



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0800207-0 B1

(22) Data do Depósito: 24/01/2008

(45) Data de Concessão: 09/01/2018



(54) Título: CATALISADOR METÁLICO E MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADOR METÁLICO

(51) Int.Cl.: B01J 29/10; B01J 29/064; B01J 31/28

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS

(72) Inventor(es): DAGOBERTO O. SILVA; FLÁVIO ANDRÉ PAVAN; GIOVANNA MACHADO; SÉRGIO R. TEIXEIRA; HENRIQUE SOARES CERQUEIRA; ANA CARLOTA BELIZÁRIO DOS SANTOS; EDUARDO FALABELLA SOUSA AGUIAR; JAIRTON DUPONT

CATALISADOR METÁLICO PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção está relacionada a catalisadores metálicos contendo nanopartículas de metais de transição, e a um método para a sua preparação. Mais particularmente a invenção se refere a catalisadores possuindo nanopartículas de metais selecionados a partir do grupo que consiste de **Co, Ru, Fe, Pd, e Rh**, as quais estão contidas em líquidos iônicos puros, ou impregnadas em suportes selecionados entre zeólitas, sílicas, aluminas e óxidos, formando sistemas catalíticos. Em outro aspecto, a invenção também se refere a um método para a preparação dos catalisadores.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] A reação entre o monóxido de carbono e hidrogênio molecular para gerar hidrocarbonetos e compostos oxigenados, também conhecida como processo **Fischer-Tropsch**, é catalisada por uma vasta gama de metais de transição como cobalto, ferro e rutênio imobilizados nos mais variados tipos de suportes como sílicas, zeólitas e óxidos (*Chernavskii, P. A., Kinetics And Catalysis 2005, 46, 634-640*).

[0003] Por outro lado é conhecido que líquidos iônicos, também conhecidos como sais fundidos, são constituídos de sais derivados de cátions tetra-alkil amônio ou fosfônio ou, mais frequentemente, de cátions heteroaromáticos, associados a ânions, como, por exemplo, **BF₄, PF₆, CF₃SO₃, (CF₃SO₂)₂N, CF₃CO₂** (*P. Wasserscheid, T. Welton; Ionic Liquids in Synthesis, VCH-Wiley, Weinheim, 2002; J. Dupont; R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez; Chem. Rev.; 2002, 102, 3667; P. Wasserscheid, W. Keim; Angew. Chem. Int. Ed.; 2000, 39, 3773; T. Welton; Chem.Rev.; 1999, 99, 2071*), são empregados extensivamente como suportes líquidos para catalisadores à base de metais de transição.

[0004] Os líquidos iônicos mais investigados e utilizados são aqueles baseados nos cátions 1,3-dialquil-imidazólio por apresentarem

propriedades físico-químicas singulares como:

- possuem baixa pressão de vapor;
- são usualmente líquidos numa ampla faixa de temperatura (próxima à temperatura ambiente), apresentam viscosidade suficientemente baixa (< 800 cP a 20°C) e não são inflamáveis;
- possuem estabilidades térmica e eletroquímica mais favoráveis que solventes usuais;
- dissolvem uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos, cujas solubilidades podem ser ajustadas pela escolha dos grupos alquila ligados ao anel imidazólico ou pela natureza do ânion;
- são líquidos tipicamente não-coordenantes;
- são facilmente preparados a partir de reagentes comerciais e por meio de procedimentos sintéticos clássicos.

[0005] Tais catalisadores podem ser empregados em processos de refino tradicionalmente conhecidos, tais como Hidrocraqueamento, Hidroisomerização, ou Hidrotratamento; síntese de Fischer-Tropsch, ou serem empregados em novos processos.

TÉCNICA RELACIONADA

[0006] O processo Fischer-Tropsch pode ser realizado por catalisadores suportados (dissolvidos ou dispersos) nos próprios líquidos iônicos ou imobilizados em suportes clássicos como zeólitas ou mesmo na presença de uma mistura dos líquidos iônicos com os outros suportes.

[0007] O processo de preparação desses catalisadores é realizado em duas etapas que podem ser sequenciais ou não, como por exemplo:

1. Decomposição de compostos de cobalto, ferro e/ou rutênio dissolvidos nos líquidos iônicos seguido pelo uso direto na reação de Fischer-Tropsch;

2. Decomposição de compostos de cobalto, ferro e/ou rutênio dissolvidos nos líquidos iônicos seguido pelo isolamento das nanopartículas e re-dispersão destas nanopartículas nos líquidos e uso na

reação de Fischer-Tropsch;

3. Decomposição de compostos de cobalto, ferro e/ou rutênio dissolvidos nos líquidos iônicos na presença dos suportes ou seguido pela adição dos suportes (zeólitas, sílicas, aluminas ou óxidos) e uso na reação de Fischer-Tropsch;

4. Decomposição de compostos de cobalto, ferro e/ou rutênio dissolvidos nos líquidos iônicos na presença dos suportes ou seguido pela adição dos suportes (zeólitas, sílicas, aluminas ou óxidos) e posterior remoção do líquido iônico e uso na reação de Fischer-Tropsch.

[0008] Numa série de artigos, J. Dupont e colaboradores apresentam a preparação de nanopartículas de metais de transição em líquidos iônicos, derivados da reação de ligantes cloreto do metal de transição e derivados de 1,3-dialquilimidazólio.

[0009] A simples redução de complexos ou sais de **Iridio** (*J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4228-4229), **ródio** (*Chem.-Eur. J.* 2003, 9, 3263-3269), rutênio (*Catal. Lett.* 2004, 92, 149-155) ou **paládio** (*J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 3298-3299, *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 1404-1412) dissolvidos em líquidos iônicos derivados do 1,3-dialquilimidazólio, como por exemplo, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, por hidrogênio molecular, hidretos ou olefinas, produz nanopartículas destes metais nos líquidos iônicos que são empregados como catalisadores para reações de Hidrogenação, Hidroformilação e acoplamento **C-C**.

[0010] A decomposição de complexos organometálicos de **Pt(0)** (*Inorg. Chem.* 2003, 42, 4738-4742) ou **Ru(0)** (*Chem.-Eur. J.* 2004, 10, 3734-3740) nestes líquidos iônicos também produz nanopartículas dos respectivos metais que são empregados em processos catalíticos, principalmente na Hidrogenação de olefinas e arenos.

[0011] Encontram-se ainda alguns artigos que descrevem a preparação de nanopartículas de **Pd** em líquidos iônicos funcionalizados (*Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach Tilmann, J.; Scopelliti, R.; Dyson Paul, J., J. Am. Chem. Soc.*

2004, 126, 15876-82) ou de **Rh** em líquidos iônicos poliméricos (*Mu, X. D.; Meng, J. Q.; Li, Z. C.; Kou, Y., J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9694-9695).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0012] A presente invenção se refere a um método de síntese de catalisadores constituídos de nanopartículas de cobalto, rutênio e/ou ferro preparadas em líquidos iônicos de preferência derivados do cátion **1-alquil** (**C₁-C₂₀**), **3-alquil** (**C₁-C₂₀**)-**imidazólio** associados a ânions do tipo haletos, carboxilatos, sulfatos, nitratos, sulfonatos, fosfatos, **PF₆**, **BF₄**, **CF₃SO₃**, (**CF₃SO₂**)₂**N** e (**CF₃CF₂**)₂**PF₃**, para o processo Fischer-Tropsch.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0013] A **Figura 1** é um difratograma típico de Raios-X das nanopartículas de cobalto isoladas após a decomposição de **Co₄(CO)₁₂** em tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio;

[0014] A **Figura 2A** é um difratograma típico de Raios-X das nanopartículas de cobalto em tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (**BMI.BF₄**) após a decomposição de **Co₄(CO)₁₂**;

[0015] A **Figura 2B** é uma ampliação do difratograma apresentado na **Figura 2A**;

[0016] A **Figura 3** é um exemplo típico de uma curva de magnetização em função do campo magnético para as nano partículas de **Co** isoladas;

[0017] A **Figura 4** é um exemplo de uma curva típica de magnetização versus temperatura, curva **ZFC-FC** para as nanopartículas de **Co** em **DMI.BF₄**;

[0018] A **Figura 5** apresenta um histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas de **Co** dispersas em líquidos iônicos (neste caso em tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio, **BMI.BF₄**);

[0019] A **Figura 6** apresenta um histograma com a distribuição de tamanhos das nanopartículas de **Co** dispersas em líquidos iônicos (neste caso em tetrafluoroborato de 1-n-decil-3-metilimidazólio, **DMI.BF₄**);

[0020] A **Figura 7A** mostra o difratograma de raios-X com uma ampliação

da região de $2\theta = 35^\circ$ - 60° , onde é verificada somente a contribuição da zeólita;

[0021] A **Figura 7B** apresenta uma ampliação de escala em relação à **Figura 7A**;

[0022] A **Figura 8** apresenta um histograma com a distribuição de tamanhos das nanopartículas de **Rh** suportadas na zeólita **A** obtidas pela redução de **RhCl₃** em tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio na presença de zeólitas;

[0023] A **Figura 9A** apresenta o cromatograma da fase gasosa **(A)**; e

[0024] A **Figura 9B** apresenta o cromatograma da fase líquida **(B)**.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0025] As nanopartículas de **Co**, **Fe** e **Ru** da presente invenção foram preparadas pela decomposição de compostos de **Co**, **Fe** ou **Ru**, de preferência compostos em estado de oxidação zero como carbonilos metálicos do tipo **Co₂(CO)₈**, **Co₄(CO)₁₂**, **Fe(CO)₅**, **Fe₂(CO)₈**, **Fe₃(CO)₁₂**, **Ru₃(CO)₁₂**, **Ru(cod)(cot)** - onde **cod** = 1,5-ciclooctadieno e **cot** = 1,3,5-ciclooctatrieno - ou mistos como **[Ru(Co)₃]₁₂-N⁺** (onde **N** = sal de amônio quaternário), dissolvidos em líquidos iônicos de preferência derivados do cátion **1-alquil (C₁-C₂₀)**, **3-alquil (C₁-C₂₀)-imidazólio** ou **1-alquil (C₁-C₂₀)**, **2-alquil (C₁-C₂₀)**, **3-alquil (C₁-C₂₀)-imidazólio** associados a ânions do tipo haletos, carboxilatos, sulfatos, nitratos, sulfonatos, fosfatos, **PF₆**, **BF₄**, **CF₃SO₃**, **(CF₃SO₂)₂N** e **(CF₃CF₂)₂PF₃** na ausência ou presença de hidrogênio a diferentes pressões (de preferência entre 400 e 5000 kPa, ou seja, 4 e 50 bar), a temperaturas entre 30°C e 300°C (de preferência entre 50°C - 100°C) por um período compreendido entre 10 minutos e 72 horas.

[0026] A mistura escura obtida contendo nanopartículas metálicas dos respectivos metais (**Co**, **Ru**, **Fe**, **Pd**, **Rh**, etc) pode ser empregada diretamente no processo Fischer-Tropsch ou misturada a suportes como zeólitas, sílicas, aluminas ou óxidos seguido ou não pela remoção do líquido iônico e posterior emprego no processo Fischer-Tropsch.

[0027] As nanopartículas preparadas nos líquidos iônicos podem ser isoladas de preferência por centrifugação e re-dispersas nos líquidos iônicos ou imobilizadas nos suportes e usadas no processo Fischer-Tropsch.

[0028] Cabe citar que o processo inovador de preparo de catalisadores aqui proposto pode ser utilizado no preparo de catalisadores suportados contendo mais de um metal ativo, com presença ou não de promotor.

[0029] Outra modalidade seria a combinação da técnica inovadora aqui revelada, com técnicas habituais de impregnação à seco, precipitação de metais, etc.

[0030] Os exemplos da presente invenção, apresentados a seguir, ilustram a metodologia empregada no preparo das nanopartículas (Exemplo 1), das nanopartículas suportadas em zeólitas (Exemplo 2), bem como o desempenho de um novo processo catalítico (Exemplo 3).

Exemplo 1: Preparação e caracterização das nanopartículas de Cobalto.

[0031] $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (57 mg, 0,1 mmol) dissolvidos em 10 mL de *n*-pentano, são adicionados a 1mL de tetrafluoroborato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio a 150°C sob agitação mecânica e fluxo de argônio. Após a adição, a agitação foi mantida por duas horas a 150°C para a decomposição do precursor de cobalto.

[0032] Transcorrido este tempo a agitação foi cessada e a mistura escura contendo as nanopartículas de cobalto foi resfriada a temperatura ambiente.

[0033] Os difratogramas de raios X foram obtidos em um aparelho **SIEMENS D500** utilizando uma geometria **Bragg-Brentano**. A radiação usada foi cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). O monocromador utilizado foi um cristal de grafite, e o equipamento foi operado utilizando uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 25mA em uma faixa de 10°C a 100°C. As amostras sólidas foram dispersas em uma camada sobre o suporte de

vidro e posteriormente analisadas.

[0034] Na **Figura 1** é apresentado um difratograma típico de Raios-X das nanopartículas de cobalto isoladas após a decomposição de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ em tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio para nanopartículas de Co isoladas do líquido iônico, onde se podem identificar os picos de Bragg característicos para o Co cúbico, sendo que as reflexões de maior intensidade, não indexadas, correspondem a resíduos do precursor não decomposto totalmente.

[0035] O difratograma da **Figura 2A** mostra um espectro típico do líquido iônico, onde se observam as setas indicando as reflexões de Bragg, e a **Figura 2B** apresenta uma ampliação do difratograma da Figura 2A.

[0036] Foram realizadas medidas de magnetização usando um magnetômetro de gradiente de campo, **AGM**, para nanopartículas isoladas do líquido iônico e um magnetômetro **SQUID Quantum Design** para nanopartículas embebidas em líquido iônico.

[0037] Na **Figura 3** é mostrada uma curva de magnetização em função do campo aplicado, obtidas em um Magnetômetro de Gradiente de Campo (**AGM**), para partículas isoladas do líquido iônico. Nota-se uma pequena histerese relativa a interações magnetostáticas entre as partículas, porém a curva mostra também uma componente característica de um sistema superparamagnético formado por partículas pequenas, observe que a curva de magnetização não satura para campos até 4000 Oe.

[0038] A **Figura 4** apresenta uma típica curva de magnetização versus temperatura, curva **ZFC-FC** para as nanopartículas de Co em **DMI.BF₄**.

[0039] As análises foram realizadas com uma pequena alíquota retirada diretamente do meio reacional de nanopartículas de cobalto, rutênio e ferro preparadas em líquidos iônicos derivados do cátion 1-alquil ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), 3-alquil ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-imidazólio ou 1-alquil ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), 2-alquil ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), 3-alquil ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-imidazólio associados a ânions do tipo haleto, carboxilatos, sulfatos, nitratos, sulfonatos, fosfatos, PF_6 , BF_4 , CF_3SO_3 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ e

$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{PF}_3$.

[0040] As suspensões das nanopartículas foram diluídas no respectivo líquido iônico (1/10) e a nova solução foi colocada sob uma grade de cobre (300 mesh) recoberto com carbono de forma que uma fina película desta solução, da ordem de 100 nm, aderisse sobre o filme de carbono possibilitando uma melhor visualização no microscópio.

[0041] A distribuição de tamanho das nanopartículas foi determinada pelo negativo original, digitalizado e expandido para 470 pixel/cm para uma resolução e medida mais precisa.

[0042] O histograma de distribuição de tamanho foi obtido pela contagem de aproximadamente 300 partículas. O diâmetro das partículas nas micrografias foi medido usando o software Sigma Scan Pro 5.

[0043] A **Figura 5** apresenta o histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas de **Co** dispersas em líquidos iônicos (neste caso em tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio, **BMI.BF₄**).

[0044] A **Figura 6** apresenta o histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas de **Co** dispersas em líquidos iônicos (neste caso em tetrafluoroborato de 1-n-decil-3-metilimidazólio, **DMI.BF₄**).

Exemplo 2: Preparação e caracterização de nanopartículas suportadas em zeólitas.

[0045] Foram empregadas a zeólitas **Y** com as características apresentadas adiante na Tabela 1.

[0046] Em um reator Fischer-Tropsch, foi adicionado 150mg de zeólita; 26mg (0,1 mmol) de **RhCl₃** hidratado dissolvido em 2mL de metanol e 1 mL **BMI.BF₄**.

[0047] O metanol foi removido através de pressão reduzida (0,1 mbar) à temperatura ambiente por 30 minutos.

[0048] O sistema foi imerso em óleo de silicone e mantido a 75°C sob agitação constante e 4 atm de pressão de hidrogênio molecular foram admitidas ao sistema. Após o escurecimento do sistema, a solução escura

contendo as nanopartículas suportadas no substrato, foi centrifugada a 3500 rpm e posteriormente lavada com acetona por várias vezes para a retirada do líquido iônico. A solução sobrenadante foi retirada e o sólido preto residual foi colocado em tubo **Schlenk** e seco a pressão reduzida e posteriormente caracterizado.

TABELA 1							
Zeólitas	Área^a (m²/g)	Volume (cm³/g)	Diâmetro^b (nm)	SAR^c IV	FRX	A₀^d	Y^e (% Crist.)
A	793	0,26	9,8	24,8	51,7	24,21	106
B	748	0,25	9,1	23,5	29,1	24,25	111
C	685	0,25	8,8	20,7	11,9	24,35	107

Onde:

^a = Área superficial, determinada pelo método **BET**.

^b = Diâmetro de poro, determinado pelo método **BJH**.

^c = Relação **SiO₂/Al₂O₃** determinada por infravermelho (**IV**) e fluorescência de raios-X (**FRX**).

^d = Tamanho de Cella unitária determinado por difração de raios-X (**DRX**).

^e = % de cristalinidade determinada por (**DRX**).

[0049] As Figuras **7A** e **7B** apresentam difratogramas típicos de raios-X com uma ampliação da região de $2\theta = 35^\circ$ - 60° para as nanopartículas de ródio preparadas através da redução de **RhCl₃** disperso em tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio e na presença de zeólitas (neste caso), onde no difratograma **7A** verifica-se somente a contribuição da zeólita enquanto no difratograma **7B** foi realizada uma ampliação de escala onde se observa claramente o pico correspondente as nanopartículas de **Rh**.

[0050] É importante salientar que os dois difratogramas correspondem à mesma amostra de nanopartículas de **Rh** suportadas em zeólita

(codificada por HDT9729).

[0051] Na **Figura 8** se apresenta o histograma da distribuição do tamanho dos poros da zeólita **A**, que apresenta um diâmetro médio de $11,7 \pm 2,7$ nm, e os estudos demonstraram que os **clusters** de ródio estão confinados nos poros da zeólita, sendo o tamanho das partículas metálicas inferiores ao tamanho dos poros do suporte.

[0052] As áreas superficiais, volume de poro e diâmetro médio de poro das zeólitas comerciais e suportadas com nanopartículas metálicas de Ródio (Rh 3,1m %) são apresentados adiante na Tabela 2, e foram obtidas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio através do método **BET**, usando-se o sistema Micromeritics Gemini a temperatura de 77 K. As amostras foram pré-aquecidas a 110°C sob pressão de 10 - 1 Pa durante 6 horas, e a distribuição do tamanho médio de poros foi feita utilizando o modelo matemático **BJH** baseado nas isotermas de dessorção de nitrogênio.

TABELA 2						
Zeólitas comerciais	Área superficial (m²/g)^a		Volume de poro (cm³/g)		Diâmetro de poro (nm)^b	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
A	793	682	0,26	0,21	9,8	8,7
B	748	627	0,25	0,20	9,1	8,3
C	685	565	0,25	0,19	8,8	8,1

Onde:

^a = Método **BET**

^b = Método **BJH**

Exemplo 3: Teste Catalítico.

[0053] Realizou-se um ensaio empregando-se um reator batelada de 25mL de capacidade em que foram adicionadas as nanopartículas de cobalto suspensas em tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, recém

preparadas, e pressurizado a 50 bar (5000 kPa) unicamente com uma mistura de Hidrogênio e Monóxido de carbono (2:1 molar).

[0054] O reator foi submetido a uma temperatura de 200°C e agitação mecânica. Após 48h de teste observou-se queda de aproximadamente 50% da pressão inicial.

[0055] A **Figura 9A** representa a análise dos gases realizada em linha, e a **Figura 9B** representa a análise do líquido através de extração com solvente orgânico, e analisado também por cromatografia gasosa empregando hidrogênio como gás de arraste, e espectrometria de massas.

[0056] Os resultados evidenciam ser possível a realização de um processo novo, onde a síntese de Fischer-Tropsch seria realizada em meio homogêneo.

[0057] A mistura catalítica pode ser reutilizada após a retirada do solvente de extração sob pressão reduzida.

[0058] Embora a presente invenção tenha sido apresentada segundo as suas formas de concretização preferidas, aqueles usualmente versados na técnica poderão perceber que variações e modificações cabíveis podem ser feitas na presente invenção, sem contudo se afastar de seu espírito e escopo, os quais são definidos pelas reivindicações apresentadas a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. CATALISADOR METÁLICO PARA SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH, caracterizado por compreender nanopartículas de metais tendo como precursores carbonilos metálicos de metais escolhidos dentre: **Co, Ru, Fe, Pd** e **Rh**, contidas em líquidos iônicos selecionados a partir do grupo que consiste do cátion **1-alquil (C₁-C₂₀)**, **3-alquil (C₁-C₂₀)-imidazólio** e cátion **1-alquil (C₁-C₂₀)**, **2-alquil (C₁-C₂₀)**, **3-alquil (C₁-C₂₀)-imidazólio** associados a ânions selecionados a partir do grupo que consiste de haletos, carboxilatos, sulfatos, nitratos, sulfonatos, fosfatos, **PF₆**, **BF₄**, **CF₃SO₃**, **(CF₃SO₂)₂N** e **(CF₃CF₂)₂PF₃**, substancialmente puros e misturas desses mencionados em qualquer proporção, em presença de suportes selecionados a partir do grupo que consiste de zeólitas, sílicas, aluminas e óxidos.

2. CATALISADOR METÁLICO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** os precursores serem selecionados a partir do grupo que consiste de **Co₂(CO)₈**, **Co₄(CO)₁₂**, **Fe(CO)₅**, **Fe₂(CO)₈**, **Fe₃(CO)₁₂**, **Ru₃(CO)₁₂**, substancialmente puros e misturas desses mencionados em qualquer proporção dissolvidos nos referidos líquidos iônicos.

3. CATALISADOR METÁLICO de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** adicionalmente ser produzido em presença de hidrogênio aplicado em pressão preferivelmente na faixa de 4 bar a 50 bar, sob temperaturas na faixa de 30°C a 300°C, preferivelmente entre 50°C e 100°C, por um período compreendido entre 10 minutos e 72 horas.

4. CATALISADOR METÁLICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** opcionalmente conter um promotor.

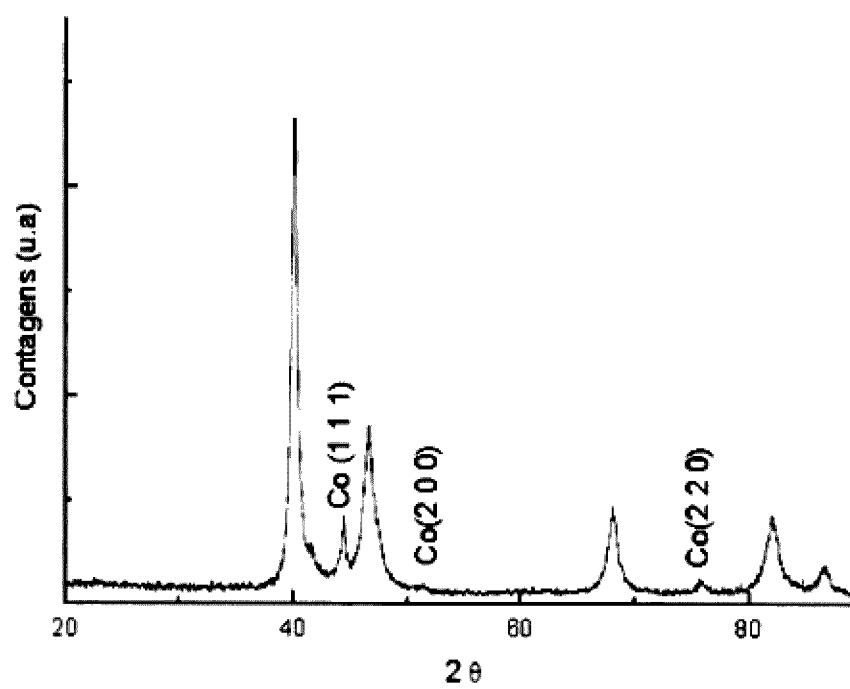


FIG. 1

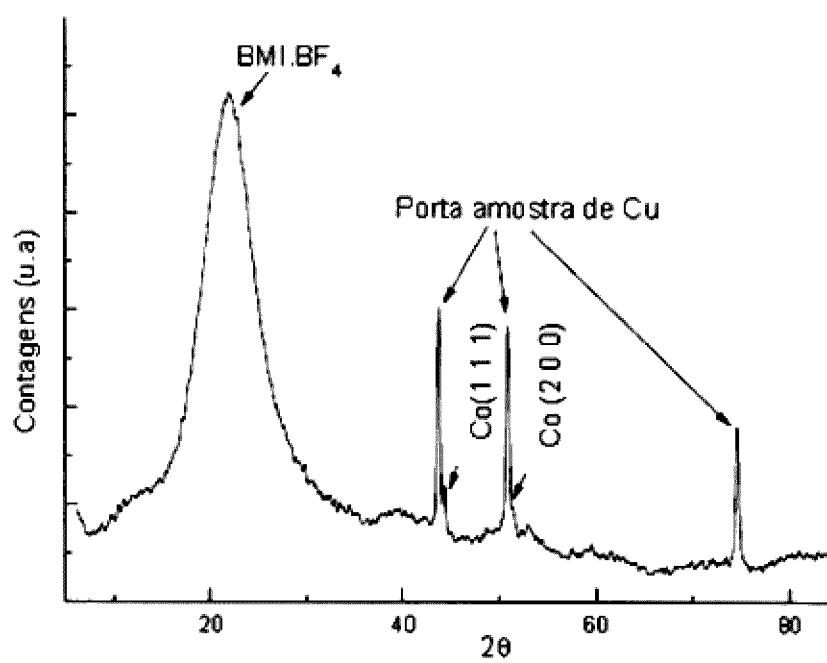


FIG. 2A

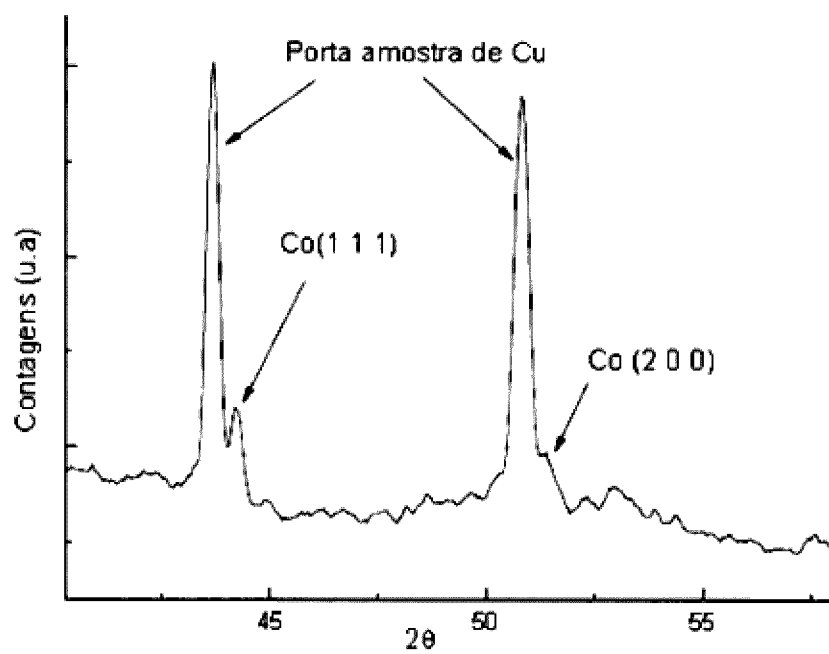


FIG. 2B

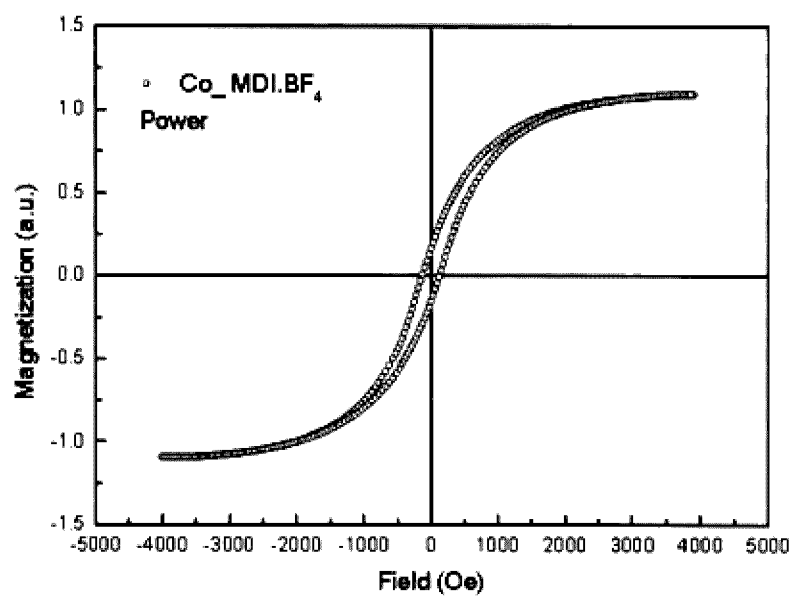


FIG. 3

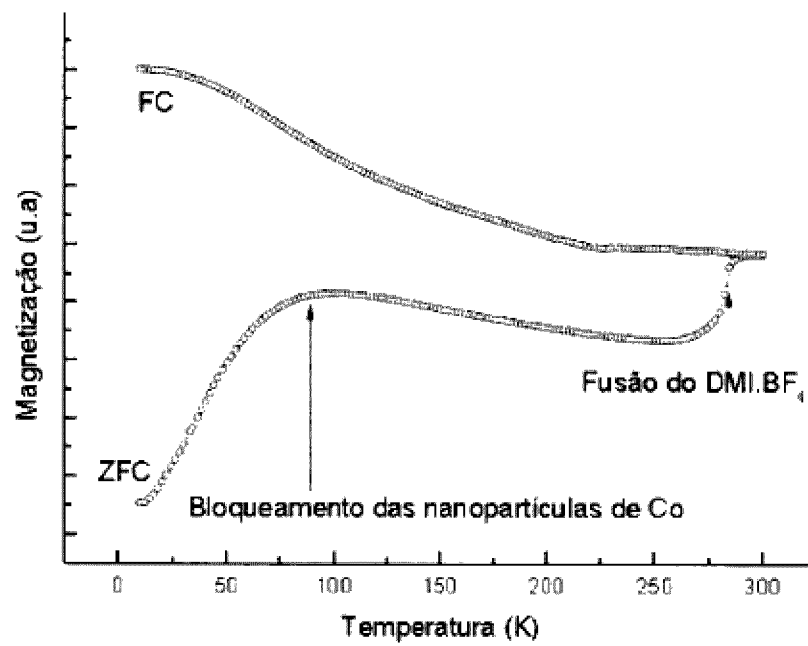


FIG. 4

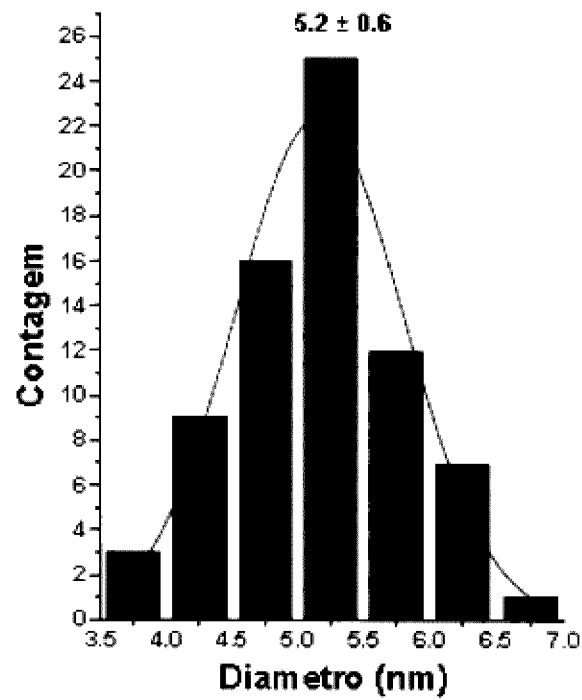


FIG. 5

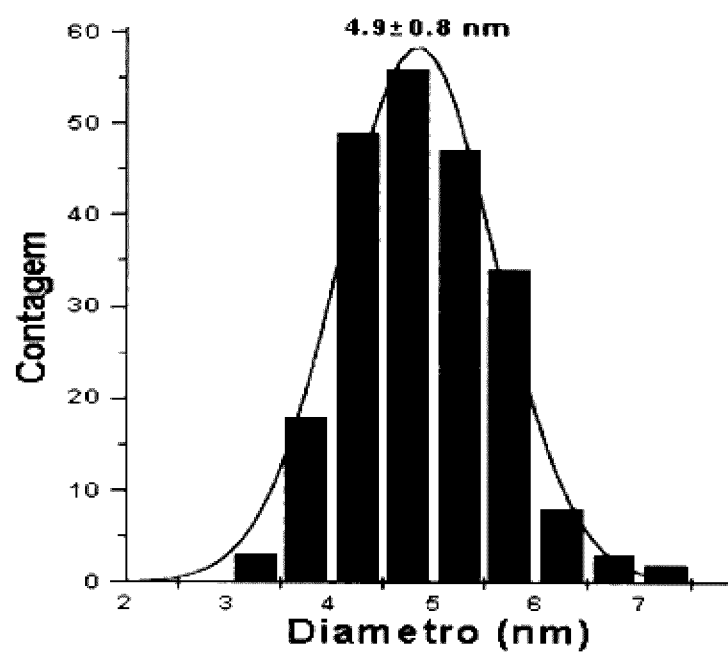


FIG. 6

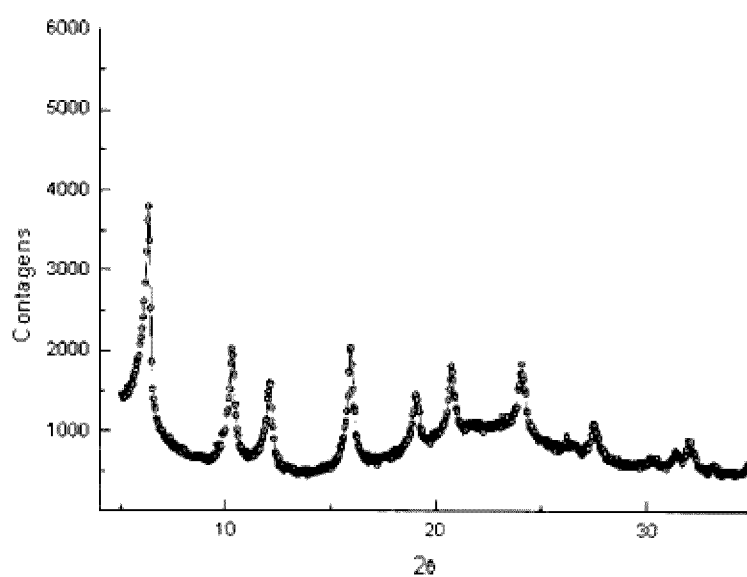


FIG. 7A

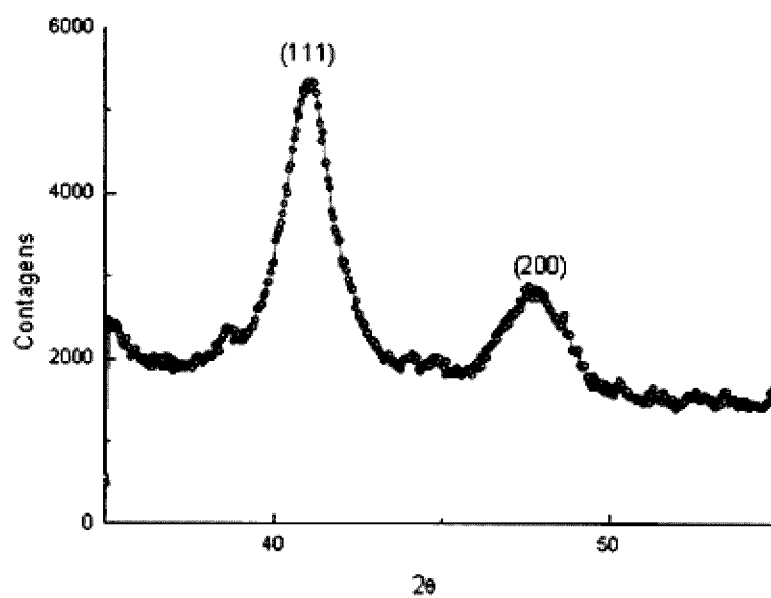


FIG. 7B

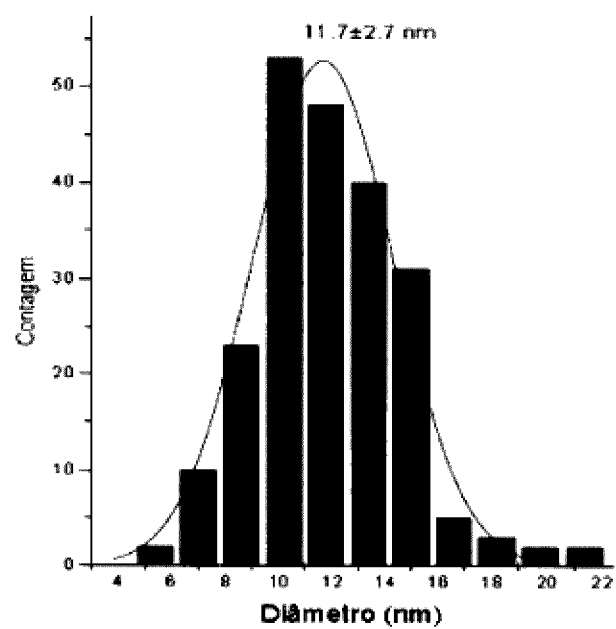


FIG. 8

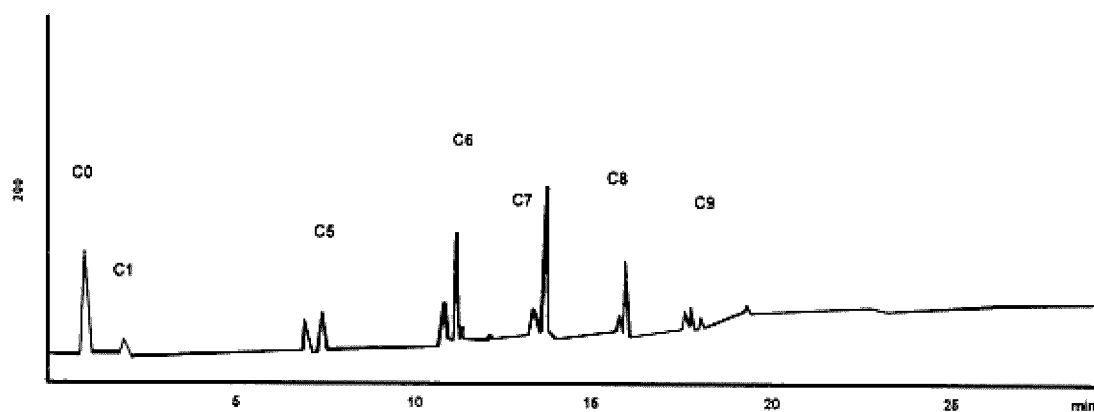


FIG. 9A

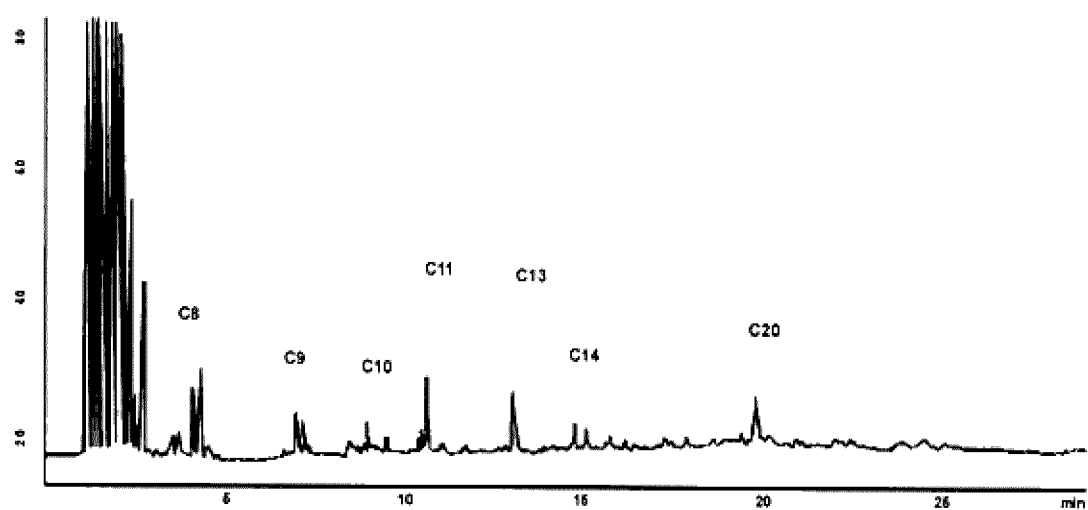


FIG. 9B