation, Fischer-Tropsch, aqueous phase processing, hydrothermal liquefaction, and fast pyrolysis. The results indicate that none of the six processes would be profitable in the absence of government incentives, with HEFA using yellow grease, HEFA using tallow, and FT revealing the lowest mean jet fuel prices at \$0.91/liter (\$0.66/liter–\$1.24/liter), \$1.06/liter (\$0.79/liter–\$1.42/liter), and \$1.15/liter (\$0.95/liter–\$1.39/liter), respectively. This study also quantifies plant performance in the United States with a Renewable Fuel Standard policy analysis. Results indicate that some pathways could achieve positive NPV with relatively high likelihood under existing policy supports, with HEFA and FPH revealing the highest probability of positive NPV at 94.9% and 99.7%, respectively, in the best-case scenario. © 2016 Elsevier Ltda	Tecnologia ATJ e análise econômica

ATJ AND Process	Well-to-wake analysis of ethanol-to-jet and sugar-to-jet pathways	Han, J. Tao, L. , Wang ,M.	USA	2017	Background: To reduce the environmental impacts of the aviation sector as air traffic grows steadily, the aviation industry has paid increasing attention to bio-based alternative jet fuels (AJFs), which may provide lower life-cycle petroleum consumption and greenhouse gas (GHG) emissions than petroleum jet fuel. This study presents well-to-wake (WTWa) results for four emerging AJFs: ethanol-to-jet (ETJ) from corn and corn stover, and sugar-to-jet (STJ) from corn stover via both biological and catalytic conversion. For the ETJ pathways, two plant designs were examined: integrated (processing corn or corn stover as feedstock) and distributed (processing ethanol as feedstock). Also, three H2 options for STJ via catalytic conversion are investigated: external H2 from natural gas (NG) steam methane reforming (SMR), in situ H2, and H2 from biomass gasification. (...)© 2017 The Author(s).	Tecnologia ATJ
ATJ AND Process	Stochastic techno-economic analysis of alcohol-to-jet fuel production	Yao, G ., Staples, M.D., Malina, R., Tyner, W.E.	USA e Bélgica	2017	Background: Alcohol-to-jet (ATJ) is one of the technical feasible biofuel technologies. It produces jet fuel from sugary, starchy, and lignocellulosic biomass, such as sugarcane, corn grain, and switchgrass, via fermentation of sugars to ethanol or other alcohols. This study assesses the ATJ biofuel production pathway for these three biomass feedstocks, and advances existing techno-economic analyses of biofuels in three ways. First, we incorporate technical uncertainty for all by-products and co-products through statistical linkages between conversion efficiencies and input and output levels. Second, future price uncertainty is based on case-by-case time-series estimation, and a local sensitivity analysis is conducted with respect to each uncertain variable. Third, breakeven price distributions are developed to communicate the inherent uncertainty in breakeven price. This research also considers uncertainties in utility input requirements, fuel and by-product outputs, as well as price uncertainties for all major inputs, products, and co-products. (...)© 2017 The Author(s).	Tecnologia ATJ e análise econômica
ATJ AND Process	Alkene oligomerization	C.T. O'Connor and M. Kojima	África do Sul	1990	This paper reviews the oligomerization of alkenes. The thermodynamics and kinetics of the reaction and the use of both homogeneous and heterogeneous catalysts is discussed. Particular attention is given to the use of acid catalysts, especially zeolites, and homogeneous and heterogeneous nickel catalysts. © 1990.	Oligomerização do eteno, catalisadores homogêneos, heterogêneos e zeólitas

ATJ AND Process	Paths to alternative fuels for aviation	Richter, S.; Braun-Unkhoff, M., Naumann, C., Riedel, U.	Alemanha	2018	Almost the complete amount of jet fuel available on the global market is produced from fossil crude oil being an exhaustible raw material. Furthermore its use is inherently connected with emissions of the greenhouse gas CO ₂ . To cope with this, several processes for the production of alternative aviation fuels were developed including the use of biomass as a renewable feedstock. Since biomass from cultivation farming is in competition with food and fodder production, the preferred raw material would be residues from agriculture and forestry or municipal waste, also microalgae can be used. Independent of the raw material, the conversion of biogenic feedstock into alternative jet fuel is based on microbial, thermal and/or chemical breakdown of larger (bio)-molecules into smaller ones, followed by the catalytic formation of fuel molecules and hydrogenation. (...) 2018, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.	Tecnologia ATJ e propriedades físico-química
ATJ AND Process	Alternative aviation fuels: Assessment of supply potential in the EU	Prussi, M.; O'Connell, A.; Lonza, L.	Itália	2018	The significant growth of the aviation sector over recent decades has increased the pressure of the sector on the environment and on the role it is expected to play in meeting the international climate targets set forth in the 2015 Paris Agreement. With no mandatory targets for emissions reduction, air operators in Europe and worldwide have conducted several pilot actions demonstrating their interest in using ASTM-certified drop-in biofuels, to move towards complying with the industry-wide aspirational goal of carbon-neutral growth as of 2020 and halving of emissions by 2050 (relative to 2005 levels) © 2018 ETA-Florence Renewable Energies.	Tecnologia ATJ
ATJ AND Process	Start-up and Steady-State Performance of a New Renewable Alcohol-To-Jet (ATJ) Fuel in Multiple Diesel Engines	Dickerson, T., McDaniel, A., Williams, S., Luning-Prak, D., Hamilton, L., Bermudez, E., Cowart, J.	USA	2015	A new Alcohol To Jet (ATJ) fuel has been developed using a process which takes biomass feedstock to produce a branched butanol molecule. Further dehydration, reforming and hydro-treating produced principally a highly branched C ₁₂ iso-paraffin molecule. This ATJ fuel with a low cetane value (DCN = 18) was blended with Navy jet fuel (JP5) in various quantities and tested in order to determine how much ATJ could be blended before diesel engine operation became problematic (the US Navy and Marine Corps may use jet fuel in their diesel engines). It was seen that the 70% JP5-30% ATJ blend with DCN = 40 was the highest concentration of ATJ tested without substantially increasing engine start times.	Tecnologia ATJ

ATJ AND Process	Bio-ethanol based ethylene	Morschbacker, A.	Brasil	2009	The use of bioethanol-based ethylene as raw material for chemical products, especially to produce polyethylene and other polymers, is being considered an effective way to capture carbon dioxide from the atmosphere and offer to the market an alternative of a commodity plastic with a wide range of applications and a low carbon footprint. The present article discloses the aspects relatives to the ethanol manufacture in Brazil using sugarcane as feedstock, the catalytic dehydration reaction, the plants operated in the past with this technology and the main characteristics of the processes.	Conversão do etanol em biocombustíveis
ATJ AND Process	Dehydration of ethanol to ethylene	Zhang, M., Yu, Y.	China	2013	This article is an up-to-date review of the literature available on the subject of ethanol to ethylene. The process of ethanol to ethylene has broad development prospects. Compared with the process of petroleum to ethylene, ethanol dehydration to ethylene is economically feasible. Researchers have been redirecting their interest to the ethylene production process, catalysts, and reaction mechanisms. © 2013 American Chemical Society.	Desidratação do etanol; compara o processo do petróleo a eteno com a desidratação do etanol a eteno, economicamente. Cinética de reação
ATJ AND Process	Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production	Haro, P., Ollero, P., Trippe, F.	Espanha e Alemanha	2013	The use of biomass in the production of plastics can contribute to the depletion of greenhouse gas (GHG) emissions and secondarily to partially fulfill the growing demand for plastics expected in the near future. The aim of this study is to assess the production of ethylene, one of the most important commodities in the petrochemical industry, via the dehydration of bioethanol and the conversion of bio-dimethyl ether (bio-DME) into olefins. Four case studies have been developed taking into account the different origins of bioethanol, and one for the conversion of bio-DME. The results show that two of the considered case studies (Brazilian ethanol and ethanol via indirect synthesis from syngas) enable the cost-competitive production of ethylene at current market prices. If BECCS (Bioenergy with Carbon Capture and Storage) is taken into account for the case studies, the results would be substantially enhanced and all cases, except for the case of bioethanol from biochemical processing, would be profitable. © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.	Conversão do etanol em biocombustíveis e análise econômica

ATJ AND Process	Oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts	Forestière, A., Olivier-Bourbigou, H., Saussine, L.	França	2009	In this article are summarized the different mechanistic pathways for the oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts, particularly for ethylene and alpha olefins. The major topics are: the production of non regioselective and also regioselective olefin dimers, the production of linear alpha olefins by ethylene oligomerization as well as the selective dimerization of ethylene and its selective trimerization. Several industrial developments initiated by IFP are presented to illustrate this topic.	Oligomerização do eteno por catalização homogênea
ATJ AND Process	Chemistry of olefin oligomerization over zsm-5 catalyst	Quann, R.J., Green, L.A., Tabak, S.A., Krambeck, F.J.	USA	1988	Light olefins (C3-C6) can be converted to a mixture of higher molecular weight olefins via a sequence of acid-catalyzed-shape-selective polymerization and isomerization reactions over the ZSM-5 zeolite catalyst. The composition and molecular weight of the product are very dependent on reaction temperature and pressure through both thermodynamic and kinetic constraints. Distillate-range olefins having an almost petrochemical-type structure with high-quality fuel properties are produced at relatively high pressure (30-100-bar) and lower temperature (200-300 °C) conditions. At lower pressure and higher temperature, lower molecular weight products are formed, including aromatics and saturates from olefin condensation and hydrogen-transfer reactions. © 1988, American Chemical Society. All rights reserved.	Zeólita ZSM-5
Intramolecular AND dehydration AND of AND ethene	Sustainable short-chain olefin production through simultaneous dehydration of mixtures of 1-butanol and ethanol over HZSM-5 and g-Al ₂ O ₃	Arno de Reviere, Dieter Gunst, Maarten Sabbe, An Verberckmoes	Bélgica	2020	Dehydration reactions of alcohols are of prime importance in biomass conversions. Although bioalcohols are generally obtained as mixtures, the dehydration of alcohol mixtures is barely reported. In this work the ability of HZSM-5 and g-Al ₂ O ₃ to dehydrate a 1-butanol/ethanol mixture in a 6/1 mass-ratio was studied, corresponding to the butanol/ethanol ratio in typical ABE mixtures, at temperatures from 513 to 613 K. For HZSM-5 the difference in reactivity of the alcohols is too high to fully convert both alcohols to their respective alkenes without catalyzing secondary reactions. For dehydration over g-Al ₂ O ₃ , the reactivity of ethanol and 1-butanol is more similar, which can be attributed to the lower acid strength and larger pore size, causing lower fractional coverages and diminished competition for adsorption sites, allowing both alcohols to react more simultaneously.	Desidratação a partir de catalisadores heterogêneos (zeólita HZSM-5 e g-Al ₂ O ₃).

Intramolecular AND dehydration AND of AND ethene	Synthesis of zirconocene silsesquioxane complexes and their ethene polymerization activity in systems with methylaluminumoxane	Varga, V., Pinkas, J., Gyepes, R., Štípníčka, P., Horáček, M., Bastl, Z., Mach, K.	República Tcheca	2010	<p>Protocols for obtaining defined zirconocene complexes with polyhedral oligomeric silsesquioxanes with mono-, di-, and trisilanol functionality (SIPOSS, DIPOSS, and TRIPOSS) were established. The TRIPOSS silanolates binding one zirconocene and one chlorozirconocene moiety, $[(\text{C-C5H9})_7\text{Si}_7\text{O}_9\text{O}_3]\text{Zr}_2\text{Cl}(\text{C}_5\text{-C5H4R})_4$ (1, R = Bu; 2, R = H), were obtained by reacting the silanol with the respective zirconocene dichloride and triethylamine in CH_2Cl_2 in a 1.0:3.0:3.0 molar ratio, an excess of the zirconocene dichloride being required to suppress intramolecular dehydration of TRIPOSS. © 2010 Institute of Organic Chemistry and Biochemistry.</p>	Oligomerização do eteno usando catalisador heterogêneo
Intramolecular AND dehydration AND of AND ethene	Catalytic activity of dealuminated Y and HZSM-5 zeolites measured by the temperature-programmed desorption of small amounts of preadsorbed methanol and by the low-pressure flow reaction of methanol	Nováková, J., Kubelková, L., Habersberger, K., Dolejšek, Z.	República Tcheca	1984	<p>The activity of HZSM-5, NH₄Y and Y zeolites, dealuminated using SiCl₄, in methanol transformation has been compared and correlated with the acid properties and the Si:Al ratio of the respective zeolites. The temperature-programmed desorption of small amounts of methanol preadsorbed at ambient temperature together with measurements in a flow reactor under low pressure allowed the primary reaction steps to be observed. HZSM-5 and Y zeolites which had been moderately dealuminated showed the highest activity; however, the product distribution was different above 630 K: HZSM-5 gave predominantly methane and formaldehyde (aromatics appearing at higher temperatures), while C₃-5 olefins and aromatics were formed above the Y zeolite. HY and highly dealuminated Y zeolite with Si/Al \geq 20 were less active than moderately dealuminated Y and HZSM-5 zeolites. The high activity of the latter zeolites is caused by the action of strong proton-donor sites and electron-acceptor centres (extralattice aluminium in dealuminated zeolites). The difference between HZSM-5 and dealuminated Y zeolites is caused by their different structures, which lead to different reaction mechanisms. For comparison, the temperature-programmed desorption of preadsorbed ethanol was also studied. This resulted predominantly in ethene formation via intramolecular dehydration of ethanol.</p>	Desidratação do etanol por catalisadores heterogêneos (HZSM- 5 e outros)

Dehydration AND ethene	Intramolecular dehydration of biomass-derived sugar alcohols in high-temperature water	Aritomo Yamaguchi, Natsumi Muramatsu, Naoki Mimura, Masayuki Shirai, Osamu Sato	Japão	2017	<p>The intramolecular dehydration of biomass-derived sugar alcohols D-sorbitol, D-mannitol, galactitol, xylitol, ribitol, L-arabitol, erythritol, L-threitol, and DL-threitol was investigated in high-temperature water at 523–573 K without the addition of any acid catalysts. D-Sorbitol and D-mannitol were dehydrated into isosorbide and isomannide, respectively, as dianhydrohexitol products. Galactitol was dehydrated into anhydrogalactitols; however, the anhydrogalactitol products could not be dehydrated into dianhydrogalactitol products because of the orientation of the hydroxyl groups at the C-3 and C-6 positions. In the case of the tetritols, the dehydration of erythritol was slower than that of threitol, which could also be explained by the structural hindrance of the hydroxyl groups. The dehydration of L-threitol was faster than that of DL-threitol, which implies that molecular clusters were formed by hydrogen bonding between the sugar alcohols in water, which could be an important factor that affects the dehydration process.</p>	Desidratação do etanol
Dehydration AND ethene	Dehydration of 1,3-butanediol to butadiene over medium-pore zeolites: Another example of reaction intermediate shape selectivity	Lee, J.H., Hong, S.B.	Coréia do Sul	2021	<p>Here we compare the catalytic properties of the proton form of 11 medium-pore zeolites, with different framework topologies and/or compositions for the dehydration of biomass-derived 1,3-butanediol at 300 °C under excess water conditions (H₂O/1,3-butanediol = 45). It was found that high-silica H-ferrierite (Si/Al = 130) with intersecting 10- and 8-ring channels exhibits the highest butadiene yield, together with the best durability, among the zeolites tested. By combining both experimental and theoretical results, we conclude that 1,3-butanediol dehydration over medium-pore zeolites may constitute another example of reaction intermediate shape selectivity. © 2020 Elsevier B.V.</p>	Catalisadores heterogêneos em desidratação do butenodiol

Dehydration AND ethene	Kinetic and mechanistic study of ethanol dehydration to diethyl ether over Ni-ZSM-5 in a closed batch reactor	Sarve, D.T.; Singh, S.K.; Ekhe, J.D.	India	2020	<p>Abstract: In the present work, mechanistic pathways and kinetics of catalytic dehydration of ethanol were investigated in a closed batch reactor for the formation of diethyl ether, and ethylene over the synthesized NiO loaded HZSM-5 in the range of 160–240 °C. The effect of the presence of water on reaction performance was also evaluated. No significant negative impact of water over diethyl ether yield was observed up to 1:1 ethanol–water molar ratio. The proposed two-step kinetic model highlights the mechanistically essential comparison between the strong (Brønsted) and weak (Lewis) acid sites of catalyst for ethanol conversion to diethyl ether. Intramolecular dehydration of ethanol over strong acid sites led to ethylene formation. Enhancement of weak acid sites due to NiO loading over HZSM-5 led to interestingly higher yields of diethyl ether by a combination of ethylene and ethanol. Optimal consideration for maximum conversions was observed with high reusability. Graphic abstract: Graphical abstract for ethanol dehydration on Ni-HZSM-5 catalyzt.. © 2020, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary.</p>	Cinética de reação e desidratação do etanol utilizando catalisadores heterogêneos (Ni-ZSM-5).
Dehydration AND ethene	Sustainable short-chain olefin production through simultaneous dehydration of mixtures of 1-butanol and ethanol over HZSM-5 and γ -Al ₂ O ₃	de Reviere, A.; Gunst, D.; Sabbe, M.; Verberckmoes, A.	Bélgica	2020	<p>Dehydration reactions of alcohols are of prime importance in biomass conversions. Although bio-alcohols are generally obtained as mixtures, the dehydration of alcohol mixtures is barely reported. In this work the ability of HZSM-5 and γ-Al₂O₃ to dehydrate a 1-butanol/ethanol mixture in a 6/1 mass-ratio was studied, corresponding to the butanol/ethanol ratio in typical ABE mixtures, at temperatures from 513 to 613 K. For HZSM-5 the difference in reactivity of the alcohols is too high to fully convert both alcohols to their respective alkenes without catalyzing secondary reactions. For dehydration over γ-Al₂O₃, the reactivity of ethanol and 1-butanol is more similar, which can be attributed to the lower acid strength and larger pore size, causing lower fractional coverages and diminished competition for adsorption sites, allowing both alcohols to react more simultaneously. Since no secondary reactions occur when using γ-Al₂O₃, it is deemed the best of both catalysts to dehydrate mixtures of alcohols simultaneously to their corresponding alkenes. © 2020 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry</p>	Desidratação do etanol em catalisador heterogêneo (HZSM-5).

Alcohol dehydration	Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels	Muldoon, J.A.; Harvey, B.G.	USA e China	2020	The development of sustainable energy solutions that reduce global carbon emissions, while maintaining high living standards, is one of the grand challenges of the current century. Transportation fuels are critical to economic development, globalization, and the advancement of society. Although ground vehicles and small aircraft are beginning a slow transition toward electric propulsion with energy sourced from solar radiation or wind, the extreme power requirements of jet aircraft require a more concentrated source of energy that is conveniently provided by liquid hydrocarbon fuels. This Review describes recent efforts to develop efficient routes for the conversion of crude biomass sources (e. g., lignocellulose) to cycloalkanes. This work is intended to inspire other researchers to study the conversion of sustainable feedstocks to full-performance aviation fuels. An acceleration of this research is critical to reducing the carbon footprint of commercial and military aviation on a timescale that will help blunt the impacts of global warming.	Tecnologia ATJ
Alcohol dehydration	Chemistries and processes for the conversion of ethanol into middle-distillate fuels	Eagan, N.M.; Kumbhalkar, M.D.; Buchanan, J.S.; Dumesic, J.A.; Huber, G.W.	USA	2019	Ethanol is presently the most common liquid fuel derived from biomass. One way of meeting the growing demand for heavier middle-distillate fuels — diesel and jet fuels comprising hydrocarbons of typically 8–22 carbon atoms — is to derive these from ethanol. This Review describes the chemistries and processes involved in the conversion of ethanol into diesel and jet fuel drop-in replacements and blendstocks. This conversion of ethanol relies on reactions including dehydration (to olefins), dehydrogenation (to aldehydes), hydrogenation (of C=C and C=O bonds), acid-catalysed olefin oligomerization, metal-catalysed olefin oligomerization, aldolization and ketonization. We discuss the thermodynamics, kinetics, process integration and catalyst development of different approaches. Some routes, particularly those based on olefin oligomerization, have been realized on the pilot scale. Other routes are currently in laboratory stages. This Review provides a framework for understanding how to convert ethanol into distillate-range molecules and the key research problems to be addressed.	Tecnologia ATJ, análises físico-químicas, cinética de reação.

Alcohol dehydration	Catalytic conversion of biomass to biofuels	Alonso, D.M. ;Bond, J.Q.; Dumesic, J.A.	USA	2010	Biomass has received considerable attention as a sustainable feedstock that can replace diminishing fossil fuels for the production of energy, especially for the transportation sector. The overall strategy in the production of hydrocarbon fuels from biomass is (i) to reduce the substantial oxygen content of the parent feedstock to improve energy density and (ii) to create C–C bonds between biomass-derived intermediates to increase the molecular weight of the final hydrocarbon product. We begin this review with a brief overview of first-generation biofuels, specifically bioethanol and biodiesel. We consider the implications of utilizing starchy and triglyceride feedstocks from traditional food crops, and we provide an overview of second-generation technologies to process the major constituents of more abundant lignocellulosic biomass, such as thermochemical routes (gasification, pyrolysis, liquefaction) which directly process whole lignocellulose to upgradeable platforms (e.g., synthesis gas and bio-oil). (..)© 2010 The Royal Society of Chemistry.	Conversão do etanol em biocombustível
Alcohol dehydration	Current Pretreatment Technologies for the Development of Cellulosic Ethanol and Biorefineries	Silveira, M.H.L.; Morais, A.R.C. ;Da Costa Lopes, A.M.; Oleksyszzen, D.N.; Bogel-Lukasik, R.; Andraeus, J.	Brasil e Portugal	2015	Lignocellulosic materials, such as forest, agriculture, and agroindustrial residues, are among the most important resources for biorefineries to provide fuels, chemicals, and materials in such a way to substitute for, at least in part, the role of petrochemistry in modern society. Most of these sustainable biorefinery products can be produced from plant polysaccharides (glucans, hemicelluloses, starch, and pectic materials) and lignin. In this scenario, cellulosic ethanol has been considered for decades as one of the most promising alternatives to mitigate fossil fuel dependence and carbon dioxide accumulation in the atmosphere. However, a pretreatment method is required to overcome the physical and chemical barriers that exist in the lignin-carbohydrate composite and to render most, if not all, of the plant cell wall components easily available for conversion into valuable products, including the fuel ethanol. Hence, pretreatment is a key step for an economically viable biorefinery. (...) © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	Conversão do etanol em biocombustível

Alcohol dehydration	Cellulosic ethanol: status and innovation	Lynd, L.R.; Liang, X.; Biddy, M.J.; Allee, A.; Cai, H.; Foust, T.; Himmel, M.E.; Laser, M.S. Wang, M.; Wyman, C.E.	USA	2017	<p>Although the purchase price of cellulosic feedstocks is competitive with petroleum on an energy basis, the cost of lignocellulose conversion to ethanol using today's technology is high. Cost reductions can be pursued via either in-paradigm or new-paradigm innovation. As an example of new-paradigm innovation, consolidated bioprocessing using thermophilic bacteria combined with milling during fermentation (cotreatment) is analyzed. Acknowledging the nascent state of this approach, our analysis indicates potential for radically improved cost competitiveness and feasibility at smaller scale compared to current technology, arising from (a) R&D-driven advances (consolidated bioprocessing with cotreatment in lieu of thermochemical pretreatment and added fungal cellulase), and (b) configurational changes (fuel pellet coproduction instead of electricity, gas boiler(s) in lieu of a solid fuel boiler).</p>	Análise econômica e conversão do etanol em combustível
Alcohol dehydration	Bioethanol from Lignocellulosic Biomass	Charles E. Wyman; Charles M. CaiRajeev Kumar	USA	2017	<p>Cellulosic ethanol can be made from the structural portion of plants that are generally known as lignocellulosic or simply cellulosic biomass. Large quantities of cellulosic biomass can be obtained at costs competitive with oil at about 20 US\$/bbl [1, 2]. Such plant matter is composed mostly of cellulose, hemicellulose, and lignin along with other typically lesser ingredients that include oils, pectin, proteins, free sugars, starches, and minerals. Cellulose that makes up about 35–50% of the total dry weight of structural plant matter on a dry basis usually represents the largest portion of most plants. Hemicellulose contributes about another 15–30% to the dry weight of many forms of cellulosic biomass and is thereby typically the second greatest fraction of structural plant matter [3, 4]. The rest of the plant is mostly lignin. Cellulose and hemicellulose are both polysaccharides, that is to say, they are made up of chains of sugars. Glucose sugar forms the long linear cellulose chains, most of which align in parallel and hydrogen bond to adjacent chains to form crystalline fibers [5, 6, 7]. Thus, the primary challenge to producing cost-competitive ethanol from cellulosic biomass requires developing new routes that can capitalize on the low-cost, large amount of cellulosic biomass for production of cost-competitive ethanol.</p>	Análise econômica

Alcohol dehydration	Physical and chemical analysis of alcohol-to-jet (ATJ) fuel and development of surrogate fuel mixtures	Luning Prak, D.J.; Jones, M.H.; Trulove, P.; McDaniel, A.M.; Dickerson, T.; Cowart, J.S.	USA	2015	In this study, the chemical composition and physical properties of an alcohol-to-jet (ATJ) fuel were used to develop a surrogate mixture containing commercially available hydrocarbons. Analysis of the chemical composition of the ATJ showed a high quantity of two specific branched alkanes (2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane and 2,2,4,6,6-pentamethylheptane) and a small quantity of other branched alkanes that are isomers of these two alkanes. ATJ fuel mixture. These results show that a surrogate mixture has been successfully prepared that matches the physical and chemical properties and combustion behavior of an ATJ fuel. © This article not subject to U.S. Copyright. Published 2015 by the American Chemical Society.	Tecnologia ATJ
Alcohol dehydration	Dehydration of alcohols over alumina	Adkins, H.; Perkins, P.P.	USA	1925	The relative rates of dehydration of ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol and sec.-butanol over alumina have been investigated. In order to obtain equal activity it is necessary to carry out the dehydration of isobutanol 5°, propanol 8°, and butanol 19° higher than in the case of ethanol. isoPropanol shows an activity equal to soc.-butano at a temperature about 5° lower than the latter. The temperature interval for equal activity between isopropanol and ethanol is a function of the activity and is from 50° to 65° higher. Alkenes are not formed from the alcohols to any great extent through the intermediate formation of an ether. © 1925, American Chemical Society. All rights reserved.	Desidratação do etanol em alumina
Alcohol dehydration	Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations	Fan, D.; Dai, D.-J.; Wu, H.-S.	USA e Taiwan	2013	Ethylene is the primary component in most plastics, making it economically valuable. It is produced primarily by steam-cracking of hydrocarbons, but can alternatively be produced by the dehydration of ethanol, which can be produced from fermentation processes using renewable substrates such as glucose, starch and others. Due to rising oil prices, researchers now look at alternative reactions to produce green ethylene, but the process is far from being as economically competitive as using fossil fuels. The most promising were found to be a nanoscale catalyst HZSM-5 with 99.7% ethylene selectivity at 240°C and 630 h lifespan, using a microreactor technology with mechanical vapor recompression, and algae-produced ethanol to make ethylene. © 2013 by the authors.	Desidratação do etanol, estudo sobre catalisadores (entre eles zeólita HZSM-5), análises físico-químicas.

Alcohol dehydration	Dehydration of ethanol to ethylene	Zhang, M.; Yu, Y.	China	2013	<p>This article is an up-to-date review of the literature available on the subject of ethanol to ethylene. The process of ethanol to ethylene has broad development prospects. Compared with the process of petroleum to ethylene, ethanol dehydration to ethylene is economically feasible. Researchers have been redirecting their interest to the ethylene production process, catalysts, and reaction mechanisms. A fluidized bed reactor, together with a wear-resistant, efficient, and stable catalyst will be the focus of future research that includes a deep understanding of the large-scale activated alumina catalyst and the molecular sieve catalyst used, and will promote the development of the ethanol dehydration to ethylene process and provide strong support for the market competitiveness of the process. © 2013 American Chemical Society.</p>	Desidratação do etanol
Alcohol dehydration	Mechanistic study of alcohol dehydration on γ -Al ₂ O ₃	Roy, S.; Mpourmpakis, G.; Hong, D.-Y.; Vlachos, D.G.; Bhan, A.; Gorte, R.J.	USA	2012	<p>The acid sites on γ-Al₂O₃ were characterized using FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine and temperature programmed desorption (TPD) of 2-propanamine, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, and 2-methyl-2-propanol, together with density functional theory (DFT) calculations. DFT calculations on an Al₈O₁₂ cluster are in excellent agreement with the experimental observations and show that the transition states for dehydration had carbenium-ion character. The carbenium ion stability in terms of proton affinity (of alkenes) matches well with the activation energy of the dehydration reaction. Adsorption of water on the γ-Al₂O₃, followed by evacuation at 373 K, demonstrated that water simply blocks sites for the alcohols without affecting the reaction activation energy. There was no evidence for Brønsted sites on the γ-Al₂O₃ based on FTIR of pyridine or TPD of 2-propanamine. © 2012 American Chemical Society.</p>	Desidratação do etanol

Alcohol dehydration	Structure-activity relationships on metal-oxides: Alcohol dehydration	Kostestkyy, P.; Yu, J.; Gorte, R.J.; Mpourmpakis, G.	USA	2014	The Lewis-acid catalyzed dehydration of simple alcohols on TiO ₂ , ZrO ₂ and γ -Al ₂ O ₃ oxide-catalysts has been investigated by combining ab initio theoretical calculations with temperature programmed desorption (TPD) experiments. Both theoretical and experimental results demonstrate that γ -Al ₂ O ₃ is more active in catalyzing the dehydration reactions than either TiO ₂ or ZrO ₂ . The dehydration reaction occurs through an E2-elimination mechanism involving either surface O and/or OH groups of the oxides. Based on relationships between the dehydration barriers and key properties of the alcohols and the oxides, a dehydration model was developed that is able to screen the dehydration performance of various alcohols on different metal oxides and provide predictions that were in good agreement with the experimental dehydration barriers. Most importantly, a novel methodology is introduced that develops structure-activity relationships on oxides for the conversion of biomass derived molecules to chemicals. © the Partner Organisations 2014.	Desidratação de álcool, como o etanol, comparando os diferentes catalisadores heterogêneos e suas propriedades.
Alcohol dehydration	Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites	Chiang, H.; Bhan, A.	USA	2010	The effects of zeolite topology on the dehydration of oxygen-containing molecules were probed in steady-state and isotopic chemical reactions of ethanol over proton-form zeolite materials (FER, MFI and MOR) at low temperatures (368-409 K). The measured rate of diethyl ether (DEE) synthesis was largely independent of ethanol partial pressure on all proton-form zeolites (FER, MFI, and MOR), indicating that DEE formation involves the activation of ethanol dimers. Ethylene production was only observed on H-MOR because the small eight-membered ring side pockets protect ethanol monomers from forming bulky ethanol dimers. Secondary kinetic isotopic effects measured for ethylene synthesis rates using C ₂ D ₅ OH reactants imply that the kinetically relevant step involves the cleavage of C-O bonds via a carbenium-ion transition state. © 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.	Cinética de reação e desidratação do etanol utilizando catalisadores heterogêneos (zeólitas).

Alcohol dehydration	Ethanol dehydration in HZSM-5 studied by density functional theory: Evidence for a concerted process	Kim, S.; Robichaud, D.J.; Beckham, G.T.; Paton, R.S.; Nimlos, M.R.	USA e Reino Unido	2015	Dehydration over acidic zeolites is an important reaction class for the upgrading of biomass pyrolysis vapors to hydrocarbon fuels or to precursors for myriad chemical products. Here, we examine the dehydration of ethanol at a Brønsted acid site, T12, found in HZSM-5 using density functional theory (DFT). The geometries of both cluster and mixed quantum mechanics/molecular mechanics (QM:MM) models are prepared from the ZSM-5 crystal structure. A concerted mechanism is favored over a stepwise mechanism because charge separation in the transition state is minimized. QM:MM approaches appear to provide superior results to cluster calculations due to a more accurate representation of charges on framework oxygen atoms. © 2015 American Chemical Society.	Desidratação do etanol em catalisador heterogêneo (HZSM-5).
Alcohol dehydration	The dehydration of alcohols over alumina. I. The reaction scheme	Knözinger, H.; Köhne, R.	Alemanha	1966	For a number of straight-chained and branched alcohols the reaction scheme for the dehydration reaction on γ -Al ₂ O ₃ is established. Assuming the "principle of least motion" is valid, the comparability of analogous reaction steps of different substrates with respect to a still unknown mechanism is proposed. © 1966 Academic Press Inc. All rights reserved.	Desidratação de álcool, como o etanol, uso de alumina (suporte de catalisador)
Alcohol dehydration	Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ catalysts in microchannel reactors	Chen, G.; Li, S.; Jiao, F.; Yuan, Q.	China	2007	Ethylene is essential material for the petrochemical industry. Ethylene production via catalytic dehydration of ethanol over TiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ catalysts in multi-microchannel reactors is reported in this paper. The physicochemical properties of these catalysts are characterized by X-ray diffraction (XRD) and FT-IR spectrum. The effects of operation parameters, such as ethanol concentration, reaction temperature and liquid hourly space velocity, have been investigated experimentally. The reaction results indicate that the catalysts doped with TiO ₂ have high ethanol conversion of 99.96% and ethylene selectivity of 99.4%. Ethylene yield of 26 g/(gcat h) can be achieved, which provides very favorable foundation for the process intensification and miniaturization of the ethylene production process using bioethanol. © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.	Desidratação do etanol, análises físico-química e catalisadores heterogêneos

Alcohol dehydration	The bioethanol-to-ethylene (B.E.T.E.) process	Le Van Mao, R.; Nguyen, T.M.; McLaughlin, G.P.	Canadá	1989	Ethanol present at low concentration in a fermentation broth which also contains some leftover glucose as well as other fermentation residues, is totally converted into ethylene over a solid superacidic catalyst. Trifluoromethanesulfonic acid bound to the silica rich surface of the acidic ZSM-5 zeolite is thermally stable up to 300°C and can catalyse the reaction with nearly complete conversion at a temperature as low as 170°C.(...) However, a more promising figure can be envisaged with a better integrated process working with cheaper raw materials. © 1989.	Análise econômica e catalisadores heterogêneos (ZSM-5)
---------------------	---	--	--------	------	---	--