

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional

(43) Data de Publicação Internacional
25 de Junho de 2020 (25.06.2020)



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2020/124182 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes:
B01J 23/16 (2006.01) *C07C 5/48* (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:
PCT/BR2019/050540

(22) Data do Depósito Internacional:
16 de Dezembro de 2019 (16.12.2019)

(25) Língua de Depósito Internacional: Português

(26) Língua de Publicação: Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:
BR 102018076221-4
17 de Dezembro de 2018 (17.12.2018) BR

(71) Requerentes: **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile, 65, Centro, RJ, 20031-912 Rio de Janeiro (BR). **UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - UFRJ** [BR/BR]; AVENIDA BRIGADEIRO TROMPOWSKI, S/Nº - ILHA DA CIDADE UNIVERSITÁRIA - RIO DE JANEIRO, 29409-161 Rio de Janeiro (BR).

(72) Inventores: **GUILLAUME EON, Jean**; AV. AFRÂNIO DE MELO FRANCO, 305/1003 - LEBLON - RIO DE

JANEIRO, 22430-060 RIO DE JANEIRO (BR). **SANCHES GUIMARÃES, Sabrina**; AV. HAMBURGO, 455 - MURY - RIO DE JANEIRO, 28615-230 NOVA FRIBURGO (BR). **GALVAO SIQUEIRA, Bernardo**; ESTRADA DO JOÁ, Nº 200/205, BL 01 - SÃO CONRADO - RIO DE JANEIRO, 22610-142 RIO DE JANEIRO (BR).

(74) Mandatário: **RODRIGUES SILVA, Francisco Carlos** et al.; Praça Floriano, 19, 28º andar, Centro, 20031-050 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes): ARIPO (BW, GH,

(54) Title: CATALYST AND PROCESS OF OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE

(54) Título: CATALISADOR, E, PROCESSO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DE PROPANO

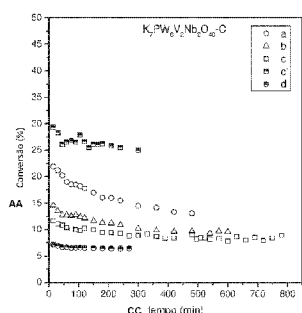
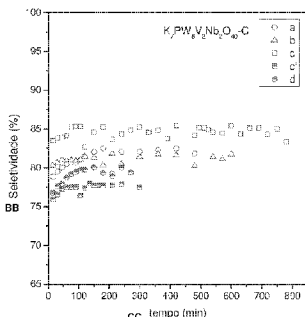


Figura 8

(57) Abstract: The present invention relates to catalysts that are selective for the reaction of ODH of propane to propene. Said catalysts are potassium salts of the dodecatungstophosphate ion partially substituted with vanadium and niobium, or mixed oxides of W, V and Nb, with a tungsten bronze structure, obtained by thermal decomposition of polyoxometalate salts with a Keggin structure.

(57) Resumo: A presente invenção refere-se à catalisadores seletivos para reação de ODH de propano a propeno. Tais catalisadores são sais de potássio do íon dodecatungstofosfato parcialmente substituído por vanádio e nióbio, ou óxidos mistos de W, V e Nb com estrutura de bronze de tungstênio obtidos por decomposição térmica de sais de polioxometalatos de estrutura do tipo Keggin.



AA Conversion (%)
BB Selectivity (%)
CC time (min)

(Continua na página seguinte)

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarações sob a Regra 4.17:

- *relativa ao direito do requerente de pedir e obter uma patente (Regra 4.17(ii))*
- *relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))*

Publicado:

- *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

“CATALISADOR, E, PROCESSO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DE PROPANO.”

CAMPO DA INVENÇÃO

[1] A presente invenção está relacionada à produção de propeno a partir de propano utilizando catalisadores de sais de potássio. Mais precisamente, a presente invenção está relacionada ao preparo de sais de potássio do íon dodecatungstofosfato parcialmente substituído por vanádio e nióbio, ou óxidos mistos derivados, com estrutura de bronzes hexagonais de tungstênio e sua aplicação na produção de propeno através da desidrogenação oxidativa (ODH) do propano.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[2] A catálise de oxidação é uma tecnologia de fundamental importância na indústria química pelas enormes possibilidades de aplicação na obtenção de produtos de grande valor agregado. Além disso, existe particular interesse na funcionalização de aromáticos obtidos diretamente do petróleo ou do gás natural e de alcanos, cuja demanda tem aumentado principalmente pelo menor custo e toxicidade em relação às olefinas.

[3] Dentre as reações de oxidação, a desidrogenação oxidativa de alcanos de cadeia carbônica curta levando à formação de olefinas tem particular interesse. Estas olefinas encontram aplicações importantes na síntese industrial de polietileno ou polipropileno para a fabricação de plásticos e fibras, ou como intermediário químico na síntese da acetona, isopropanol, haletos, acrilonitrila entre outros.

[4] Ao contrário do que ocorreu para a reação de oxidação do propano a ácido acrílico, ainda não foi encontrado registro de patente reivindicando uma fórmula catalítica economicamente viável para a produção de propeno via reação de ODH do propano. Publicações na literatura aberta reportam principalmente estudos do mecanismo da reação, procurando avaliar os principais fatores responsáveis pela definição da seletividade do catalisador

em relação ao propeno. A grande maioria dos trabalhos publicados analisa o papel do V ou do Mo em óxidos mistos mássicos ou suportados, uma vez que estes elementos conferem maior atividade e seletividade ao catalisador que outros metais de transição. Desta forma, procura-se usar composições mistas ternárias ou quaternárias destes elementos para isolar oxigênios em ponte compartilhados por dois ou três átomos de vanádio. A introdução dos elementos metálicos cataliticamente ativos num poliânion de composição bem definida e controlada permite a obtenção de óxidos de composição homogênea após sua decomposição térmica.

[5] O estado da técnica descreve numerosos catalisadores heterogêneos empregados na reação de ODH do propano, mas nenhum possui uma satisfatória combinação entre a atividade e a seletividade.

[6] Neste sentido, o documento “Heteropoly 12-Metallophosphates Containing Tungsten and Vanadium. Preparation, Voltammetry, and Properties of Mono-, Di-, Tetra- and Hexavanado Complexes” (M.T. Pope, D. Smith., *Inorganic Chemistry*, 12, No. 2, 1973), descreve a obtenção de sais de polioxometalatos com estrutura de Keggin misto de composição $PV_4W_8O_{40}$. Contudo, não há nenhum estudo sistemático permitindo deduzir a estrutura do óxido misto obtido por decomposição térmica de sais de polioxometalatos.

[7] Já o documento “Multielement Crystalline and Pseudocrystalline Oxides as Efficient Catalysts for the Direct Transformation of Glycerol into Acrylic Acid” (A. Chiericato, M. D. Soriano, E. García-González, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, C. Bandinelli, J. M. L. Nieto, F. Cavani, *ChemSusChem*, 8, p. 398 – 406, 2015) descreve a obtenção de catalisadores de óxidos mistos a base de tungstênio, molibdênio e vanádio apresentando a estrutura de bronze hexagonal. Neste documento, os autores caracterizam e avaliam as propriedades catalíticas de óxidos mistos no sistema W-Mo-V-O na reação de oxidesidratação do glicerol a ácido acrílico.

Os materiais reportados apresentam uma razão Mo/W superior a 20% e estrutura variável em função dos teores de V e Mo. Nota-se que os materiais seletivos na reação não apresentam a estrutura de bronze hexagonal, mas sim uma estrutura chamada pseudocristalina, correlacionada com a fase denominada M_1 (tipo M_5O_{14}) na literatura. Como inúmeros óxidos mistos formados pelos metais de transição de início de período, a estrutura cristalina da fase correspondente é correlacionada à estrutura ReO_3 , onde metais com coordenação octaédrica compartilham apenas os vértices do poliedro de coordenação. Neste documento, os catalisadores possuem efetivamente a estrutura de bronze hexagonal de tungstênio, no entanto, o vanádio encontra-se com número de oxidação +4, uma vez que o sulfato de vanadila $VOSO_4$ é empregado como fonte de vanádio. A redução do vanádio é essencial para a formação da fase bronze nestas condições.

[8] Além disso, o documento “Thermal decomposition behavior of metal-oxygen clusters with Keggin structure” (Kong, AG et al, Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese | 26 (11): 2002-2006 NOV 10 2005), avaliou o comportamento de polioxometalatos com estrutura de Keggin após tratamento em diversas temperaturas. O caso mais significativo neste documento diz respeito à decomposição térmica do sal de potássio $K_3PW_{12}O_{40}$, onde é possível verificar, na figura 1(c), que o sal permanece estável até a temperatura de 800°C, mas está decomposto em 900°C, havendo indicação apenas da formação de WO_3 (que apresenta diversas variedades alotrópicas) e talvez de K_2WO_4 . Na figura 1 é possível distinguir um pico por volta de 14° e três picos pouco abaixo de 25° (em 2theta), sendo que o primeiro pico existe apenas na fase hexagonal (conforme base ICSD - Inorganic Crystal Structure Database), mas o segundo grupo de picos indica uma fase triclínica ou monoclínica, portanto incompatível com a fase hexagonal desejada. Além disso, as intensidades relativas dos quatro picos não estão em acordo com as intensidades da fase hexagonal, o que uma

mistura de fases.

[9] Por outro lado, o documento US 8.105.972 (B2) descreve um processo para a formação de catalisadores úteis para a conversão de parafinas em olefinas dentro de uma vasta gama de composição (Mo-V-X-Y-O). Mais especificamente, refere-se ao preparo de catalisadores úteis para a desidrogenação oxidativa (ODH) de hidrocarbonetos para formar olefinas, mais precisamente eteno. Nota-se, no entanto, que todos os exemplos concretos concernam as propriedades de óxidos no sistema Mo-V-Nb-Te com razão Mo/V próxima a 3, na reação de ODH do etano a eteno. Nestes materiais, o elemento dominante é Mo e, ao contrário da presente invenção, os catalisadores não apresentam potássio em sua composição.

[10] Confirmando a validade da estratégia, observou-se que os óxidos mistos de vanádio e tungstênio, depositados em gama-alumina por adsorção de íons de Lindqvist substituídos $V_xW_{6-x}O_{19}$ ($x=1,2$), levaram a um melhor desempenho do catalisador na reação de ODH do propano (Kaezer França M. C., Aguiar da Silva San Gil R., Eon J.-G., Catal. Today 78 (2003) 105). O hexametalato, ainda chamado o poliânion de Lindqvist, no entanto, é limitado a composições binárias com as duas relações estequiométricas citadas e não apresenta a versatilidade de composição química, por exemplo, do poliânion de Keggin.

[11] Atentando para os inconvenientes acima elencados dos íons de Lindqvist, foram desenvolvidos catalisadores, objetos da presente invenção, para aplicação na reação de ODH do propano a propeno.

[12] Deste modo, é possível observar que não há relatos no estado da técnica que antecipem o preparo de catalisadores obtidos por decomposição térmica de sais de polioxometalatos da série de Keggin à base de tungstênio, nióbio e vanádio, bem como sua aplicação em um processo de produção de propeno através de desidrogenação oxidativa de propano.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[13] A presente invenção está relacionada a catalisadores de óxidos mistos de tungstênio (W), nióbio (Nb), vanádio (V), na forma de sais de potássio do íon dodecatungstofosfato parcialmente substituídos por vanádio e nióbio, ou óxidos derivados com estrutura de bronzes de tungstênio, úteis na reação de desidrogenação oxidativa (ODH) do propano a propeno.

[14] Tais catalisadores são preparados por síntese direta em solução aquosa de sais de polioxometalatos de W, Nb e V, com estrutura de Keggin (Figura 1a), que ao sofrerem decomposição térmica levam a formação de óxidos mistos de W, Nb e V, com estrutura de bronzes de tungstênio (Figura 1b).

[15] Os objetivos e demais vantagens da presente invenção ficarão mais evidentes a partir da descrição que se segue e dos desenhos anexos.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[16] A descrição detalhada apresentada adiante faz referência às figuras anexas, nas quais:

[17] A Figura 1a representa a estrutura do isômero $\square$ do íon de Keggin, de fórmula geral $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, demonstrando as conexões entre os quatro grupos de octaedros M_3O_{13} ligados pelos vértices. Esses grupos M_3O_{13} se ligam ao tetraedro XO_4 completando sua estrutura. Neste íon, X pode corresponder a P, Si, Ge e M representa metais de transição como W, Mo, os quais podem ser parcialmente substituídos por Nb, V ou ainda Cu, Ni etc.

[18] A Figura 2 representa espectros de absorção no Infravermelho dos polioxometalatos.

[19] As Figuras 3 a 7 representam difratogramas de raios X e simulações para os vários catalisadores da presente invenção.

[20] As Figuras 8 e 9 representam as curvas de estabilidade para a conversão de propano e seletividade a propeno em função do tempo de análise.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[21] A presente invenção refere-se à síntese e caracterização de sais de potássio do íon dodecatungstofosfato parcialmente substituído por vanádio e nióbio e de óxidos mistos W, V e Nb derivados, com estrutura de bronzes de tungstênio para utilização na reação de ODH de propano a propeno.

[22] Um primeiro objetivo da presente invenção é a descrição de tais catalisadores, preparados a partir da decomposição térmica de sais de polioxometalatos (POM) de estrutura do tipo Keggin à base de W, V e Nb.

[23] A estrutura do tipo Keggin encontra-se ilustrada na Figura 1, onde pode-se ver o polioximetalato de fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$, onde $X=K$, e $M=W, V$ e Nb , e notar as conexões entre os quatro grupos de octaedros M_3O_{13} ligados pelos vértices. Neste tipo de estrutura, os grupos M_3O_{13} se ligam ao tetraedro XO_4 e os átomos de oxigênio são classificados em quatro tipos, O_a , O_b , O_c e O_d ou O_t , de acordo com o tipo de ligação. O átomo de oxigênio identificado por O_a se refere ao oxigênio que está ligado ao átomo central e compartilhado por um grupo M_3O_{13} , aquele representado por O_b está ligado a dois átomos metálicos de grupos M_3O_{13} diferentes, o identificado por O_c se refere aos oxigênios ligados a dois átomos metálicos do mesmo grupo M_3O_{13} e O_d ou O_t são os átomos de oxigênio ligados a um átomo metálico, isto é, oxigênios em posição terminal.

[24] Entretanto, para se obter um catalisador seletivo a propeno em reações de ODH, é necessário que haja oxigênios disponíveis na superfície do catalisador, o que pode ser alcançado pela presença de óxidos mais redutíveis, e, portanto, mais ativos, tal como o óxido de vanádio o é, em relação, por exemplo, aos óxidos de nióbio e tungstênio.

[25] Desta forma, ao utilizar composições mistas ternárias de W, V e Nb, tal como a proposta na presente invenção, promove-se o isolamento dos átomos de oxigênio em ponte compartilhados por dois ou três átomos de vanádio, o que, em última instância, aumenta a seletividade do catalisador

neste tipo de reação.

[26] Ainda, além do aumento de seletividade, outra característica importante para um catalisador é a manutenção de sua atividade, quando submetidos a altas temperaturas de reação, que neste caso variam de 350 a 550 °C.

[27] Tais catalisadores úteis na reação de reação de desidrogenação oxidativa (ODH) de propano, são descritos a seguir, segundo seu preparo, que compreende a decomposição térmica de sais de polioxometalatos de estrutura do tipo Keggin à base de tungstênio, vanádio e nióbio, representados pela fórmula geral $[PW_{12-x-y}V_xNb_yO_{40}]^n-Z^{m+}$, onde $1 \leq x \leq 6$, $y \leq 3$ e $4 \leq m \leq n \leq 11$, Z sendo um metal alcalino dentre: Na, K ou Cs ou alcalino terroso escolhido dentre: Mg, Ca, Ba, de forma a obter-se óxidos mistos de W, V, e Nb.

[28] A rota preferencial para o preparo dos óxidos mistos de W, V e Nb para aplicação em reações de desidrogenação oxidativa de propano compreende as seguintes etapas:

- a) Dissolver sais de metais alcalinos ou alcalinos terrosos de oxometalatos de W, V e Nb, em água a uma temperatura variando de 40 a 80°C, sendo as razões molares W:V e V:Nb de 2 a 8, de forma que seja obtida uma solução aquosa de polioxometalatos onde a proporção mássica dos oxometalatos em relação à água esteja entre 30 e 40% m/m;
- b) Adicionar à solução aquosa obtida na etapa (a) um ácido inorgânico até pH entre 6,5 e 7,5, e aquecer a solução até temperaturas de 150 a 180°C, por um período de tempo variando de 3 a 4 horas;
- c) Adicionar, sob agitação constante, à solução aquosa obtida em (b), uma solução saturada de um sal de metal alcalino ou alcalino terroso, em proporção de 60 a 80%v/v de solução de polioxometalatos em relação a solução saturada, até que ocorra a precipitação de sais mistos de polioxometalatos de tungstênio, vanádio e nióbio;
- d) Filtrar e secar os sais de polioxometalatos obtidos na etapa (c) numa

temperatura variando de 25 a 50°C.

e) promover a calcinação dos materiais obtidos em (d) sob fluxo de ar a temperaturas de 350 a 550°C, por um período de tempo de 3 a 5 horas, de modo a obter óxidos mistos de W, V e Nb, com estrutura de bronzes de tungstênio.

[29] Preferencialmente, os sais de metais alcalinos ou alcalino terrosos empregados na etapa (a) do processo são aqueles escolhidos dentre: NaWO_4 , NaVO_3 e $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[30] Para a correção do pH, descrita na etapa (b) do processo, e responsável pela formação do heteropoliânion de keggin, são utilizados ácidos inorgânicos, escolhidos dentre: HCl , HNO_3 e H_3PO_4 .

[31] Utiliza-se de modo preferencial na etapa (c) sais dos metais: KCl ou KNO_3 , já que não alteram o pH da solução e levam à precipitação dos polioxometalatos.

[32] Acredita-se que a estrutura de bronzes de tungstênio de tais óxidos mistos seja responsável pela maior seletividade na conversão de propano a propeno em reações de ODH devido ao isolamento de sítios ativos, o que leva a um aumento dos oxigênios disponíveis na superfície do catalisador, em número suficiente para ativar e oxidar a molécula de hidrocarboneto sem que esta seja super-oxidada, o que é ilustrado pelas Figuras 3 e 4 e a Tabela 3.

[33] A figura 3, por exemplo, apresenta os difratogramas de raios X para os sais de potássio do poliânion de Keggin substituído por V e Nb, de fórmula química idealizada $\text{K}_7\text{PW}_8\text{V}_2\text{Nb}_2\text{O}_{40}$, correspondentes a quatro sínteses diferentes, identificadas pelas letras a, b, c ou d, com mudança na fonte de nióbio na síntese d. Apesar da maioria das amostras apresentarem os picos característicos da fase correspondente ao padrão de difração de raios-X ICSD 80443 (inorganic crystal structures database – o padrão corresponde à fase isomorfa $\text{K}_6[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), as diferentes intensidades registradas

indicam alterações na cristalinidade do catalisador, levando por sua vez a variações no seu desempenho catalítico na reação de ODH do propano, o que demonstra que a estrutura do catalisador influencia nos resultados alcançados.

[34] A figura 4, por sua vez, apresenta os difratogramas de raios X (DRX) para as mesmas amostras calcinadas $K_7PW_8V_2Nb_2O_{40}-C$, onde o termo $-C$ é relativo à calcinação, e identificadas pelo código da síntese correspondente (a, b, c, d) e para as mesmas amostras usadas no teste catalítico (a', b', c', d'). Todas as amostras apresentaram os picos característicos da fase de bronze hexagonal de tungstênio de acordo com o padrão ICSD 61222. Não foi observada mudança significativa da fase dos catalisadores nos resultados de DRX entre as respectivas amostras calcinadas e as usadas no teste catalítico. Pela tabela 3 é possível observar que a estabilidade estrutural do catalisador durante a reação de ODH do propano nas condições investigadas, em especial quando se compara a amostra calcinada (identificada na Tabela 3 como (C)) e a usada no teste catalítico (identificada na Tabela 3 como (TC)).

[35] É ainda objeto da presente invenção um processo de desidrogenação oxidativa de propano, onde a seletividade é superior a 60% para conversões de até 50%, em especial devido ao efeito causado pela estrutura de bronze de tungstênio dos catalisadores empregados.

[36] O processo se aplica preferencialmente a cargas compreendendo uma mistura de propano e ar numa proporção volumétrica variando de 1 a 3%.

[37] Para a promoção da reação, a carga é alimentada em um reator de leito fixo, que opera sob as seguintes condições: GHSV de 10^3 a 10^4 h⁻¹, pressão atmosférica e temperaturas variando de 350 a 520°C.

[38] As figuras 6 e 7 apresentam os difratogramas de raios X para as amostras calcinadas $K_4PW_{11}V_1O_{40}-C$ e usadas no teste catalítico (CTC). É possível observar o surgimento dos picos do bronze hexagonal de tungstênio

(HTB) ao lado dos picos do sal de potássio do íon de Keggin, com predominância do sal do íon de Keggin. Os resultados para as amostras usadas, após o teste catalítico, mostram um aumento significativo da fase bronze (HTB) presente nessas amostras. Isso mostra que o catalisador não tem estável estrutural durante a reação de ODH, no entanto, apresentam resultados de conversão e seletividade estáveis durante o tempo de análise.

[39] A descrição que se segue partirá de concretizações preferenciais da invenção. Como ficará evidente para qualquer técnico no assunto, a invenção não está limitada a essas concretizações particulares.

EXEMPLOS

Síntese dos catalisadores:

[40] A etapa (a) do polioxometalato à base de tungstênio e vanádio foi realizada a partir de 1,3943 g de metavanadato de sódio (NaVO_3) que foram dissolvidos em 8 mL de água e 6,3149 g de tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que foram dissolvidos em 10 mL de água, previamente aquecida a 60°C. Em seguida, ácido fosfórico (H_3PO_4 - 85%) foi adicionado vagarosamente até ser atingido o pH de 7,5. A solução foi transferida para o reator de teflon e mantida no equipamento de micro-ondas na temperatura de 175°C por 1 hora.

[41] A etapa (a) do polioxometalato a base de tungstênio, vanádio e nióbio seguiu o mesmo procedimento, porém, inicialmente, foram utilizados 0,6971g de NaVO_3 que foram dissolvidos em 4 mL de água e 1,8335 g de oxalato amoniacal de nióbio ($(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que foram dissolvidos em 4 mL de água, previamente aquecida a 60°C.

[42] A etapa (b) consiste na adição em excesso, após o esfriamento, de cloreto de potássio (KCl), isto é, 1 g de sólido e 9 g de uma solução saturada, de forma a iniciar a precipitação. O precipitado fica sob agitação constante por 30 minutos e depois é filtrado e seco em estufa a 80°C.

[43] A etapa (c) consiste na degradação térmica (calcinação) dos

sais dos polioxometalatos a 500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de ar sintético com vazão de 30 mL/min durante 3 horas.

[44] A tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas efetuadas pela técnica de fluorescência de raios-x para os vários catalisadores da série 1, $K_7PW_8V_2Nb_2O_{40}$. Os resultados mostram uma variação no teor molar experimental de nióbio inserido nas amostras, sendo que a amostra d apresenta a composição mais próxima do valor ideal. As amostras a, b e c foram preparadas usando o mesmo procedimento e reagentes, mas na amostra da fonte de nióbio foi substituída, passando a ser usado um sal amoniaco de nióbio ao invés do óxido de nióbio. Essa mudança provavelmente foi responsável pela maior inserção de Nb na estrutura.

Tabela 1 – Composição química dos catalisadores da série I

Amostras	Razão molar experimental		Estequiometria experimental			
	W/V	V/Nb	K	V	W	Nb
$K_7PW_8V_2Nb_2O_{40}(a)$	4,3	3,0	5,8	2,1	9,1	0,7
$K_7PW_8V_2Nb_2O_{40}(b)$	3,1	3,0	6,1	2,7	8,4	0,9
$K_7PW_8V_2Nb_2O_{40}(c)$	3,2	2,9	7,5	2,6	8,4	0,9
$K_7PW_8V_2Nb_2O_{40}(d)$	3,7	1,3	5,6	2,2	8,1	1,7

[45] A tabela 2 apresenta os resultados das análises químicas efetuadas por fluorescência de raios-x para as amostras da série 2, com razões W:V iguais a 11:1. Os resultados experimentais mostram teores de vanádio inferiores a razão teórica. No entanto, esses resultados mostram que a reprodutibilidade da síntese pode ser alcançada.

Tabela 2 – Composição química dos catalisadores da série 2

Amostras	Estequiometria experimental		
	K	V	W
$K_4PW_{11}V_1O_{40}(a)$	4,6	0,2	11,8
$K_4PW_{11}V_1O_{40}$ (b)	3,3	0,2	11,8
$K_4PW_{11}V_1O_{40}$ (c)	4,0	0,5	11,5
$K_4PW_{11}V_1O_{40}$ (d)	3,9	0,3	11,6

Teste dos catalisadores na reação de interesse:

[46] Para ilustrar a maior eficiência dos catalisadores testados na presente invenção, foram realizados testes na reação de ODH do propano usando um sistema de fluxo convencional. 500 mg de catalisador foram depositados num reator de leito fixo em forma de U, feito de pirex ou quartzo, operando sob pressão atmosférica e alimentado por uma mistura de 1% (v/v) de propano/ar sintético. A vazão da mistura foi fixada em 30 ml/min, por um controlador de vazão mássica da marca Brooks. O reagente (C_3H_8) e os produtos da reação (C_3H_6 , CO_2 e CO) foram analisados *on line* num cromatógrafo da Agilent GC-7820A. Nesta análise, a amostra gasosa passa através de um metanador após separação dos componentes gasosos por uma coluna capilar Porapak Q e antes do detector FID. O balanço de carbono atingiu 100% de acordo com os erros experimentais do sistema.

[47] Os testes foram realizados com temperatura crescendo numa faixa entre 300 e 550°C. Cerca de 15 min após atingir a temperatura de reação, 3 injeções foram realizadas a intervalos de 15 min, totalizando 45 min de reação; o resultado apresentado corresponde à média dessas 3 injeções para cada temperatura. Os catalisadores em estudo apresentaram uma estabilidade relevante, numa faixa de conversão e seletividade satisfatória para um estudo

mais aprofundado de interesse industrial.

[48] Nos exemplos reportados na presente invenção, a reação de ODH do propano produziu apenas propeno e óxidos de carbono. As seletividades a propeno foram quantificadas por cromatografia gasosa, sendo que, para a maioria das amostras, a seletividade ficou acima de 70%.

[49] A tabela 3 mostra os resultados dos testes catalíticos para a reação de ODH do propano em função da temperatura para as várias amostras descritas. Conforme pode ser observado, a conversão aumenta com o aumento da temperatura para todas as amostras alcançando uma conversão máxima em 490 °C de 28% e 49%, respectivamente para as amostras $K_7PW_8V_2Nb_2O_{40}$ (c) e $K_4PW_{11}V_1O_{40}$ (d). Apesar das amostras anteriores terem altas conversões, os melhores valores para as seletividades a propeno, em torno de 80%, foram obtidos para as amostras com conversões mais baixas, em torno de 11% $K_4PW_{11}V_1O_{40}$ (c) e 22% ($K_4PW_{11}V_1O_{40}$ (a e b)), mas que permaneceram estáveis ao longo dos 300 minutos de análise, conforme apresentados nas figuras 8 e 9. Para as condições de análise, os rendimentos em torno 20% são satisfatórios mostrando o grande potencial desses catalisadores para o uso em escala industrial. A área superficial BET para as amostras baseadas em nióbio não apresentaram valores significativos e para as amostras com razões W:V iguais a 11:1 apenas uma medida foi realizada, uma vez que as composições químicas são semelhantes. A amostra calcinada apresentou uma área específica igual a 5,9 m²/g; na mesma amostra após o teste catalítico houve uma redução de área específica para 2,2 m²/g.

Tabela 3 – Resultados dos testes catalíticos

Amostras	Vazão (mL/min)	Massa cat (g)	Área superficial BET (m ² /g)	T (°C)	Conversão (%)	Seletividade Propeno (%)	Seletividade CO _x (%)	Rendimento Propeno (%)
K ₇ PW ₈ V ₂ Nb ₂ O ₄₀ -C (a)	30	0,50	<0,2	450 500	3,3 21,1	78,7 79,5	21,3 20,5	2,6 16,8
K ₇ PW ₈ V ₂ Nb ₂ O ₄₀ -C (b)	30	0,50	<0,2	450 480 500 520	1,7 5,6 13,6 17,9	82,8 82,7 80,7 76,3	17,2 17,3 19,3 23,7	1,4 4,6 11,0 13,6
K ₇ PW ₈ V ₂ Nb ₂ O ₄₀ -C (c)	30	0,50	<0,2	450 490	1,9 11,2	84,8 83,7	15,2 16,3	1,6 9,4
K ₇ PW ₈ V ₂ Nb ₂ O ₄₀ -C (c') (repetição)	30	0,50	<0,2	450 490	4,6 27,9	81,7 76,6	18,3 23,4	3,8 21,4
K ₇ PW ₈ V ₂ Nb ₂ O ₄₀ (d)	30	0,36	<0,2	450 490	3,1 6,9	69,7 77,4	30,3 22,6	2,2 5,4
K ₄ PW ₁₁ V ₁ O ₄₀ (a)-C	30	0,50	5,9 (C) 2,2 (TC)	450 490	5,3 21,9	84,2 81,4	15,8 18,6	4,5 17,9
K ₄ PW ₁₁ V ₁ O ₄₀ (b)-C	30	0,50	ND	450 490	7,8 23,9	82,4 81,3	17,6 18,7	6,4 19,4
K ₄ PW ₁₁ V ₁ O ₄₀ (c)-C	30	0,50	ND	450 490	14,4 48,0	71,5 63,5	29,5 36,5	10,3 30,4
K ₄ PW ₁₁ V ₁ O ₄₀ (d)-C	30	0,50	ND	450 490	16,6 49,2	75,4 64,2	24,6 35,8	12,5 31,6
C -- amostra calcinada TC -- amostra usada no teste catalítico ND -- Não determinado								

[50] A Tabela 4 compara resultados de conversão e seletividade típicos da família de catalisadores descrita nesta nota de invenção com dados da literatura correspondentes aos sistemas catalíticos que apresentaram os melhores desempenhos.

Tabela 4 – Comparação com resultados catalíticos da literatura.

Catalisadores	Condições de reação			Conversão propano (%)	Seletividade propeno (%)	Referência
	M _{cat} (g)	Fluxo total (mL/min)	Temperatura (°C)			
80NiO- Cs _{2,5} H _{0,5} PMo ₁₂ O ₄₀	0,50	50	450	44	45	A
Cs _{1,5} H _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀	1,80	31	460	36	30	A
Cs _{2,5} H _{1,5} PV ₁ W ₁₁ O ₄₀	0,75	15	305	5	26	B
MoVVO	0,20	20	400	27	32	C
4MoVW/Al	0,20	20	400	24	41	C
MgMoO ₄	2,30	133	535	19	62	D
VNM-Fe ^{*1}	0,30	NR	350	~1,5	15	E
VNM-Mn ^{*2}	1,45	NR	350	~1,5	32	E
K ₇ PW ₈ V ₂ Nb ₂ O ₄₀ - C (c')	0,5	30	490	28	77	---
K ₄ PW ₁₁ V ₁ O ₄₀ (c)- C	0,5	30	490	24	81	----

^{*1} 29.127 h⁻¹(GHSV)
^{*2} 828 h⁻¹(GHSV)
 NR – não reportado
 A: Jizhe Zhang, Miao Sun, Chuanjing Cao, Qinghong Zhang, Ye Wang, Huilin Wan, *Appl. Catal. A* 380 (2010) 87.
 B: Dimitratos, N.; Vedrine, J.C., *Catal. Today*, 81 (2003) 561.
 C: Guerrero-Pérez, M. O.; Herrera, M. C.; Malpartida, I.; Larrubia, M. A.; Alemany, L. J.; Bañares, M. A., *Catal. Today* 126 (2007) 177.
 D: Pless, J.D.; Bardin, B.B.; Kim, H.-S.; Ko, D.; Smith, M.S.; Hammond, R.R.; Stair, P.C.; Poeppelmeier, K.R., *J. Catal.*, 223 (2004) 419.
 E: Khan, M. I.; Deb, S.; Aydemir, K.; Alwarthan, A. A.; Chattopadhyay, S.; Miller, J. T.; Marshall, C. L., *Catal. Lett.*, 135 (2010) 282.

[51] O processo de acordo com a presente invenção é responsável por alcançar seletividade a propeno entre 70 e 85%.

[52] A descrição que se fez até aqui do objeto da presente invenção deve ser considerada apenas como uma possível ou possíveis concretizações, e quaisquer características particulares nelas introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi escrito para facilitar a compreensão. Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes da invenção, a qual está limitada ao escopo das reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para desidrogenação oxidativa de propano, caracterizado por ser preparado através das seguintes etapas:

a) Dissolver sais de metais alcalinos ou alcalinos terrosos de oxometalatos de W, V e Nb, em água a uma temperatura variando de 40 a 80°C, sendo as razões molares W:V e V:Nb de 2 a 8, e de forma que seja obtida uma solução aquosa de polioxometalatos onde a proporção mássica dos oxometalatos em relação à água esteja entre 30 e 40% m/m;

b) Adicionar à solução aquosa obtida na etapa (a) um ácido inorgânico até pH entre 6,5 e 7,5, e aquecer a solução até temperaturas de 150 a 180°C, por um período de tempo variando de 3 a 4 horas;

c) Adicionar, sob agitação constante, à solução aquosa obtida em (b), uma solução saturada de um sal de metal alcalino ou alcalino terroso, em proporção de 60 a 80%v/v de solução de polioxometalatos em relação a solução saturada, até que ocorra a precipitação de sais mistos de polioxometalatos de tungstênio, vanádio e nióbio;

d) Filtrar e secar os sais de polioxometalatos obtidos na etapa (c) numa temperatura variando de 25 a 50°C;

e) promover a calcinação dos materiais obtidos em (d) sob fluxo de ar a temperaturas de 350 a 550°C, por um período de tempo de 3 a 5 horas, de modo a obter óxidos mistos de W, V e Nb, com estrutura de bronzes de tungstênio;

2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os sais mistos de polioxometalatos de tungstênio, vanádio e nióbio, possuírem estrutura do tipo Keggin de fórmula geral $[PW_{12-x-y}V_xNb_yO_{40}]^{n-}Z^{m+}$, onde $1 \leq x \leq 6$, $y \leq 3$ e $4 \leq m \leq n \leq 11$, Z sendo um metal alcalino dentre: Na, K ou Cs ou alcalino terroso escolhido dentre: Mg, Ca, Ba;

3. Processo de desidrogenação oxidativa de propano, caracterizado por compreender alimentar um reator de leito fixo com o catalisador como

definido na reivindicação 1 e uma carga compreendendo uma mistura de propano e ar numa proporção volumétrica variando de 1% a 2% e acima de 10%, sendo as condições operacionais as seguintes: GHSV de 10^3 a 10^4 , pressão atmosférica e temperatura variando de 300 a 600°C.

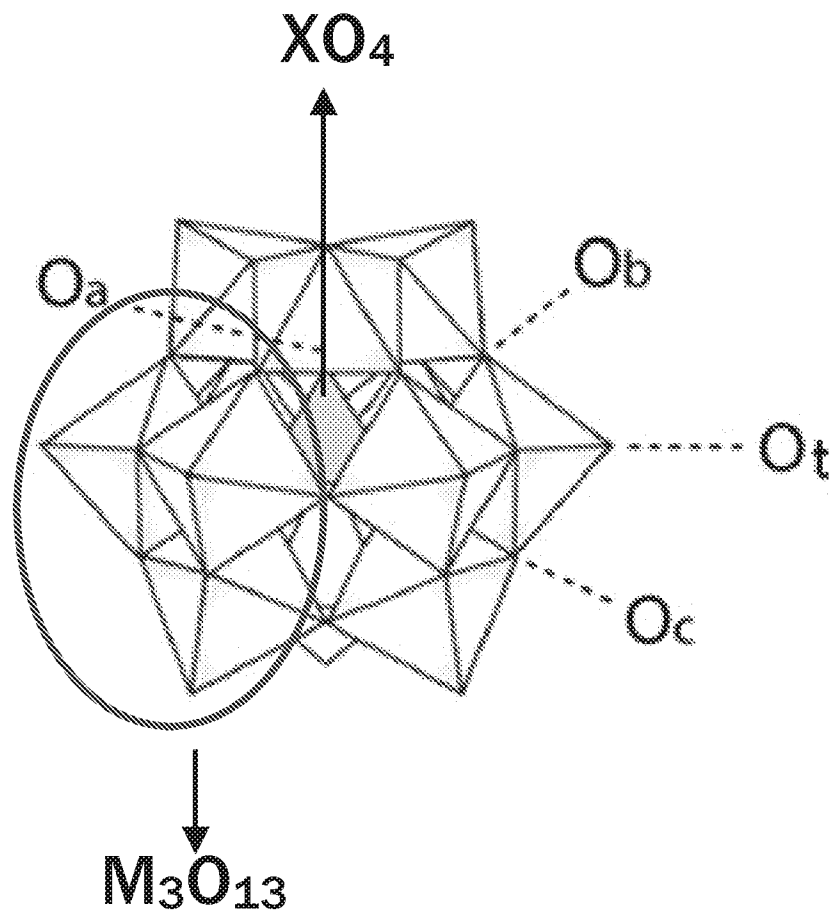


Figura 1a

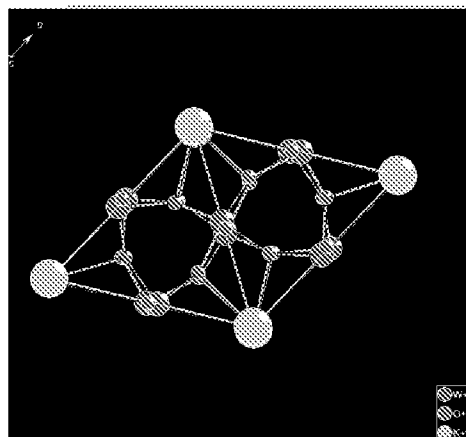


Figura 1b Estrutura Bronze

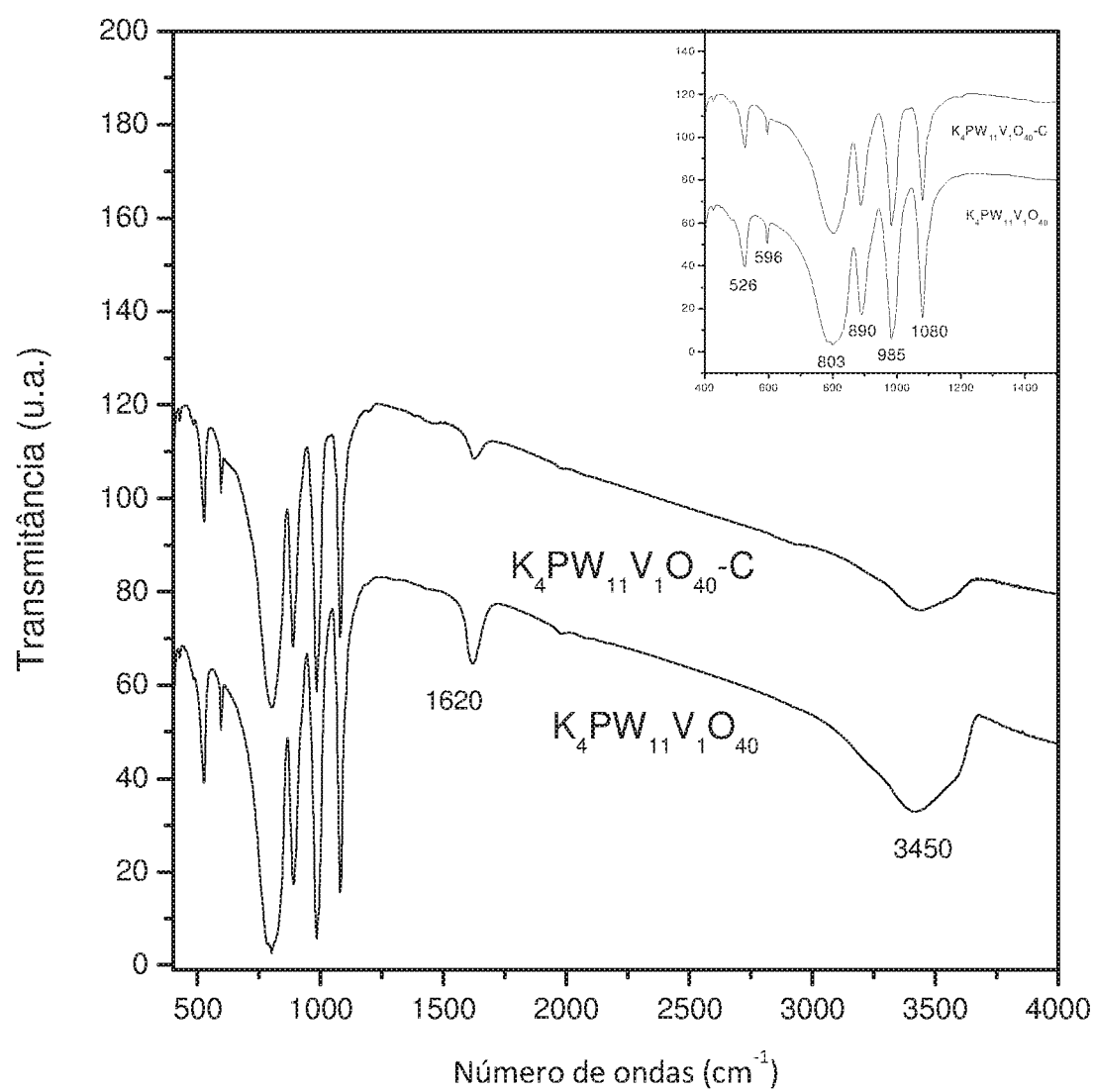


Figura 2

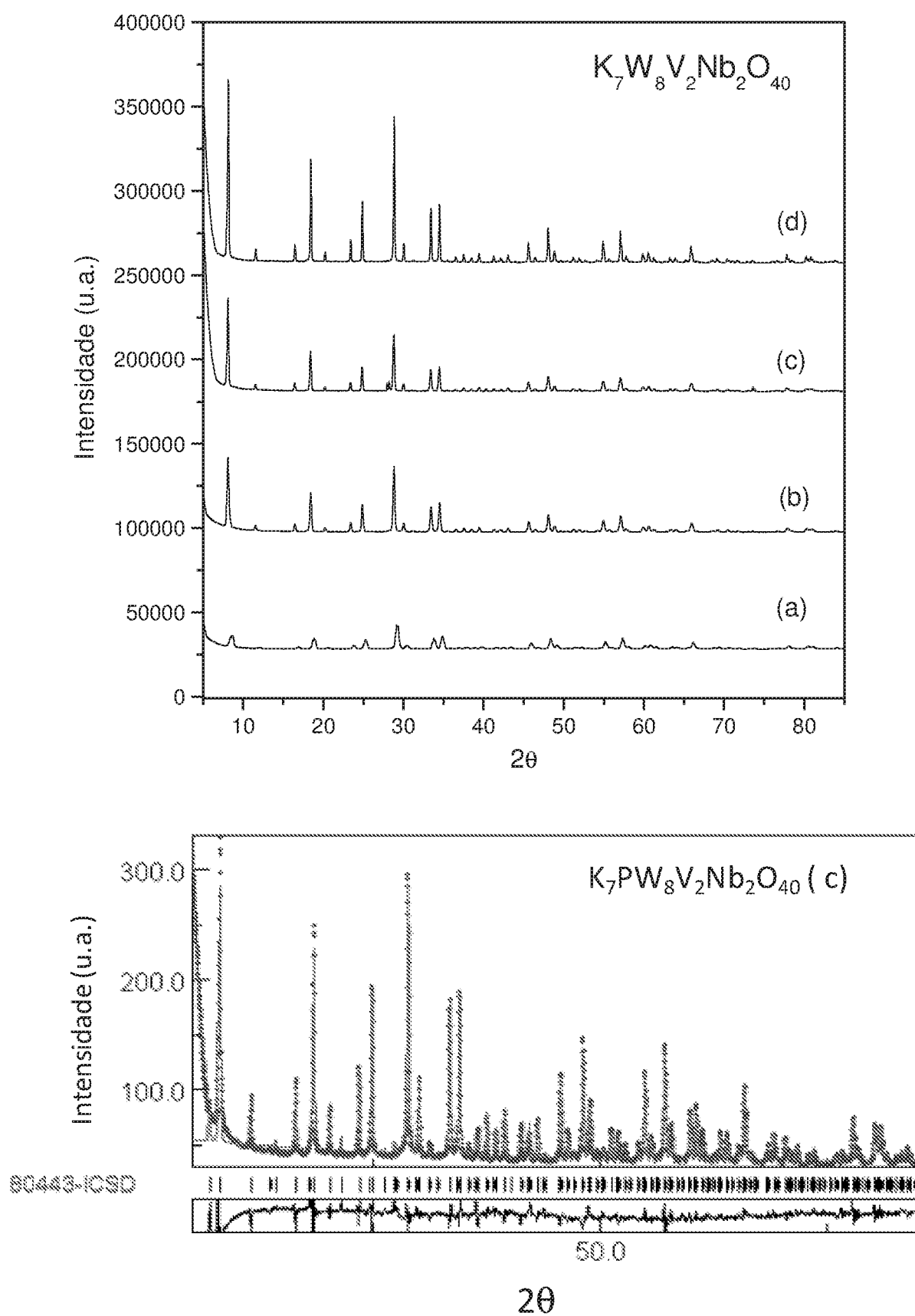


Figura 3

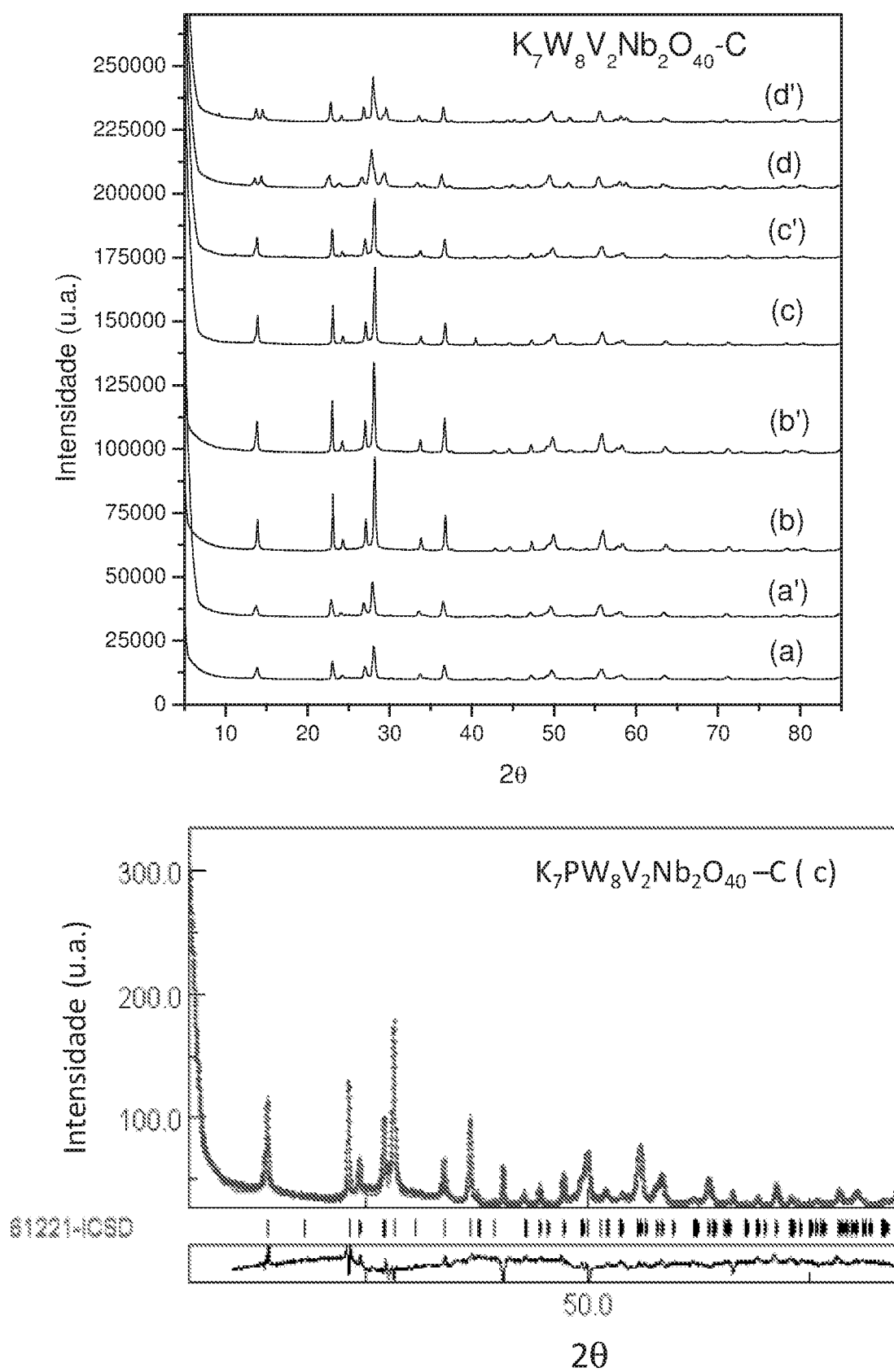


Figura 4

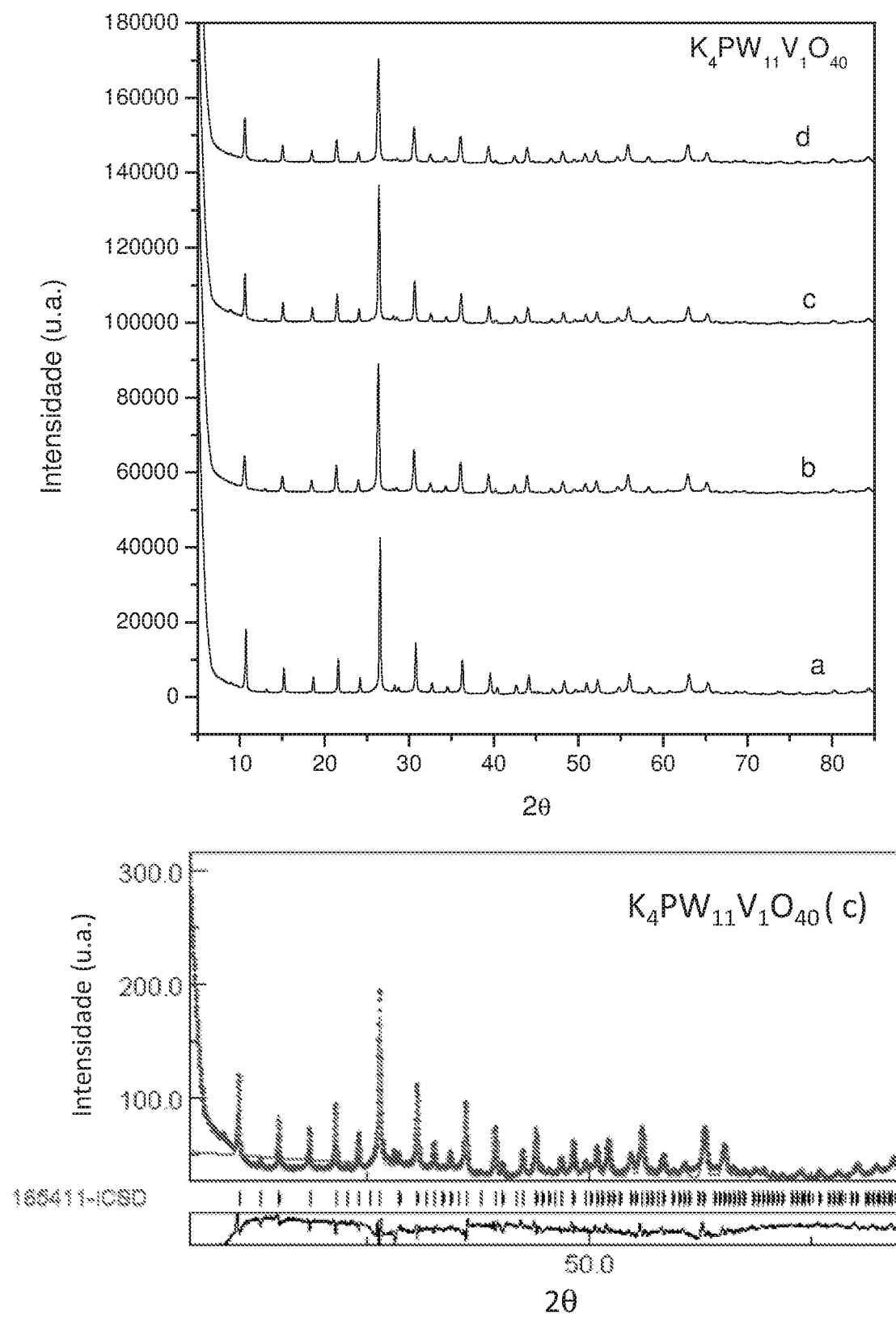


Figura 5

6/9

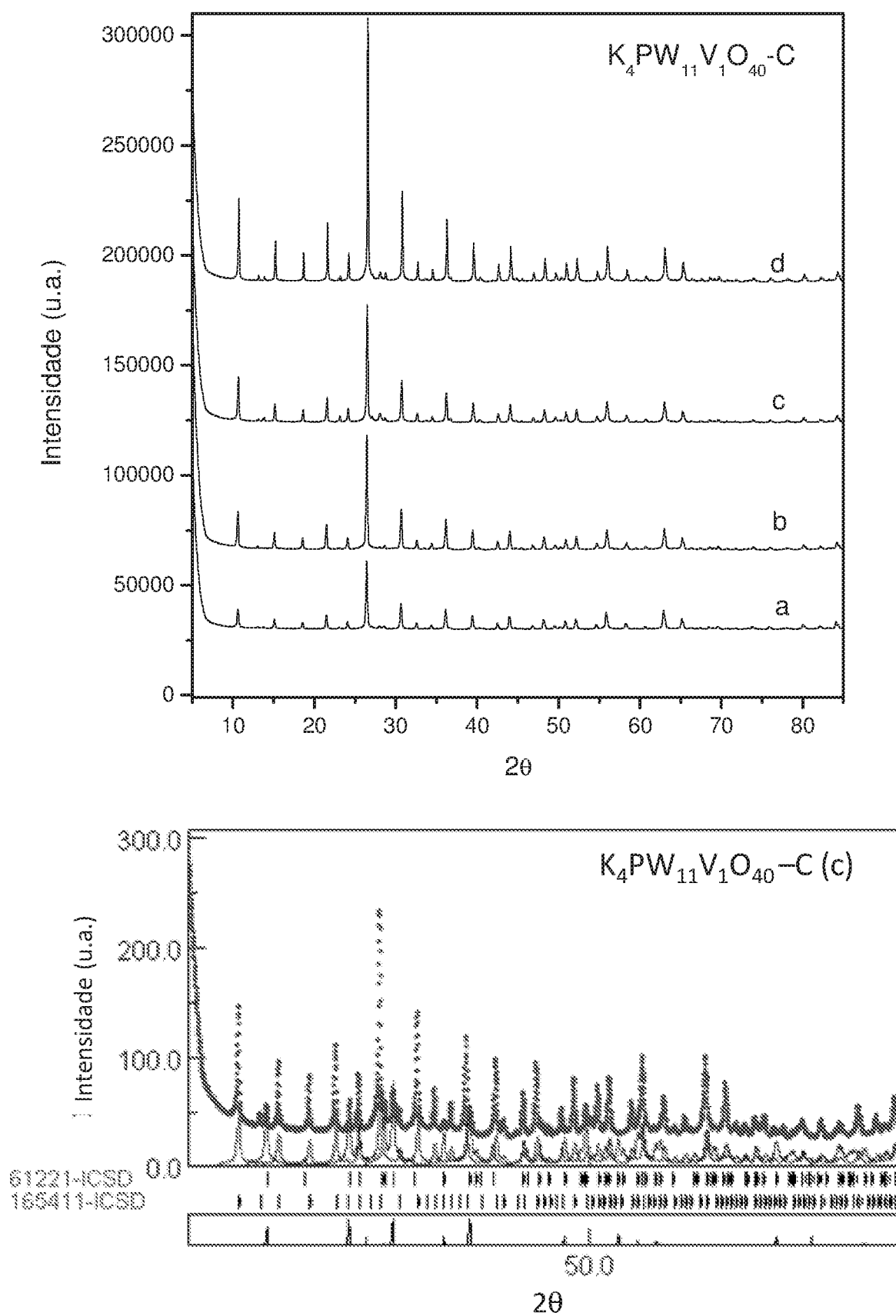


Figura 6

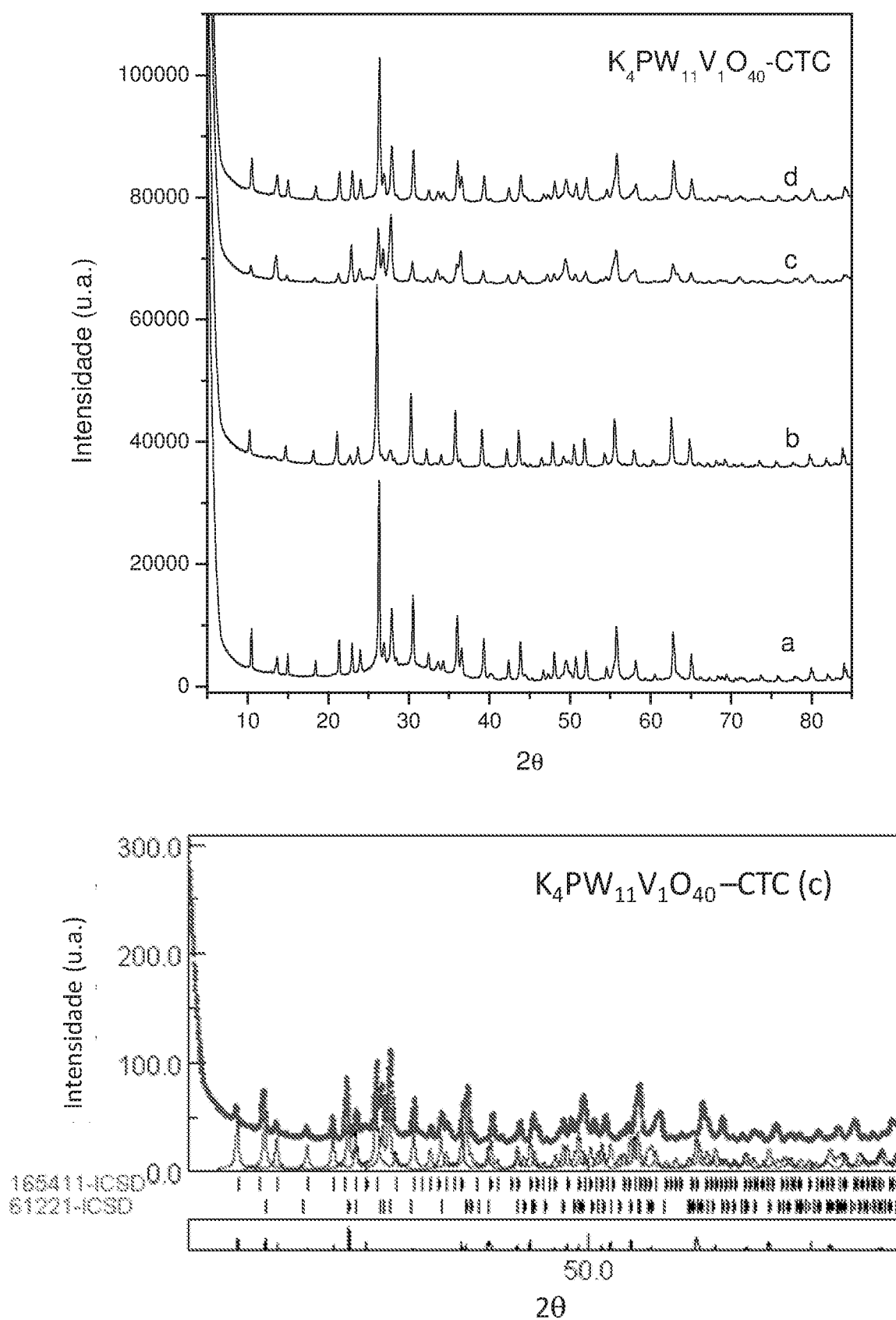


Figura 7

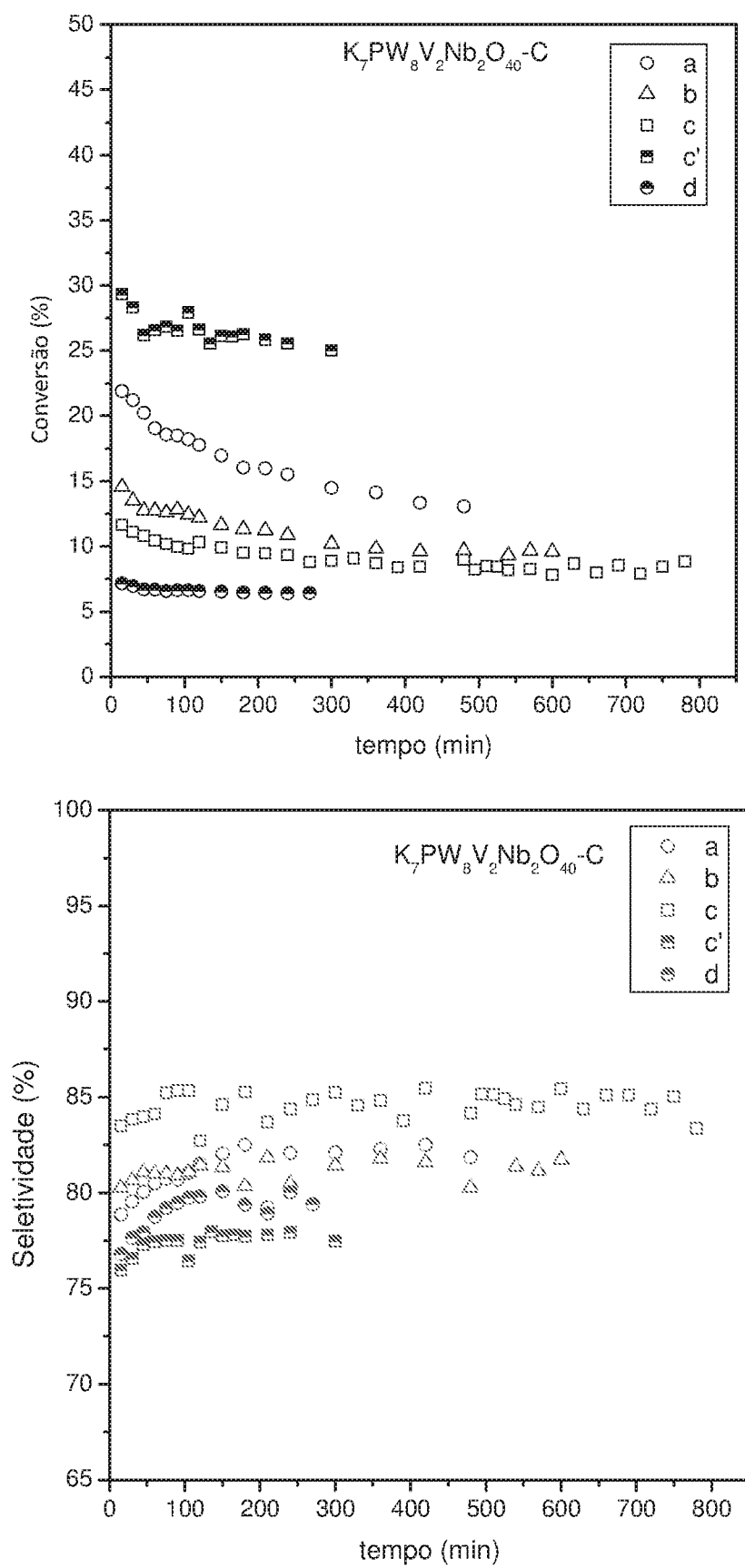


Figura 8

9/9

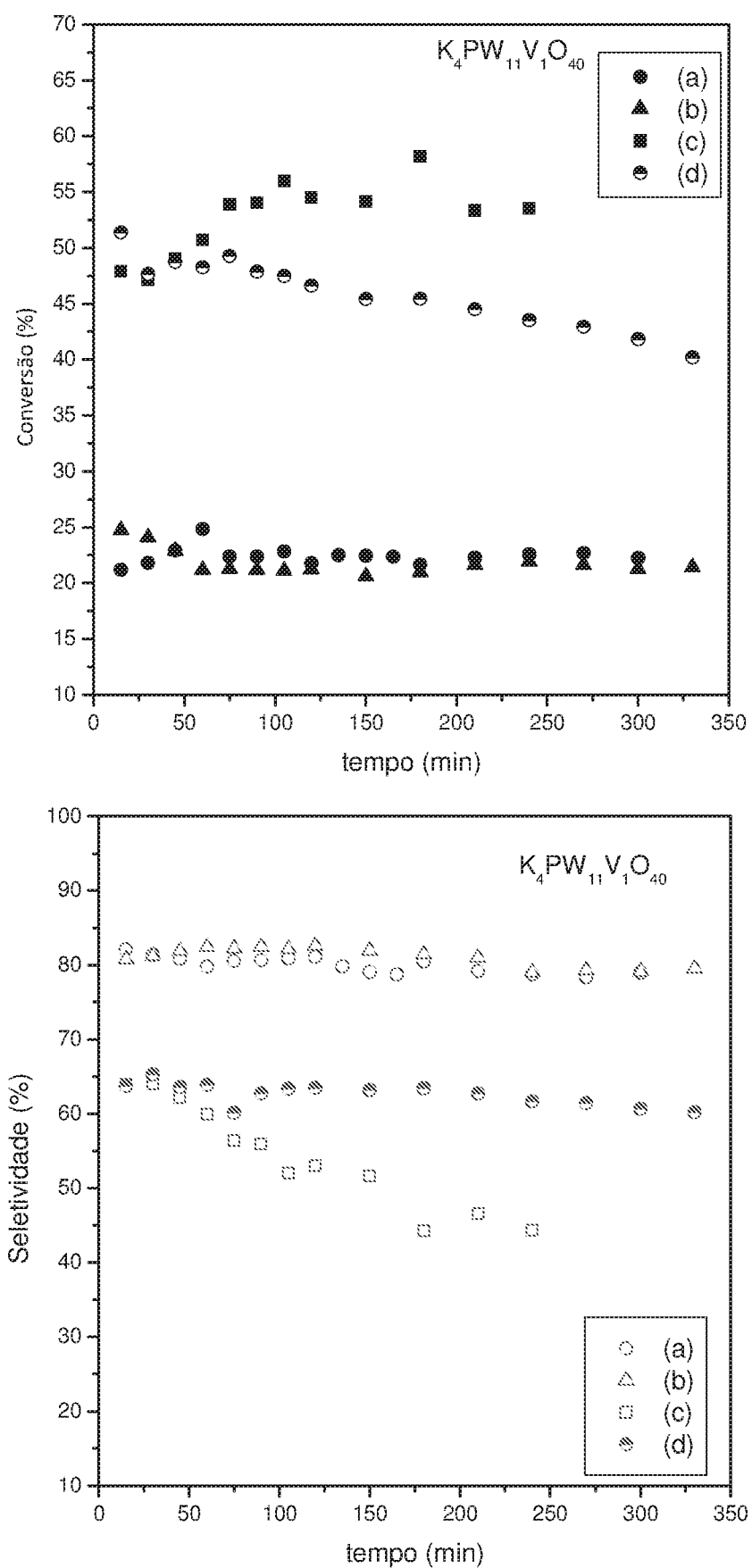


Figura 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/16 (2006.01), C07C 5/48 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

PORTAL CAPES

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS, EPODOC, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PINHEIRO, P.S.; ROCHA, A.B.; EON, J.; BONFIM, R.P.F.; SANCHES, S.G. "Isomer distribution in α-Keggin structures $[XW_{12-n}V_nO_{40}]^{-(q+n)}X=Si$, P ($0 \leq n \leq 4$): A DFT study of free energy and vibrational spectra" <i>Comptes Rendus Chimie</i> , v. 19, p. 1352-1362, 2016. 01 July 2016 (2016-07-01) The whole document.	1-3
Y	UDALOVA, O.V.; SHASHKIN, D.P.; SHIBANOVA, M.D.; KRYLOV, O.V.; KORCHAK, V.N. "The influence of additives and their concentration on the selectivity of catalysts based on heteropoly compounds in the reaction of propane oxidation" <i>Catalysis in Industry</i> , v. 2, No. 1, p. 38-41, 2010. 2010 The whole document.	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03/02/2020

Date of mailing of the international search report

19/02/2020

Name and mailing address of the ISA/BR

INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Mayrink Veiga nº 9, 6º andar
cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Facsimile No.

Authorized officer

Flavia de Almeida Braggio

+55 21 3037-3493/3742

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050540

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014134703 A1 (ENNIS CLAIRE JEANNINE [CA]) 12 September 2014 (2014-09-12) The whole document.	1-3
A	US 2014114109 A1 (MAYA FLORES ETEL [MX]) 24 April 2014 (2014-04-24) The whole document.	1-3
A	WO 2016049144 A1 (UNIV NORTH CAROLINA STATE [US]) 31 March 2016 (2016-03-31) The whole document.	1-3
A	US 2017226030 A1 (UNIV NORTH CAROLINA STATE [US]) 10 August 2017 (2017-08-10) The whole document.	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2019/050540

WO 2016049144 A1	2016-03-31	US 2017313637 A1 US 10138182 B2	2017-11-02 2018-11-27
-----	-----	-----	-----
US 2017226030 A1	2017-08-10	None	
-----	-----	-----	-----
WO 2014134703 A1	2014-09-12	BR 112015020073 A2 CA 2840447 A1 CN 105408291 A CN 105408291 B CN 109721459 A EP 2964596 A1 JP 2016510731 A JP 6527470 B2 KR 20150128720 A MX 2015011179 A MX 2019005606 A MX 2019005747 A MX 365705 B US 10357754 B2 US 2014249339 A1 US 2017106346 A1 US 2018236432 A1 US 9545610 B2 US 9993798 B2	2017-07-18 2014-09-04 2016-03-16 2018-12-14 2019-05-07 2016-01-13 2016-04-11 2019-06-05 2015-11-18 2015-11-13 2019-08-12 2019-08-12 2019-06-11 2019-07-23 2014-09-04 2017-04-20 2018-08-23 2017-01-17 2018-06-12
-----	-----	-----	-----
US 2014114109 A1	2014-04-24	AR 094825 A1 CA 2888633 A1 CA 2888633 C CA 2937242 A1 CA 2937242 C CN 104968635 A CN 104968635 B ES 2428442 A2 ES 2428442 B1 ES 2428442 R1 JP 2015533341 A JP 2017031168 A JP 6125023 B2 JP 6369817 B2 MX 2013006308 A MX 345578 B MX 353055 B TW 201418210 A TWI 653224 B US 10058850 B2 US 2015087505 A1 US2015151280 A1 US 9409156 B2 US 9937486 B2	2015-09-02 2014-04-24 2019-01-08 2014-04-24 2019-07-23 2015-10-07 2018-02-09 2013-11-07 2014-12-04 2014-02-19 2015-11-24 2017-02-09 2017-05-10 2018-08-08 2014-04-24 2017-01-25 2017-12-11 2014-05-16 2019-03-11 2018-08-28 2015-03-26 2015-05-04 2016-08-09 2018-04-10
-----	-----	-----	-----

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO B01J 23/16 (2006.01), C07C 5/48 (2006.01)		
De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC		
B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação) B01J23		
Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados PORTAL CAPES		
Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa) CAPLUS, EPODOC, SCIENCE DIRECT		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
Y	PINHEIRO, P.S.; ROCHA, A.B.; EON, J.; BONFIM, R.P.F.; SANCHES, S.G. "Isomer distribution in α -Keggin structures $[XW_{12-n}V_nO_{40}]^{-(q+n)}X=Si, P (0 \leq n \leq 4)$: A DFT study of free energy and vibrational spectra" <i>Comptes Rendus Chimie</i> , v. 19, p. 1352-1362, 2016. 01 julho 2016 (2016-07-01) Todo o documento.	1-3
Y	UDALOVA, O.V.; SHASHKIN, D.P.; SHIBANOVA, M.D.; KRYLOV, O.V.; KORCHAK, V.N. "The influence of additives and their concentration on the selectivity of catalysts based on heteropoly compounds in the reaction of propane oxidation" <i>Catalysis in Industry</i> , v. 2, No. 1, p. 38-41, 2010. 2010 Todo o documento.	1-3
☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C ☒ Ver o anexo de famílias das patentes		
* Categorias especiais dos documentos citados: "A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância. "E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional "L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial "O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios. "P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada. "T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção. "X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente. "Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto. "&" documento membro da mesma família de patentes.		
Data da conclusão da pesquisa internacional		Data do envio do relatório de pesquisa internacional:
03/02/2020		19/02/2020
Nome e endereço postal da ISA/BR  INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Marquês de São Carlos, nº 9, 6º andar CEP: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ Nº de fax: +55 21 3037-3663		Funcionário autorizado Flavia de Almeida Braggio Nº de telefone: +55 21 3037-3493/3742

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	WO 2014134703 A1 (ENNIS CLAIRE JEANNINE [CA]) 12 setembro 2014 (2014-09-12) Todo o documento.	1-3
A	----- US 2014114109 A1 (MAYA FLORES ETEL [MX]) 24 abril 2014 (2014-04-24) Todo o documento.	1-3
A	----- WO 2016049144 A1 (UNIV NORTH CAROLINA STATE [US]) 31 março 2016 (2016-03-31) Todo o documento.	1-3
A	----- US 2017226030 A1 (UNIV NORTH CAROLINA STATE [US]) 10 agosto 2017 (2017-08-10) Todo o documento.	1-3

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
 Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº

PCT/BR2019/050540

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
WO 2016049144 A1	2016-03-31	US 2017313637 A1 US 10138182 B2	2017-11-02 2018-11-27
-----	-----	-----	-----
US 2017226030 A1	2017-08-10	Nenhum	
-----	-----	-----	-----
WO 2014134703 A1	2014-09-12	BR 112015020073 A2 CA 2840447 A1 CN 105408291 A CN 105408291 B CN 109721459 A EP 2964596 A1 JP 2016510731 A JP 6527470 B2 KR 20150128720 A MX 2015011179 A MX 2019005606 A MX 2019005747 A MX 365705 B US 10357754 B2 US 2014249339 A1 US 2017106346 A1 US 2018236432 A1 US 9545610 B2 US 9993798 B2	2017-07-18 2014-09-04 2016-03-16 2018-12-14 2019-05-07 2016-01-13 2016-04-11 2019-06-05 2015-11-18 2015-11-13 2019-08-12 2019-08-12 2019-06-11 2019-07-23 2014-09-04 2017-04-20 2018-08-23 2017-01-17 2018-06-12
-----	-----	-----	-----
US 2014114109 A1	2014-04-24	AR 094825 A1 CA 2888633 A1 CA 2888633 C CA 2937242 A1 CA 2937242 C CN 104968635 A CN 104968635 B ES 2428442 A2 ES 2428442 B1 ES 2428442 R1 JP 2015533341 A JP 2017031168 A JP 6125023 B2 JP 6369817 B2 MX 2013006308 A MX 345578 B MX 353055 B TW 201418210 A TWI 653224 B US 10058850 B2 US 2015087505 A1 US2015151280 A1 US 9409156 B2 US 9937486 B2	2015-09-02 2014-04-24 2019-01-08 2014-04-24 2019-07-23 2015-10-07 2018-02-09 2013-11-07 2014-12-04 2014-02-19 2015-11-24 2017-02-09 2017-05-10 2018-08-08 2014-04-24 2017-01-25 2017-12-11 2014-05-16 2019-03-11 2018-08-28 2015-03-26 2015-05-04 2016-08-09 2018-04-10
-----	-----	-----	-----