



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

(21) PI 0715629-4 A2



* B R P I 0 7 1 5 6 2 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 23/08/2007

(43) Data da Publicação: 02/07/2013
(RPI 2217)

(51) Int.Cl.:

B01J 31/18

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM HIDROCARBONETO

(30) Prioridade Unionista: 24/08/2006 US 60/839.709

(73) Titular(es): BP Chemicals Limited, California Institute Of Technology

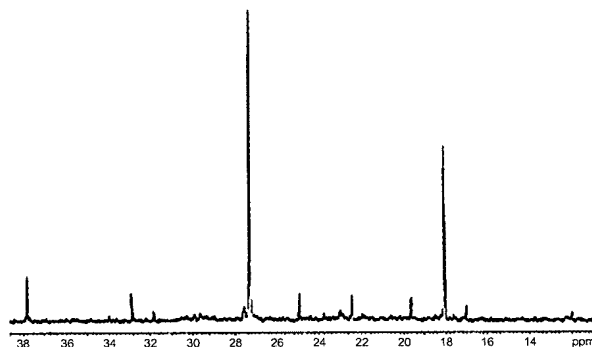
(72) Inventor(es): Jay Alan Labinger, John Glenn Sunley, Xingwei Li

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT US2007076615 de 23/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/024896de 28/02/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM HIDROCARBONETO. Um processo para a produção de um hidrocarboneto, o qual compreende colocar em contato, em um reator, metanol e/ou éter dimetílico com um catalisador compreendendo um haleto metálico, como haleto de zinco, no qual o metanol e/ou éter dimetílico é colocado em contato com O catalisador na presença de pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H.



PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM HIDROCARBONETO**REFERÊNCIAS CRUZADAS AOS PEDIDOS RELACIONADOS**

Este pedido reivindica o benefício de prioridade ao Pedido de Patente Provisório U. S. de número 60/839.709, depositado em 24 de agosto de 2006, que está aqui incorporado por referência integralmente de forma que não seja incompatível com a divulgação aqui.

DECLARAÇÃO EM RELAÇÃO À PESQUISA OU DESENVOLVIMENTO**PATROCINADOS EM ÂMBITO FEDERAL**

10 Não aplicável

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Esta invenção relaciona-se a um processo para preparar hidrocarbonetos e particularmente a um processo para preparar hidrocarbonetos a partir de metanol e/ou éter dimetílico.

Os hidrocarbonetos podem ser produzidos por homologiação do metal e/ou éter dimetílico. Por exemplo, US4059626 descreve um processo para a produção de triptano (2,2,3-trimetilbutano) compreendendo contatar o metanol, éter dimetílico ou misturas destes com brometo de zinco. US4059627 descreve um processo para a produção de triptano a partir de metanol, éter dimetílico ou misturas destes usando-se iodeto de zinco. WO02070440 relaciona-se a um processo contínuo ou semicontínuo para a produção de triptano e/ou tripteno de metanol e/ou éter dimetílico no qual a água co-produzida é removida do reator conforme a reação prossegue. WO05023733 relaciona-se a um processo para a produção de hidrocarbonetos de cadeia ramificada que compreende reagir metanol e/ou éter dimetílico com um catalisador compreendendo haleto de índio. WO06023516

relaciona-se a um processo para a produção de hidrocarbonetos de cadeia ramificada que compreende reagir metanol e/ou éter dimetílico com um catalisador compreendendo haleto metálico selecionado a partir de
5 haleto de ródio, haleto de irídio e combinações destes.

Pearson em J.C.S. Chem Comm., 1974 p397, relaciona-se à conversão do metanol ou fosfato de trimetila em hidrocarbonetos através do aquecimento em pentóxido de fósforo ou ácido polifosfórico.

10 Kaeding e outros em J Catal., 61, 155-164 (1980) relaciona-se à conversão de metanol em água e hidrocarbonetos sobre zeólito ZSM-5 modificado com compostos de fósforo. US3972832 relaciona-se a zeólitos contendo fósforo.

15 Permanece uma necessidade por um processo alternativo e/ou melhorado para a produção de hidrocarbonetos a partir de metanol e/ou éter dimetílico.

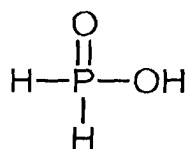
Assim, de acordo com a presente invenção, é fornecido um processo para a produção de um hidrocarboneto cujo
20 processo compreende contatar, em um reator, metanol e/ou éter dimetílico com um catalisador compreendendo um haleto metálico, tal como haleto de zinco, em que o metanol e/ou o éter dimetílico é contatado com o catalisador na presença de pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos
25 uma ligação P-H.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

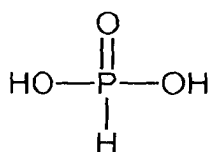
A presente invenção soluciona o problema técnico definido acima pela presença de um composto amorfo possuindo pelo menos uma ligação P-H na reação de metanol
30 e/ou éter dimetílico na presença de catalisador de haleto

metálico para produzir um hidrocarboneto. Catalisadores úteis de haleto metálico na presente invenção incluem haletos de metais de transição e os haletos dos primeiros metais do bloco p. Nas modalidades particularmente úteis para gerar produtos de hidrocarbonetos possuindo um rendimento significativo de alcanos altamente ramificados, tal como triptano (2,2,3-trimetilbutano) e/ou tripteno (2,3,3-trimetilbut-1-eno), o catalisador de haleto metálico é um haleto de zinco, tal como ZnI_2 , ZnBr_2 ou uma combinação destes.

O pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H pode ser selecionado a partir do grupo consistindo de ácido hipofosforoso [este pode ser representado pela fórmula empírica $\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)$ ou pela fórmula estrutural I e pode também existir em uma forma tautomérica $\text{HP}(\text{OH})_2$], o ácido fosforoso [este pode ser representado pela fórmula empírica $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$ ou fórmula estrutural II e pode também existir em uma forma tautomérica $\text{P}(\text{OH})_3$] e misturas destas.



Fórmula I



Fórmula II

O pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H pode ser formado *in situ* por hidrólise de um ou mais compostos de fósforo precursores em

que o fósforo está em um estado de oxidação +3 ou menor. No contexto desta descrição, o termo "composto de fósforo precursor" refere-se amplamente a compostos que geram pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma
5 ligação p-H nos presentes métodos, por exemplo, através de uma ou mais reações químicas. Em alguns métodos da presente invenção, um ou mais compostos de fósforo precursores são fornecidos, os quais geram ácido hipofosforoso, ácido fosforoso ou uma combinação de ácido hipofosforoso e ácido
10 fosforoso através da hidrólise e/ou outras reações tais como reações de decomposição.

Em algumas modalidades, os compostos de fósforo precursores são um ou mais compostos que possuem as fórmulas empíricas: $P(OR)_3$, $RP(OR)_2$, $R_2P(OR)$, $HP(OR)_2$ ou
15 $H_2P(OR)$, onde cada grupo R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo de H, um grupo alquil, um grupo alquenil e um grupo aril. Em uma classe de compostos de fósforo precursores úteis em alguns métodos da presente invenção, cada grupo R é independentemente selecionado a
20 partir do grupo consistindo de H e um grupo alquil, e opcionalmente o grupo alquil possui de 1 a 4 átomos de carbono, por exemplo metil, etil, n-propil, isopropil. Os grupos R em cada composto de fósforo precursor podem ser iguais ou diferentes.

25 O processo da presente invenção é preferivelmente executado com o pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H na fase líquida.

Adequadamente, o pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H e/ou seus um ou mais
30 precursores estão presentes no reator no processo da

presente invenção a uma concentração de 1 a 10% em mol em relação ao metanol e/ou éter dimetílico, e preferivelmente para algumas aplicações, o composto de fósforo e/ou seu um ou mais precursores estão presentes no reator no processo da presente invenção a uma concentração de 5 a 10% em mol em relação ao metanol e/ou éter dimetílico. No contexto desta descrição "% em mol" refere-se ao percentual molar, que nesta descrição é 100 vezes a relação molar do(s) composto(s) de fósforo que possuem pelo menos uma ligação P-H ao metanol e/ou éter dimetílico.

Sem desejar estar preso por qualquer teoria, acredita-se que o pelo um composto de fósforo que possui pelo menos uma ligação P-H usado na presente invenção pode ser convertido durante a reação, pelo menos em parte, em ácido fosfórico. Se o composto de fósforo é convertido em ácido fosfórico, tal ácido fosfórico, se formado, pode ser convertido de volta em um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H e/ou um ou mais precursores deste ou dentro do reator ou removendo-se o ácido fosfórico do reator e convertendo-o de volta a um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H e/ou um ou mais precursores deste.

Condições adequadas para o processo da presente invenção são descritas, por exemplo, nas Publicações Internacionais de números WO02070440, WO05023733 e WO06023516, cujos conteúdos estão aqui incorporados por referência. Os presentes métodos fornecem tanto processos contínuos quanto processos descontínuos para a produção de hidrocarbonetos. Métodos da presente invenção podem também compreender a etapa de aquecer a mistura de metanol e/ou

éter dimetílico, catalisador compreendendo um haleto metálico e composto(s) de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H. Em algumas modalidades, por exemplo, o processo da presente invenção é executado a uma temperatura maior que 100°C. Preferivelmente, para algumas aplicações, o processo da presente invenção é executado a uma temperatura selecionada sobre a faixa de 100°C a 450°C, e mais preferivelmente para algumas aplicações a uma temperatura selecionada sobre a faixa de 200°C a 350°C.

Catalisadores úteis nos presentes métodos incluem haletos de metais de transição e os haletos dos primeiros metais do bloco p possuindo a fórmula: MB_y e combinações destes, onde M é um metal selecionado a partir do grupo consistindo de Zn, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Cd, Al, In e Sn, e onde B é um halogênio selecionado a partir do grupo consistindo de Cl, Br e I, e onde y é o estado de oxidação de M. Os haletos metálicos da presente invenção incluem, mas não estão limitados a ZnI_2 , $ZnBr_2$, MnI_2 , FeI_2 , RuI_3 , CoI_2 , RhI_3 , IrI_3 , NiI_2 , PdI_2 , PtI_2 , CuI , CdI_2 , AlI_3 , InI , InI_3 , $InBr_3$, SnI_2 , SnI_4 e combinações destes. O uso de iodetos e brometos metálicos é preferido para alguns métodos da presente invenção. Em algumas modalidades onde o haleto metálico é um cloreto metálico, tal como $InCl_3$, o processo da presente invenção é preferivelmente executado a uma temperatura acima da temperatura ambiente, tal como uma temperatura selecionada sobre a faixa de 200°C a 450°C. Como será compreendido por aqueles habilitados na técnica, os compostos de haleto metálico úteis na presente invenção podem estar presentes em uma forma solvatada ou dissolvida compreendendo um ou

mais cátions e íons, tais como cátions metálicos e ânions de halogênio, podem estar presentes na forma de um sal metálico, ou podem estar presentes tanto em uma forma solvatada quanto dissolvida e na forma de um sal metálico.

5 O catalisador de haleto metálico pode estar completamente dissolvido ou pode ser fornecido nos estados sólido e dissolvido. O haleto metálico pode ser diretamente introduzido no reator ou pode ser formado *in situ* pela reação de uma fonte de metal e uma fonte de haleto.

10 Em uma modalidade útil para a geração de alcanos altamente ramificados, tal como triptano (2,2,3-trimetilbutano) e/ou tripteno (2,3,3-trimetilbut-1-eno), o haleto metálico dos presentes métodos é selecionado a partir do grupo consistindo de: haleto de zinco, haleto de irídio, haleto de ródio, haleto de índio ou quaisquer combinações destes. Em uma modalidade deste aspecto da presente invenção, o catalisador de haleto metálico dos presentes métodos é selecionado a partir do grupo consistindo de: ZnI_2 , ZnBr_2 , ZnCl_2 , InI_3 , InBr_3 , InCl_3 , RhI_3 ,
15 RhBr_3 , RhCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , IrCl_3 ou quaisquer combinações destes. O uso de um haleto de zinco, tal como iodeto de zinco ou brometo de zinco ou misturas destes, é preferido para algumas aplicações. Um haleto de zinco preferido para alguns métodos é iodeto de zinco.

25 Um sal adequado de um haleto metálico, tal como haleto de zinco, é preferivelmente anidro mas pode ser usado na forma de um hidrato sólido. A relação molar entre o metanol e/ou éter dimetílico e o haleto metálico, tal como haleto de zinco, está opcionalmente na faixa de 0,01:1 a 24:1, por exemplo, 0,01:1 a 4:1.

30

Em algumas modalidades, a seleção da composição do haleto metálico fornece um meio de ajustar seletivamente a ramificação e a(s) distribuição(ões) do produto dos hidrocarbonetos gerados usando-se os presentes métodos. O uso de haleto de zinco, tal como ZnCl_2 e/ou ZnBr_2 , por exemplo, em alguns métodos gera produtos de hidrocarboneto possuindo um rendimento significativo de alcanos altamente ramificados, tal como triptano (2,2,3-trimetilbutano) e/ou tripteno (2,3,3-trimetilbut-1-eno). Em outras modalidades, o uso de um haleto de índio, tal como InI_3 , InBr_3 E/OU InCl_3 , em alguns métodos gera produtos de hidrocarboneto possuindo rendimentos significantes de hidrocarbonetos menores, tal como *i*-butano, 2-metilbutano, alcanos de C_6 e alcanos de C_5 .

O catalisador compreendendo haleto metálico, tal como haleto de zinco, pode ser mantido em uma forma ativa e em uma concentração efetiva no reator reciclando-se ao reator, os compostos de haleto, tal como por exemplo, iodeto de hidrogênio e/ou iodeto de metil a partir do(s) estágio(s) de recuperação de produto na direção do fluxo, tal como descrito em WO02070440.

Além dos reagentes metanol e/ou éter dimetílico, podem ser também introduzidos ao reator componentes de matéria-prima adicionais. Componentes de matéria-prima adicionais adequados incluem hidrocarbonetos, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos oxigenados, especialmente olefinas, dienos, álcoois e éteres. Os componentes de matéria-prima adicionais podem ser compostos de cadeia linear, cadeia ramificada ou cíclicos (incluindo compostos heterocíclicos e compostos aromáticos). Em geral,

qualquer componente de matéria-prima adicional no reator pode ser incorporado nos produtos da reação. Os métodos da presente invenção podem também incluir a etapa de fornecer um ou mais componentes de matéria-prima adicionais ao reator.

Certos componentes de matéria-prima adicionais podem vantajosamente atuar como iniciadores para a reação para produzir hidrocarbonetos de cadeia ramificada. No contexto da presente descrição, o termo "iniciador" refere-se a um aditivo que faz com que uma reação química ou uma série de reações químicas ocorra e/ou aumente a velocidade de uma reação química ou de uma série de reações químicas. Em algumas modalidades, por exemplo, um iniciador faz com que uma reação ocorra na fase líquida que, de outra forma, requer a presença de uma fase sólida ou fase misturada. Os iniciadores adequados são preferivelmente um ou mais compostos que possuem pelo menos 2 átomos de carbono selecionados a partir de álcoois, éteres, olefinas e dienos. Os compostos iniciadores preferidos são olefinas, álcoois e éteres, preferivelmente possuindo de 2 a 8 átomos de carbono. Especialmente os compostos iniciadores preferidos são 2-metil-2-buteno, 2,4,4-trimetilpent-2-eno, etanol, isopropanol e éter terc-butil metílico. Os métodos da presente invenção podem também incluir a etapa de fornecer um ou mais iniciadores ao reator.

Em uma modalidade preferida adicional, está também presente no reator um ou mais iniciadores selecionados a partir de um ou mais haletos de hidrogênio e haletos de alquila de 1 a 8 átomos de carbono. Haletos de metila e/ou haletos de hidrogênio são geralmente preferidos. Para a

produção de hidrocarbonetos de cadeia ramificada do éter dimetílico (DME), haletos de metila são especialmente iniciadores preferidos. Preferivelmente, o haleto do iniciador é o mesmo elemento do haleto do catalisador
5 haleto de zinco.

Em alguns processos da presente invenção, por exemplo, processos que utilizam um haleto de índio tal como InI_3 , InBr_3 e/ou InCl_3 , um iniciador compreendendo um ou mais alcanos ramificados está também opcionalmente presente
10 no reator. Os iniciadores de alcano ramificados úteis nas modalidades específicas incluem 2,3-dimetilbutano, 2,3-dimetilpentano, 2-metilbutano (isopentano) e 2-metilpropano (isobutano).

Hidrocarbonetos podem também ser introduzidos no
15 reator, os quais estimulam a reação, por exemplo, compostos substituídos com metil, especialmente compostos substituídos com metila selecionados a partir do grupo consistindo de compostos cíclicos alifáticos, compostos heterocíclicos alifáticos, compostos aromáticos, compostos
20 heteroaromáticos e misturas destes. Particularmente, tais compostos podem compreender metilbenzenos tais como hexametilbenzeno e/ou pentametilbenzeno.

No processo da presente invenção, isopropanol está preferivelmente também presente no reator.

25 O produto da reação do processo da presente invenção é um hidrocarboneto, por exemplo, triptano (2,2,3-trimetilbutano) e/ou tripteno (2,3,3-trimetilbut-1-eno). O agregado de produtos de triptano e tripteno é referido como triptil. Em uma modalidade, o produto da reação dos
30 presentes métodos é um ou mais alcanos de C_6 , alcanos de C_7

e alcanos de C_5 . Em uma modalidade, o produto de reação dos presentes métodos é um ou mais de xileno, trimetilbenzeno, tetrametilbenzeno, pentametilbenzeno, hexametilbenzeno, 2,4-dimetilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano e isobutano. Os produtos de reação dos presentes métodos podem estar presentes em uma ou mais fases líquida e/ou vapor. Em uma modalidade, os produtos de reação dos presentes métodos compreendem as primeira e segunda fases líquidas, onde a primeira fase líquida é uma fase hidrofílica compreendendo água, metanol, éter dimetílico ou quaisquer combinações destes, e onde a segunda fase líquida é uma fase hidrofóbica compreendendo um ou mais hidrocarbonetos, tal como, triptano e/ou tripteno.

A água produzida no processo da presente invenção é preferivelmente removida do reator. Uma modalidade da presente invenção também compreende a etapa de remover água do reator, por exemplo, pela adição de um agente de secagem ou por meio de separação física.

A reação da presente invenção é freqüentemente executada à pressão elevada, por exemplo, de 0,5 a 10 MPa, preferivelmente de 1 MPa a 10 MPa, mais preferivelmente a uma pressão de 5 MPa a 10 MPa. Combinações de hidrogênio com gases inertes à reação podem ser usados para pressurizar o reator. Uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono pode ser usada, tal como descrito em WO02070440, os conteúdos dos quais são incorporados por referência.

O processo da presente invenção pode ser executado como um processo em lote ou como um processo contínuo. Quando operado como um processo contínuo, os reagentes (metanol e/ou éter dimetílico) podem ser introduzidos

continuamente, junto ou separadamente, dentro do reator e o produto de hidrocarboneto pode ser continuamente removido do reator.

O produto de hidrocarboneto pode ser removido do reator em um processo em lote ou contínuo junto com haleto de zinco e água, este sendo separado do produto de hidrocarboneto e outros produtos da reação, se presentes, e reciclado ao reator. Os reagentes não reagidos podem também ser separados do produto de hidrocarboneto e reciclados ao reator.

O processo da presente invenção pode ser executado a uma temperatura na faixa de 100 a 450°C, preferivelmente para algumas aplicações na faixa de 100 a 250°C.

Como será compreendido por aqueles habilitados na técnica, uma faixa de reatores pode ser usada nos presentes métodos. Em uma modalidade, por exemplo, o processo da presente invenção é executado em um reator que é adequadamente um reator adiabático ou um reator com mecanismo(s) de remoção de calor tal como serpentinas de resfriamento que podem remover, por exemplo, até 20% do calor da reação.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 mostra o espectro de ^{13}C NMR dos produtos orgânicos obtidos usando-se os presentes métodos com H_3PO_2 fornecido como um aditivo.

A Figura 2 mostra o espectro de ^{13}C NMR dos produtos orgânicos obtidos usando-se os presentes métodos sem qualquer composto de fósforo presente.

A Figura 3 mostra um traço de CG de uma reação típica catalisada por InI_3 .

A Figura 4 mostra um MS da fração de 2,3-dimetilbutano da reação entre InI_3 , metanol marcado com ^{13}C e 2,3-dimetilbutano.

A Figura 5 mostra um MS da fração de triptano da reação entre InI_3 , metanol marcado com ^{13}C e 2,3-dimetilbutano.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Referindo-se aos desenhos, numerais semelhantes indicam elementos semelhantes e o mesmo número aparecendo em mais de um desenho refere-se ao mesmo elemento. A menos que de outra forma definido, todos os termos técnicos e científicos usados aqui possuem os mais amplos significados conforme comumente compreendido por qualquer um habilitado na técnica à qual esta invenção pertence. Além disso, aqui após, as seguintes definições se aplicam:

O termo "composto de fósforo" refere-se a um composto contendo pelo menos um átomo de fósforo. Compostos de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H são úteis nos presentes métodos. Os compostos de fósforo incluem, mas não estão limitados ao ácido hipofosforoso, ácido fosforoso e misturas destes. Os compostos de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H podem ser fornecidos e usados diretamente nos presentes métodos ou, alternativamente, podem ser gerados *in situ* por reações químicas, tais como reações de hidrólise, envolvendo compostos de fósforo precursores.

Grupos alquil incluem grupos alquil de cadeia linear, ramificada e cíclica. Os grupos alquil incluem aqueles que possuem de 1 a 30 átomos de carbono. Os grupos alquil incluem grupos alquil pequenos possuindo de 1 a 3 átomos de

carbono. Grupos alquil incluem grupos alquil de tamanho médio possuindo de 4 a 10 átomos de carbono. Grupos alquil incluem grupos alquil longos possuindo mais de 10 átomos de carbono, particularmente aqueles que possuem de 10 a 30 átomos de carbono. Grupos alquil cíclicos incluem aqueles que possuem um ou mais anéis. Grupos alquil cíclicos incluem aqueles que possuem anéis formados por carbonos com 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- ou 10- membros e particularmente aqueles que possuem anéis com 3-, 4-, 5-, 6- ou 7- membros. Os anéis de carbono em grupos alquil cíclicos podem também portar grupos alquil. Grupos alquil cíclicos podem incluir grupos alquil bicíclicos e tricíclicos. Grupos alquil são opcionalmente substituídos. Grupos alquil substituídos incluem entre outros aqueles que são substituídos com grupos aril, que podem ser sucessivamente opcionalmente substituídos. Grupos alquil específicos incluem grupos metil, etil, n-propil, isopropil, ciclopropil, n-butil, s-butil, t-butil, ciclobutil, n-pentil, pentil ramificado, ciclopentil, n-hexil, hexil ramificado e ciclohexil, todos os quais são opcionalmente substituídos. Grupos alquil substituídos incluem grupos alquil completamente halogenados ou semi-halogenados, tais como grupos alquil possuindo um ou mais hidrogênios substituídos com um ou mais átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo e/ou átomos de iodo. Grupos alquil substituídos incluem grupos alquil completamente fluoretados ou semifluoretados, tais como grupos alquil possuindo um ou mais hidrogênios substituídos com um ou mais átomos de flúor. Um grupo alcoxi é um grupo alquil ligado a oxigênio e pode ser representado pela fórmula R-O.

Grupos alquênil incluem grupos alquênil de cadeia linear, ramificada e cíclica. Grupos alquênil incluem aqueles que possuem 1, 2 ou mais ligações duplas e aqueles em que duas ou mais das ligações duplas são ligações duplas conjugadas. Grupos alquênil incluem aqueles que possuem de 2 a 20 átomos de carbono. Grupos alquênil incluem grupos alquênil pequenos possuindo de 2 a 3 átomos de carbono. Grupos alquênil incluem grupos alquênil de tamanho médio possuindo de 4 a 10 átomos de carbono. Grupos alquênil incluem grupos alquênil longos possuindo mais de 10 átomos de carbono, particularmente aqueles que possuem de 10 a 20 átomos de carbono. Grupos alquênil cíclicos incluem aqueles que possuem um ou mais anéis. Grupos alquênil cíclicos incluem aqueles em que uma ligação dupla está no anel ou em um grupo alquênil ligado a um anel. Grupos alquênil cíclicos incluem aqueles que possuem anéis formados por carbonos com 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- ou 10- membros e particularmente aqueles que possuem anéis com 3-, 4-, 5-, 6- ou 7- membros. Os anéis de carbono em grupos alquênil cíclicos podem também portar grupos alquil. Grupos alquênil cíclicos podem incluir grupos alquil bicíclicos e tricíclicos. Grupos alquênil são opcionalmente substituídos. Grupos alquênil substituídos incluem entre outros aqueles que são substituídos com grupos alquil ou aril, os quais podem ser sucessivamente opcionalmente substituídos. Grupos alquênil específicos incluem etenil, prop-1-enil, prop-2-enil, cicloprop-1-enil, but-1-enil, but-2-enil, ciclobut-1-enil, ciclobut-2-enil, pent-1-enil, pent-2-enil, pentenil ramificado, ciclopent-1-enil, hex-1-enil, hexenil ramificado, ciclohexenil, todos os quais são

opcionalmente substituídos. Grupos alquênil substituídos incluem grupos alquênil completamente halogenados ou semi-halogenados, tais como grupos alquênil possuindo um ou mais hidrogênios substituídos com um ou mais átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo e/ou átomos de iodo. Grupos alquênil substituídos incluem grupos alquênil completamente fluoretados ou semifluoretados, tais como grupos alquênil possuindo um ou mais hidrogênios substituídos com um ou mais átomos de flúor.

Grupos aril incluem grupos possuindo um ou mais anéis aromáticos ou heteroaromáticos de 5- ou 6- membros. Grupos aril podem conter um ou mais anéis aromáticos fundidos. Os anéis heteroaromáticos podem incluir um ou mais átomos de N, O ou S no anel. Os anéis heteroaromáticos podem incluir aqueles com um, dois ou três N, aqueles com um ou dois O, e aqueles com um ou dois S, ou combinações de um ou dois ou três N, O ou S. Os grupos aril são opcionalmente substituídos. Grupos aril substituídos incluem entre outros aqueles que são substituídos com grupos alquil ou alquênil, os quais podem ser sucessivamente opcionalmente substituídos. Grupos aril específicos incluem grupos fenil, grupos bifenil, grupos piridinil e grupos naftil, todos os quais são opcionalmente substituídos. Grupos aril substituídos incluem grupos aril completamente halogenados ou semi-halogenados, tais como grupos aril possuindo um ou mais hidrogênios substituídos com um ou mais átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo e/ou átomos de iodo. Grupos aril substituídos incluem grupos aril completamente fluoretados ou semifluoretados, tais como grupos aril possuindo um ou mais hidrogênios substituídos

com um ou mais átomos de flúor.

A invenção será agora ilustrada por meio de exemplo apenas e com referência aos seguintes exemplos não limitantes e experimentos comparativos e com referência às Figuras 1 e 2 que representam o espectro de ^{13}C NMR dos produtos orgânicos obtidos usando-se ácido hipofosforoso e ácido fosforoso, respectivamente.

Exemplo 1:

Todos os produtos químicos foram adquiridos de Aldrich. O metanol foi degaseificado mas não seco antes do uso. Todos os outros produtos químicos foram usados sem qualquer tratamento.

A um tubo de pressão de vidro de parede espessa (20 mL) foram adicionados iodeto de zinco (ZnI_2) (2,444 g, 7,65 mmol), metanol (1,0 mL, 791 mg, 24,7 mmol), isopropanol (50 μL , 39,2 mg, 0,65 mmol) e $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (200 μL , 210 mg, 1,69 mmol) nesta ordem sob argônio. Esta mistura foi agitada para fornecer uma solução transparente ou amarela clara. O tubo foi então selado e imerso em um banho de óleo pré-aquecido a 200°C , e foi aquecido e agitado por 2 horas, após este tempo ele foi resfriado até temperatura ambiente para fornecer duas camadas. A camada superior é transparente e a camada de fundo é laranja com alguns precipitados. Esta mistura foi resfriada em água gelada e uma solução de ciclohexano em clorofórmio foi adicionada (1 mL, 83,4 mg de ciclohexano em CHCl_3) e então água (1,0 mL).

A camada orgânica foi extraída e analisada por cromatografia a gás (CG) e descobriu-se que continha 113 mg de triptil (tripteno + triptano) (média de duas execuções), o que corresponde a um rendimento de 32% com base em

metanol, 26% com base nos grupos metil totais e 24% com base em todos os átomos de carbono.

Exemplo 2:

O Exemplo 1 foi repetido usando-se a mesma condição de reação mas substituindo-se o $P(OCH_3)_3$ por ácido fosforoso (H_3PO_3 - 1,69 mmol).

86 mg para triptil (tripteno + triptano) foram obtidos (média de duas execuções) o que corresponde a um rendimento de 24% com base no metanol, 24% com base nos grupos metil totais e 23% com base em todos os átomos de carbono.

Exemplos 3 e 4: Efeito do Tempo de Reação

As reações foram também executadas em diferentes tempos de reação.

Exemplo 3 - para $P(OCH_3)_3$, sob as mesmas condições de reação do Exemplo 1 para uma reação de três horas, 108 mg para triptil (tripteno + triptano) foram obtidos (média de duas execuções) correspondendo a um rendimento de 31% com base no metanol, 25% com base nos grupos metil totais e 23% com base em todos os átomos de carbono. Exemplo 4 - para H_3PO_3 , sob as mesmas condições de reação do Exemplo 1 para uma reação de três horas, 89 mg para triptil foram obtidos (média de duas execuções) correspondendo a um rendimento de 25% com base no metanol, 25% com base nos grupos metil totais e 24% com base em todos os átomos de carbono.

Exemplo 5: O Efeito da Temperatura de Reação

Exemplo 5 - para $P(OCH_3)_3$, sob condições de reação similares ao Exemplo 1 mas a $175^\circ C$ por 24 horas, uma camada superior sem cor transparente e uma camada de fundo preta foram observadas sob resfriamento até temperatura ambiente. Um rendimento de 121 mg para triptil foi obtido (média de

duas execuções) correspondendo a um rendimento de 34% com base no metanol, 28% com base nos grupos metil totais e 26% com base em todos os átomos de carbono.

Experimentos Comparativos A e B:

5 Com nenhum $P(OCH_3)_3$ ou H_3PO_3 usado, os rendimento de triptil (tripteno + triptano) em diferentes tempos de reação foram também determinados usando-se o procedimento experimental como no Exemplo 1.

10 Experimento A - Uma reação de duas horas forneceu 43 mg de triptil (média de duas execuções), correspondendo a um rendimento de 12% com base no metanol e 11% com base nos átomos de carbono totais.

15 Experimento B - Uma reação de três horas forneceu 66 mg de triptil (média de duas execuções), correspondendo a um rendimento de 19% com base no metanol e 18% com base nos átomos de carbono totais. Todos estes dados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1

	Composto de fósforo (% em mol em relação ao reagente metanol)	Tempo de reação (horas)	Temp (°C)	Triptil total (mg)	Rendimen to com base no metanol (%)	Rendimen to com base nos grupos metil (%)	Rendimen to com base nos átomos de carbono totais (%)
A	Nenhum aditivo	2		43	12	12	11
B	Nenhum aditivo	3		66	19	19	18

1	$P(OCH_3)_3$ (6,8 %)	2	200	113	32	26	24
2	H_3PO_3 (6,8 %)	2	200	86	24	24	22
3	$P(OCH_3)_3$	3	200	108	31	25	23
4	H_3PO_3	3	200	89	25	25	23
5	$P(OCH_3)_3$	24	175	121	34	28	26

As reações foram executadas usando-se quantidades diferentes de $P(OCH_3)_3$ e um procedimento como no Exemplo 1 usando iodeto de zinco (ZnI_2) (2,444 g, 7,65 mmol), metanol (1,0 mL, 791 mg, 24,7 mmol), isopropanol (50 μ L, 39,2 mg, 0,65 mmol).

As reações foram executadas a 200°C por 2 horas. Os resultados são fornecidos na Tabela 2.

Tabela 2

Exemplo	$P(OCH_3)_3$ (% em mol em relação ao reagente metanol)	Rendimento de triptil (mg)	% de rendimento (com base no metanol)	% de rendimento (com base nos grupos metil)
6	50 μ L (1,7% em mol)	65	18	17
7	75 μ L (2,6% em mol)	94	27	25
8	100 μ L (3.4% em mol)	100	28	25
9	200 μ L	113	32	27

	(6,8% em mol)			
10	300 μ L (10,2 % em mol)	102	29	22

Exemplos 11, 13, 14 e 15:

Uma reação (Exemplo 11) foi executada usando-se quantidades diferentes de isopropanol e um procedimento como no Exemplo 1 usando iodeto de zinco (ZnI_2) (2,444 g, 7,65 mmol), metanol (1,0 mL, 791 mg, 24,7 mmol), isopropanol (100 μ L, 78,5 mg, 1,3 mmol) e $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (200 μ L, 210 mg, 1,69 mmol) a 200°C por 2 horas. Esta forneceu 105 mg de triptil. Este é aproximadamente o mesmo rendimento de triptil obtido da reação com 50 μ L de isopropanol sob as mesmas condições.

Tabela 3

Experimento/Exemplo	Composto de fósforo (% em mol em relação ao reagente metanol)	Isopropanol μ L	Tempo de reação (horas)	Triptil total (mg)	Rendimento com base nos grupos metil (%)	Rendimento com base nos átomos de carbono totais (%)
A	-	50	2	43	12	11
B	-	50	3	66	19	18
2	H_3PO_3 (6,8%)	50	2	86	24	22
4	H_3PO_3 (6,8%)	50	3	89	25	23

13	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (6,8%)	50	2	113	26	25
14	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (6,8%)	50	3	108	25	24
11	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (6,8%)	100	2	105	25	22
15	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (6,8%)	50	2	67	19	13

Estes experimentos mostram o efeito benéfico da presença de um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H ou um precursor desta na reação de metanol e/ou éter dimetílico na presença de catalisador de haleto metálico para produzir um hidrocarboneto.

Experimentos usando Ácido Hipofosforoso:

O ácido hipofosforoso, H_3PO_2 , está disponível comercialmente como uma solução aquosa (50%) e o tautômero mais estável é o $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$.

Em um experimento típico, uma solução aquosa de ácido hipofosforoso foi carregada em um recipiente de pressão de parede espessa e foi sujeitado a vácuo por 12 a 36 horas, seguido pela adição de iodeto de zinco (ZnI_2) (32% em mol), metanol (791 mg) e, se aplicável, isopropanol (*i*-PrOH). O recipiente de reação foi imerso em um banho de óleo pré-aquecido e foi aquecido por um certo tempo, durante o qual apareceu um precipitado branco. Na maior parte dos casos, a mistura foi aquecida por 6 a 66 horas até que os

precipitados desaparecessem, dependendo do carregamento de ácido hipofosforoso e se o isopropanol foi usado. Nos casos onde a quantidade de ácido hipofosforoso era acima de 7,4% em mol, nenhuma dissolução destes precipitados foi observada e o recipiente de reação foi removido do banho de óleo antes da mistura tornar-se laranja. O recipiente foi resfriado até temperatura ambiente e os produtos foram analisados por CG ou NMR.

Como uma comparação entre H_3PO_3 e H_3PO_2 (7,4% em mol) (Exemplos 17 e 18), a reação a 200°C apresentou um aumento de rendimento (com base no carbono total) de 26% para ácido fosforoso (H_3PO_3) para 33% para o ácido hipofosforoso (H_3PO_2). As diferenças mais notáveis entre as misturas reacionais é que a relação entre triptano e tripteno é maior que 20:1 para a reação usando ácido hipofosforoso com base tanto na análise de CG quanto na análise de ^{13}C NMR. A Figura 1 mostra o espectro de ^{13}C NMR dos produtos orgânicos obtidos usando-se os presentes métodos com H_3PO_2 fornecido como um aditivo, e a Figura 2 mostra o espectro de ^{13}C NMR dos produtos orgânicos obtidos sem qualquer composto de fósforo presente. O espectro de ^{13}C NMR (Figura 1) dos produtos orgânicos com aditivo com H_3PO_2 tinha uma concentração mais alta de triptano que aquela sem (Figura 2) embora hexametilbenzeno, isopentano e 2,3-dimetilbutano estivessem também presentes. O traço de CG dos produtos orgânicos também mostrou a presença de menos compostos aromáticos, incluindo hexametilbenzeno (HMB).

Experimentos adicionais foram executados usando-se ácido hipofosforoso e os resultados são apresentados na Tabela 4. A menos que especificado, a quantidade de iodeto

de zinco era de 32% em mol. A menor quantidade efetiva de H_3PO_2 era de 5,5% em mol e a presença de *i*-PrOH era necessária nesta quantidade de H_3PO_2 , mas foi provado ser não necessária para as temperaturas superiores a 170°C com uma quantidade de ácido hipofosforoso acima de 7,4% em mol. Os rendimentos máximos obtidos a diferentes temperaturas estão na faixa de 33 a 37% (com base no total de átomos de carbono). A capacidade de reprodução destas reações com relação ao tempo de reação não é tão boa quanto àquela com relação aos rendimentos máximos, possivelmente devido à presença de diferentes quantidades de água e/ou a natureza da heterogeneidade desta reação. Água na solução de H_3PO_2 retarda a reação conforme mostrado em uma reação a 200°C onde nenhuma água na solução aquosa de H_3PO_3 foi removida, mas há pouco efeito no rendimento final. Da Tabela 4, fica claro que as reações a temperaturas mais baixas tendem a fornecer rendimentos maiores e o rendimento máximo passível de obtenção é de cerca de 37%.

Tabela 4 H_3PO_2 como aditivos em várias condições

	H_3PO_2 (% em mol em relação ao reagente metanol)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Tempo (horas)	<i>i</i> -PrOH (% em mol)	Rendi- - mento (mg)	% de Rendiment o com base no metanol	% de Rendimento com base nos átomos de carbono totais
17	7,4 ^a	200	3	2,7	122	35	32
18	7,4 ^a	200	5	2,7	127	36	33

19	7,4 ^b	200	12	2,7	130	37	34
20	7,4 ^a	200	6,3	0	116	33	33
21	7,4 ^a (25% em mol de ZnI ₂)	180	31,5	0	110	31	31
22	7,4 ^a (24% em mol de ZnI ₂)	180	26	2,7	115	33	31
23	7,4 ^a	170	24	0	129	36,5	36,5
		170	42	0	132	37	37
24	7,4 ^a	160	26	2,7	128	36	33
		160	30,5	2,7	128	36	32
25	7,4 ^a com 1% de p-TSA ^d	160	24	2,7	111	31	29
26	8,8 ^a	200	8	2,7	130	37	34
27	8,8 ^a	200	8	0	117	33	33
		200	10,5	0	111 ^c	31	31
28	8,8 ^a	180	18	0	117	33	33
		180	24	0	126	36	36
29	8,8 ^a	170	42	0	126	36	36
30	11,1 ^a	200	8	2,7	133	38	35

31	5,5 ^a	200	5	2,7	110 ^c	31	29
			11	2,7	108 ^c	30	28
32	5,5 ^a	160	27	2,7	114	32	30
			30,5	2,7	130	37	34
33	5,5 ^a	150	48	2,7	124	35	32
		150	66	2,7	138	39	36
34	3,7 ^a	180	19,5	2,7	92 ^c	26	26
35	3,7% de H ₃ PO ₂ + 3,7% de H ₃ PO ₃	180	20,5	2,7	124	35	32

a) H₃PO₂ (50% aq) ficou sob ação de vácuo por mais de 12 horas, b) solução de H₃PO₂ usada diretamente, c) reações executadas por muito tempo com soluções pretas e uma relação entre hexametilbenzeno e triptano maior foi obtida,

5 (d) p-TSA = ácido p-tolueno sulfônico.

Os estudos de ³¹P NMR indicaram que H₃PO₂ era um reagente redutor estequiométrico. Três experimentos adicionais foram executados (Exemplos 36 a 38). A primeira reação com H₃PO₂ (8,8% em mol) e ZnI₂ (32% em mol) em
10 metanol (1,0 mL) produziu triptil com um rendimento de 36% (180°C, 24 horas). Os componentes voláteis foram então removidos sob pressão reduzida e o recipiente de reação com resíduo foi carregado com metanol e iodeto de metila (6,5% em mol). Um rendimento de 27% em mol de triptil foi obtido

para o segundo experimento (180°C, 24 horas). Entretanto, o rendimento diminuiu para 19% de triptil para uma reação adicional. A análise da solução aquosa por análise de ^{31}P NMR revelou que o H_3PO_4 era a única espécie com fósforo após o terceiro experimento. Sem estar preso por qualquer teoria, isto é consistente com o papel do H_3PO_2 ou H_3PO_3 como reagentes redutores estequiométricos e ele é finalmente oxidado a H_3PO_4 .

Estes experimentos mostram que o H_3PO_2 é um aditivo mais efetivo para a homologação do metanol a triptano. A reação prossegue com seletividade melhorada de triptano e a relação entre triptano e tripteno é superior a 20:1.

Exemplo 39:

Conversão de metanol em hidrocarbonetos utilizando-se catalisadores de haletos metálicos na presença de compostos de fósforo

Para demonstrar a ampla aplicabilidade dos presentes métodos, a conversão de metanol em hidrocarbonetos, como 2,2,3-trimetilbutano (nome comum: triptano), foi estudada para uma faixa de haletos metálicos e, em alguns casos, na presença de um aditivo compreendendo um composto contendo fósforo. Um número de haletos metálicos foi identificado como fornecendo rendimentos significativos de produtos de hidrocarbonetos. Adicionalmente, observou-se que a ramificação do produto destas reações na presença de compostos contendo fósforo varia significativamente com a composição do haleto metálico.

39.a. Conversão de metanol sobre haletos metálicos

Vários sais iodeto dos últimos metais de transição e primeiros metais do bloco p foram selecionados utilizando-

se as condições padrão para conversão de desidratação catalisada com ZnI_2 de metanol em triptano: aquecer a mistura de metanol e do sal metálico em uma relação molar de 3:1, juntamente com uma pequena quantidade de um iniciador (10% em mol de éter terc-butil metílico foi utilizado para estes experimentos) por 3 h a 200°C em um recipiente de vidro espesso fechado. Os sais testados incluem MnI_2 , FeI_2 , RuI_3 , CoI_2 , RhI_3 , IrI_3 , NiI_2 , PdI_2 , PtI_2 , CuI , CdI_2 , AlI_3 , InI , InI_3 , SnI_2 , e SnI_4 . Em todos os casos, a desidratação parcial do metanol em éter dimetílico (DME) e formação de pequenas quantidades de iodeto metílico foram observadas, e várias reações produziram alguns produtos de hidrocarboneto; mas níveis detectáveis de triptano foram obtidos apenas em três casos. Além disso, InI_3 , RhI_3 e INrI_3 forneceram baixos rendimentos de triptano ($5\% \pm 2\%$ com base em moles de carbono carregado). Em contraste, rendimentos de triptano de até $15\% \pm 3\%$ podem ser alcançados utilizando-se InI_3 , comparáveis com o rendimento de triptil (rendimentos combinado de triptano e tripteno) obtidos de reações envolvendo ZnI_2 ($17\% \pm 3\%$).

A produção de alcanos ramificados, como 2,2,3-trimetilbutano, a partir de metanol e éter dimetílico na presença do haleto índio, haleto ródio e/ou haleto irídio, é descrita nas Publicações Internacionais de número WO 2005/023733 e WO 2006/023516, que estão aqui incorporada por referência de maneira a não serem inconsistentes com a presente descrição.

Misturas de InI_3 e metanol, em relações molares variando de 1:2 a 1:4, juntamente com um iniciador (tipicamente 2,5% em mol de *i*-propanol) foram aquecidas em

um recipiente fechado a 200°C. Aproximadamente duas horas são exigidas para completar a conversão de metanol/DME em hidrocarbonetos e água. Aumentar a quantidade relativa de metanol inibe a reação: a uma relação molar de 1:5, apenas 5 traços de triptano se formam sob as condições acima. Entretanto, mais de 5 equivalentes de metanol por In podem ser convertidos como segue: 1 a 2 equivalentes de metanol por In são adicionados e a reação é executada conforme descrito, a mistura de reação é resfriada e todos os 10 voláteis removidos em vácuo. Uma carga fresca de metanol é então adicionada e o ciclo repetido. Utilizando-se este protocolo, a atividade de conversão de metanol em triptano parece ser sustentada indefinidamente. Análise do resíduo seco após o ciclo de reação por XRD de padrão de pó mostra 15 que InI_3 é a principal espécie presente.

As reações podem ser executadas a temperaturas a partir de 160°C, embora tempos de reações maiores (cerca de 8h) sejam exigidos para atingir a conversão completa; nenhuma reação é observada a 140°C. Se DME for utilizado 20 como matéria-prima a reação prossegue mais rapidamente e a temperaturas ainda mais baixas: conversão completa é vista após 4 h a 160°C e formação substancial de triptano é observada após 24 h a 120°C; nenhuma reação foi encontrada a 100°C. Para comparação, ZnI_2 está inativo abaixo de 180°C 25 com metanol e 140°C com DME.

Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura de reação continha duas fases líquidas (uma camada orgânica superior e uma camada aquosa inferior) e uma quantidade significativa de sólido. A camada orgânica foi analisada 30 utilizando-se uma variedade de técnicas, incluindo CG,

CG/MS, espectroscopia NMR de ^1H e ^{13}C . Um traço típico de CG é mostrado na Figura 3. O maior pico no traço de CG é triptano; diversos outros alcanos estão presentes em quantidades significativas. Os principais picos de areno observados são pentametilbenzeno (PMB) e hexametilbenzeno (HMB). Nenhum metanol ou éter dimetílico é observado na camada orgânica.

Rendimentos típicos (determinados por comparação de alturas de pico àquelas de um padrão interno adicionado, possuindo fatores de resposta calibrados anteriormente) são de cerca de 15% para triptano e 3% para HMB, com base no carbono total na alimentação (metanol mais iniciador). Como com ZnI_2 , vários fatores devem ser controlados a fim de se obter resultados reproduzíveis. Estes incluem assegurar que todo o recipiente de reação seja aquecido de forma que não haja gradiente de temperatura, apenas comparar resultados de recipientes com a mesma parte superior e utilizar reagentes de mesma pureza.

Amostras selecionadas foram submetidas à análise PIANO (parafina, isoparafina, arenos, nafteno, olefina), uma rotina de CG de refinaria padrão, que revelou que um grande número de componentes estavam presentes. Resultados selecionados (incluindo todos os picos principais) da análise PIANO são resumidos na Tabela 5; resultados para uma reação análoga com ZnI_2 estão incluídos para fins de comparação. As duas principais classes de compostos presentes são isoparafinas e arenos, com uma quantidade desprezível de olefinas.

Tabela 5

Resultados de Análise PIANO

Composto ou Classe	% em peso, InI_3^a	% em peso, ZnI_2^a
n-Parafinas	0,6	1,3
Isoparafinas	58,7	45,0
Arenos	23,3	10,7
Naftenos	4,6	5,2
Olefinas	0,4	14,2
i-butano	2,8	2,6
2-metilbutano	9,1	2,9
2-metilpentano	2,3	0,4
3-metilpentano	1,6	0,3
2,3-dimetilbutano	5,3	1,8
Isoparafinas de C_6 totais	9,1	2,5
2,3-dimetilpentano	2,4	0,7
2,4-dimetilpentano	1,5	0,4
Triptano	26,6	24,9
Isoparafinas de C_7 totais	30,7	26,2
Tripteno	-	5,6
Isoparafinas de C_5 totais	4,3	3,8
1,2,3,5- tetrametilbenzeno	1,7	0,5
1,2,4,5- tetrametilbenzeno	1,2	0,3
Pentametilbenzeno	13,1	0,6
Hexametilbenzeno	5,5	3,4

^aComo uma fração de camada orgânica de produto

Outros haletos de índio são muito menos efetivos em gerar triptano, conforme mostrado na Tabela 6: uso de InBr_3 ou InCl_3 como único catalisador fornece pequenas quantidades ou nenhum triptano, respectivamente, enquanto substituir, mesmo que parcialmente, InI_3 com InBr_3 ou InCl_3 reduz a produção de triptano.

Tabela 6

Efeito de Haleto em Rendimento de Triptano³

% molar de InI_3	% molar de InBr_3	% molar de InCl_3	Rendimento de triptano (%)
100	0	0	16,7
80	20	0	10,5
60	40	0	4,9
60	0	40	3,9
0	100	0	1,5
0	0	100	0

^aTodas as reações foram executadas utilizando-se as condições de reação padrão (conforme descrito nas Seções 39.a. e 39.c. do Exemplo 39) e com *i*-propanol adicionado como um iniciador. A relação molar combinada $\text{MeOH} : \text{InX}_3$ ($x = \text{I}, \text{Br}, \text{ou Cl}$) foi mantida fixa em 3:1.

Na ausência de iniciador, se o InI_3 for completamente pré-dissolvido antes de ser aquecido ou agitado durante o aquecimento, a solução permanece homogênea após 2 horas a 200°C , sem nenhuma camada orgânica visível após resfriamento, e a análise do produto mostra apenas a desidratação parcial de metanol em DME. A conversão livre de iniciador pode ser ainda alcançada, desde que o sólido esteja presente durante a reação. Com aditivo, não faz

diferença se a mistura é pré-dissolvida e/ou agitada ou não.

Vários aditivos podem servir como iniciadores em adição àqueles mencionados acima, incluindo álcoois superiores como t-butanol e uma ampla variedade de olefinas variando de terminal (1-hexeno) a altamente substituída (2,3-dimetil-2-butenos). Certos alcanos podem também promover conversão. A adição de 5% em peso de 2,3-dimetilbutano ou 2,3-dimetilpentano fornece resultados bastante similares àqueles obtidos com os iniciadores descritos acima, exceto por quantidades significativamente aumentadas de alcano adicionado como um iniciador. Recuperações aparentes deste último (relativas à quantidade adicionada) são próximas à quantitativa: 103% para 2,3-dimetilbutano e 91% para 2,3-dimetilpentano. Entretanto, uma vez que estes alcanos são também produtos de conversão de metanol, os valores precisam ser corrigidos para as quantidades formadas em reações normais, produzindo valores correspondendo a 90% e 86% de recuperação, respectivamente. Vários outros alcanos, incluindo triptano, 2,2-dimetilbutano, hexano e pentano falham em promover reação em soluções pré-dissolvidas de InI_3 em metanol: nenhum hidrocarboneto novo se forma, apenas a desidratação parcial de metanol em DME é observada e o alcano adicionado é recuperado de forma quantitativa.

Um experimento similar foi executado utilizando 2,3-dimetilbutano como iniciador e metanol rotulado com ^{13}C , tanto para verificar que o alcano detectado consiste tanto de produto derivado de metanol quanto de iniciador não reagido, quanto para demonstrar a conversão parcial de

iniciador em triptano. Foram analisados produtos por CG/MS; as Figuras 4 e 5 mostram os padrões MS para as frações CG de 2,3-dimetilbutano e triptano, respectivamente. Para o anterior, o principal conjunto de picos de 71 a 76 m/z
5 corresponde aos íons de fragmento (P-Me)⁺. Destes, o maior é a 71 (¹²C₅H₁₁) e o segundo maior a 76 (¹³C₅H₁₁), com picos mais fracos em valores intermediários resultantes de isótopos. Há também um pico P⁺ a 86 m/z para 2,3-dimetilbutano não marcado, enquanto os íons de origem para
10 outros isótopos são muito mais fracos ou não observados.

Para o triptano, os principais sinais novamente correspondem a íons (P-Me)⁺; não há praticamente qualquer sinal detectável na região P⁺. O maior sinal a 91 m/z deve-se ao ¹³C₆H₁₃ totalmente marcado; o segundo maior, a 86 m/z,
15 ao ¹²C₅¹³CiH₁₃ individualmente marcado; picos mais fracos são observados em valores intermediários. Entretanto, não há pico a 85 m/z, que surgiria do triptano completamente não marcado.

A conversão catalisada por InI₃ de metanol em
20 hidrocarbonetos, exibe muitas características bastante análogas àquelas para a catálise por ZnI₂. Em particular, as condições de reação são bastante similares (embora o índio possa ser utilizado a temperaturas um tanto mais baixas) e existem rendimentos comparáveis a triptil assim
25 como hexametilbenzeno, um subproduto significativo em ambos os casos. Paralelos adicionais incluem o fato de que a formação de hidrocarboneto na ausência de um iniciador pode apenas ser alcançada se sólido estiver presente durante a reação. Adicionalmente, em ambos os sistemas, a conversão é
30 significativamente desacelerada ou parada de todo se a

relação de reagente (metanol ou DME) e catalisador excede cerca de 4:1, atribuídos à inibição por água; quando quantidades menores de reagente são convertidas sobre uma única carga de catalisador com remoção de voláteis (incluindo água) entre execuções, a conversão pode ser continuada indefinidamente.

Entretanto, existem diversas grandes diferenças entre as distribuições de produto de dois sistemas catalisadores, conforme mostrado na Tabela 5. Mais perceptivelmente, o rendimento de produtos olefínicos de reações catalisadas por InI_3 é desprezível, onde cerca de 14% dos produtos é de olefinas no sistema ZnI_2 . Em particular, apenas triptano é produzido nos sistemas InI_3 , enquanto triptano e tripteno são produzidos em sistemas ZnI_2 . Em geral, a quantidade de isoparafinas, assim como de arenos, produzida em reações de índio é consideravelmente maior que em reações de zinco.

Diferenças em classes de produtos entre InI_3 e reações catalisadas por ZnI_2 podem também ser vistas na Tabela 5. A seletividade para os isômeros de alcano altamente ramificados é inferior para InI_3 do que para ZnI_2 . No sistema ZnI_2 a relação entre 2,3-dimetilbutano e outros alcanos de C_6 é de cerca de 3:1, enquanto no sistema InI_3 a relação é de aproximadamente 5:4. Uma tendência similar parece estar presente para alcanos de C_7 : a seletividade para triptano comparada com outros alcanos de C_7 não é tão alta quando em reações catalisadas por InI_3 , embora dados quantitativos completos não possam ser obtidos para alcanos de C_7 devido a picos sobrepostos no traço CG. Outra diferença aparece na especificação aromática: a relação entre hexametilbenzeno (HMB) e pentametilbenzeno

(PMB) é muito maior para zinco do que para índio.

39.b. O efeito de reagentes de fósforo em reações catalisadas por InI_3

Adição de H_3PO_3 ou H_3PO_2 (6% em mol em relação a metanol) melhora substancialmente os rendimentos de triptano em reações catalisadas por ZnI_2 . Em contraste, a adição de 6% em mol de H_3PO_2 a misturas de reação contendo InI_3 , MeOH e *i*-PrOH resulta em um rendimento reduzido de triptano, de aproximadamente 15% a 10%, juntamente com um aumento significativo nos rendimentos de *i*-butano e 2-metilbutano, um aumento menor no rendimento de alcanos de C_6 , e uma redução significativa nos rendimentos de PMB e HMB (Tabela 7). Espectroscopia NMR ^{31}P mostra que H_3PO_2 é oxidado em uma mistura de H_3PO_3 e H_3PO_4 durante o curso da reação.

Tabela 7

Efeito de 6% em mol de H_3PO_2 no rendimento de espécies selecionadas.

Composto	% de Rendimento com H_3PO_2	% de Rendimento de reação normal (isto é, sem qualquer aditivo de fósforo)
<i>i</i> -butano	10,7	7,5
2-metilbutano	10,5	8,7
2,3- dimetilbutano	2,2	2,9
2-metilpentano	2,4	1,4
3-metilpentano	1,5	0,9

Isoparafinas de		
C ₆ totais	6,1	5,2
Triptano	9,8	12,8
Pentametilbenze		
no	3,6	7,1
Hexametilbenzen	1,3	3,1
o		

Sem desejar estar limitado por qualquer teoria, acredita-se que o efeito da adição de reagente de fósforos como H_3PO_2 e H_3PO_3 a reações catalisadas com ZnI_2 são explicadas pelas espécies contendo ligação P-H servindo

5 como fontes de hidreto alternativas, reduzindo assim a fração de hidrocarboneto que deve ser desviada da sequência de produção de triptano no reservatório de areno, resultando em um aumento na produção de triptano e redução no rendimento de espécies aromáticas. Em contraste, a

10 adição de 6% em mol de H_3PO_2 a reações catalisadas com InI_3 resulta em uma produção reduzida de triptano acompanhada por grandes aumentos nos rendimentos de *i*-butano e 2-metilbutano e um pequeno aumento no rendimento de alcanos de C₆. Isto sugere que quando aditivos de fósforo são

15 utilizado com InI_3 , a taxa de transferência de hidreto para carbocátions é muito rápida em relação à metilação de olefinas; a conversão de carbocátions mais leves em alcanos se torna mais eficiente (comparada ao caso do Ziegler-Natta) que o crescimento da cadeia de carbono, e assim a

20 seletividade para C₇ é reduzida em favor de alcanos mais leves. A redução observada nos rendimentos de PMB e HMB é consistente com a transferência de hidrogênio do reagente

fósforo, como é observado (por espectroscopia NMR de ^{31}P) que H_3PO_2 é oxidado durante o curso da reação a uma mistura de H_3PO_3 e H_3PO_4 .

39.c. Seção Experimental

5 Iodeto de índio, iodeto d zinco, metanol, éter dimetílico e outros compostos orgânicos eram amostras comercial grau reagente usada sem purificação adicional. Os espectros de ^1H , ^{13}C e ^{31}P NMR foram obtidos em um instrumento Varia 300 MHz. Análises de CG foram executadas
10 em um cromatógrafo HP modelo 6890N equipado com uma coluna de 10 m x 0,10 mm x 0,40 μm DB-1. As análises de CG/MS foram executadas em um cromatógrafo HP modelo 6890N equipado com uma coluna de 30 m x 25 mm x 0,40 μm HP5-1 e equipado com um detector EI seletivo de massa HP 5973.

15 Os seguintes sais metálicos foram selecionados como potenciais catalisadores para conversão de metanol em triptano: MnI_2 , FeI_2 , RuI_3 , CoI_2 , RhI_3 , IrI_3 , NiI_2 , PdI_2 , PtI_2 , CuI , CdI_2 , AlI_3 , GaI_3 , InI , InI_3 , SnI_2 e SnI_4 . Em todos os casos, eles foram testados usando-se o protocolo padrão
20 descrito aqui para InI_3 , tanto na presença quanto na ausência de um iniciador. Apenas os sistemas de InI_3 , RhI_3 e IrI_3 apresentaram qualquer atividade para a formação de triptano, embora outros haletos metálicos levem à formação de outros produtos de hidrocarboneto.

25 Todas as reações foram executadas em tubos de pressão de parede espessa equipados com válvula reguladora de Teflon (Ace Glassware), graduada até 1 Mpa. O procedimento para as reações que envolvem InI_3 é baseado no procedimento relatado anteriormente para ZnI_2 . Em um experimento típico,
30 o tubo foi equipado com uma barra de agitação e carregado

com iodeto de índio (2,05 g, 4,1 mmol), metanol (0,5 mL, 12,4 mmol) e *i*-PrOH (50 µL) como um iniciador. (O iodeto de índio foi de maneira geral pesado em uma caixa de luvas devido a sua natureza higroscópica; entretanto as reações foram executadas no ar). O tubo de pressão foi colocado em um banho de óleo pré-aquecido em uma capela e agitado a 200°C por um período de tempo desejado, frequentemente de 2 a 3 horas. Após aquecimento, o tubo foi removido do banho e deixado a resfriar até temperatura ambiente. A válvula foi removida e clorofórmio (1,0 mL), contendo uma quantidade conhecida de ciclohexano como um padrão interno, foi pipetado dentro da mistura reacional seguido por água (0,5 mL). A válvula foi recolocada, a mistura foi agitada vigorosamente e a camada orgânica separada. Uma pequena alíquota foi diluída com acetona ou tetradecano para análise por CG. Em casos de amostras a serem usadas para análise de NMR, clorofórmio deuterado foi usado para a extração.

Nas reações envolvendo éter dimetílico, todos os ingredientes exceto DME foram carregados no tubo. O tubo foi então degaseificado usando-se três ciclos de congelamento-bombeamento-descongelamento consecutivos e congelado em nitrogênio líquido. A quantidade desejada de DME foi condensada no tubo, que foi deixado a aquecer até temperatura ambiente e então aquecido como usual.

DECLARAÇÕES RELACIONADAS À INCORPORAÇÃO POR REFERÊNCIA E VARIAÇÕES

Todas as referências por todos este pedido, por exemplo, documentos de patente incluindo patentes emitidas ou concedidas ou equivalentes; publicações de pedido de

patente; e documentos da literatura que não são patentes ou outro material de pesquisa; estão aqui incorporados por referência integralmente, como se incorporados individualmente por referência, ao grau de que cada
5 referência é pelo menos parcialmente não inconsistente com a divulgação neste pedido (por exemplo, uma referência que é parcialmente inconsistente está incorporada por referência exceto para a porção parcialmente inconsistente da referência).

10 Quando um grupo de substituintes é aqui divulgado, é entendido que todos os membros individuais daqueles grupos e todos os subgrupos, incluindo quaisquer isômeros e enantiômeros dos membros do grupo, e classes de compostos que podem ser formadas usando-se os substituintes são
15 divulgadas separadamente. Quando um grupo Markush ou outro grupo é aqui usado, todos os membros individuais do grupo e todas as combinações e subcombinações possíveis do grupo são objetivadas para serem individualmente incluídas na divulgação. Quando um composto é descrito aqui de forma que
20 um isômero ou enantiômero particular do composto não seja especificado, por exemplo, em uma fórmula ou em um nome químico, aquela descrição é objetivada para incluir cada isômero e enantiômero do composto descrito individualmente ou em qualquer combinação. Quando um átomo é aqui descrito,
25 incluindo em uma composição, qualquer isótopo de tal átomo é objetivado para ser incluso. Nomes específicos de compostos são objetivados para serem exemplares, uma vez que se sabe que qualquer um habilitado na técnica pode nomear os mesmos compostos de formas diferentes. Cada
30 formulação ou combinação dos componentes descritos ou

exemplificados aqui pode ser usada para praticar a invenção, a menos que de outra forma declarado. Toda vez que uma faixa é fornecida na especificação, por exemplo, uma faixa de temperatura, uma faixa de tempo ou uma faixa de composição, todas as faixas intermediárias e subfaixas, assim como todos os valores individuais inclusos nas faixas fornecidas são objetivados para serem incluídos na divulgação.

Todas as patentes e publicações mencionados na especificação são indicativos dos níveis daqueles habilitados na técnica à qual esta invenção pertence. As referências aqui são incorporadas por referência integralmente para indicar o estado da técnica, em alguns casos como de sua data de depósito, e é objetivado que esta informação possa ser aqui empregada, se necessário, para excluir (por exemplo, para renunciar) modalidades específicas que estejam no estado da técnica. Por exemplo, quando um composto é reivindicado, deve-se compreender que os compostos conhecidos no estado da técnica, incluindo certos compostos divulgados nas referências divulgadas aqui (particularmente, nos documentos de patente citados), não são objetivados para serem incluídos na reivindicação.

A invenção foi descrita com referência às várias modalidades e técnicas específicas e preferidas. Entretanto, deve ser compreendido que muitas variações e modificações podem ser feitas embora ainda permanecendo dentro do espírito e escopo da invenção. Será aparente àquele de habilidade comum na técnica que métodos, dispositivos, elementos de dispositivos, materiais, procedimentos e técnicas que não aquelas especificamente

descritas aqui podem ser aplicadas à prática da invenção conforme amplamente divulgado aqui sem recorrer a experimentação inadequada. Todos os equivalentes conhecidos na arte para métodos, dispositivos, elementos de dispositivos, materiais, procedimentos e técnicas aqui descritos pretendem estar englobados por esta invenção. Quando uma faixa é divulgada, é pretendido que todas as sub-faixas e valores individuais sejam englobados. Esta invenção não deve ser limitada pelas modalidades divulgadas, incluindo qualquer uma mostrada nos desenhos ou exemplificada na especificação, que são fornecidas por meio de exemplo ou ilustração e não de limitação.

Os termos e expressões que foram empregados aqui são usados como termos de descrição e não de limitação, e não há nenhuma intenção que no uso de tais termos e expressões de excluir quaisquer equivalentes das características mostradas e descritas ou porções destas, mas é reconhecido que várias modificações são possíveis dentro do escopo da invenção reivindicada. Assim, deve ser compreendido que embora a presente invenção tenha sido especificamente divulgada pelas modalidades preferidas, modalidades exemplares e características opcionais, a modificação e variação dos conceitos aqui divulgados podem ser utilizadas por aqueles habilitados na técnica, e que tais modificações e variações são consideradas para estarem inseridas no escopo desta invenção conforme definido pelas reivindicações em anexo. As modalidades específicas aqui fornecidas são exemplos de modalidades úteis da presente invenção e será aparente àquele habilitado na técnica que a presente invenção pode ser executada utilizando-se um

grande número de variações de dispositivos, componentes de dispositivos, etapas de métodos expostos na presente descrição. Como será óbvio àquele habilitado na técnica, métodos e dispositivos úteis para os presentes métodos
5 podem incluir um grande número de elementos e etapas de composição e processamento opcionais.

Muitas das moléculas aqui divulgadas contêm um ou mais grupos ionizáveis [grupos a partir dos quais um próton pode ser removido (por exemplo, -COOH) ou adicionado (por
10 exemplo, aminas) ou que podem ser quaternizados (por exemplo, aminas)]. Pretende-se que todas as formas iônicas possíveis de tais moléculas e sais destes estejam incluídas individualmente nesta divulgação. Com relação aos sais dos compostos, aquele de habilidade comum na técnica pode
15 selecionar, entre uma ampla variedade de contraíons, aqueles que são apropriados para preparação de sais desta invenção para uma determinada aplicação. Em aplicações específicas, a seleção de um determinado ânion ou cátion para preparação de um sal pode resultar em aumento ou
20 redução de solubilidade deste sal.

Cada formulação ou combinação de componentes aqui descritos ou exemplificados pode ser utilizada para praticar a invenção, a menos que de outra forma declarado.

Quando uma faixa é dada na especificação, por exemplo,
25 uma faixa de temperatura, uma faixa de tempo ou uma faixa de composição ou concentração, todas as faixas intermediárias e sub-faixas, assim como todos os valores individuais inclusos nas faixas dadas devem ser incluídos na divulgação. Serpa compreendido que qualquer sub-faixa ou
30 valores individuais em uma faixa ou sub-faixa que esteja

incluída nesta descrição pode estar excluída destas reivindicações.

Todas as patentes e publicações mencionadas na especificação são indicativos dos níveis daqueles habilitados na técnica aos quais esta invenção diz respeito. Referências aqui citadas estão incorporadas por referência aqui em sua totalidade para indicar o estado da técnica até a data de sua publicação ou data de depósito e pretende-se que esta informação possa ser aqui empregada, se necessário, para excluir modalidades específicas que estejam no estado da técnica. Por exemplo, quando uma composição do tema é reivindicada, deve ser compreendido que compostos conhecidos e disponíveis na técnica antes da invenção do Peticionário, incluindo compostos para os quais uma divulgação capacitante é fornecida nas referências aqui citadas, não pretendem estar incluídas na composição do tema destas reivindicações.

Conforme aqui utilizado, o termo "compreendendo" é sinônimo de "incluindo", "contendo" ou "caracterizado por" e é inclusivo ou de significado abrangente e não exclui elementos ou etapas de método adicionais e não citados. Conforme aqui utilizado, "consistindo de" exclui qualquer elemento, etapa ou ingrediente não especificado no elemento de reivindicação. Conforme aqui utilizado, "consistindo essencialmente de" não exclui materiais ou etapas que não afetem materialmente as características básicas e novas da reivindicação. Em cada exemplo desta, qualquer um dos termos "compreendendo", "consistindo essencialmente de" e "consistindo de" pode ser substituído por qualquer dos outros termos. A invenção descrita de forma ilustrativa

aqui adequadamente pode ser praticada na ausência de qualquer elemento ou elementos, limitação ou limitações, que não estejam especificamente aqui divulgadas.

Aquele de habilidade comum na técnica perceberá que
5 materiais iniciais, materiais biológicos, reagentes, métodos sintéticos, métodos de purificação, métodos analíticos, métodos de ensaio e métodos biológicos que não aqueles especificamente exemplificados podem ser empregados na prática da invenção sem recorrer a experimentação
10 inadequada. Pretende-se que todos os equivalentes funcionais conhecidos na técnica, de qualquer um destes materiais e métodos estejam incluídos nesta invenção. Os termos e expressões que foram empregados são usados como termos de descrição e não de limitação, e não há nenhuma
15 intenção que, no uso de tais termos e expressões, se exclua quaisquer equivalentes das características mostradas e descritas, ou porções destas, mas é reconhecido que várias modificações são possíveis dentro do escopo da invenção reivindicada. Assim, deve ser compreendido que embora a
20 presente invenção tenha sido especificamente divulgada pelas modalidades preferidas e características opcionais, a modificação e variação dos conceitos aqui divulgados pode ser utilizada por aqueles habilitados na técnica, e se considera que tais modificações e variações estejam
25 inseridas no escopo desta invenção conforme definido pelas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de compreender colocar em contato, em um reator, metanol, éter dimetílico ou ambos com um catalisador compreendendo um haleto metálico, no qual o metanol, éter dimetílico ou ambos são colocados em contato com o catalisador na presença de pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H é selecionado a partir de um grupo consistindo de ácido hipofosforoso, ácido fosforoso e misturas destes.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H é fornecido em uma concentração de 1% a 10% em mol relativo à quantidade de metanol, éter dimetílico ou ambos.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H é fornecido em uma concentração de 5% a 10% em mol relativo à quantidade de metanol, éter dimetílico ou ambos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H é formado *in situ* pela hidrólise de um ou mais compostos precursores de fósforo, onde o fósforo no composto precursor de fósforo está em um estado de oxidação +3 ou inferior.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado pelo fato de que um ou mais compostos precursores de fósforo são um ou mais compostos possuindo as fórmulas empíricas: $P(OR)_3$, $RP(OR)_2$, $R_2P(OR)$, $HP(OR)_2$, ou $H_2P(OR)$, onde cada R é selecionado independentemente a
5 partir do grupo consistindo de H, um grupo alquil, um grupo alquênico, e um grupo aril.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que cada R é, independentemente, H ou um grupo alquil possuindo de 1 a 4 átomos de carbono.

10 8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o haleto metálico é um ou mais compostos possuindo a fórmula: MB_y , onde M é um metal selecionado a partir do grupo consistindo de Zn, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Cd, Al, In, e Sn; onde B é
15 um halogênio selecionado a partir do grupo consistindo de Cl, Br e I; e onde y é o estado de oxidação de M.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o haleto metálico é um ou mais compostos selecionados a partir do grupo consistindo
20 de ZnI_2 , $ZnBr_2$, MnI_2 , FeI_2 , RuI_3 , CoI_2 , RhI_3 , IrI_3 , NiI_2 , PdI_2 , PtI_2 , CuI , CdI_2 , AlI_3 , InI , InI_3 , $InBr_3$, SnI_2 , e SnI_4 .

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o haleto metálico é um ou mais compostos selecionados a partir do grupo consistindo
25 de: haleto de zinco, haleto de irídio, haleto de ródio, e haleto de índio.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o haleto metálico é um ou mais compostos selecionados a partir do grupo consistindo
30 de: ZnI_2 , $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, InI_3 , $InBr_3$, $InCl_3$, RhI_3 , $RhBr_3$,

RhCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , e IrCl_3 .

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o haleto metálico é um ou mais haletos de zinco.

5 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o haleto de zinco é um ou mais compostos selecionados a partir do grupo consistindo de ZnI_2 e ZnBr_2 .

10 14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar entre metanol, éter dimetílico ou ambos e o haleto metálico é selecionada sobre uma faixa de 0,01:1 a 24:1.

15 15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto de hidrocarboneto compreende 2,2,3-trimetilbutano, 2,3,3-trimetilbut-1-eno ou uma combinação de 2,2,3-trimetilbutano e 2,3,3-trimetilbut-1-eno.

20 16. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de fornecer um iniciador ao referido reator.

25 17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o referido iniciador é um ou mais compostos possuindo pelo menos dois átomos de carbono selecionados a partir do grupo consistindo de: álcoois, éteres, olefinas e dienos.

30 18. Processo para a produção de um hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de compreender colocar em contato, em um reator, metanol, éter dimetílico ou ambos com um catalisador compreendendo um haleto de zinco, no qual o metanol, éter dimetílico ou ambos são colocados em contato

com o catalisador na presença de pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H é selecionado a partir de um grupo consistindo de ácido hipofosforoso, ácido fosforoso e misturas destes.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H é formado *in situ* pela hidrólise de um ou mais compostos precursores de fósforo, onde o fósforo no composto precursor de fósforo está em um estado de oxidação +3 ou inferior.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o haleto de zinco é um ou mais compostos selecionados a partir do grupo consistindo de ZnI_2 e ZnBr_2 .

22. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o produto de hidrocarboneto compreende 2,2,3-trimetilbutano, 2,3,3-trimetilbut-1-eno ou uma combinação de 2,2,3-trimetilbutano e 2,3,3-trimetilbut-1-eno.

23. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de fornecer um iniciador ao referido reator.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o referido iniciador é um ou mais compostos possuindo pelo menos dois átomos de carbono selecionados a partir do grupo consistindo de: álcoois, éteres, olefinas e dienos.

25. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o referido iniciador é um ou mais compostos selecionados a partir do grupo consistindo de: 2-metil-2-butenos, 2,4,4-trimetilpent-2-eno, etanol, 5 isopropanol e éter terc-butil metílico.

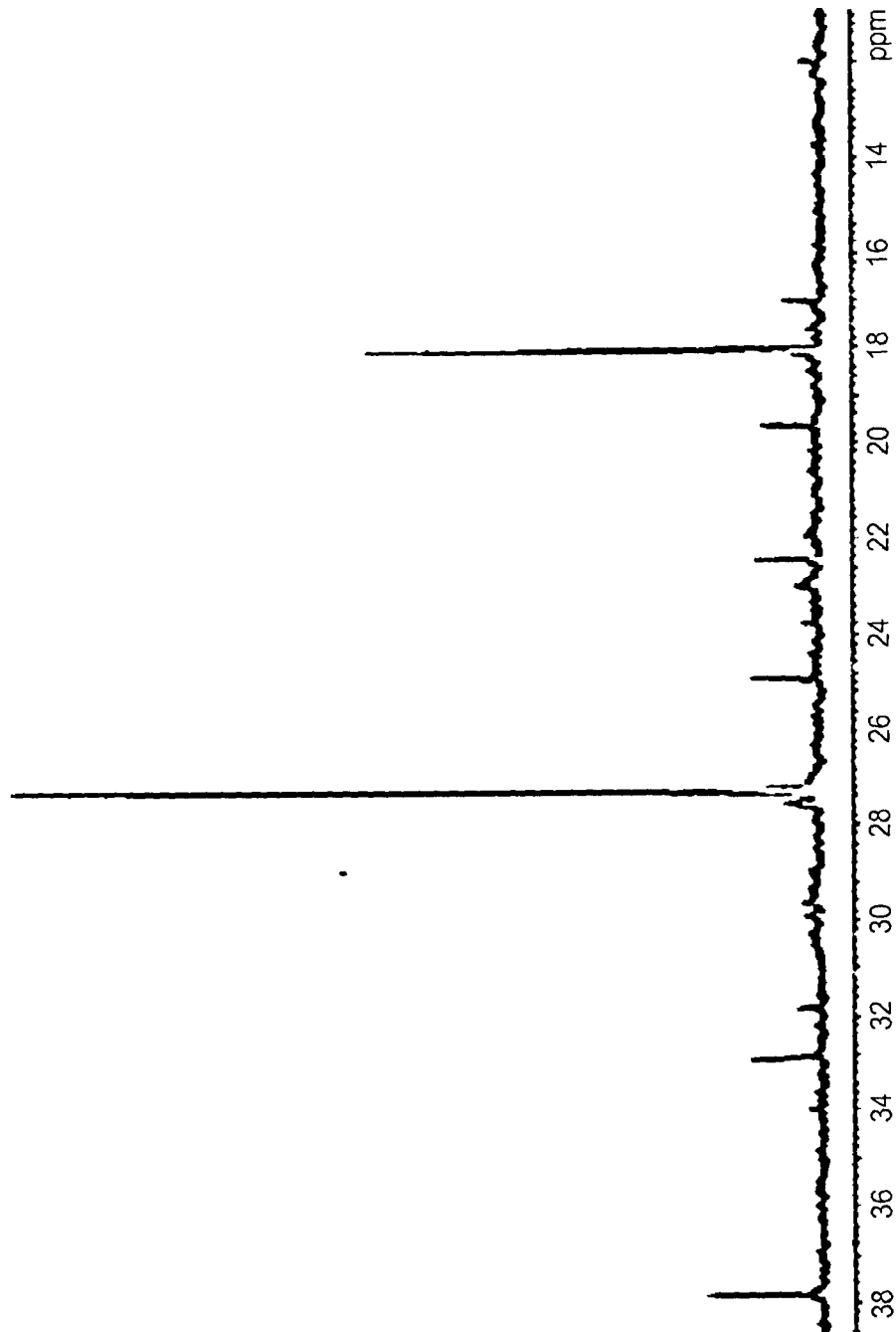


FIGURA 1

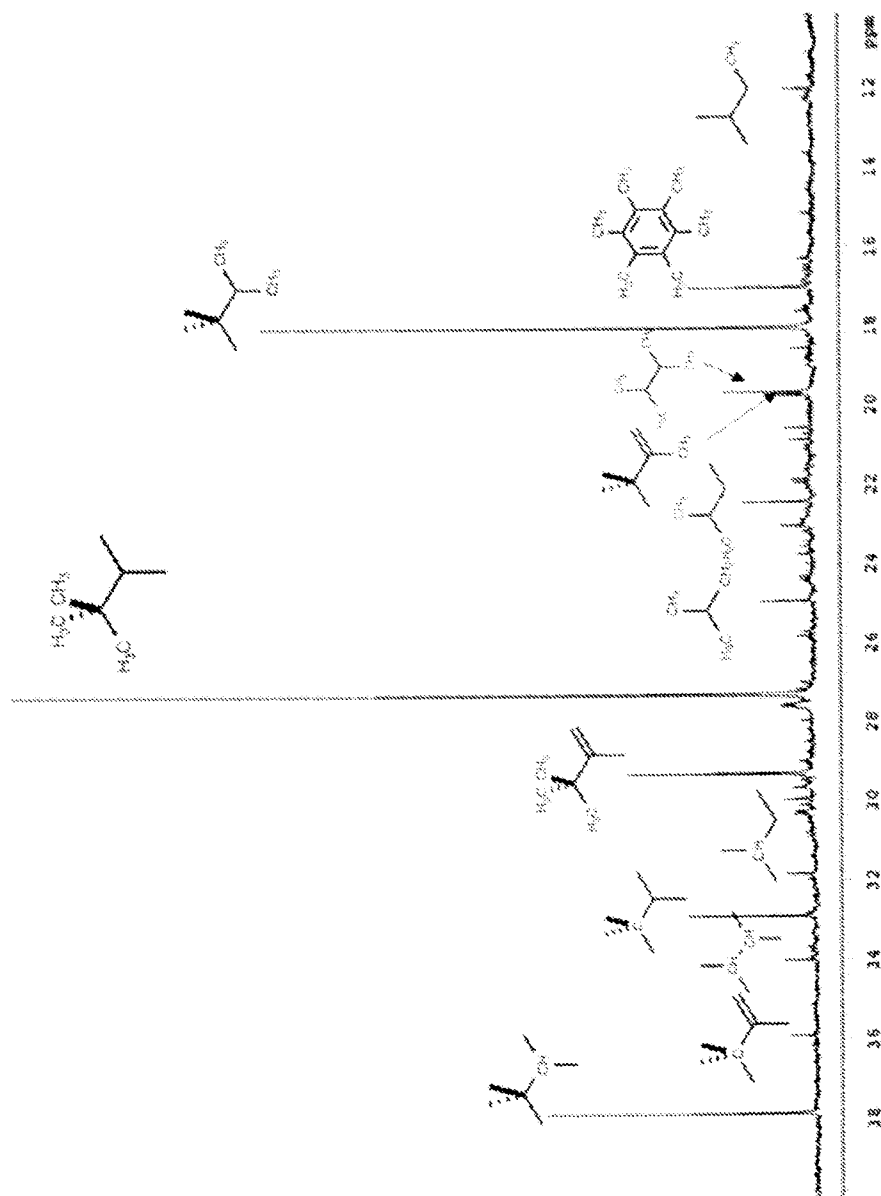


FIGURA 2

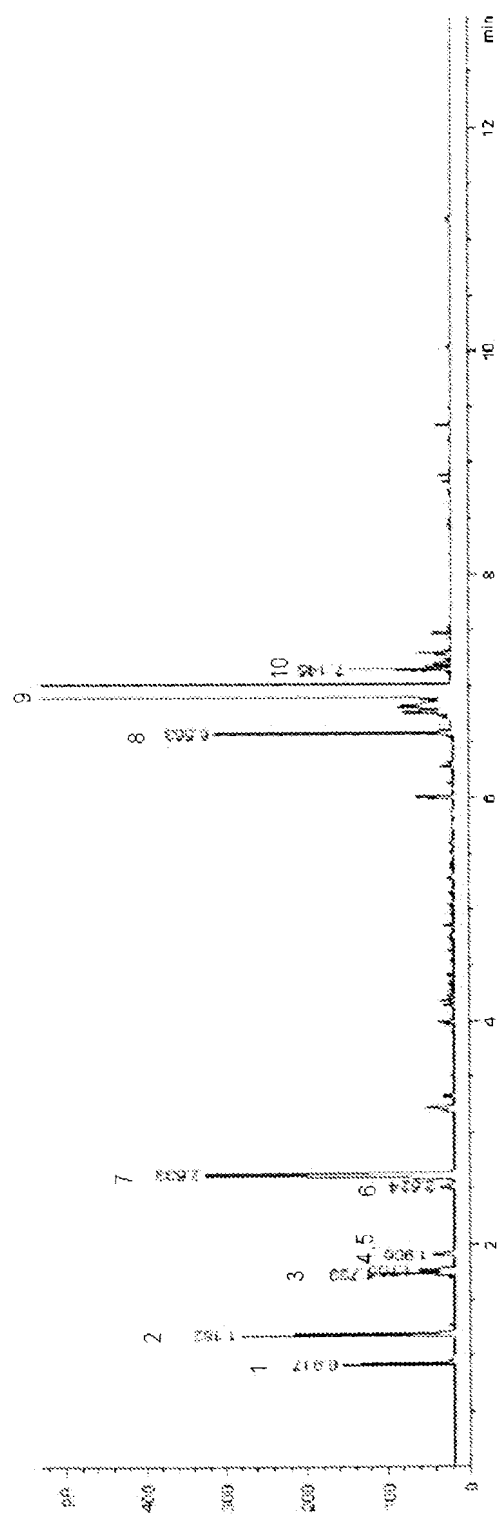


FIGURA 3

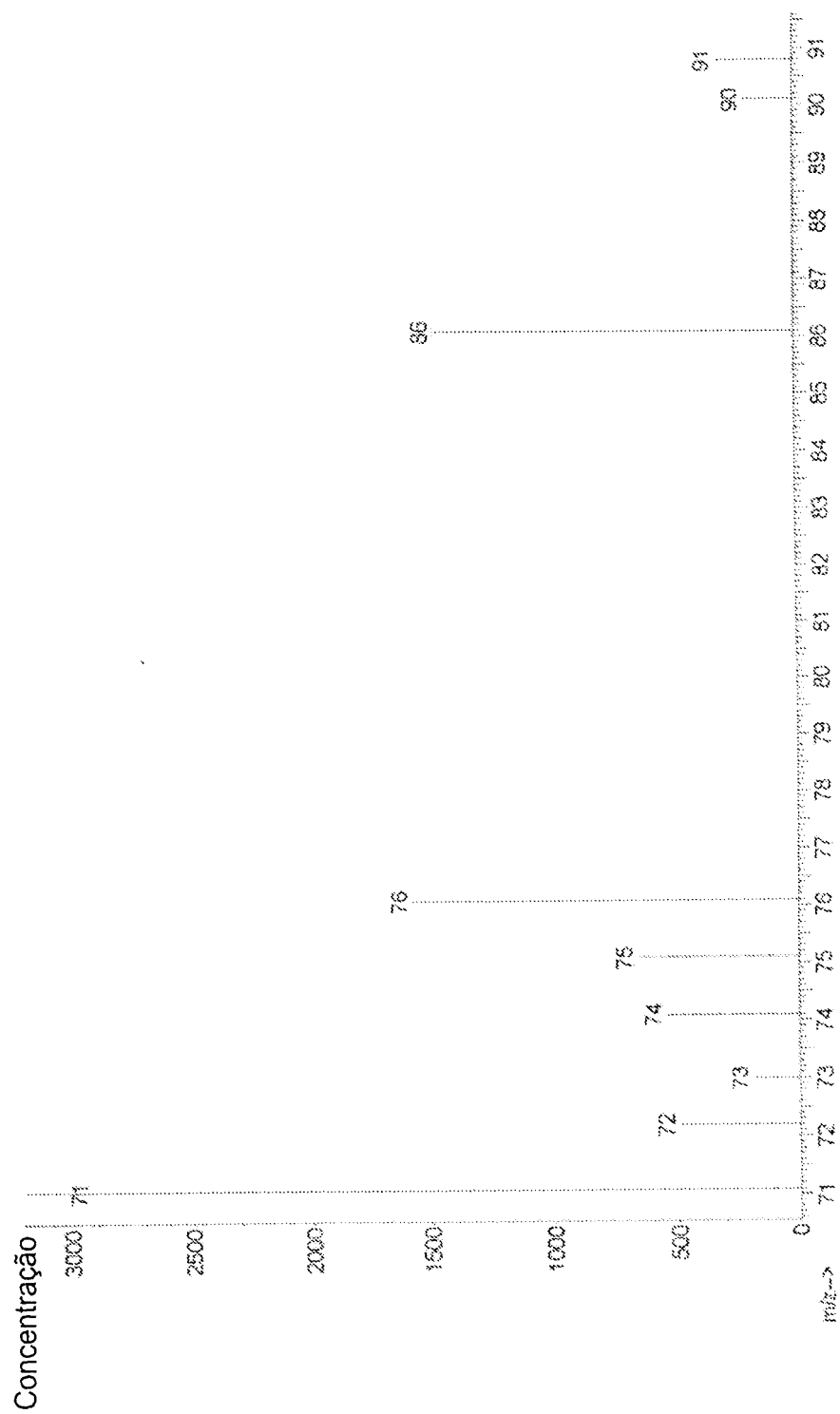


FIGURA 4

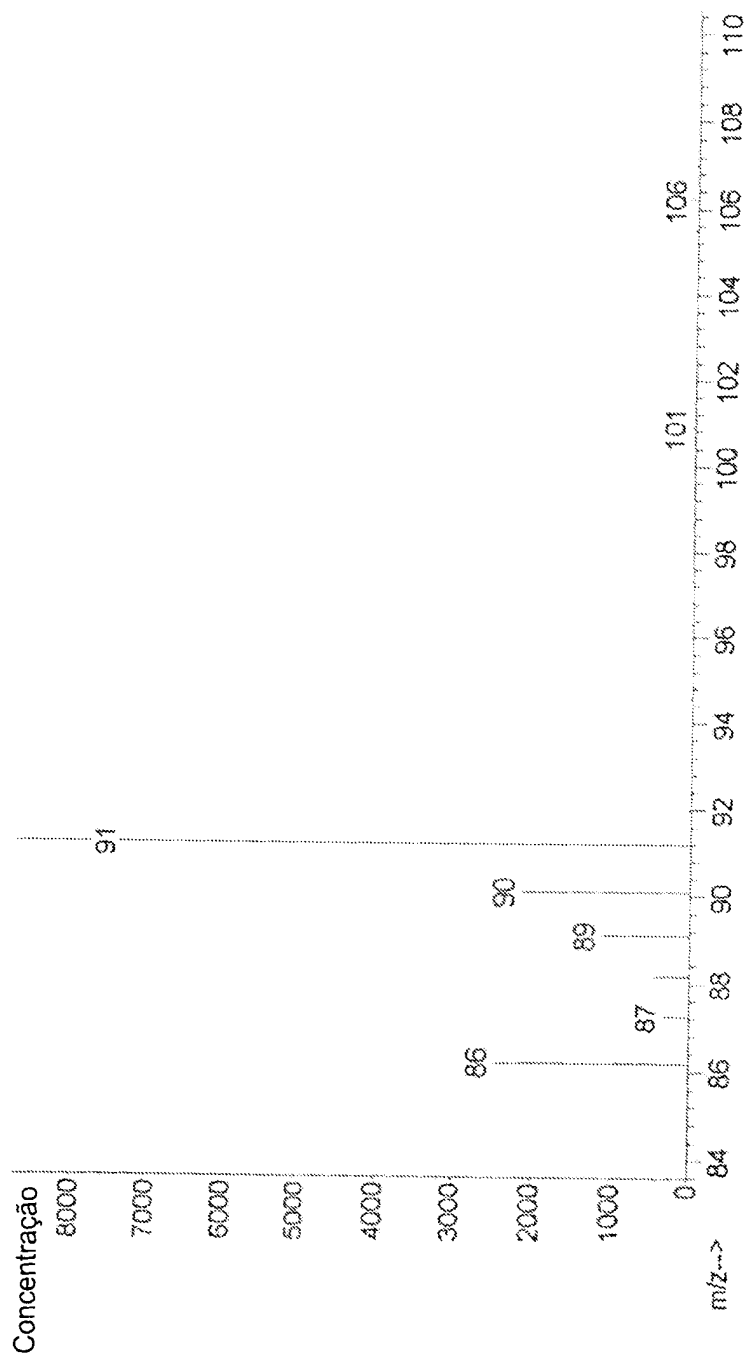


FIGURA 5

RESUMO**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM HIDROCARBONETO**

Um processo para a produção de um hidrocarboneto, o qual compreende colocar em contato, em um reator, metanol e/ou éter dimetílico com um catalisador compreendendo um haleto metálico, como haleto de zinco, no qual o metanol e/ou éter dimetílico é colocado em contato com o catalisador na presença de pelo menos um composto de fósforo possuindo pelo menos uma ligação P-H.