



* B R 1 0 2 0 2 2 0 0 7 4 0 7 A 2 *

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102022007407-0 A2

(22) Data do Depósito: 18/04/2022

(43) Data da Publicação Nacional:
31/10/2023

(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO, CATALISADOR ORA OBTIDO E SEUS USOS

(51) **Int. Cl.:** B01J 23/70.

(52) **CPC:** B01J 23/70.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** FABIO RASERA FIGUEIREDO; GUILHERME BASSO DELLA MEA; FERNANDA POLETTI; FABIANO BERNARDI.

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO, CATALISADOR ORA OBTIDO E SEUS USOS. A presente invenção se refere a um processo de produção de um catalisador resistente à sinterização, bem como o dito catalisador ora obtido. Ademais, o uso de dito catalisador é também objeto da presente invenção. O processo ora descrito apresenta elevada simplicidade e objetividade, sendo fácil e amplamente aplicável em plantas químicas, apresentando, ainda, baixo custo. Ademais, o catalisador resistente à sinterização compreende compostos funcionalizados que não influenciam nas propriedades físicas e químicas do catalisador durante reações de catálise. Nesse contexto, os sítios catalíticos permanecem ativos durante as reações de catálise, de modo que o dito catalisador é potencialmente aplicável para diversos sistemas sem a necessidade de uma elaboração complexa de superfícies ou tratamentos prévios. Por fim, a presente invenção resolve problemas tais como a diminuição da razão entre área superficial e volume das nanopartículas presente no catalisador (sinterização), o que leva à desativação do catalisador pela perda brusca de sítios ativos. A presente invenção se situa nos campos da Química, Física, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

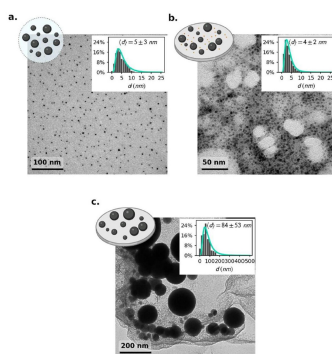


Figura 1

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO, CATALISADOR ORA OBTIDO E SEUS USOS

Campo da invenção

[0001] A presente invenção se insere no campo da química inorgânica, química orgânica, físico-química, química de materiais, química do estado sólido, nanotecnologia, e engenharia química. Mais especificamente, a presente invenção se refere a um processo de produção de um catalisador resistente à sinterização e ao catalisador obtido por meio de dito processo. Ademais, é um objeto adicional da presente invenção os usos do dito catalisador resistente à sinterização.

Descrição do estado da técnica

[0002] Sinterização é o aumento do tamanho médio de nanopartículas expostas a altas temperaturas, sendo a principal causa de desativação de catalisadores heterogêneos baseados em nanopartículas. A atividade de um catalisador depende da quantidade de sítios cataliticamente ativos e estes situam-se na superfície das nanopartículas, onde ocorrerá a adsorção de reagentes. Quanto maior o tamanho médio das nanopartículas, menor a área superficial disponível e, portanto, menor a quantidade de sítios cataliticamente ativos.

[0003] O mecanismo de prevenção de sinterização, por sua vez, consiste nas moléculas aderidas ao suporte restringirem a livre movimentação das nanopartículas sobre a superfície e atuarem como obstáculos para coibir a proximidade entre elas. Sem contato entre si, as nanopartículas não coalescem e mantêm o mesmo tamanho inicial.

[0004] Os métodos de prevenção de sinterização de nanopartículas em suportes sólidos disponíveis no estado da técnica consistem em modificações mais

complexas do sistema, estando quase todos englobados por um dos seguintes procedimentos: i) o encapsulamento das nanopartículas por cascas porosas, ii) a estruturação de um suporte ou *framework* mesoporoso que aprisione as nanopartículas ou iii) a introdução de um segundo metal na nanopartícula metálica para alterar sua estrutura física e eletrônica. A vasta maioria das tecnologias direcionadas para produzir sistemas resistentes à sinterização utilizam a estratégia de encapsulamento das nanopartículas por materiais porosos. Nesse campo técnico, são mais frequentes os óxidos inorgânicos porosos e nanopartículas cobertas por uma casca polimérica (copolímero em bloco, por exemplo). A referida casca polimérica, por sua vez, é parcialmente desfeita durante o aquecimento para gerar porosidade. No entanto, qualquer método de encapsulamento invariavelmente encobre parte ou toda superfície de muitas nanopartículas, bloqueando o acesso aos sítios cataliticamente ativos que se encontram sob a superfície coberta. Logo, os atuais catalisadores resistentes à sinterização não possuem aplicação eficiente em catálise para a grande maioria dos casos.

[0005] Na área técnica de catalisadores resistentes à sinterização, são ainda disponíveis os suportes e *frameworks* à base de estruturas de zeólita, carbono e sílica, todos com o propósito de aprisionamento das nanopartículas. Estas estruturas podem consistir desde um material mesoporoso até superfícies de topologia complexa, como tubos e esferas de carbono. Além de apresentarem o problema de bloqueio de sítios catalíticos, os catalisadores exigem um processo de produção robusto, pois tratam-se de catalisadores mais elaborados. Conseqüentemente, o processo de produção dos mesmos apresenta elevada complexidade. Ademais, estas estruturas precisam manter-se intactas sob altas temperaturas, de modo que o colapso de poros e estruturas mais intrincadas nestas condições é relatado no estado da técnica.

[0006] O uso de compostos bimetálicos para estabilização das nanopartículas em catalisadores resistentes à sinterização é, também, uma estratégia possível. No entanto, o processo de produção dos mesmos leva a alterações na estrutura

eletrônica das nanopartículas estabilizadas e, por consequência, reduz a atividade catalítica das nanopartículas. Além disso, o método tem aplicação efetiva apenas para pares de metais específicos, não sendo uma técnica generalizada.

[0007] Para melhor compreensão dos problemas do estado da técnica, tais como ora comentados, as tecnologias atualmente existentes serão especificamente descritas a seguir.

[0008] Em um primeiro aspecto, as tecnologias envolvendo problemas como o sacrifício de área superficial (redução de quantidade de sítios ativos) serão inicialmente descritas.

[0009] O documento US20100323884 - *Method for forming thermally stable nanoparticles on supports* descreve um método para formação de nanopartículas suportadas estáveis sob altas temperaturas. Para tanto, dissolve nanopartículas em uma solução micelar, formando uma camada externa polimérica que as protege e as isola. Após suportar estas nanopartículas encapsuladas, parte da camada protetora é removida expondo um percentual da superfície das nanopartículas. Dessa forma, as referidas nanopartículas requerem uma cobertura parcial, diminuindo sua exposição aos reagentes durante reações de catálise. Apesar da estabilidade sob altas temperaturas, qualquer catalisador à base de nanopartículas encapsuladas restringe a potencial atividade catalítica, podendo ser altamente limitante quando aplicado em escalas industriais.

[0010] A grande maioria dos catalisadores resistentes à sinterização compreende nanopartículas encapsuladas por óxidos inorgânicos inertes (geralmente de metal). Da mesma forma que US20100323884 - *Method for forming thermally stable nanoparticles on supports*, o encapsulamento por óxidos inorgânicos visa proteger as nanopartículas do contato para evitar a coalescência e consequente aumento de tamanho médio. Apesar de bastante efetivo na estabilização das nanopartículas, este tipo de estratégia inevitavelmente restringe o acesso dos reagentes à parte dos sítios catalíticos. Outras tecnologias que se enquadram nessa categoria são descritas a seguir.

[0011] O documento US20100204518 - *Sintering resistant catalyst for use in hydrogenation and dehydrogenation reactions and method for producing the same*, descreve um método de preparação de nanopartículas de Pt encapsuladas por ZrO₂.

[0012] O documento US20070026294 - *Catalyst nanoparticle* revela um método para a preparação de nanopartículas de Pt encapsuladas por SiO₂.

[0013] O documento US9533286 - *Sinter resistant catalytic material and process of producing the same* ensina um método para encapsular nanopartículas de Pt, Rh, Ir, Co, Ni, Mn, Cu, Fe, Au ou Ag em cascas de Al₂O₃, BaO, CeO₂, MgO, Nb₂O₅, SiO₂, TiO₂, Y₂O₃.

[0014] Em um segundo aspecto, tecnologias compreendendo problemas como a utilização de suportes ou *frameworks* nanoestruturados são frequentes na área técnica da presente invenção. Nesse contexto, os nanomateriais desenvolvidos inviabilizam a difusão das nanopartículas e demandam um complexo processo de produção. Isto porque a preparação dos *frameworks* é personalizada, envolve manipulação nanométrica (não trivial) e, geralmente, é realizada com materiais carbonosos ou sílica, limitando a aplicação. Nesse conjunto de tecnologias, as mais relevantes são abordadas a seguir.

[0015] O documento CN102211037B - *New method for preparing supported gold nanocatalyst with anti-sintering property* descreve a produção de um sistema catalítico onde nanopartículas de Au são suportadas em SiO₂ contendo canais mesoporosos que as aprisionam, mantendo-as mais estáveis sob altas temperaturas.

[0016] O documento CN102078826B - *Preparation method and application of ionic liquid modified carbon sphere loaded platinum nanoparticle catalyst*, por sua vez, descreve um método para a produção de um catalisador de nanopartículas de Pt inseridas em esferas de carbono e aplicação em uma reação de eletrocatalise de metanol.

[0017] O documento WO2013117725 - *Highly sinter-stable metal nanoparticles supported on mesoporous graphitic particles and their use* revela um método para a produção de um sistema catalítico de nanopartículas metálicas suportadas em esferas mesoporosas de grafite.

[0018] O documento CN107442160 - *Preparation method of sintering-resisting load type Pd-base catalyst material* ensina um método para a produção de um sistema catalítico contendo nanopartículas de Pd suportadas em zeolita mesoporosa. Da mesma forma que nos documentos anteriormente mencionados, os canais mesoporosos aprisionam as nanopartículas para evitar a difusão e, conseqüentemente, o efeito de sinterização.

[0019] Em um terceiro aspecto, existem as tecnologias que fazem uso de nanopartículas bimetálicas decoradas em suportes inorgânicos. Especificamente nesses casos, a presença de dois tipos de metais nanoparticulados altera significativamente sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, reduz sua capacidade catalítica. Exemplos de tecnologias apresentando tal problema são descritas a seguir.

[0020] O documento CN102274741B - *New method for improving anti-sintering property of supported gold nanoparticles under bimetallic system* descreve um método para preparação de nanopartículas bimetálicas de Au-Ru. A modificação das nanopartículas com Ru torna-as mais estáveis à sinterização sob altas temperaturas quando comparadas a nanopartículas compostas somente por Au. Nesse contexto, essa tecnologia é específica para nanopartículas de Au, sendo restrita apenas a aplicações onde a reação possa ser catalisada com nanopartículas de Au, sendo ainda pouco eficiente em sua atividade catalítica pelo fato de que compreende nanopartículas metálicas do tipo Au-Ru.

[0021] Considerando-se o exposto, o estado da técnica claramente se beneficiaria da introdução de um catalisador resistente à sinterização com elevada atividade catalítica, principalmente quando aplicado em situações de elevação da temperatura, com efetiva restrição na difusão de nanopartículas, manutenção de

seu tamanho durante processos catalíticos, com elevada preservação de sítios catalíticos, isento de envenenamento, sem a necessidade de complexas modificações no catalisador em si, o que conseqüentemente reflete em um novo e simples processo de produção de dito catalisador, e de baixo custo, que, além de ser simples e efetivo, referido processo de produção de dito catalisador resistente à sinterização é também reproduzível.

Breve descrição da invenção

[0022] Em um primeiro aspecto, a presente invenção se refere a um processo de produção de um catalisador resistente à sinterização, dito processo compreendendo as seguintes etapas:

- (a) mistura de um alcanoditiol C_3-C_{11} em um solvente aprótico volátil de média ou baixa polaridade, preferencialmente alcano diclorado C_1-C_3 ; obtenção de uma mistura A;
- (b) adição de um óxido de metal alcalino terroso na mistura A e aplicação de meios ultrassônicos de solubilização por até 30 segundos; obtenção de uma mistura B;
- (c) exposição da mistura B à atmosfera ambiente por até 72h; obtenção de um óxido de metal alcalino terroso funcionalizado; e
- (d) adição de nanopartículas de cobre no óxido de metal alcalino terroso funcionalizado, ditas nanopartículas compreendendo diâmetro entre 2 e 15 nm, seguida de agitação branda até obtenção de pó com aspecto macroscopicamente homogêneo; obtenção do catalisador resistente à sinterização.

[0023] Em um segundo aspecto, a presente invenção se refere ao catalisador resistente à sinterização obtido conforme o processo ora descrito, dito catalisador compreendendo o óxido de metal alcalino terroso funcionalizado com o alcanoditiol C_3-C_{11} e decorado com as nanopartículas de cobre, sendo que o

óxido de metal alcalino terroso é o óxido de magnésio (MgO) comercial e o alcanoditiol C₃-C₁₁ é o 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol ou o 1,5-pentanoditiol.

[0024] Em um terceiro aspecto, a presente invenção se refere ao catalisador resistente à sinterização compreendendo um óxido de metal alcalino terroso funcionalizado com alcanoditiol C₃-C₁₁ e decorado com nanopartículas de cobre.

[0025] Em um quarto aspecto, a presente invenção se refere ao uso do catalisador resistente à sinterização em processos de catálise selecionados de hidrogenação de furfural para álcool furfurílico, desidrogenação de álcool benzílico em benzaldeído, síntese de metanol e oxidação de CO.

Breve descrição das Figuras

[0026] A matéria objeto desta Invenção ficará totalmente clara em seus aspectos técnicos a partir da descrição pormenorizada que será feita com base nas figuras abaixo relacionadas, nas quais:

Figura 1 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de (a) nanopartículas de Cu como preparadas, (b) catalisador de Cu/MgO impregnado com 1,5-pentanoditiol, após tratamento de redução para sua ativação, (c) catalisador de Cu/MgO sem adição de ditiol, após o tratamento de redução para sua ativação. Os histogramas de distribuição de tamanho referem-se ao diâmetro das nanopartículas de Cu em cada amostra.

Figura 2 - Espectros de XPS dos catalisadores Cu/MgO (pontos em azul) e Cu/MgO impregnado com 1,5-pentanoditiol (pontos em vermelho), antes e após o tratamento de redução, nas regiões do (a) Cu 2p_{3/2}, (b) S 2p, e (c) Mg 1s. As linhas pretas representam o melhor ajuste encontrado. A figura (b) mostra apenas ruído para a amostra Cu/MgO, como esperado.

Figura 3 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de (a) catalisador de Cu/MgO impregnado com 1,3-pentanoditiol, após o tratamento de redução, (b) catalisador de Cu/MgO impregnado com 1,4-pentanoditiol, após o tratamento de

redução. Os histogramas de distribuição de tamanho referem-se ao diâmetro das nanopartículas de Cu em cada amostra.

Figura 4 - Espectros de XPS dos catalisadores Cu/MgO impregnado com 1,3-propanoditiol (pontos em azul) e Cu/MgO impregnado com 1,4-butanoditiol (pontos em vermelho), antes e após o tratamento de redução, nas regiões do (a) Cu 2p_{3/2}, (b) S 2p, e (c) Mg 1s. As linhas pretas representam o melhor ajuste encontrado.

Figura 5 - Curvas termogravimétricas dos catalisadores Cu/MgO sem ditiol e impregnados com ditiol (1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol ou 1,5-pentanoditiol).

Descrição detalhada da invenção

[0027] Em um primeiro aspecto, a presente invenção se refere a um PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO, dito processo compreendendo as seguintes etapas:

(a) mistura de um alcanoditiol C₃-C₁₁ em um solvente aprótico de média ou baixa polaridade, preferencialmente um alcano diclorado C₁-C₃; obtenção de uma mistura A;

(b) adição de um óxido de metal alcalino terroso na mistura A e aplicação de meios ultrassônicos de solubilização por até 30 segundos; obtenção de uma mistura B;

(c) exposição da mistura B à atmosfera ambiente por até 72h; obtenção de um óxido de metal alcalino terroso funcionalizado; e

(d) adição de nanopartículas de cobre no óxido de metal alcalino terroso funcionalizado, ditas nanopartículas compreendendo diâmetro entre 2 e 15 nm, seguida de agitação branda até obtenção de pó com aspecto macroscopicamente homogêneo; obtenção do catalisador resistente à sinterização.

[0028] Na etapa (a), o solvente aprótico de média ou baixa polaridade, preferencialmente alcano diclorado C₁-C₃, está presente em quantidades entre 5 e 20 L para cada 1 mol de alcanoditiol C₃-C₁₁, preferencialmente 12 L de alcano diclorado C₁-C₃ para cada 1 mol de alcanoditiol C₃-C₁₁.

[0029] Na etapa (b), o óxido de metal alcalino terroso está presente em quantidades entre 1 e 20 mol para cada 1 mol de alcanoditiol C₃-C₁₁ abrangido na etapa (a), preferencialmente 10 mol de óxido de metal alcalino terroso para cada 1 mol de alcanoditiol C₃-C₁₁ abrangido na etapa (a), sendo que os meios ultrassônicos de solubilização consistem em um banho ultrassônico.

[0030] Na etapa (c), a atmosfera ambiente deve ser interpretada como atmosfera de ar nas condições de pressão de 1 atm e temperaturas entre 18 e 25 °C, isto é, em uma variação térmica considerada como temperatura ambiente. Considerando-se que a referida variação de temperatura (18-25°C) é uma condição da atmosfera ambiente, o técnico no assunto deve interpretar que qualquer valor incluído nessa variação de temperatura não altera as propriedades do produto final, isto é, do catalisador resistente à sinterização.

[0031] Na etapa (d) deve ficar entendido que as nanopartículas de cobre correspondem a, aproximadamente, uma mistura onde 25 % dos átomos de cobre estão no estado de oxidação 2+ (isto é, trata-se de CuO), 20 % dos átomos de cobre estão no estado de oxidação 0 (zero) (isto é, trata-se de Cu⁰) e 55% dos átomos de cobre estão no estado de oxidação 1+ (Cu₂O). Nesse contexto da etapa (d), ditas nanopartículas de cobre estão presentes em quantidades entre 1 e 10 g para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso abrangido na etapa (b), preferencialmente 2,6 g de nanopartículas cobre para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso abrangido na etapa (b).

[0032] Em uma modalidade não restritiva da presente invenção, no processo ora descrito, o alcanoditiol C₃-C₁₁, o solvente alcano diclorado C₁-C₃, o óxido de metal alcalino terroso, e as nanopartículas de cobre são respectivamente utilizados nas seguintes quantidades, em situações alternativas (1), (2) ou (3):

(1): alcanoditiol C₃-C₁₁, (0,25 mmol); solvente alcano diclorado C₁-C₃ (3 mL); óxido de metal alcalino terroso (2,5 mmol); e nanopartículas de cobre (6,6 mg);

(2): alcanoditiol C₃-C₁₁, (0,25 mol); solvente alcano diclorado C₁-C₃ (3 L); óxido de metal alcalino terroso (2,5 mol); e nanopartículas de cobre (6,6 g); ou

(3): alcanoditiol C₃-C₁₁, (0,25 kmol); solvente alcano diclorado C₁-C₃ (3 m³); óxido de metal alcalino terroso (2,5 kmol); e nanopartículas de cobre (6,6 kg).

[0033] Nas situações (1), (2) e (3) acima os componentes mencionados são utilizados em proporções iguais, variando-se apenas o escalonamento de cada um deles. Tal escalonamento é possível devido à simplicidade do processo ora descrito, sendo um de seus diferenciais frente aos processos do estado da técnica. Em particular, a situação (1) é uma modalidade preferida na presente invenção, no entanto, não limita o escopo de proteção, sendo aqui referida apenas como um exemplo para compreensão e concretização da invenção por um técnico no assunto.

[0034] Em uma modalidade não restritiva da presente invenção, o alcanoditiol C₃-C₁₁ é o 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol ou o 1,5-pentanoditiol; o solvente alcano diclorado C₁-C₃ é o diclorometano; o óxido de metal alcalino terroso é o óxido de magnésio (MgO) comercial; e as nanopartículas de cobre possuem diâmetro médio de 5 nm. Para fins dessa modalidade, quaisquer nanopartículas de cobre podem ser utilizadas e obtidas por meio de quaisquer processos de produção, desde que apresentem diâmetro médio de 5 nm. Em uma modalidade preferida, as referidas nanopartículas de cobre são aquelas obtidas por meio do seu respectivo processo de produção descrito adiante nos exemplos de concretização. No entanto, essa modalidade de nanopartículas é apenas preferencial e não deve ser entendida como limitante do escopo de proteção da presente invenção.

[0035] Em um segundo aspecto, a presente invenção se refere ao CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO obtido conforme o processo ora descrito, dito catalisador compreendendo o óxido de metal alcalino terroso

funcionalizado com o alcanoditiol C₃-C₁₁ e decorado superficialmente com as nanopartículas de cobre, sendo que o óxido de metal alcalino terroso é o óxido de magnésio (MgO) comercial e o alcanoditiol C₃-C₁₁ é o 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol ou o 1,5-pentanoditiol. Nessa modalidade de produto, o produto (catalisador resistente à sinterização) é descrito de acordo com o processo, isto é, suas características são intrinsecamente relacionadas à maneira pela qual o processo é realizado. Nesse contexto, a obtenção do catalisador resistente à sinterização compreendendo as propriedades finais tal como ora descritas (elevada resistência à sinterização) é rigorosamente dependente de seu processo de produção seguindo-se rigorosamente as quantidades envolvidas de cada um dos componentes e a exata ordem das etapas compreendidas. Além disso, as quantidades finais de alcanoditiol C₃-C₁₁ funcionalizado no óxido de metal alcalino terroso e as quantidades finais de nanopartículas de cobre decoradas em dito óxido de metal alcalino terroso não podem trivialmente ser mensuradas após a obtenção do produto, não sendo, portanto, características diretamente controladas. Dessa maneira, o controle do produto final é indireta e rigorosamente dependente do processo em si, de modo que “n” execuções de dito processo, realizadas de maneira idêntica, resultarão no produto com propriedades finais semelhantes, ainda que as quantidades de alcanoditiol C₃-C₁₁ e de óxido de metal alcalino terroso não possam ser posteriormente mensuradas. Qualquer mudança na ordem das etapas processuais, parâmetros de processo ou mudança das quantidades de cada um dos componentes na reação, fora do escopo descrito no processo ora descrito, pode alterar as propriedades de resistência à sinterização pelo catalisador ora obtido. A modalidade de produto descrito de acordo com o processo é prevista nos itens 3.60 e 3.61 da resolução N° 124/2013 do Instituto Nacional da Propriedade Industrial, sendo admitida em situações em que o produto *per se* não pode ser descrito ou definido de forma adequada, mas apenas pelo seu processo de produção.

[0036] Em um terceiro aspecto, a presente invenção se refere ao CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO compreendendo um óxido de metal alcalino

terroso funcionalizado com alcanoditiol C₃-C₁₁ e decorado superficialmente com nanopartículas de cobre.

[0037] Em uma modalidade não restritiva da presente invenção, as quantidades do óxido de metal alcalino terroso, do alcanoditiol C₃-C₁₁ e das nanopartículas de cobre presentes no catalisador resistente à sinterização seguem as seguintes proporções:

- entre 0,1 e 10 mol de alcanoditiol C₃-C₁₁ para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso, preferencialmente 0,1 mol de alcanoditiol C₃-C₁₁ para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso; e
- entre 1 e 10 g de nanopartículas de cobre para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso, preferencialmente 2,6 g de nanopartículas de cobre para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso.

[0038] Em uma modalidade não restritiva da presente invenção, o catalisador resistente à sinterização compreende os componentes nas seguintes quantidades:

- 2,5 mmol de óxido de metal alcalino terroso;
- 0,25 mmol de alcanoditiol C₃-C₁₁; e
- 6,6 mg de nanopartículas de cobre.

[0039] Em uma modalidade não restritiva da presente invenção, o óxido de metal alcalino terroso é o óxido de magnésio (MgO) comercial; o alcanoditiol C₃-C₁₁ é o 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol ou o 1,5-pentanoditiol; e as nanopartículas de cobre apresentam diâmetro de 5 nm.

[0040] O terceiro aspecto da presente invenção, especificamente aquele descrito entre os parágrafos [0037] e [0040], refere-se ao catalisador resistente à sinterização compreendendo os componentes em suas quantidades tais como aquelas utilizadas em seu respectivo processo de produção. Nesse contexto, é assumido que todo o conteúdo adicionado de alcanoditiol C₃-C₁₁ e de nanopartículas de cobre no meio reacional é completamente incorporado ao óxido

de metal alcalino terroso, sem perdas no processo, exceto parte do ditiol que é perdido devido à sua alta volatilidade em condição ambiente. Trata-se de um aspecto da invenção em que um técnico no assunto obteria o catalisador resistente à sinterização com aproveitamento de 100% dos componentes ora utilizados no meio reacional.

[0041] Em um quarto aspecto, a presente invenção se refere ao USO do catalisador resistente à sinterização em processos de catálise selecionados de hidrogenação de furfural para álcool furfurílico, desidrogenação de álcool benzílico em benzaldeído, síntese de metanol e oxidação de CO.

Exemplos

[0042] A seguir serão descritos exemplos pelos quais a presente invenção pode ser concebida, com intuito de apenas exemplificar modalidades preferidas e sem, no entanto, limitar o escopo de proteção.

Processo de produção das nanopartículas de cobre

[0043] Uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (134 mg; 0,79 mmol) dissolvida em 3 mL do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazol ($\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$) foi mantida sob agitação branda à temperatura ambiente por 15 min. Após esse período, uma solução de NaBH_4 (296 mg; 7,9 mmol) previamente dissolvida em metanol (3 mL) foi adicionada à mistura reacional. A mistura tornou-se preta devido à formação das nanopartículas de cobre, que foram lavadas com metanol (3 vezes, 5 mL) e diclorometano (3 vezes, 5 mL). Após este procedimento, as amostras foram isoladas por centrifugação (3.500 rpm) e secas sob pressão reduzida.

Processo de produção do catalisador resistente à sinterização compreendendo alcanoditiol e nanopartículas de cobre

[0044] O óxido de magnésio (MgO) comercial (marca Merk) em pó foi empregado como suporte na preparação de catalisador resistente à sinterização (Cu/MgO). A estratégia proposta consistiu em impregnar a superfície do suporte de MgO com

ditiol, com o objetivo de redução da taxa de coalescência das nanopartículas de cobre sobre a superfície do MgO. O catalisador foi preparado impregnando-se 1,5-pentanoditiol (33,8 mg dissolvidos em 3 mL de diclorometano PA) em MgO comercial (100 mg) à temperatura ambiente. Para esta impregnação, o pó de MgO foi rapidamente adicionado à solução de 1,5-pentanoditiol e mantido em banho de ultrassom por 30 segundos. A mistura foi mantida exposta à atmosfera ambiente por 72 h para remoção do solvente, sem necessidade de aquecimento ou emprego de pressão reduzida. A etapa seguinte consistiu na adição de nanopartículas de cobre (6,6 mg) e mistura simples (agitação manual) do pó até aspecto macroscopicamente homogêneo.

[0045] O mesmo procedimento acima foi realizado empregando-se 1,4-butanoditiol (30,3 mg) e 1,3-propanoditiol (28,3 mg) alternativamente ao 1,5-pentanoditiol. Ademais, o mesmo procedimento acima foi utilizado para obtenção do Cu/MgO isento de alcanoditióis, para fins de comparação.

[0046] Devido à sua simplicidade, o processo de produção do catalisador resistente à sinterização pode ser adaptado a outros sistemas de nanopartículas suportadas, porém é necessária a escolha de moléculas orgânicas que se ancorem fortemente ao suporte e, assim, não causem o envenenamento das nanopartículas.

Tratamento de redução

[0047] O tratamento de redução é realizado no momento do uso dos catalisadores resistentes à sinterização, de modo que dito tratamento foi realizado e aqui descrito para demonstrar a eficiência de ditos catalisadores (efeito técnico inesperado), isto é, sua resistência à sinterização.

[0048] Os catalisadores resistentes à sinterização compreendendo cada um dos tipos de alcanoditióis e o respectivo catalisador isento de ditióis foram expostos a atmosfera de H₂ a 300 °C durante 1 h (tratamento de redução). O tratamento de redução é empregado em catálise para ativação do catalisador.

[0049] Mais especificamente, 55 mg de cada amostra foi compactada na forma de pastilha de 5 mm de diâmetro e inserida em um forno tubular de quartzo. Após, a amostra foi aquecida até 300 °C a 10 °C/min sob um fluxo de 100 mL/min de uma atmosfera redutora composta de 5% H₂ + 95% He. O sistema foi mantido por 50 min a 300 °C, ainda em atmosfera redutora, e em seguida resfriado até a temperatura ambiente com fluxo de 200 mL/min de N₂. A atmosfera é chamada de redutora devido à típica reação química que ocorre quando óxidos metálicos são expostos a esta atmosfera. Em uma amostra sob tratamento de redução, o H₂ tende a ceder elétrons para algumas espécies da amostra, levando à diminuição da carga formal destas espécies, que são então ditas reduzidas. Este procedimento é tipicamente empregado para ativação de catalisadores previamente à reação catalítica, pois permite disponibilizar sítios ativos na superfície das nanopartículas.

Caracterizações físico-químicas dos catalisadores resistentes à sinterização

[0050] O catalisador Cu/MgO impregnado com 1,5-pentanoditiol foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) após o tratamento de redução e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) antes e após o tratamento de redução descrito. A partir da análise de TEM foi obtida a distribuição de tamanhos das nanopartículas de cobre antes (figura 1a) e após tratamento de redução (figuras 1b e 1c). A figura 1 mostra as imagens típicas de TEM e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho, indicando que houve prevenção de sinterização (figura 1b), pois as nanopartículas de cobre mantêm um tamanho da ordem de 5 nm após o tratamento térmico descrito. Para a amostra de controle (figura 1c), onde não há impregnação de ditiol, as imagens após o tratamento mostram claramente a presença de partículas de cobre micrométricas, atestando um aumento dramático no tamanho e, portanto, a ocorrência de sinterização.

[0051] Em catálise, espécies indesejadas podem ocupar sítios ativos, inviabilizando-os para participar do processo reativo. Este fenômeno é chamado

de envenenamento. Os átomos de S presentes nas moléculas de ditiol são possíveis fontes de envenenamento, já que possuem afinidade eletrônica com o cobre. Para avaliar se a impregnação de ditiol no suporte ocasiona envenenamento das nanopartículas de cobre, após o tratamento, foi utilizada a técnica de XPS, que sonda as ligações químicas existentes na superfície das amostras. Foram identificadas as ligações químicas das espécies de Cu (figura 2a), S (figura 2b) e Mg (figura 2c) e, após análise, verificou-se que não há evidências que sustentem a presença de ligações entre as espécies de S e Cu. A figura 2a mostra o espectro de XPS na região do Cu 2p. Foram identificadas as mesmas componentes antes e após o tratamento de redução, sem indicação de novas ligações após o aquecimento. Durante o tratamento, as espécies de Cu_2O e CuO são reduzidas quase em totalidade a Cu metálico. No entanto, a análise de XPS é feita após o resfriamento da amostra que, ao entrar em contato com a atmosfera, volta a oxidar. A figura 2b mostra a região do S 2p, onde percebe-se que não há traços de S na amostra de controle Cu/(MgO), dado que não há impregnação de ditiol. Além disso, para a amostra impregnada Cu/(MgO+DT) ocorre a formação de sulfonato, não presente antes do tratamento de redução. A formação deste sulfonato está relacionada à quebra de uma parcela das moléculas de 1,5-pentanoditiol sob alta temperatura e eventual oxidação. Apesar dessa perda parcial de 1,5-pentanoditiol, ainda foi possível observar a prevenção de sinterização. Na figura 2c têm-se a identificação das componentes na região do Mg 1s, onde pode-se perceber a existência da ligação das moléculas de 1,5-pentanoditiol ao suporte, indicado pela presença da componente MgS_x .

[0052] A análise de TEM demonstra evidência de prevenção de sinterização no catalisador Cu/MgO com 1,5-pentanoditiol e da ocorrência de sinterização na amostra de controle Cu/MgO, confirmando que o catalisador é efetivo no seu propósito, isto é, resistente à sinterização para fins de reações catalíticas. Além disso, verifica-se que não há evidências de envenenamento das nanopartículas de Cu pela análise de XPS, que não demonstra nenhuma ligação notável entre espécies de Cu e S. O mesmo resultado é obtido utilizando 1,3-propanoditiol ou

1,4-butanoditiol impregnados no suporte de MgO, tais como observados ao longo das figuras 3 a 4.

[0053] Com relação à figura 5, referente às curvas termogravimétricas dos catalisadores Cu/MgO sem ditiol e impregnados com 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol e 1,5-pentanoditiol, esta mostra, através dos eventos de decomposição, a presença dos compostos ditióis nos suportes funcionalizados, e sua ausência no suporte não funcionalizado. O experimento foi realizado de 40 a 700 °C sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

[0054] O catalisador resistente à sinterização Cu/MgO, objeto da presente invenção, é plenamente ativo em temperaturas elevadas, levando a um ganho de eficiência catalítica frente às tecnologias do estado da técnica, principalmente devido à redução da difusão das nanopartículas de cobre no suporte MgO em virtude da presença dos ditióis, mantendo ativos os sítios catalíticos e, conseqüentemente, apresentando elevada eficiência na aplicação. Nesse contexto, dito catalisador torna-se importante em sua aplicação na produção de compostos orgânicos de alto valor agregado no âmbito das indústrias de química fina. Entre as reações de interesse envolvendo a tecnologia aplicada a nanopartículas de Cu/MgO, pode-se citar a hidrogenação de furfural para álcool furfurílico, desidrogenação de álcool benzílico em benzaldeído e a síntese de metanol. Possíveis usos mais amplos envolvem observar o mesmo tipo de proteção em nanocatalisadores constituídos de outros metais além de Cu. A natureza química do catalisador está relacionada ao tipo de reação química que pode ser realizada e, portanto, à natureza do produto obtido. As condições para isso envolvem ancorar fortemente moléculas orgânicas no suporte escolhido de forma a restringir a difusão das nanopartículas. Assim, o potencial de uso futuro é enorme, podendo ser utilizado em inúmeras reações e sistemas catalíticos distintos.

[0055] Ademais, o processo de produção do catalisador resistente à sinterização apresenta, como diferencial, sua simplicidade e objetividade, resolvendo

problemas relacionados aos complexos e onerosos processos de produção do estado da técnica, frequentemente associado à obtenção de nanomateriais ordenados e de estrutura controlada.

[0056] Deve ficar entendido que a presente descrição não limita a aplicação aos detalhes aqui descritos e que a invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticada ou executada em uma variedade de modos, dentro do escopo das reivindicações. Embora tenham sido usados termos específicos, tais termos devem ser interpretados em sentido genérico e descritivo, e não com o propósito de limitação.

Reivindicações

1. "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO", dito processo sendo **caracterizado pelo fato de** que compreende as seguintes etapas:

(a) mistura de um alcanoditiol C₃-C₁₁ em um solvente aprótico volátil de média ou baixa polaridade, preferencialmente um alcano diclorado C₁-C₃; obtenção de uma mistura A;

(b) adição de um óxido de metal alcalino terroso na mistura A e aplicação de meios ultrassônicos de solubilização por até 30 segundos; obtenção de uma mistura B;

(c) exposição da mistura B à atmosfera ambiente por até 72h; obtenção de um óxido de metal alcalino terroso funcionalizado; e

(d) adição de nanopartículas de cobre no óxido de metal alcalino terroso funcionalizado, ditas nanopartículas compreendendo diâmetro entre 2 e 15 nm, seguida de agitação manual até obtenção de aspecto macroscopicamente homogêneo; obtenção do catalisador resistente à sinterização.

2. "PROCESSO", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que na etapa (b) o óxido de metal alcalino terroso está presente em quantidades entre 1 e 20 mol para cada 1 mol de alcanoditiol C₃-C₁₁ abrangido na etapa (a), sendo que os meios ultrassônicos de solubilização consistem em um banho ultrassônico.

3. "PROCESSO", de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado pelo fato de** que na etapa (d) as nanopartículas de cobre estão presentes em quantidades entre 1 e 10 g para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso abrangido na etapa (b).

4. "PROCESSO", de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo fato de** que o alcanoditiol C₃-C₁₁ é o 1,3-propanoditiol, 1,4-

butanoditiol ou o 1,5-pentanoditiol; o solvente alcano diclorado C₁-C₃ é o diclorometano; o óxido de metal alcalino terroso é o óxido de magnésio (MgO) comercial; e as nanopartículas de cobre possuem diâmetro médio de 5 nm.

5. “CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO” **caracterizado pelo fato de** que é obtido conforme o processo definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, dito catalisador compreendendo o óxido de metal alcalino terroso funcionalizado com o alcanoditiol C₃-C₁₁ e decorado com as nanopartículas de cobre, sendo que o óxido de metal alcalino terroso é o óxido de magnésio (MgO) comercial e o alcanoditiol C₃-C₁₁ é o 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol ou o 1,5-pentanoditiol.

6. “CATALISADOR RESISTENTE À SINTERIZAÇÃO” **caracterizado pelo fato de** que compreende um óxido de metal alcalino terroso funcionalizado com alcanoditiol C₃-C₁₁, dito catalisador compreendendo nanopartículas de cobre decorando superficialmente dito óxido de metal alcalino.

7. “CATALISADOR”, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo fato de** que compreende quantidades do óxido de metal alcalino terroso, do alcanoditiol C₃-C₁₁ e das nanopartículas de cobre presentes nas seguintes proporções:

- entre 0,1 e 10 mol de alcanoditiol C₃-C₁₁ para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso; e
- entre 1 e 10 g de nanopartículas de cobre para cada 1 mol de óxido de metal alcalino terroso.

8. “CATALISADOR”, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 7, **caracterizado pelo fato de** que compreende:

- 2,5 mmol de óxido de metal alcalino terroso;
- 0,25 mmol de alcanoditiol C₃-C₁₁; e
- 6,6 mg de nanopartículas de cobre.

9. "CATALISADOR", de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, **caracterizado pelo fato de** que o óxido de metal alcalino terroso é o óxido de magnésio (MgO) comercial; o alcanoditiol C₃-C₁₁ é o 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol ou o 1,5-pentanoditiol; e as nanopartículas de cobre apresentam diâmetro de 5 nm.

10. "USO" do catalisador resistente à sinterização definido de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 9, **caracterizado pelo fato de** que é aplicado em processos de catálise selecionados de hidrogenação de furfural para álcool furfurílico, desidrogenação de álcool benzílico em benzaldeído, síntese de metanol e oxidação de CO.

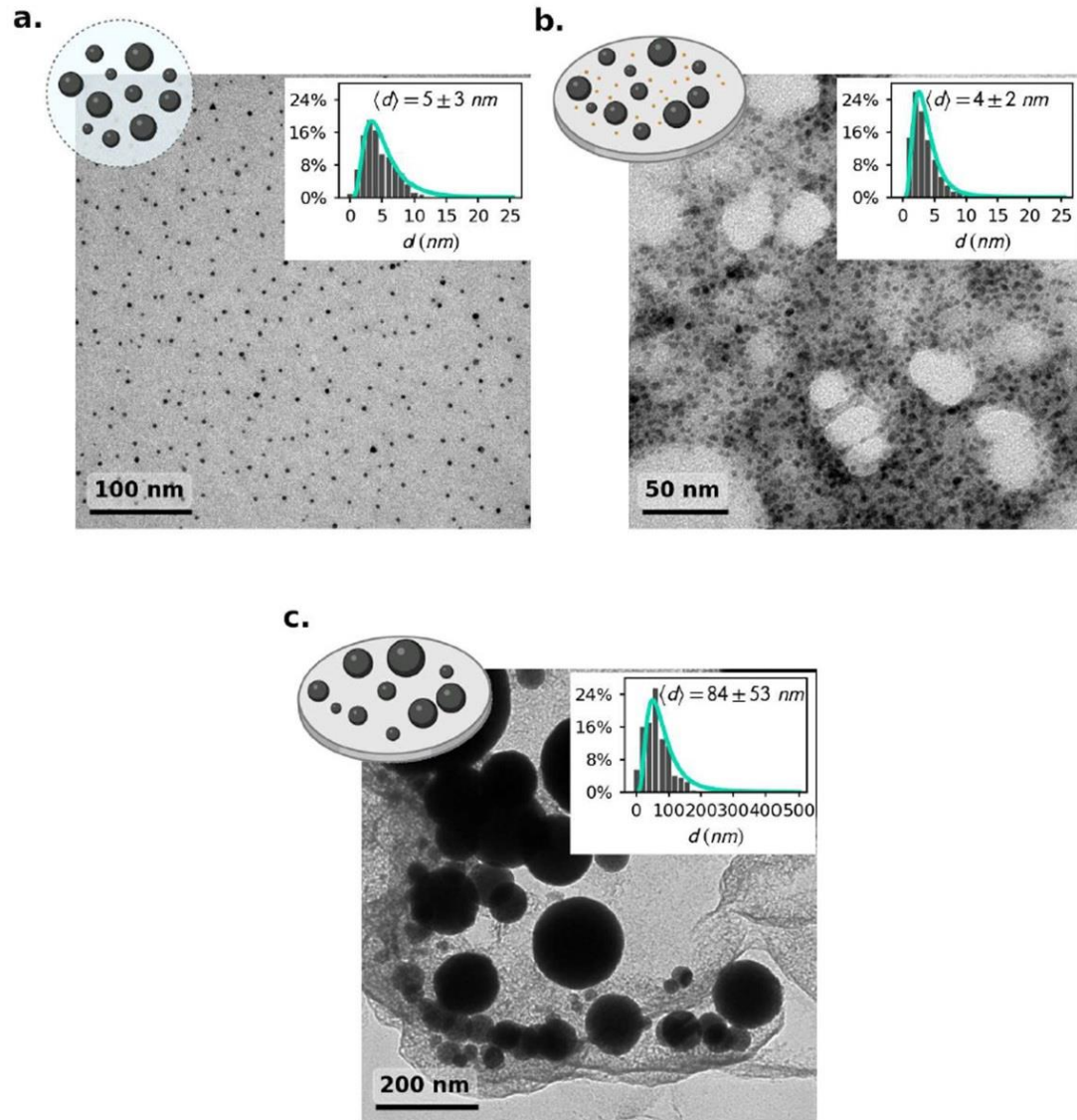
FIGURAS

Figura 1

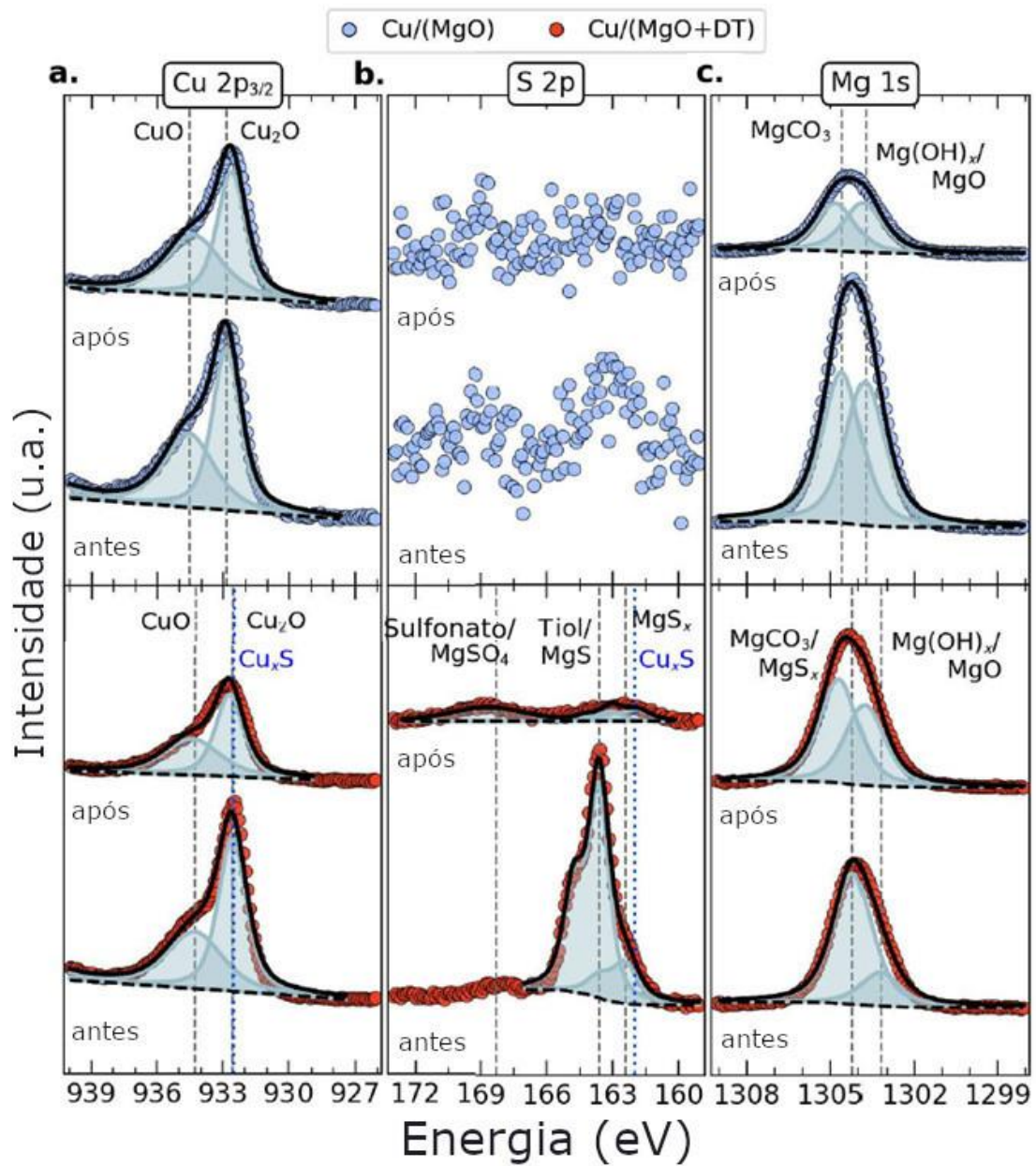


Figura 2

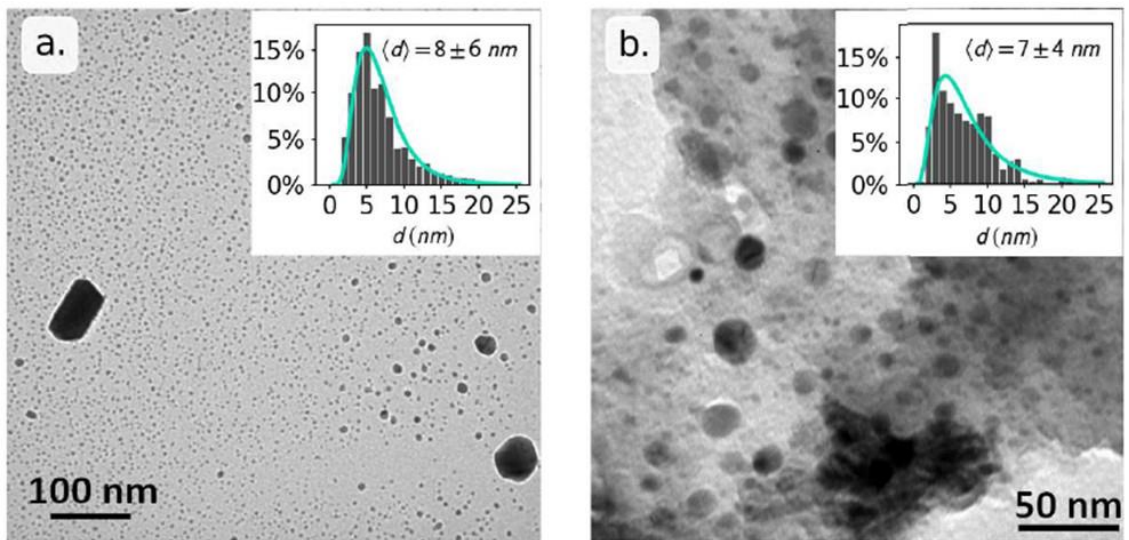


Figura 3

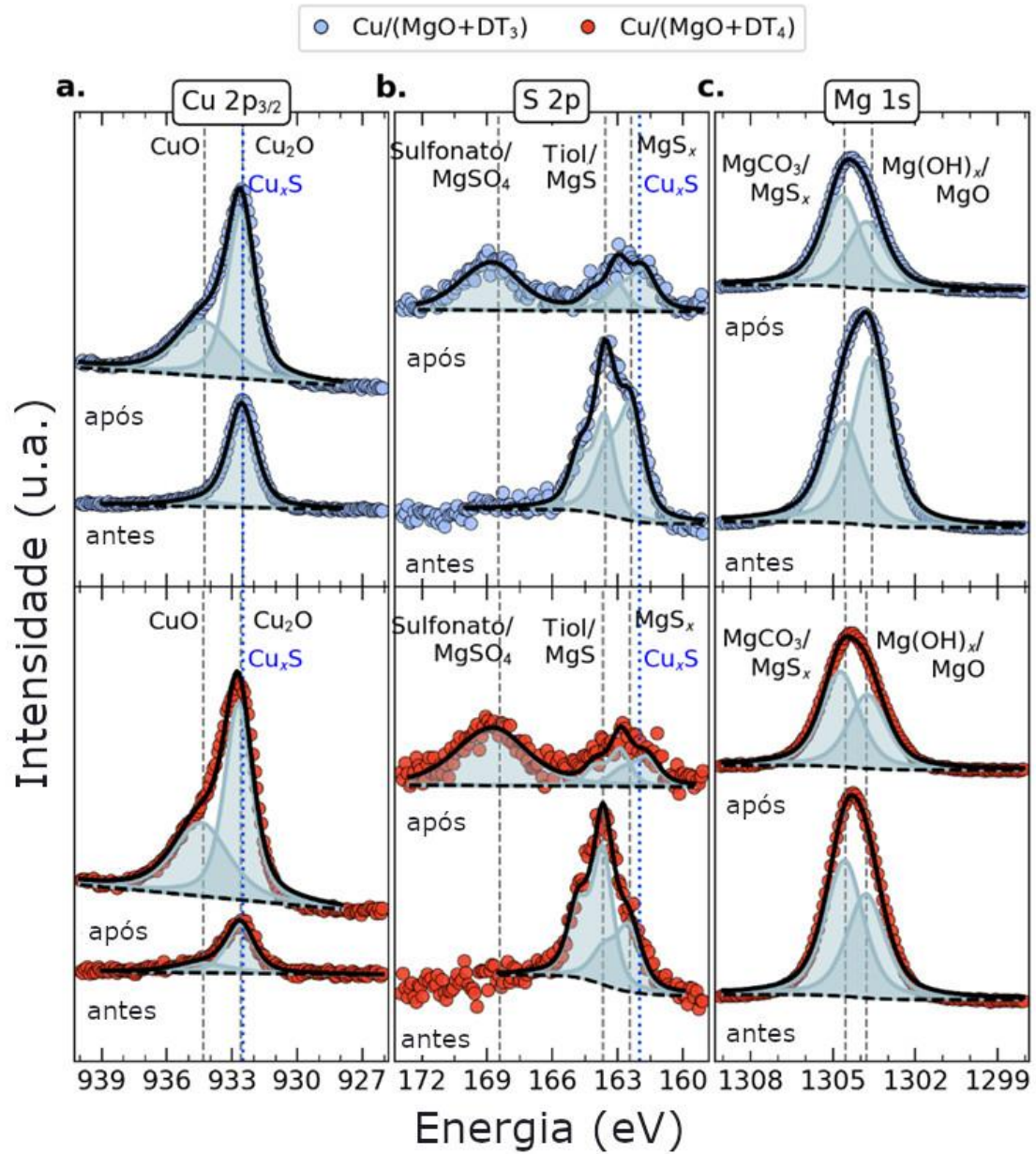


Figura 4

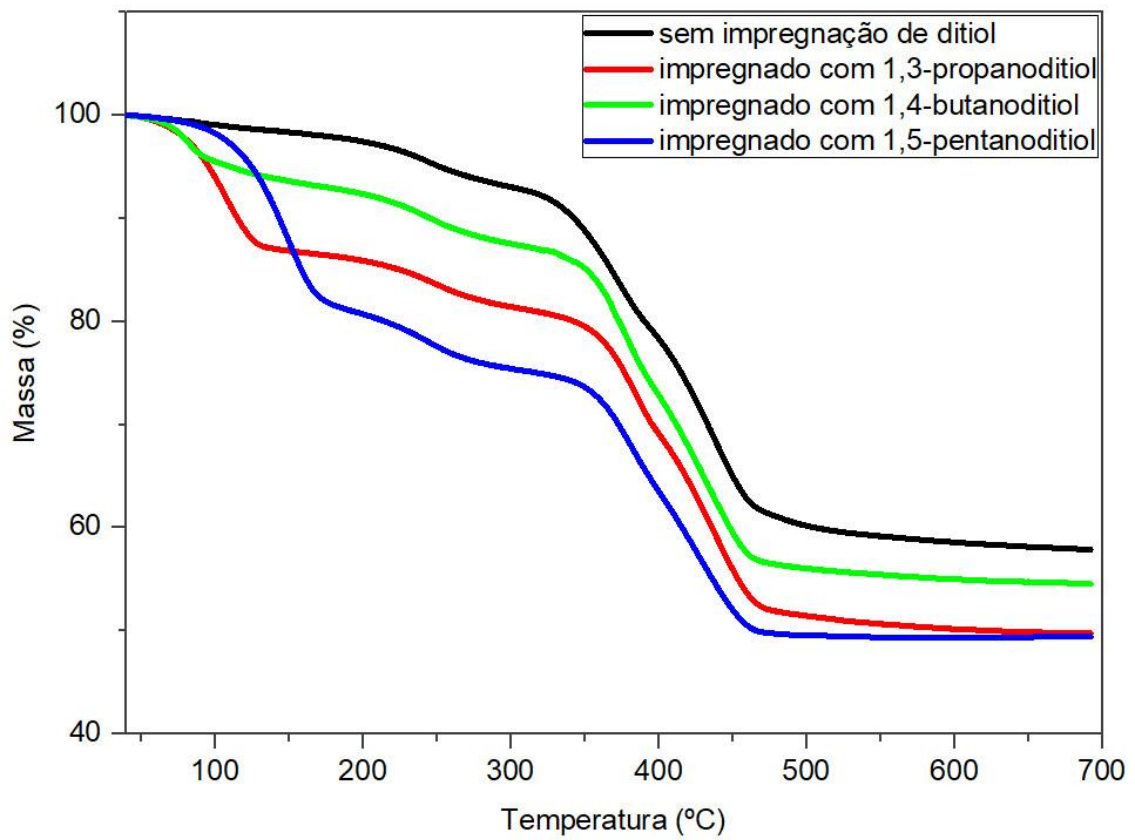


Figura 5

Resumo**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CATALISADOR RESISTENTE À
SINTERIZAÇÃO, CATALISADOR ORA OBTIDO E SEUS USOS**

A presente invenção se refere a um processo de produção de um catalisador resistente à sinterização, bem como o dito catalisador ora obtido. Ademais, o uso de dito catalisador é também objeto da presente invenção. O processo ora descrito apresenta elevada simplicidade e objetividade, sendo fácil e amplamente aplicável em plantas químicas, apresentando, ainda, baixo custo. Ademais, o catalisador resistente à sinterização compreende compostos funcionalizados que não influenciam nas propriedades físicas e químicas do catalisador durante reações de catálise. Nesse contexto, os sítios catalíticos permanecem ativos durante as reações de catálise, de modo que o dito catalisador é potencialmente aplicável para diversos sistemas sem a necessidade de uma elaboração complexa de superfícies ou tratamentos prévios. Por fim, a presente invenção resolve problemas tais como a diminuição da razão entre área superficial e volume das nanopartículas presente no catalisador (sinterização), o que leva à desativação do catalisador pela perda brusca de sítios ativos. A presente invenção se situa nos campos da Química, Física, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.