



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

(21) PI 0717816-6 A2



(22) Data de Depósito: 14/09/2007
(43) Data da Publicação: 12/11/2013
(RPI 2236)

(51) Int.Cl.:

B01J 31/14
B01J 31/12
B01J 27/125
B01J 27/135
C07C 2/74
C10G 50/00

(54) Título: MÉTODOS PARA CONVERSÃO DE METANO EM HIDROCARBONETOS ÚTEIS E CATALISADORES PARA EMPREGO NESSES MÉTODOS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 21/09/2006 US 60/846,274

(73) Titular(es): Albemarle Corporation

(72) Inventor(es): George Wyndham Cook Jr., Joe D. Sauer, Michael J. Krause, Paul F. Ranken, Tyson J. Hall

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT US2007078489 de 14/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/036563de 27/03/2008

“MÉTODOS PARA CONVERSÃO DE METANO EM HIDROCARBONETOS ÚTEIS E CATALISADORES PARA EMPREGO NESSES MÉTODOS”.

Antecedentes

5 O metano é um constituinte principal do gás natural e também do biogás. As reservas mundiais de gás natural estão sendo constantemente atualizadas. Contudo, uma parte significativa das reservas mundiais de gás natural encontra-se em localidades remotas, onde as tubulações de gás não podem, ser, com frequência, justificadas do ponto de vista econômico. O gás natural é, com
10 frequência, coproduzido com óleo em localidades remotas fora do local da locação, onde a nova injeção do gás não é exequível. Muito do gás natural produzido juntamente com óleo em localidades remotas, bem como o metano produzido em processos de refinaria de petróleo e petroquímicos é queimado. Visto o metano ser classificado como um gás de estufa, a queimação futura de gás natural e de metano
15 pode ser proibida ou restringida. Assim, quantidades significativas de gás natural e metano estão disponíveis para utilização.

Diferentes tecnologias foram descritas para utilização dessas fontes de gás natural e metano. Por exemplo, dispõem-se de tecnologias para converter gás natural em líquidos, que são mais facilmente transportados do que gás.
20 Várias tecnologias estão descritas para converter metano em hidrocarbonetos e aromáticos superiores.

A reação de Fischer Tropsch é conhecida por décadas. Ela envolve a síntese de hidrocarbonetos líquidos (ou gasosos) ou seus derivados oxigenados da mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) obtida passando-se
25 vapor sobre hulha quente. Esta síntese é realizada com catalisadores metálicos tais como ferro, cobalto, ou níquel a elevadas temperatura e pressão. Estima-se que, a eficiência global da reação Fischer Tropsch e subsequente química de desvio de gás de vapor d'água fique em torno de 15%, e embora ele forneça uma rota para a

liquefação de estoques de hulha, não é adequado em seu atual nível de entendimento e produção para conversão de estoques ricos em metano em combustíveis líquidos.

É possível hidrogenar monóxido de carbono para gerar metanol. O metanol, por definição rigorosa da descrição "gás para líquido" pareceria solucionar o desejo em questão, de liquefação de matéria prima normalmente gasosa, tóxica. Contudo, em muitos aspectos, as moléculas contendo oxigênio já abandonaram uma percentagem significativa de sua energia química pela formação da ponte C-O presente. Um verdadeiro processo "metano para hidrocarboneto líquido renderia produtos finais que não sofreriam essas perdas.

Uma outra abordagem ainda para utilização do metano envolve a halogenação da molécula de hidrocarboneto em halometano e subsequente reações daquele intermediário na produção de uma série de materiais. Novamente, a eficiência e desempenho de custo global dessas vias seria comercialmente inviável. Um tal processo de halogenação também sofreria a redução de energia química armazenada durante formação de ponte C-X. Adicionalmente as espécies halogenadas devem ser satisfatoriamente justificadas (ou seja, ou recicladas, ou capturadas em alguma forma inócua, segura) dentro do produto final do produto para esta via global.

Processos gás para líquido que podem converter metano em combustíveis líquidos, tem sido, em grande parte, um desafio significativo para a indústria petroquímica. São dignos de nota, os trabalhos de Karl Ziegler e Giulio Natta no tocante a catalisadores de alumínio para crescimento da cadeia de etileno, culminando no Premio Nobel de 1966 de Química, o trabalho de George Olah na tecnologia de carbo-locação para o qual Mr. Olah recebeu o Premio Nobel de 1994 de Química, e o trabalho de Peter Wasserscheid no tocante a catalisadores de metal de transição em meio líquido iônico.

Apesar das tecnologias atualmente descritas e disponíveis, existe uma necessidade para meios comercialmente exeqüíveis na conversão de metano em hidrocarbonetos úteis.

A Invenção

5 A presente invenção atende a necessidade supracitada proporcionando composições catalisadoras úteis na conversão de metano em hidrocarbonetos C_5 superiores, cujas composições catalisadoras são derivada de (ou preparada por combinação) de pelo menos (i) $AlH_nX^1_mR_p$, onde Al é alumínio, H é hidrogênio, cada X^1 é um halogênio podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^1 , cada

10 R é um C_{1-4} alquila e pode ser igual ou diferente de qualquer outro R, cada um de n e m é independentemente 0, 1 ou 2, e p é 1 ou 2, de modo que, $(n + m + p) = 3$, e (ii) $M^vH_qX^2_r$, onde M^v é um metal de valência v, H é hidrogênio, cada X^2 é um halogênio podendo ser igual, ou diferente de qualquer outro X^2 e cada um de q e r é 0 ou qualquer número inteiro até v inclusive, de modo que $(q + r) = v$. A

15 valência de M^v (ou seja, v) pode ser zero. A presente invenção inclui composições catalisadoras derivadas de (ou preparadas por combinação) de pelo menos dois ou mais desses $AlH_nX^1_mR_p$, onde cada $AlH_nX^1_mR_p$, pode ser igual ou diferente de qualquer outro $AlH_nX^1_mR_p$, e dois ou mais de tais $M^vH_qX^2_r$, onde cada $M^vH_qX^2_r$, podem ser iguais ou diferentes de qualquer outro $M^vH_qX^2_r$. Adicionalmente, a

20 presente invenção inclui composições catalisadoras derivadas de (ou preparadas por combinação) de pelo menos $AlH_nX^1_mR_p$ onde ou n ou m = zero e $M^vH_qX^2_r$, onde M^v é um metal de valência v, H é hidrogênio, cada X^2 é um halogênio podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^2 e cada um de q e r é 0 ou um número inteiro até v inclusive, de modo que $(q + r) = v$. Composições catalisadoras de acordo

25 com a invenção também são úteis para conversão de metano em alcanos C_2-C_4 a C_5 e hidrocarbonetos superiores.

A presente invenção também propicia métodos compreendendo a combinação de pelo menos (i) um fluido compreendendo H_2 e metano, (ii)

$AlH_nX^1_mR_p$, onde Al é alumínio, H é hidrogênio, cada X^1 é um halogênio, podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^1 , cada R é um alquila C_1 a C_4 podendo ser igual ou diferente de qualquer outro R, cada um de n e m é independentemente 0, 1 ou 2, e p é 1 ou 2, de modo que $(n + m + p) = 3$ e (iii) $M^vH_qX^2_r$, onde M^v é um metal de valência v, H é hidrogênio e cada X^2 é um halogênio podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^2 , cada q e r é 0 ou qualquer número inteiro até v inclusive, de modo que $(q + r) = v$, produzindo hidrocarbonetos C_5 e superiores. A invenção também propicia métodos composto a combinação de pelo menos (i) um fluido compreendendo H_2 e metano e ou (ii) dois ou mais de $AlH_nX^1_mR_p$, onde cada $AlH_nX^1_mR_p$, pode ser igual ou diferente de qualquer outro $AlH_nX^1_mR_p$, e/ou dois ou mais de $M^vH_qX^2_r$, onde cada $M^vH_qX^2_r$, pode ser igual ou diferente de qualquer outro $M^vH_qX^2_r$, ou (ii) $AlH_nX^1_mR_p$, onde quaisquer n ou m é zero; produzindo hidrocarbonetos C_5 e superiores.

$AlH_nX^1_mR_p$

Compostos $AlH_nX^1_mR_p$ adequados incluem, por exemplo, cloreto de metil alumínio ($AlMeCl_2$), brometo de metil alumínio ($AlMeBr_2$), hidreto de metil mono-cloroalumínio ($AlHMeCl$) e hidreto de metil mono-bromo alumínio ($AlHMeBr$). Outros compostos adequados $AlH_nX^1_mR_p$, são conhecidos ou podem tornar-se conhecidos, conforme se apresentem familiares aos versados na técnica com o benefício dos ensinamentos desta invenção.

Halogenetos de Metal de Transição e compostos $M^vH_qX^2_r$

Relacionados

Halogenetos de metal de transição e compostos relacionados adequados $M^vH_qX^2_r$ podem derivar-se de componentes compreendendo metais de transição tais como titânio e vanádio, e de componentes compreendendo átomos de halogênio tais como cloro, bromo, iodo, etc. Por exemplo, brometo de titânio ($TiBr_4$) é um halogeneto de metal de transição adequado. Halogenetos de metal de transição adequados $M^vH_qX^2_r$ incluem, por exemplo, TiX^2_3 (forma halogenada de

titânio") onde q é zero e cada X^2 é um átomo de halogênio (como cloro ou bromo) podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^2 . Outros halogenetos de metal de transição adequados e compostos $M^vH_qX^2_r$ relacionados são conhecidos ou podem tornar-se conhecidos, à medida que se tornem familiares aos versados na técnica com o benefício dos ensinamentos desta invenção.

Hidretos de Metal de Transição e Compostos $M^vH_qX^2_r$

Relacionados

Hidretos de metal de transição adequados e compostos $M^vH_qX^2_r$ relacionados, podem ser derivados de componentes compreendendo metais de transição tais como titânio e vanádio, e de componentes composto átomos de hidrogênio. Por exemplo, hidreto de titânio (TiH_4) é um hidreto de metal de transição adequado. Outros hidretos de metal de transição adequados e compostos $M^vH_qX^2_r$ relacionados são do conhecimento da técnica, ou podem tornar-se conhecidos, à medida que se tornem familiares aos versados na técnica com o benefício dos ensinamentos desta invenção.

Metais de Valência Zero

Metais de valência zero adequados, incluem, por exemplo, qualquer metal com pelo menos um elétron em seu envoltório mais externo (diferente de S) ou com pelo menos um elétron a mais que os níveis d^5 ou f^7 . Metais de valência zero adequados incluem Ti^0 , Al^0 e Zr^0 . Numerosos metais com valência zero adequados são conhecidos, ou podem tornar-se conhecidos à medida que se tornem familiares aos versados na técnica com o benefício dos ensinamentos desta invenção.

A presente invenção propicia o fato de que o componente de halogeneto metálico possa considerar a ocorrência da conversão do metano em um estado essencialmente líquido, em parâmetros de operação modestos (por exemplo, temperaturas de cerca de 200 C, e pressões a ou abaixo de aproximadamente 200 atm.

Esta invenção proporciona métodos de conversão do metano em hidrocarbonetos úteis, pelo facilitar a polimerização do metano, substancialmente sem a conversão normalmente exigida para uma espécie oxidada, tal como monóxido de carbono. De acordo com a invenção, o metano é convertido em hidrocarbonetos
 5 úteis por meio de um processo catalítico substancialmente direto.

O metano pode ser convertido, na presença de composições catalisadoras de acordo com a invenção e/ou de acordo com os métodos desta invenção, em uma espécie reativa, capaz de combinar-se com outras moléculas de metano (ou produtos mais pesados obtidos da reação primitiva desta espécies)
 10 conferindo formação de ponte carbono-carbono em um modo eficiente, sem substancial conversão em subprodutos carbono/coque/carvão. Esta ativação também ocorre de tal modo que, a oxidação do metano em monóxido de carbono (tal como se vê nas reações de Fischer-Tropsch e desvio de gás de vapor d'água) não é necessária e não ocorrer em proporções substanciais. Os produtos da tecnologia
 15 desta invenção seriam hidrocarbonetos altamente ramificados, altamente metilados, tais como os desejados para estoques de combustível de gasolina com alto índice de octanas.

Sem limitar a presente invenção, os compostos a seguir podem ser formados *in situ*, quando são empregadas as composições catalisadoras de acordo
 20 com a invenção e/ou métodos de acordo com a invenção:



bem como os a seguir onde M é M^v conforme aqui indicado e X pode ser ou um X^1 ou um X^2 , conforme aqui indicado:

A presente invenção considera a conversão do metano sub-utilizado e até o presente, difícil de modificar de matéria prima de hidrocarboneto, na geração de vários hidrocarbonetos superiores. O produto de hidrocarboneto podem ser usado como combustíveis líquidos. Não se trata de limitação, pelo fato de muitos hidrocarbonetos superiores (produtos químicos) produzidos pelos métodos desta invenção poderem ter um valor excessivo daquele da gasolina ou estoques de combustível líquido diesel.

O uso desta invenção poderia somar-se a receitas substanciais em uma refinaria, onde a tecnologia pudesse ser aplicada - quando do uso do metano em lugar de matérias primas de óleo bruto normais. Adicionalmente, caso a tecnologia possa ser adaptada para operações pequenas, remotas e independentes (tais como as encontradas em plataformas de perfuração e produção de serviços de tubulação) os rendimentos seriam dramaticamente ampliados, visto o gás natural produzido nessas localidades remotas ser, tipicamente, queimado.

O emprego desta invenção também pode ser aplicado para a produção de estoques químicos de maior valor para emprego como intermediários em muitos processos de produção química, ou como o próprio produto químico final.

Uma outra vantagem do emprego dos métodos desta invenção é a produção de hidrogênio elementar como um subproduto para a fração hidrocarboneto. Um mol de H_2 é liberado para cada mol de metanol convertido em metanol. O hidrogênio produzido poderia ser utilizado como combustível valioso, isento de poluição. Adicionalmente ele poderia ser utilizado como uma matéria prima ou reagente em quaisquer aplicações de tubo coletor na produção química que necessita de uma fonte de hidrogênio para redução, hidrogenação e outros. O hidrogênio é usado em muitas atividades industriais tais como a manufatura de fertilizantes, processamento de petróleo, recozimento de síntese de metanol, de metais e produção de materiais eletrônicos. Num prognóstico futuro, a emergência

da tecnologia de célula combustível pode estender o uso do hidrogênio em aplicações domésticas e veiculares.

Deve ficar entendido que, os reagentes e componentes referidos algures neste relatório descritivo ou nas reivindicações, seja pela nomenclatura química ou fórmula ou de outro modo, e onde referido no singular ou plural, são identificados como preexistentes antes de entrar em contato com uma outra substância (por exemplo, um outro componente, um solvente, etc.) Não importa que alterações, transformações e/ou reações químicas, caso hajam, ocorra na mistura resultante ou solução, à medida que essas alterações, transformações e/ou reações são o resultado natural de colocar os componentes específicos juntos sob as condições declaradas. Assim, os componentes são identificados como ingredientes para agregação na realização de uma desejada operação ou na formação de uma desejada composição. Ainda, mesmo que as reivindicações possam referir-se a substâncias, componentes e/ou ingredientes no presente ("compreende", "é", etc.) a referência deve ser para substâncias, componentes ou ingredientes, na ocasião em que foram primeiramente contactados, combinados ou misturados com um ou mais de outras substâncias, componentes e/ou ingredientes de acordo com a presente descrição e suas reivindicações. Como será familiar aos versados na técnica, os termos "combinado" e "combinação" conforme aqui empregados, significa que, os componentes que são "combinados" ou que entram em "combinação" são colocados em um recipiente com os demais.

Embora a presente invenção tenha sido descrita em termos de uma ou mais modalidades preferidas, fica entendido que outras modificações podem ser feitas sem se afastar de seu escopo exposto nas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição catalisadora útil para converter metano em C5 e hidrocarbonetos superiores, **CHARACTERIZADA** por ser derivada de pelo menos (i) $AlH_nX^1_mR_p$, onde Al é alumínio, H é hidrogênio, cada X^1 é um halogênio podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^1 , cada R é um C_{1-4} alquila e pode ser igual ou diferente de qualquer outro R, cada um de n e m é independentemente 0, 1 ou 2, e p é 1 ou 2, de modo que, $(n + m + p) = 3$, e (ii) $M^vH_qX^2_r$, onde M^v é um metal de valência v, H é hidrogênio, cada X^2 é um halogênio podendo ser igual, ou diferente de qualquer outro X^2 e cada um de q e r é 0 ou qualquer número inteiro até v inclusive, de modo que $(q + r) = v$.
2. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADA** por $AlH_nX^1_mR_p$, compreender brometo de metil alumínio.
3. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADA** por $M^vH_qX^2_r$ compreender brometo de titânio.
4. Composição catalisadora útil para conversão de alcanos C_1 a CV_4 em hidrocarbonetos C5 e superiores, **CHARACTERIZADA** pela composição catalisadora ser derivada de pelo menos Al e $M^vH_qX^2_r$, onde Al é alumínio, M^v é um metal de valência v, H é hidrogênio, cada X^2 é um halogênio, podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^2 e cada um de q e r é 0 ou qualquer número inteiro até v inclusive, sendo que $(q + r) = v$.
5. Método **CHARACTERIZADO** por compreender a combinação de pelo menos (i) um fluido compreendendo H_2 e metano, (ii) $AlH_nX^1_mR_p$, onde Al é alumínio, H é hidrogênio, cada X^1 é um halogênio, podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^1 , cada R é um alquila C_1 a C_4 podendo ser igual ou diferente de qualquer outro R, cada um de n e m é independentemente 0, 1 ou 2, e p é 1 ou 2, de modo que $(n + m + p) = 3$ e (iii) $M^vH_qX^2_r$, onde M^v é um metal de valência v, H é hidrogênio e cada X^2 é um halogênio podendo ser igual ou diferente de qualquer outro X^2 , cada q e r é 0 ou qualquer número inteiro até v inclusive, de modo que $(q + r) = v$, produzindo hidrocarbonetos C_5 e superiores.

RESUMO

“MÉTODOS PARA CONVERSÃO DE METANO EM HIDROCARBONETOS ÚTEIS E CATALISADORES PARA EMPREGO NESSES MÉTODOS”.

- 5 Trata-se de métodos para converter metano em hidrocarbonetos úteis.
- Nos métodos proporcionados, combina-se um fluido compreendendo metano e hidrogênio com uma composição catalisadora derivada de pelo menos um composto alumínio, tal como um halogeneto de alumínio, um alquil alumínio, ou um hidrato de alumínio, e um segundo componente como um halogeneto de metal de transição,
- 10 um hidreto de metal de transição, ou um metal de valência zero, para produzir hidrocarbonetos mais pesados.