



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

(21) **PI0609525-9 A2**



\* B R P I O 6 0 9 5 2 5 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 24/03/2006  
(43) Data da Publicação: 13/04/2010  
(RPI 2049)

(51) *Int.Cl.:*  
C07C 1/26 (2010.01)  
C10G 27/00 (2010.01)

(54) Título: **SÍNTESE DE HIDROCARBONO**

(30) Prioridade Unionista: 28/03/2005 US 11/091,130

(73) Titular(es): GRT, INC.

(72) Inventor(es): IVAN M. LORKOVIC

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &  
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006010854 de 24/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/104914 de 05/10/2006

(57) **Resumo:** SÍNTESE DE HIDROCARBONO. A presente invenção refere-se a um método de sintetização de hidrocarbonos a partir de hidrocarbonos menores que inclui as etapas de halogenação de hidrocarbono, oligomerização e neutralização de haleto de hidrogênio simultâneas e recuperação de produto, com um catalorreagente de metal-oxigênio usado para facilitar o acoplamento carbono-carbono. Tratamento com ar ou oxigênio libera halogênio e regenera o catalorreagente.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SÍNTESE DE HIDROCARBONO**".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se, em geral, à oligomerização de hidrocarbono, e, mais particularmente, a um método de fabricação de hidrocarbono usando catalorreagentes.

Antecedentes da Invenção

Os cientistas há muito tempo têm procurado por meios eficientes para converter metano e outros alcanos em hidrocarbonos superiores, incluindo olefinas leves e materiais da faixa de gasolina. Processos eficientes poderiam ser valiosos de várias maneiras, incluindo: facilitação da utilização de gás natural encalhado remotamente localizado através de sua conversão em combustíveis líquidos e matérias-primas mais facilmente transportáveis, e permitindo o uso de matérias-primas econômicas (metano e outros alcanos inferiores) para produtos finais freqüentemente feitos de alcanos superiores, incluindo etileno e propileno.

As Patentes U.S. Nºs 6.486.368, 6.472.572, 6.465.699, 6.465.696 e 6.462.243 descrevem processos para conversão de alcanos em olefinas, éteres e álcoois. Muitos dos processos descritos envolvem halogenação de um alcano, passagem dos produtos halogenados em um óxido de metal para criar produtos e haleto de metal, recuperação do(s) produto(s) e regeneração do haleto de metal com oxigênio ou ar para dar óxido de metal e halogênio para reciclar para o processo. Não é descrita oligomerização de alcano: acoplamento substancial do hidrocarbono de partida para se obter produto(s) de número de carbono maior.

Vários investigadores examinaram o uso de halogenação para a produção de hidrocarbonos superiores a partir de metano. Patentes representativas incluem 4.513.092 (Chu), 4.769.504 (Noceti e Taylor), 5.087.786 (Nubel) e 6.452.058 (Schweitzer). Conforme descrito na patente de Taylor: "Hidrocarbonos da faixa de ebulição de gasolina, ricos em aromáticos, [são feitos] a partir de alcanos inferiores, particularmente a partir de metano. O processo é realizado em dois estágios. No primeiro, alcano é reagido com

oxigênio e cloreto de hidrogênio em um catalisador de oxiidrocloração tal como cloreto de cobre com proporções menores de cloreto de potássio e cloreto terroso-raro. Isto produz uma mistura gasosa intermediária contendo água e alcanos clorados. Os alcanos clorados são contatados com um catalisador de aluminossilicato cristalino na forma promovida por hidrogênio ou metal para produzir hidrocarbonos da faixa de gasolina com uma proporção alta de aromáticos e uma porcentagem pequena de hidrocarbonos leves (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), bem como reforma do HCl. Os hidrocarbonos leves podem ser reciclados para processamento adicional no catalisador de oxiidrocloração". Todas essas técnicas para fabricação de alcanos superiores a partir de matérias-primas de C<sub>1</sub> sofrem da desvantagem que a corrente de hidrocarbono deve ser separada de uma corrente de ácido hidroalílico aquosa, e a corrente ácido hidroalílico deve ser reciclada.

A US 4.795.843 (Tomostu e outros) descreve um processo para oligomerização de halometanos para produtos incluindo etil benzeno, tolueno e xilenos, usando catalisadores de sílica polimorfa ou silicalito. O processo não incorpora neutralização reativa de haleto de hidrogênio e parece sofrer de cinética lenta.

Em um processo para halogenação de hidrocarbonos, Chang e Perkins notaram quantidades traço de produtos de oligomerização na presença de zeólitos na US 4.654.449. Os produtos de oligomerização estavam poucos em quantidade e geralmente halogenados.

A US 4.373.109 (Olah) descreve um processo para conversão de metanos heterossustituídos, incluindo haletos de metila, através do contato de tais metanos com catalisadores de base de ácido bifuncionais em temperaturas elevadas, entre 200 e 450°C, de preferência entre 250 e 375°C, para produzir olefinas predominantemente inferiores, de preferência etileno e propileno. Os catalisadores de preferência são aqueles derivados de haletos, oxialetos, óxidos, sulfetos ou oxissulfetos de metais de transição dos Grupos IV, V, VI, VIII da Tabela Periódica, tal como tântalo, nióbio, zircônio, tungstênio, titânio e cromo, depositados em óxidos e sulfetos ácidos tal como alumina, sílica, zircônia ou sílica-alumina. Nem o uso de recupera-

ção de halogênio baseado em óxido sólido nem a formação de álcoois ou éteres é descrito. Uma referência relatada é "Ylide chemistry 1. Bifuncional acid-base-catalyzed conversion of heterosubstituted methanes into ethylene and derived hydrocarbons. The onium-ylide mechanism of the C1→C2 conversion" de George A. Olah e outros (*J. Am. Chem. Soc.* 106, 2143 (1984)).

A US 3.894.107 (Butter e outros) descreve melhorias para um processo para condensação de hidrocarbonos halogenados usando catalisadores de zeólito. Notavelmente ausente está qualquer discussão de neutralização de haleto de hidrogênio baseado em óxido sólido.

Kochi observou acoplamento redutivo de haletos de alquila quando brometos de metal de transição são reagidos com reagentes de Grignard de peso molecular baixo em THH ou dietil éter (*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 44 1971 pp. 3063-73). Química de fase líquida, no entanto, tipicamente sofre de tais desvantagens como a necessidade de solvente, corrosão e taxas menores de reação do que a química de gás. Ainda, tais processos consomem energia requerida para produzir o metal de magnésio necessário para os reagentes de Grignard energético e de redução. Este não é o mesmo tipo de processo que o acoplamento desidroalogenativo e neutralização de haleto de hidrogênio descritos aqui.

## 20 Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se à necessidade de um modo eficiente de converter metano e outros hidrocarbonos em hidrocarbonos superiores. Em uma modalidade, um hidrocarbono tendo um número de carbono  $C_n$ , onde  $n \geq 2$ , é preparado permitindo que um hidrocarbono reagente tendo um número de carbono  $c_m$ , onde  $m < n$ , reaja com um agente de halogenação, deste modo formando um hidrocarbono halogenado; permitindo que o hidrocarbono halogenado contate um catalorreagente de metal-oxigênio, deste modo formando um produto de hidrocarbono tendo um número de carbono  $C_n$ , onde  $n \geq 2$ ; recuperação do produto de hidrocarbono; e regeneração do catalorreagente. Frequentemente, uma mistura de hidrocarbonos é obtida, mas seleção cuidadosa do hidrocarbono reagente, agente de halogenação, catalorreagente de metal-oxigênio e condições de reação permite uma abor-

dagem especialmente feita para formação de produto. Metano (isto é, gás natural) bem como outros hidrocarbonos líquidos, por exemplo, C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> hidrocarbonos, são previstos como matérias-primas preferidas. Mais geralmente, a invenção compreende o uso de matérias-primas tendo números de carbono tão altos quanto C<sub>10</sub>. Observações de laboratório até agora têm focado em oligomerização de metano e acoplamento de brometo de metila, com detecção de espécies C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, incluindo alcanos, alcenos, hidrocarbonos ramificados e compostos aromáticos.

#### Descrição Detalhada da Invenção

10 A presente invenção explora a verificação de que compostos de metal-oxigênio, tal com óxidos de metal mistos, zeólitos dopados (isto é, zeólitos dopados de metal alcalino-terroso), zeólitos impregnados com óxido de metal, etc., facilitam a oligomerização do hidrocarbono. De acordo com um aspecto da invenção, um hidrocarbono tendo um número de carbono C<sub>n</sub>,  
15 onde  $n \geq 2$ , é formado através de (i) formação de um hidrocarbono halogenado ao permitir que um hidrocarbono reagente tendo um número de carbono C<sub>m</sub>, onde  $m < n$ , reaja com um agente de halogenação; (ii) formação de um produto de hidrocarbono tendo um número de carbono C<sub>n</sub>, onde  $n \geq 2$ , ao permitir que o hidrocarbono halogenado contate um catalorreagente de  
20 metal-oxigênio; (iii) recuperação do produto de hidrocarbono; e (iv) regeneração do catalorreagente.

Mais geralmente, o método envolve as etapas de halogenação, oligomerização, recuperação de produto e regeneração de catalorreagente. Os produtos halogenados podem ser separados de hidrocarbono não-  
25 reagido (não-halogenado) ou antes ou após reação com o catalorreagente de metal-oxigênio. Neutralização de qualquer ácido hidroalílico formado durante a síntese é vantajosamente realizada concomitantemente com acoplamento de carbono-carbono e/ou regeneração de catalorreagente. De preferência, o processo é um integrado e acontece, por exemplo, em um reator  
30 de zona, conforme descrito, por exemplo, na U.S. 6.525.230 (Grosso), cujos conteúdos em sua totalidade são aqui incorporados a título de referência. Deste modo, halogenação de metano ou outros hidrocarbonos acontece

dentro de uma zona do reator, e é seguida por uma etapa de condensação onde o ácido hidroalílico liberado é absorvido dentro do mesmo material bifuncional que catalisa condensação do hidrocarbono halogenado. Oligomerização de hidrocarbono (definida como acoplamento carbono-carbono) acontece dentro desta zona do reator e dá produto de hidrocarbonos que, em geral, terá números de carbono variando de  $C_2$  a  $C_{20}$ , e podem incluir alcanos, alcenos, alcinas e/ou aromáticos. Tratamento com ar ou oxigênio libera halogênio para uso em etapas de halogenação subsequêntes, e regenera o material catalorreativo para condensação ou metátese subsequente. Vantajosamente, a necessidade de reciclar/recuperar ácido hidroalílico aquoso, corrosivo, é evitada porque regeneração e recuperação acontecem *in situ*.

Síntese de hidrocarbono superior começa com uma matéria-prima de hidrocarbono: um ou mais reagentes de hidrocarbono, cada um tendo, independentemente, um número de carbono  $C_m$ , onde  $m < n$ ,  $C_n$  sendo o número de carbono do hidrocarbono(s) alvo. Exemplos não-limitantes de hidrocarbonos reagentes incluem metano, etano, propano, etc., com gás natural (predominantemente metano, mas freqüentemente incluindo quantidades pequenas de  $C_2$  e espécies superiores) sendo preferido. Em geral, o hidrocarbono de partida tem um número de carbono entre 1 e 10. Misturas de hidrocarbonos podem ser também usadas.

Os hidrocarbonos reagentes são deixados reagir com um agente de halogenação. Exemplos não-limitantes incluem halogênio molecular (por exemplo, bromo, cloro, etc), haletos de alquila (por exemplo, dibromometano, bromofórmio, tetrabrometo de carbono) e haletos condensados, tal como brometos de metal, que podem estar presentes como um material sólido, líquido, apoiado ou não-apoiado.

Halogênios moleculares são preferidos, com bromo ( $Br_2$ ) sendo preferido. Bromo é um líquido em temperatura ambiente, menos reativo do que cloro e flúor, e fácil de manusear. Bromo também tem energética favorável.

O potencial de redução de bromo em brometo é 1,07 V vs. NHE, enquanto que o oxigênio para água é 1,23 V. Uma faixa ampla de brometos

de metal pode liberar bromo quando do tratamento com oxigênio. Ao mesmo tempo, brominação de alcano e subsequente acoplamento de brometo de alquila e neutralização com HBr são apenas levemente exotérmicos, mas espontâneos o suficiente para irem ao término. Água e hidrocarbonos acoplados são os únicos produtos fluidos. O mesmo não é verdadeiro com cloro como mediador, para o qual HCl é um componente principal da corrente de produto. Produção de cloreto de hidrogênio requer separação, secagem e reciclagem, o que é caro dispendioso. Resumindo, a termoquímica de oxidação parcial de alcano mediada por brometo de metal é bem-adequada para operação de fábrica eficiente e econômica.

Halogenação do hidrocarbono reagente pode acontecer de várias maneiras, dependendo em parte do(s) produto(s) desejado e em parte da alimentação. Em uma modalidade, um alcano é halogenado com halogênio molecular usando calor, luz ou outra radiação eletromagnética para dirigir a reação, com calor sendo preferido. Há algum benefício em ter todas as etapas – halogenação, oligomerização e regeneração (descritas abaixo) – acontecendo aproximadamente na mesma temperatura. Para processos de metal em olefina (MTO) e metanol em gasolina (MTG), temperaturas de a partir de 375 a 450°C são utilizadas, com a faixa sendo importante, se não crítica. Para o processo de acoplamento de carbono-carbono descrito aqui, uma faixa de temperatura ideal, onde todas as etapas acontecem aproximadamente na mesma temperatura, é 450 a 550°C.

No entanto, etapas de reação individuais seriam realizadas em temperaturas acima ou abaixo desta faixa. Na verdade, rendimentos de gasolina são melhores em temperaturas de reação menores e, em alguns dos exemplos abaixo, a reação de brometo de metila com um zeólito dopado com metal alcalino-terroso é realizada em uma temperatura de a partir de 225 a 350°C e uma pressão de a partir de 100 a 500 KPa (1 a 5 bar). Para um processo completamente integrado, no entanto, a engenharia favorece a realização de todas as três reações em uma temperatura similar.

Halogenação de preferência acontece em uma pressão entre 0,01 e 202,65MPa (0,1 e 200 atm) para a subsequente etapa de carbono-

carbono. Pressão baixa favorece menos acoplamento carbono-carbono (isto é, um peso molecular médio menor de produto), enquanto pressão alta favorece acoplamento maior. Processos para olefinas leves são prováveis de realizar nos mesmos 412 a 1377 KPa (abs) (60 a 200 psia) que processos de metal em olefina (MTO) são realizados, embora pressões mais altas possam ser alternativamente utilizadas. Para produção de moléculas de faixa de gasolina, pressões em torno de 2411 KPa (abs) (350 psia), conforme usado em processos de metal em gasolina (MTG), são pretendidas. Como uma questão prática, realização abaixo da atmosférica (mais conservativamente, abaixo de 13,7 KPa (abs)(2 psia)) ou acima de 689,5 KPa (100 atm) é improvável.

Quando halogênio molecular é usado como o agente de halogenação, a halogenação é idealmente realizada em uma razão de alcano:halogênio entre 1:10 e cerca de 100:1, em um volume em base de volume. Em razões de alcano:halogênio de menos do que 1:10 (isto é, mais halogênio), hidrocarbonos multialogenados serão formados, tipicamente levando à oxidação completa (isto é,  $\text{CO}_2$ ) quando do contato subsequente com o catalorreatante de metal-oxigênio. Em razões de alcano-halogênio maiores do que 100:1, a conversão do hidrocarbono halogenado será também muito baixa, talvez 1% ou menos, e é quase impossível imaginar um processo econômico em tais níveis de conversão. (30-60% de conversão são limites inferiores mais prováveis).

Alteração da razão de halogênio em alcano ou outras matérias-primas de hidrocarbono pode ter um impacto acentuado sobre a distribuição de produto. Por exemplo, uma pessoa pode escolher controlar o grau de halogenação a fim de reduzir a formação aromática na produção de olefinas ou combustíveis inferiores. Um segundo exemplo é minimização da formação de metano altamente halogenado a fim de reduzir a formação de alcinas.

Uma característica-chave da invenção é o uso de um catalorreatante de metal-oxigênio, que facilita o acoplamento carbono-carbono, isto é, oligomerização de hidrocarbono. O termo "catalorreatante de metal-oxigênio" é usado aqui para se referir a um material de catalorreatante con-



tendo ambos metal e oxigênio. Embora não limitado pela teoria, acredita-se que o material catalise acoplamento carbono-carbono através de haleto de hidrogênio (por exemplo, HBr) eliminação e inserção de alquilideno em C-H ionicamente ativado e possivelmente ligações C-C. O catalorreagente também age como um agente de liberação e seqüestro de halogênio, e oferece a possibilidade de obtenção de uma distribuição de produto de acoplamento ajustável, incluindo a habilidade em produzir oxigenatos se desejado, enquanto simultaneamente aprisionamento e recuperando halogênio, emitindo apenas água como um subproduto. Tratamento com ar ou oxigênio regenera o catalorreagente.

Exemplos não-limitantes de catalorreagentes de metal-oxigênio incluem zeólitos, zeólitos dopados, óxidos de metal, óxidos de metal mistos, zeólitos impregnados com óxido de metal e materiais similares, bem como misturas de tais materiais. Exemplos não-limitantes de dopantes incluem metais alcalino-terrosos, tal como cálcio e magnésio, e seus óxidos e/ou hidróxidos.

Zeólitos estão disponíveis de uma variedade de fontes, incluindo Zeolyst International (Valley Forge, PA). Exemplos específicos incluem ZSM-5 dopado e mordenita dopada (onde, por exemplo, cálcio e/ou magnésio são os dopantes).

Mudança das propriedades de zeólito ou componente de zeólito de um composto de zeólito/óxido de metal é também esperada para mudar distribuição de produto. Tamanho de poro e acidez são particularmente esperados ser importantes. Acidez pode ser usada para controlar o comprimento de cadeia e funcionalidade, e tamanho de poro pode controlar o comprimento de cadeia e funcionalidade. Zeólitos de tamanho de poro particular podem seletivamente produzir benzeno, tolueno, para-xileno, orto-xileno, meta-xileno, xilenos misturados, etil benzeno, estireno, alquil benzeno linear ou outros produtos aromáticos. O uso de tamanho de poro não é limitado a produtos aromáticos.

Em uma modalidade da invenção, um composto de óxido de metal/zeólito é preparado através de mistura de um zeólito com um nitrato de

metal (por exemplo, um óxido de metal alcalino-terroso, tal como nitrato de cálcio) ou suas espécies hidratadas, e então calcinação desta mistura para liberar óxidos de nitrogênio e reter o zeólito impregnado com óxido de metal.

5 Após oligomerização, o catalorreagente de metal-oxigênio é regenerado através de tratamento com ar ou oxigênio, tipicamente em uma temperatura de a partir de 200 a 900°C. Isto converte espécie de haleto de metal em espécie de metal-oxigênio.

10 Várias variáveis, incluindo composições de alimentação, localização de alimentação no reator, temperatura, pressão, composição do óxido de metal e tempo de residência no reator podem alterar a distribuição do produto. Produção de alcanos, olefinas e aromáticos a partir do metano foi detectada e confirmada. Também esperada é a habilidade em produzir alcanos e olefinas de ramificação particular (incluindo álcoois monometílicos ramificados), álcoois, dióis, éteres, hidrocarbonos halogenados, aromáticos  
15 incluindo benzeno, estireno, etil benzeno, tolueno, xilenos e alquil benzenos lineares e hidrocarbonos adequados para combustíveis tal como gasolina, diesel e combustível para avião.

Controle da composição de alimentação pode controlar a distribuição de produção. Primeiro, haleto de hidrogênio produzido na halogenação  
20 ção pode ser neutralizado (para formar água ou álcool) com o mesmo composto de metal-oxigênio produzindo o(s) produto(s) de hidrocarbono, ou com um composto de metal-oxigênio separado em um reator distinto. Mudança do local de neutralização de haleto de hidrogênio pode mudar a distribuição de produto, incluindo funcionalidade, comprimento de cadeia e ramificação.  
25 Por exemplo, neutralização e formação de produto concorrentes podem ser esperadas para direcionar a produção de álcoois, que pode ou não sofrer reações adicionais tal como acoplamento ou desidratação. Segundo, adição de água à alimentação pode mudar a distribuição de produto. Em particular, a adição de água pode favorecer produtos de álcool. A adição de água pode  
30 também controlar o grau e tipo de ramificação e comprimento de cadeia. Terceiro, adição de hidrogênio pode alterar a distribuição de produto. Hidrogênio pode aumentar alcanos ao custo de outras funcionalidades, algo parti-

cularmente útil para produção de combustíveis. Hidrogênio pode também reduzir coque e ajuda a controlar o comprimento e ramificação de cadeia.

Será também compreendido que oligomerização de carbono-carbono pode acontecer através de vários cursos. Até matérias-primas de hidrocarbono sozinho podem dar mais de um produto. Por outro lado, em uma modalidade da invenção, halogenação controlada é usada para produzir predominantemente um isômero em favor de outro (por exemplo, formação seletiva de 1-buteno ou 2-buteno). Matérias-primas mistas, tal como gás natural bruto, podem dar origem à oligomerização de hidrocarbonos múltiplos halogenados (por exemplo, haleto de etila, dialoetano, haleto de metila, dialeto de metila, haleto de propila, dialeto de propila, etc.). Na verdade, em uma modalidade da invenção, um haleto de alquila é propositadamente introduzido para criar produtos ramificados desejados. Um exemplo seria oligomerização de haleto de metila (a partir de metano) com haleto de metila ou um haleto de alquila superior para produzir, seletivamente, ramificação de metila, etila, propila, isopropila ou butila terciária (ou outra). Um outro exemplo seria a síntese de estireno a partir de haleto de etila, haleto de metila e dialometano.

Em uma modalidade da invenção, a reação de hidrocarbono halogenado com um catalorreagente de metal-oxigênio acontece em um leito fluidizado. Alternativamente, um leito fixo é empregado. Halletos de alquila diferentes podem ser introduzidos em locais diferentes no reator. Um exemplo é a introdução de halletos de metal em um local no reator para produzir benzeno, ao qual halletos de etila são adicionados, produzindo estireno ou etil benzeno. Um outro exemplo é a introdução de halletos de metila em um local no reator para produzir benzeno, ao qual halletos de alquila são adicionados, produzindo alquil benzeno linear.

Separação de produto é realizada através de qualquer método adequado. Exemplos não-limitantes incluem destilação, absorção e extração. Produto(s) pode(m) ser recuperado(s) a partir do sólido através de remoção (*stripping*) com vapor, dióxido de carbono ou outros meios.

O que segue são exemplos não-limitantes da invenção.

### Exemplo 1

Composto de Óxido de Metal/Zeólito MZ1 foi preparado como segue: Uma mistura sólida de um zeólito tipo ZSM-5 (Zeolyst CBV 8014, razão de Si/Al = 80:1, 10 g, 170 mmols de SiO<sub>2</sub>) e monidrato de CaNO<sub>3</sub> (9 g = 34 mmols de Ca) foi preparado e água foi adicionada até umidade incipiente. Após dissolução e agitação de CaNO<sub>3</sub>, a pasta fluida foi seca e calcinada em seqüência a 115°C (da noite para o dia) e 500°C (da noite para o dia), respectivamente, em ar.

### Exemplo 2

10 Metano a 103,4 KPa (abs) (15 psia) foi borbulhado através de bromo a 1°C em uma taxa de 5 cm<sup>3</sup>/min. A corrente de bromo e metano resultante (1:10 em mol) foi passada por um reator de brominação de diâmetro pequeno a 450°C (1000 h<sup>-1</sup> e mistura de CH<sub>4</sub>-xBrx (x = 0, 1, 2, 3) passada em um reator contendo 5 g de composto de óxido de metal/zeólito MZI (400 C). A

15 corrente de saída a partir do segundo reator não continha quaisquer produtos brominados. Com base no metano consumido no reator de brominação, 10% de etileno, 31% de propileno, 3% de propano e 21% de butanos/butenos foram detectados; 65% no geral. Quantidades traço de espécies C<sub>6</sub> foram também detectadas. Após reação por 5 horas, durante o que a saída de corrente

20 não mudou da distribuição acima descrita, a corrente de metano foi descontinuada e o reator foi purgado com hélio a 5 cm<sup>3</sup>/min por 10 minutos. Após purga de He, um fluxo de O<sub>2</sub> (2 cm<sup>3</sup>/min) no segundo reator foi iniciado a 525°C para regenerar o óxido de metal a partir do brometo de metal do composto parcialmente usado. Inicialmente apenas água e CO<sub>2</sub> foram observados como

25 produtos, mas abruptamente os teores da corrente mudaram para Br<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> não-reagido. Após 1 hora, a purga de O<sub>2</sub> foi descontinuada e o reator foi novamente purgado com hélio. O filtro cáustico usado durante a regeneração foi testado quanto a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e 1,0 mmol foi encontrado, representando 24% do carbono convertido. O restante do carbono foi verificado ser aromáticos voláteis ferventes superiores (principalmente tolueno, xilenos e mesitilenos). Um

30 segundo ciclo de condensação de bromometanos conforme acima descrito foi iniciado a 400°C e a distribuição de produto foi verificada ser idêntica à primei-

ra rodada. Mais três ciclos de condensação/neutralização/regeneração produziram o mesmo resultado de hidrocarbonos superiores.

### Exemplo 3

5 Uma mordenita dopada (Zeolyst CBV 21A, dopada com ambos Ca e Mg) (5 g) foi preparada de acordo com o Exemplo 1 e usada como o catalorreagente em uma síntese de hidrocarbono substancialmente similar àquela descrita acima no Exemplo 2. O resultado de produto era 30% de etileno, 5% de etano, 10% de propileno, 3% de propano, 5% de butanos/butenos. Rodadas múltiplas e regeneração de catalorreagente estabele-

10 ceram reprodutibilidade.

### Exemplos 4-15

Um zeólito do tipo ZSM-5 (Zeolyst CBV 28014, tendo uma razão de 280:1 de Si:Al) da Zeolyst Corp. foi dopado com cálcio de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, para uma razão de 4:1 de Ca:Si. Um

15 tubo de reação de vidro (15,24 cm (6 pol) de comprimento; 4 mm de diâmetro interno) foi carregado com 1,427 g do zeólito dopado com cálcio, moído grosseiramente, e uma corrente de brometo de metila (4,5 mmols) foi deixada fluir no tubo. Após conversão do brometo de metila, o sólido foi regenerado através de tratamento com O<sub>2</sub> (2 sccm, 100 KPa (1 bar)) a 520°C por 3

20 horas, e Br<sub>2</sub> desenvolvido por recuperado. A reação de acoplamento de brometo de metila foi realizada em uma faixa de pressões, temperatura e taxas de fluxo usando o mesmo sólido e a mesma quantidade de brometo de metila por rodada. Produtos e nenhum brometo de metila não-reagido saíram pela extremidade oposta do tubo de reação e foram analisados através

25 de um ou mais de GC, GC/MS e RMN. Devido a razões de isótopo e padrões de fragmentação inequívocos GC/MS é particularmente útil como um diagnóstico de teor de bromoidrocarbono (que, tipicamente, é zero).

A Tabela 1 sumariza as distribuições de produto de hidrocarbono (também referidas como "seletividade" (sel), expressas como uma porcentagem),

30 conversão percentual de CH<sub>3</sub>Br e parâmetros de reação T, P e  $\tau$  (espaço tempo), onde  $\tau$  foi calculado de acordo com a equação:  $\tau = \text{volume do reator}/\text{taxa de fluxo de entrada}$ . Distribuições de produto aromático estão sublinhadas.

**Tabela 1.** Exemplos 4-15: acoplamento de CH<sub>3</sub>Br em ZSM-5 dopado com Ca: Parâmetros e produtos de reação (1ª parte)

Ex.	% de Conv.	T, °C	P, bar	τ, seg	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
4	65	225	(5)	60	0,4	0,2	5,8
5	90	250	(5)	6	0,5	0,4	6,1
6	95	250	(5)	20	0,3	0,3	6,9
7	97	250	(5)	60	0,4	0,3	5,6
8	97	250	(1)	12	0,2	0,2	6,1
9	95	275	(5)	6	0,4	0,7	9,9
10	100	275	(3)	50	1,8	2	4,4
11	97	300	(5)	6	0,5	0,8	11,4
12	100	350	(3)	8	1,0	1,5	14,6
13	100	350	(3)	16	1,0	2,0	11,9
14	100	350	(3)	50	1,1	2,2	15,5
15	100	350	(3)	100	1,2	1,9	16,7

**Tabela 1** (2ª parte)

Ex.	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
4	21,8	18,8	14,5	11,7	12,8	5,8	4,2
5	30,2	22,5	18,3	12,3	7,6	2,1	
6	22,4	20,2	16,3	13,5	12,7	5,6	2,1
7	19,9	18,5	15,2	13,2	13,0	8,4	5,6
8	21,4	21,5	18,5	14,0	9,7	6,0	2,2
9	27	20,7	18,2	13,5	7,6	2,1	
10	16,2	18,2	16,1	13,8	12,5	6,3	2,5
				<u>0,9</u>	<u>1,6</u>	<u>2,5</u>	<u>1,2</u>
11	26,5	19,6	17	13,3	8,2	2,6	
12	26,7	19,4	15,2	10,1	6,2	2,8	0,8
				<u>0,6</u>	<u>1,3</u>	<u>0,9</u>	<u>0</u>
13	25,2	19,1	13,8	9,4	6,9	2,6	0,0
				<u>1,6</u>	<u>4,5</u>	<u>2,1</u>	<u>0,9</u>
14	25,4	14,6	9,1	5,54	3,2	0,8	0,0
				<u>4,6</u>	<u>10,8</u>	<u>4,9</u>	<u>3,4</u>
15	19,8	10,5	7,8	3,6	2,3	0,9	0,0
				<u>8,4</u>	<u>17,7</u>	<u>9,2</u>	<u>1,1</u>

Conversões:

- 5 1 bar → 100 KPa  
 3 bar → 300 KPa  
 5 bar → 500 KPa

Conforme visto na Tabela 1, um zeólito dopado com metal alcalino-terroso facilitou a conversão de alcano brominado ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) em vários hidrocarbonos diferentes, incluindo alcanos lineares e ramificados, olefinas e compostos aromáticos. Água foi também produzida, bem como subproduto de neutralização de HBr. Análise GC de produtos mostrou altas conversões de brometo de metila (com conversões menores acontecendo em temperaturas baixas, e conversões maiores acontecendo em temperaturas altas), e medições de pH mostraram neutralização completa de HBr formado na reação.

Em geral, a porcentagem de  $\text{C}_5$  e hidrocarbonos superiores produzidos para uma dada rodada excedeu 70%, e a porcentagem de  $\text{C}_6$  e hidrocarbonos superiores produzidos excedeu 50%. Compostos aromáticos detectados incluem tolueno ( $\text{C}_7$ ), xilenos e etilbenzeno ( $\text{C}_8$ ), mesitilenos e etilmetilbenzeno ( $\text{C}_9$ ) e hidrocarbonos superiores (por exemplo,  $\text{C}_{10}$ ). Em algumas rodadas, uma quantidade pequena de benzeno foi detectada.

Embora não limitado pela teoria, o acoplamento carbono-carbono parece acontecer em dois estágios, similar ao que é observado com a formação de hidrocarbono a partir de acoplamento de metanol. Em um primeiro estágio, rápido, olefinas parecem se formar, acoplar e então quebrar. Isto parece ser seguido por um segundo estágio, mais lento, dando produtos aromáticos e parafinas após longa exposição ao catalisador e temperaturas maiores.

Foi observado que catalorreagente sólido recém-preparado não dá a distribuição de produção de "estado uniforme" obtida após 1 ciclo (e repetida por vários ciclos adicionais) de acoplamento/seqüestro de bromo, seguido por reoxigenação sólida liberação de bromo. Isto é, distribuições de produto de "primeira rodada" são diferentes das distribuições vistas usando catalorreagente sólido reciclado.

#### Exemplos 16-18

Para demonstrar que hidrocarbonos mais leves podem ser reciclados no reator de acoplamento, primeiro propileno (4,5 mmols) e então uma mistura de  $\text{CH}_3\text{Br}$  e propileno (3:1 v/v ou 3,3 mmols:1,1 mmol) foram

utilizados como uma alimentação em um tubo de reação de vidro configurado conforme descrito nos Exemplos 4-15. A distribuição de produto foi comparada com aquela obtida usando  $\text{CH}_3\text{Br}$  (4,5 nmmols) sozinho. Os resultados são apresentados na Tabela 2. As distribuições de produto aromático são sublinhadas.

5

Tabela 2. Exemplos 16-18: Produtos de reação para propileno (Ex. 16); 3:1 de  $\text{CH}_3\text{Br}$ :propileno (Ex. 17); e  $\text{CH}_3\text{Br}$  sozinho (Ex. 18) em ZSM-5 dopado com Ca. (1ª parte)

Ex.	% de Conv.	T, °C	P, bar	$\tau$ , seg	C <sub>1l</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
16	n.a.	325	(3)	16	0,1	0,6	9,7
17	100	300	(3)	16	0,2	0,5	8,3
18	95	300	(3)	16	0,5	0,6	8,6

Tabela 2. (2ª parte)

Ex.	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
16	16,3	21,0	18,1	13,8	9,9	6,3	2,5
				<u>0,4</u>	<u>0,5</u>	<u>0,6</u>	<u>0,4</u>
17	18,4	19,0	16,7	14,2	10,9	7,0	3,2
				<u>0,3</u>	<u>0,5</u>	<u>0,4</u>	<u>0,3</u>
18	23,7	19,3	16,2	12,8	9,3	5,7	1,9

10 Conversões

3 bar → 300 KPa

5 bar → 500 KPa

A Tabela 2 mostra que olefinas leves menos desejáveis (a partir do ponto de vista de produção de gasolina) podem ser recicladas na corrente de alimentação para incorporação a produtos mais pesados. O fato de que a distribuição de produto para uma alimentação de propileno é similar àquela para MeBr e MeBr/propileno 1:1 (base C:C) mostra que a reciclagem de olefinas leves vai melhorar o rendimento geral de produtos de gasolina.

A invenção foi descrita através de referência a vários exemplos e modalidades preferidas, mas não é limitada a eles. Outras modificações e substituições podem ser feitas sem se afastar do escopo da invenção. Por

20



exemplo, os processos de oligomerização descritos aqui também pretendem compreender halogenação de matérias-primas de olefina usando um haleto de hidrogênio (por exemplo, HBr) ou halogênio molecular; halogenação de acetilenos (alcinas) usando haleto de hidrogênio ou halogênio molecular; 5 halogenação de álcoois ou éteres usando haleto de hidrogênio ou halogênio molecular; e halogenação de alcanos usando halogênio molecular e um catalisador que controla a halogenação. Especificamente, o catalisador pode controlar um ou ambos o grau de halogenação (número de halogênios por molécula) e a posição de halogenação (por exemplo, halogenação terminal 10 vs. Interna para um alceno de cadeia longa). Outras modificações podem ser feitas também. A invenção é limitada apenas pelas reivindicações apensas e seus equivalentes.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método de fabricação de uma pluralidade de hidrocarbonos compreendendo:

5 permitir que brometo de metila contate um zeólito dopado com um metal alcalino-terroso em temperatura e pressão suficientes para dar uma pluralidade de hidrocarbonos.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o metal alcalino-terroso é selecionado do grupo consistindo em cálcio, magnésio e suas misturas.

10 3. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o zeólito tem uma razão de Al:Si de a partir de cerca de 80:1 a cerca de 280:1.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o zeólito tem uma razão de Al:Si de cerca de 80:1.

15 5. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o zeólito tem uma razão de Al:Si de cerca de 280:1.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o zeólito dopado com um metal alcalino-terroso tem uma razão de metal alcalino-terroso:silício de cerca de 4:1.

20 7. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a pluralidade de hidrocarbonos inclui pelo menos um hidrocarbono aromático.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, em que pelo menos um hidrocarbono aromático compreende pelo menos um hidrocarbono selecionado do grupo consistindo em benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, mesitileno e etilmetilbenzeno.

25 9. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a pluralidade de hidrocarbonos inclui pelo menos um alcano ramificado.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a pluralidade de hidrocarbonos inclui pelo menos uma olefina.

30 11. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a pluralidade de hidrocarbonos inclui pelo menos um alcano, pelo menos uma olefina e pelo menos um hidrocarbono aromático.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a pluralidade

dade de hidrocarbonos compreende uma mistura de hidrocarbonos de grau de gasolina.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, compreendendo ainda permitir que quaisquer hidrocarbonos  $C_1$  a  $C_3$  que são formados contactar um zeólito dopado com um metal alcalino-terroso para formar um ou mais hidrocarbonos  $C_4$  ou superiores.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o brometo de metila é formado através de brominação de metanol.

15. Método de acordo com a reivindicação 14, em que  $Br_2$  é usado para brominar metano.

16. Método de fabricação de uma pluralidade de hidrocarbonos compreendendo:

17. Método de fabricação de uma pluralidade de hidrocarbonos compreendendo:

18. Método de fabricação de uma pluralidade de hidrocarbonos compreendendo:

19. Método de acordo com a reivindicação 18, em que a temperatura é 225°C a 350°C e a pressão é 100 a 500 KPa (1 a 5 bar).

20. Método de acordo com a reivindicação 18, em que o zeólito dopado é um zeólito tipo ZSM-5 dopado com cálcio para uma razão de 4:1 de Ca:Si.

21. Método de acordo com a reivindicação 18, em que o zeólito dopado é um zeólito tipo ZSM-5 dopado com cálcio para uma razão de 4:1 de Ca:Si.

22. Método de acordo com a reivindicação 18, em que o zeólito dopado é um zeólito tipo ZSM-5 dopado com cálcio para uma razão de 4:1 de Ca:Si.

23. Método de acordo com a reivindicação 18, em que o zeólito dopado é um zeólito tipo ZSM-5 dopado com cálcio para uma razão de 4:1 de Ca:Si.

**RESUMO**

Patente de Invenção: "**SÍNTESE DE HIDROCARBONO**".

A presente invenção refere-se a um método de sintetização de hidrocarbonos a partir de hidrocarbonos menores que inclui as etapas de  
5 halogenação de hidrocarbono, oligomerização e neutralização de haleto de hidrogênio simultâneas e recuperação de produto, com um catalorreagente de metal-oxigênio usado para facilitar o acoplamento carbono-carbono. Tratamento com ar ou oxigênio libera halogênio e regenera o catalorreagente.