

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

(11) **PI 0602360-6 B1**



* B R P I 0 6 0 2 3 6 0 B 1 *

(22) Data de Depósito: 27/06/2006
(45) Data da Concessão: 07/10/2014
(RPI 2283)

(51) Int.Cl.:
C07C 17/013
B01J 21/04
B01J 21/06
B01J 23/38
B01J 23/44

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS CLORADOS**

(73) Titular(es): BRASKEM S.A., COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO-COPPE/UF RJ

(72) Inventor(es): ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA, ANTONIO LUIZ RIBEIRO DE CASTRO MORSCHBACKER, JOSÉ CARLOS COSTA DA SILVA PINTO, JOÃO MIGUEL DE FARIA JUNIOR, LUCIEN REBELLO DOS SANTOS, MARIA AUXILIADORA SCARAMELO BALDANZA, MARTIN SCHMAL, JOSÉ CARLOS COSTA DA SILVA PINTO

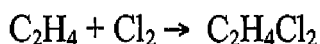
“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS CLORADOS”

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a um processo conduzido em baixas temperaturas para a produção de hidrocarbonetos clorados com elevada seletividade e conversão. Mais especificamente, a presente invenção consiste em um processo particularmente adequado ao aproveitamento de uma corrente originária do acoplamento oxidativo do metano, para obtenção de cloreto de vinila e/ou 1,2-dicloroetano.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

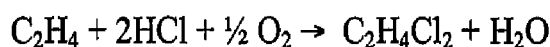
A quase totalidade dos processos comerciais para a produção de cloreto de vinila compreende a obtenção prévia de 1,2-dicloroetano por cloração direta do eteno, segundo a reação:



O 1,2-dicloroetano obtido é posteriormente submetido a uma operação de desidrocloração envolvendo temperaturas elevadas para produzir o cloreto de vinila e cloreto de hidrogênio conforme a reação:



O cloreto de hidrogênio formado também é aproveitado para formar mais 1,2-dicloroetano através da oxicloração catalítica do eteno:



No entanto, o uso do eteno como material de partida é um fator importante no custo associado à produção do cloreto de vinila.

Como alternativa, processos recentemente desenvolvidos partem diretamente do etano como matéria prima para a produção do cloreto de vinila. Maiores informações a este respeito podem ser obtidas, por exemplo, em “Vinyl Chloride/Ethylene Dichloride”, Process Evaluation Report, Chem Systems, (2000) e em “Vinyl Chloride”, Joseph A. Cowfer e Maximilian B. Gorenssek, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical

Technology, Fourth Ed., Vol. 24, New York, John Wiley & Sons, Inc., páginas 851-882 (1997).

5 As patentes EP 0667844, EP 0667845, EP 0667846 e EP 0667847 dizem respeito ao processo de oxicloração catalítica do etano para obtenção do monômero de cloreto de vinila, o processo compreendendo mistura do etano com uma fonte de cloro em um reator de oxicloração na presença de uma catalisador adequado.

10 Uma outra alternativa no sentido da redução dos custos de produção do cloreto de vinila e/ou 1,2-dicloroetano igualmente envolve a utilização de matérias primas de menor valor agregado, na medida em que sugere o aproveitamento do metano presente no gás natural.

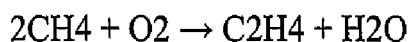
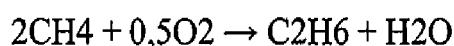
15 O mundo possui amplas reservas de gás natural, que são exploradas principalmente como combustível na geração de energia. A composição típica destas reservas é de 75% em peso de metano, sendo o restante constituído por etano, propano e outros hidrocarbonetos saturados, além de uma pequena parcela de gases inorgânicos. Reservas com teores mais elevados de etano e propano são altamente valorizadas, pois permitem a produção dos monômeros eteno e propeno que possuem maior valor agregado. Por outro lado, o uso do metano como matéria prima para a
20 produção de outros hidrocarbonetos e de seus derivados, movido em função da sua participação como componente majoritário do gás natural, vem sendo objeto de diversos estudos ao longo dos anos.

25 A patente FR 2.711.649 ensina um processo de pirólise de cloreto de metila, previamente obtido a partir da cloração do metano, para a obtenção de cloreto de vinila, além de outros hidrocarbonetos de interesse como o acetileno e o eteno. Esta reação é catalisada pela presença de cloro e ocorre a temperaturas superiores a 700°C e com tempos de reação inferiores a um segundo, de modo a privilegiar a reação de pirólise em detrimento da reação de cloração sucessiva. Opcionalmente, podem ser adicionadas certas

quantidades de oxigênio e de gases diluentes inertes ao reator. No entanto, a presença de cloro e de cloreto de hidrogênio sob temperaturas extremamente elevadas exige que o reator e seus equipamentos periféricos sejam confeccionados em materiais especiais.

5 Por outro lado, a reação de acoplamento oxidativo de metano vem sendo amplamente estudada como meio de produzir hidrocarbonetos com maior número de carbonos, em especial o eteno e o etano. Alguns exemplos, utilizando diversos tipos de catalisadores, são apresentados pelas patentes US 5.082.816, US 5.132.481, US 5.763.722, US 5.817.904, US
10 6.576.803, EP 335.130 e EP 492.695. Nota-se porém em todos os casos que, à medida que a conversão do metano aumenta, a seletividade de formação dos produtos de interesse é reduzida devido ao aumento da formação de CO e de CO₂.

15 As equações das principais reações do acoplamento oxidativo de metano, são:



Algumas alternativas usando compostos halogenados como intermediários foram estudadas. A patente US 2.320.274 ensina um processo em duas etapas no qual o metano é primeiramente convertido em um haleto de metila, que é posteriormente submetido a uma pirólise a temperaturas superiores a 500°C para formar benzeno, aceteno, eteno e haleto de
20 hidrogênio. No entanto, a quantidade de resíduos carbonáceos gerados é bastante grande devido ao emprego de temperaturas elevadas.

A patente US 2.320.274, do mesmo autor, ensina um processo similar, no qual a etapa de conversão do cloreto de metila é submetida, na
25 presença de um catalisador, a temperaturas entre 250°C e 500°C. Este processo também resulta em uma quantidade substancial de resíduos carbonáceos além de possuir baixa seletividade produzindo uma gama muito

grande de hidrocarbonetos e de derivados clorados.

A patente US 4.199.533 ensina um processo em uma etapa de conversão de metano a hidrocarbonetos de maior peso molecular por ignição na presença de cloro gasoso e a temperaturas superiores a 700°C. O principal produto formado é eteno, sendo também formadas quantidades significativas de etano e aceteno. A mistura reacional contém ainda hidrogênio, benzeno e outros hidrocarbonetos, além de cloreto de hidrogênio originário do cloro inicial.

A patente US 4.714.796 ensina um processo semelhante àquele da patente US 4.199.533, no qual a reação é conduzida sem ignição e na presença de oxigênio além do cloro, o que permite reduzir significativamente a quantidade de resíduos carbonáceos gerados. No entanto, a temperatura também elevada deste processo, aliada à presença de cloro e de cloreto de hidrogênio e agravada pela formação de água em decorrência da presença de oxigênio no meio, exigem o emprego de materiais ainda mais nobres que a invenção descrita anteriormente.

Fica pois claro que a corrente resultante da etapa de conversão do metano em hidrocarbonetos de maior número de carbonos, empregando-se para tal qualquer dos processos conhecidos no estado da técnica, compreende uma quantidade substancial de resíduos carbonáceos e uma gama muito grande de hidrocarbonetos, resultante da baixa seletividade do processo empregado.

O aproveitamento desta corrente para obtenção de hidrocarbonetos clorados de maior valor agregado, portanto, pode ser inviabilizado por razões econômicas, a menos que a reação subsequente de cloração apresente conversões elevadas e altas seletividades para os produtos de interesse, tal como o cloreto de vinila.

Assim, o estado da técnica não descreve um processo para obtenção de hidrocarbonetos clorados particularmente adequado para a

produção de cloreto de vinila que, por apresentar elevada seletividade e conversão, viabiliza o aproveitamento da corrente originária do acoplamento oxidativo do metano, utilizado na produção a partir do metano de produtos de peso molecular mais elevado, tais como eteno e etano.

5 Mais ainda, nenhuma das referências encontradas no estado da técnica descreve um processo para a produção de hidrocarbonetos clorados conduzido a baixas temperaturas, evitando assim a formação de resíduos carbonáceos e a exigência do emprego de materiais nobres na construção do reator.

10 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção diz respeito a um processo para a produção de hidrocarbonetos clorados com elevada seletividade e conversão, deste modo viabilizando o aproveitamento da corrente originária do acoplamento oxidativo do metano.

15 O processo de acordo com esta invenção compreende uma reação catalítica de cloração conduzida a partir de uma corrente de hidrocarbonetos contendo dois átomos de carbono (doravante denominados C_2), preferencialmente eteno, para obtenção de seus derivados clorados, tais como cloreto de vinila e/ou 1,2 dicloroetano, sendo particularmente adequado
20 para a produção de cloreto de vinila.

Este processo pode opcionalmente ser precedido por uma reação catalítica de acoplamento oxidativo utilizando metano ou gás natural como matéria prima, de modo a obter hidrocarbonetos de dois ou mais carbonos, tais como eteno e etano, então conduzidos à etapa de cloração.

25 Assim, a presente invenção vantajosamente provê um processo, particularmente adequado para a produção a partir do metano, de hidrocarbonetos clorados, tais como cloreto de vinila e 1,2 dicloroetano, compreendendo uma reação de cloração, opcionalmente precedida por uma reação de acoplamento oxidativo de metano.

A presente invenção provê ainda um processo no qual a reação de cloração é realizada a baixas temperaturas, evitando assim a formação de resíduos carbonáceos e o emprego de materiais nobres na construção do reator.

5 A presente invenção provê também um processo no qual a formação do cloreto de vinila é priorizada frente a outros produtos formados, tais como eteno, etano, 1,2 dicloroetano e cloreto de hidrogênio.

A presente invenção provê adicionalmente um catalisador mais adequado para conduzir a reação de cloração com conversão e seletividade elevadas e que possui alta estabilidade.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A FIGURA 1 anexa ilustra, através de um diagrama de blocos, uma das alternativas do processo da presente invenção, a qual compreende as etapas de acoplamento oxidativo do metano 1, cloração 2 da corrente resultante e posterior separação 3 dos produtos obtidos.

Nesta exemplificação, o etano formado é submetido a uma etapa 4 envolvendo uma reação de desidrogenação para formar eteno com alta seletividade.

O eteno formado é transformado em quantidades adicionais de 1,2 dicloroetano, através de processos conhecidos de cloração direta 5 e de oxicloração 6.

O 1,2-dicloroetano formado é submetido a uma etapa de craqueamento térmico 7 formando uma quantidade adicional de cloreto de vinila. O cloreto de hidrogênio obtido como subproduto nesta etapa é então reciclado para o processo 6 de oxicloração.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

De um modo geral, a presente invenção diz respeito a um processo para a produção catalítica de hidrocarbonetos clorados, vantajosamente a partir do metano.

O processo descrito e reivindicado pela presente invenção compreende reagir um ou mais hidrocarbonetos C_2 , preferencialmente o eteno, com cloro em um reator de fase gasosa na presença de um catalisador específico, a dita reação de cloração sendo seguida de separação dos hidrocarbonetos clorados e sub-produtos obtidos.

A etapa de acoplamento oxidativo do metano, que resulta na produção, a partir do metano e oxigênio, de hidrocarbonetos maiores, tais como eteno e etano, poderá opcionalmente anteceder a etapa de cloração. Neste caso, a corrente originária do acoplamento oxidativo do metano é conduzida, juntamente com cloro, ao reator de cloração. O metano não convertido poderá ser previamente separado e vantajosamente realimentado ao reator da etapa de acoplamento oxidativo do metano, de modo a reduzir a formação de cloreto de metila durante a cloração, assim como poderá ser removida a água formada, de modo a evitar a sua presença associada ao cloro, reduzindo o favorecimento à corrosão dos materiais dos equipamentos.

A etapa de cloração é seguida pela separação dos produtos e sub-produtos obtidos.

A corrente de saída dos produtos do reator da etapa de cloração pode conter, além do metano, oxigênio e cloro não reagidos, 1,2 dicloroetano, cloreto de vinila e cloreto de hidrogênio, além de, em menor proporção, etano, eteno, cloreto de etila, CO, CO₂ e clorometanos, em especial, cloreto de metila (fosgênio). A formação de clorometanos é favorecida por temperaturas mais elevadas, sendo quase nula para temperaturas inferiores a 250°C.

Os produtos formados são então separados por qualquer um dos métodos conhecidos. O cloreto de vinila é dirigido ao seu uso final. Os outros produtos podem ser opcionalmente direcionados para outros processos conhecidos pelo estado da técnica, de modo a transformá-los em quantidades adicionais de cloreto de vinila e maximizar o rendimento deste produto.

A etapa de reação de acoplamento oxidativo de metano é realizada na presença de um catalisador a temperaturas acima de 400°C e pode ser conduzida de acordo com qualquer das tecnologias de acoplamento oxidativo de metano conhecidas pelo estado da técnica. Nesta etapa, metano e oxigênio são alimentados em um reator sob temperaturas elevadas e na presença de um catalisador. O oxigênio pode ser alimentado puro ou diluído com inertes, como na forma de ar. O metano pode ser alimentado puro ou juntamente com outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular e gases inertes, como na forma de gás natural.

O catalisador utilizado na reação de acoplamento oxidativo do metano pode ser qualquer um dentre aqueles conhecidos pelo estado da técnica. Alguns exemplos de catalisadores adequados para esta reação são os catalisadores a base de pirofosfato de sódio e óxido de manganês, óxido de chumbo, óxido de lítio, óxido de cério, óxido de sódio, óxido de lantânio, óxido de samário, óxido de neodímio, puros ou misturados entre si. Especialmente adequados para serem utilizados na reação de acoplamento oxidativo do metano são os catalisadores a base de Na/CaO dopados com cério, conforme descrito em *Cat. Letters*, 68, 3-4, 197-202, 2000.

A relação molar entre oxigênio e metano pode variar na faixa entre 0,1:1 até 0,4:1, sendo preferencialmente de 0,2:1. A temperatura do reator deve ser mantida entre 400°C e 800°C, preferencialmente em torno de 750°C.

A etapa de cloração consiste em alimentar uma corrente de hidrocarbonetos C₂, preferencialmente eteno, ou alternativamente os produtos formados na etapa de acoplamento oxidativo do metano, juntamente com uma corrente de cloro em um reator de fase gasosa, tal como um reator de leito fixo ou leito fluidizado, na presença de catalisadores específicos e a baixas temperaturas.

O cloro pode ser alimentado puro ou diluído com inertes. A

relação molar entre cloro e os gases hidrocarbonetos C_2 que são alimentados neste reator se situa entre 0,1:1 até 2:1. A taxa de fluxo destes materiais através do reator deve ser suficiente para proporcionar um tempo de residência entre 0,2 e 1 segundo, idealmente de cerca de 0,4s. A temperatura do reator deve ser mantida entre 100°C e 500°C, preferencialmente entre 150°C e 400°C.

O controle da temperatura do reator pode ser utilizado para favorecer uma maior formação de 1,2 dicloroetano ou de cloreto de vinila. O 1,2 dicloroetano é favorecido por temperaturas mais próximas a 100°C, limite inferior da faixa recomendada para esta reação, enquanto que o cloreto de vinila é favorecido por temperaturas mais próximas a 500°C, limite superior da faixa recomendada.

A pressão no reator deve ser mantida entre 1 e 10 atm, preferencialmente em torno da pressão atmosférica.

O catalisador utilizado na etapa de cloração é de fundamental importância para que esta reação ocorra a baixas temperaturas e com elevadas conversão e seletividade para os produtos desejados.

Para tal, utiliza-se um catalisador compreendendo um metal nobre, preferencialmente o Pd, disperso em um suporte óxido que contenha sítios ácidos, opcionalmente misturado a um ou mais óxidos. Alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e zircônia sulfatada (ZrO_2 sulfatada) podem ser citadas como exemplos de óxidos adequados à presente invenção. Melhores resultados são obtidos associando-se Pd e ZrO_2 sulfatada.

O suporte pode estar sob a forma cristalina, parcialmente cristalina, amorfa ou parcialmente amorfa. O metal pode estar no estado elementar ou na forma oxidada, dependendo do pré-tratamento a que foi submetido.

A concentração do metal, especialmente o paládio, em relação ao peso total do catalisador pode variar entre 0,1 e 10%, preferencialmente

entre 0,1 e 5%, em peso.

Os catalisadores da presente invenção podem ser preparados pelas técnicas usuais, as quais compreendem essencialmente a impregnação do metal sobre o suporte, opcionalmente seguida das etapas de secagem e calcinação.

A impregnação do suporte pode ser efetuada com o auxílio de uma solução contendo o constituinte metálico. As soluções de impregnação são, de preferência, as soluções aquosas salinas, principalmente soluções de cloretos ou nitratos.

Opcionalmente, o catalisador da presente invenção poderá ser pré-tratado por meio de contato com uma corrente de H_2 puro por aproximadamente 2 horas e a uma temperatura em torno de $500^\circ C$, após o que deverá ser passada uma corrente de gás inerte para retirada do excesso de H_2 .

O suporte de zircônia sulfatada vantajosamente empregado no preparo do catalisador da presente invenção pode ser obtido conforme a referência Journal of Catalysis, Vol. 198, páginas 277-285, 2001.

EXEMPLOS

Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção, são apresentados a seguir exemplos relativos aos testes que a representam, assim como os exemplos comparativos.

Exemplo 1

No Exemplo 1, foi realizada uma reação de acoplamento oxidativo de metano segundo as condições de uma das referências do estado da técnica. Um leito contendo catalisador a base de Na/CaO dopados com cério, conforme descrito em Cat. Letters, 68, 3-4, 197-202, 2000, foi aquecido a $750^\circ C$ sob uma corrente de nitrogênio. Após estabilização das condições, foi alinhada uma corrente contendo oxigênio e metano a uma razão molar O_2/CH_4 de 0,2:1, correspondendo a um tempo de residência de 0,6 segundos. A tabela 1 apresenta os principais resultados obtidos:

TABELA 1

Conversão CH ₄ (%)	Seletividade C ₂ H ₄ (%)	Seletividade C ₂ H ₆ (%)
24	30	16

Exemplo 2

No Exemplo 2, a corrente gasosa originada do reator de acoplamento oxidativo de metano do Exemplo 1 foi alimentada em um reator de cloração. O reator possuía um leito fixo contendo um catalisador composto de 5% em peso de Pd suportado em Al₂O₃, o conjunto Pd/Al₂O₃ sendo ainda misturado à zircônia (ZrO₂) a uma relação ponderal de 1:1. O reator foi aquecido a 500°C sob uma corrente de hidrogênio por 2 horas para pré-tratamento. Após estabilização das condições, foi alinhada, juntamente com a corrente originária do reator de acoplamento oxidativo de metano (contendo os hidrocarbonetos C₂), uma corrente de cloro, correspondendo a uma razão molar Cl₂/C₂ de 1,8 e um tempo de residência de 0,4 segundos. Foram determinados os resultados de conversão e seletividade da reação a diversas temperaturas. A Tabela 2 apresenta os principais resultados obtidos, com base no metano alimentado no primeiro reator:

TABELA 2

Temperatura (° C)	Conversão CH ₄ (%)	Seletividade C ₂ H ₃ Cl (%)	Seletividade C ₂ H ₄ Cl ₂ * (%)	Seletividade C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ (%)	Seletividade CH ₃ Cl** (%)
150	28	0,5	46	12	2
200	27	2	47	12	0,5
250	26	0	41	12	2
300	22	2	21	10	15
350	28	7	12	2	44
400	40	7	1	7	55

* inclui pequenas quantidades de cloreto de etila

** inclui pequenas quantidades de CH₂Cl₂ e CHCl₂

Exemplo 3

No Exemplo 3, a corrente gasosa originada do reator de acoplamento oxidativo de metano do Exemplo 1 foi alimentada em um reator de cloração. O reator possuía um leito fixo contendo um catalisador a base de paládio suportado em ZrO₂ sulfatada a 2% em peso, em relação ao peso total

do catalisador. O reator foi aquecido a 500°C sob uma corrente de hidrogênio por 2 horas para pré-tratamento. Após estabilização das condições, foi alinhada, juntamente com a corrente originária do reator de acoplamento oxidativo de metano (contendo os hidrocarbonetos C₂), uma corrente de cloro, correspondendo a uma razão molar Cl₂/C₂ de 1,8 e um tempo de residência de 0,4 segundos. Foram determinados os resultados de conversão e seletividade da reação a diversas temperaturas. A Tabela 3 apresenta os principais resultados obtidos, com base no metano alimentado no primeiro reator:

TABELA 3

Temperatura (° C)	Conversão CH ₄ (%)	Seletividade C ₂ H ₃ Cl (%)	Seletividade C ₂ H ₄ Cl ₂ * (%)	Seletividade C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ (%)	Seletividade CH ₃ Cl** (%)
200	32	0,4	49	13	1
250	31	0,2	49	10	3
300	30	0,5	44	9	10
350	37	5	21	1	45
400	45	7	2	10	57
450	47	5	2	12	64
500	48	2	1	12	69

* inclui pequenas quantidades de cloreto de etila

** inclui pequenas quantidades de CH₂Cl₂ e CHCl₃

10

Exemplo Comparativo 1

No Exemplo Comparativo 1, a corrente gasosa originada do reator de acoplamento oxidativo de metano do Exemplo 1 foi alimentada em um reator de cloração. Para efeito da avaliação da influência dos catalisadores nos resultados da reação, foi utilizado um reator vazio sem a presença de qualquer catalisador. Após estabilização das condições, foi alinhada, juntamente com a corrente originária do reator de acoplamento oxidativo de metano (contendo os hidrocarbonetos C₂), uma corrente de cloro, correspondendo a uma razão molar Cl₂/C₂ de 1,8 e um tempo de residência de 0,4 segundos. Foram determinados os resultados de conversão e seletividade da reação a diversas temperaturas. A Tabela 4 apresenta os principais resultados obtidos, com base no metano alimentado no primeiro reator:

20

TABELA 4

Temperatura (° C)	Conversão CH ₄ (%)	Seletividade C ₂ H ₃ Cl (%)	Seletividade C ₂ H ₄ Cl ₂ * (%)	Seletividade C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ (%)	Seletividade CH ₃ Cl** (%)
150	24	2	24	26	0
200	23	1	26	26	0,7
250	23	2	21	27	1
300	23	3	27	22	5
350	29	3	37	7	21
400	43	5	19	3	57
450	48	2	0	7	77

* inclui pequenas quantidades de cloreto de etila

** inclui pequenas quantidades de CH₂Cl₂ e CHCl₂

Comparando-se os Exemplos 2 e 3 com o Exemplo Comparativo 1, observa-se um melhor desempenho do processo de cloração de hidrocarbonetos da presente invenção, quando conduzido a baixas temperaturas (seletividade para C₂H₄Cl₂ significativamente mais elevada).

Por outro lado, a versatilidade do processo objeto da presente invenção pode ser comprovada pela análise dos resultados obtidos nos Exemplos 2 e 3, nos quais a formação de C₂H₄Cl₂ ou C₂H₃Cl é favorecida quando do emprego de temperaturas mais próximas a 150°C ou 400°C, respectivamente.

Portanto, as considerações e os exemplos do presente relatório descritivo demonstram os pontos distintivos da presente invenção em relação ao estado da técnica, os quais tornam o processo inventivo não sugerido e não evidente diante da literatura publicada sobre o assunto.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de hidrocarbonetos clorados, caracterizado pelo fato de compreender reagir um ou mais hidrocarbonetos C_2 com cloro, em um reator de fase gasosa, na presença de um catalisador
5 compreendendo paládio disperso em um suporte óxido contendo sítios ácidos selecionado dentre alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e zircônia sulfatada (ZrO_2 sulfatada), de modo a obter-se hidrocarbonetos clorados, e em que o processo é conduzido a uma temperatura entre $150^\circ C$ e $400^\circ C$.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
10 pelo fato de que o suporte óxido compreende zircônia sulfatada.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o conjunto paládio / suporte óxido é misturado a um ou mais óxidos.
4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1
15 a 3, caracterizado pelo fato de que a concentração do paládio, em relação ao peso total do catalisador, varia entre 0,1 e 10% em peso.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a concentração do paládio varia entre 0,1 e 5% em peso.
6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1
20 a 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador é pré-tratado com uma corrente de H_2 puro por 2 horas e a uma temperatura de $500^\circ C$.
7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto C_2 é o eteno.
8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1
25 a 7, caracterizado pelo fato de que a relação molar entre cloro e hidrocarbonetos C_2 varia entre 0,1:1 e 2:1.
9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que as taxas de fluxo do cloro e dos hidrocarbonetos C_2 no reator de cloração proporcionam tempos de residência

que variam entre 0,2 e 1 segundo.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os tempos de residência são de 0,4s.

5 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que é operado a uma pressão entre 1 e 10 atm.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto clorado obtido é 1,2-dicloroetano e/ou cloreto de vinila.

10 13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que os hidrocarbonetos C₂ provêm da reação de acoplamento oxidativo de metano.

15 14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a reação de acoplamento oxidativo de metano consiste em reagir metano e oxigênio na presença de um catalisador e a temperaturas entre 400°C e 800°C.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que o metano é alimentado na forma de gás natural.

20 16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado pelo fato de que o catalisador empregado na reação de acoplamento oxidativo do metano é selecionado dentre um catalisador a base de pirofosfato de sódio e óxido de manganês, óxido de chumbo, óxido de lítio, óxido de cério, óxido de sódio, óxido de lantânio, óxido de samário, óxido de neodímio, puros ou misturados entre si.

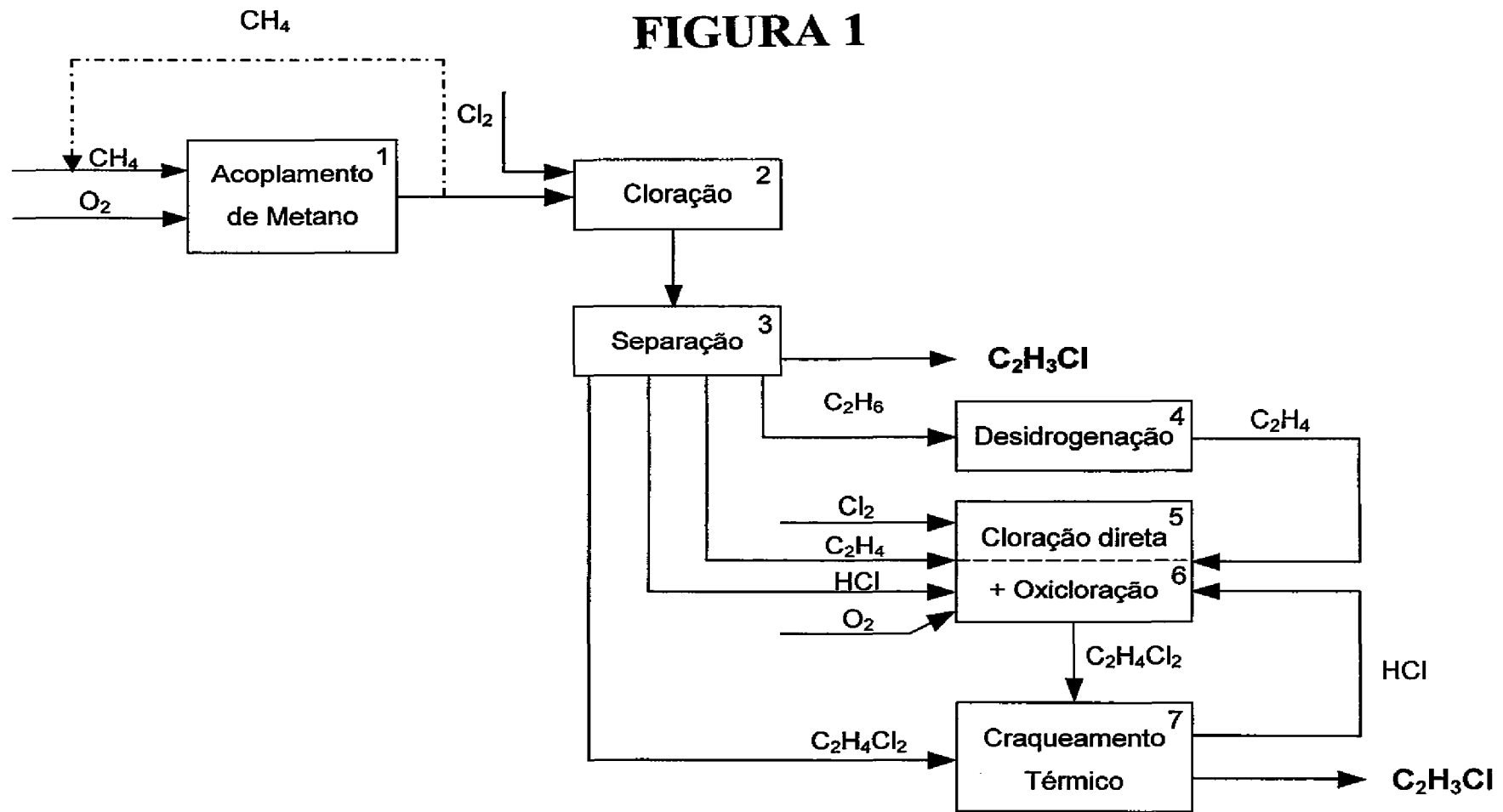
25 17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado pelo fato de que o catalisador empregado na reação de acoplamento oxidativo do metano é um catalisador a base de Na/CaO dopado com Ce.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações

13 a 17, caracterizado pelo fato de que a relação molar entre oxigênio e metano varia entre 0,1:1 e 0,4:1.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a relação molar entre oxigênio de metano é de 0,2:1.

FIGURA 1



RESUMO

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS CLORADOS”

A presente invenção refere-se a um processo conduzido em
5 baixas temperaturas para a produção de hidrocarbonetos clorados com
elevada seletividade e conversão. Mais especificamente, a presente invenção
consiste em um processo particularmente adequado ao aproveitamento de
uma corrente originária do acoplamento oxidativo do metano, para obtenção
de cloreto de vinila e/ou 1,2-dicloroetano.