REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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

CARTA PATENTE N.º PI 0409375-5

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0409375-5

(22) Data do Depósito : 14/04/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 28/10/2004

(51) Classificação Internacional : C07C 2/70; C07C 15/107; C07C 303/06; C07C 309/31

(30) Prioridade Unionista : 15/04/2003 DE 103 17 294.7

(54) Título : PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ALQUILAROMÁTICOS E PARA A PREPARAÇÃO DE ALQUILARILSULFONATOS

(73) Titular : Basf Aktiengesellschaft, Companhia Alemã. Endereço: 67056 Ludwigshafen, República Federal Alemã, Alemanha (DE).

(72) Inventor : Ulrich Steinbrenner, Químico(a). Endereço: Müller-Thurgau-Weg 20, 67435 Neustadt, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Thomas Narbeshuber, Químico(a). Endereço: Lameystrasse 18, 68165 Mannheim, Alemanha. Cidadania: Austríaca.; Jörg Unger, Engenheiro(a). Endereço: Im Grossen Garten 5a 67459 Böhl-Iggelheim, Alemanha.; Peter Zehner, Engenheiro(a). Endereço: Erich-Kästner-Strasse 15, 67071 Ludwigshafen, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Regina Benfer, Químico(a). Endereço: Akazienweg 23, 67122 Altrip, Alemanha.; SOEREN ZIMDAHL, Engenheiro(a). Endereço: Blütenweg 32, 69198 Schriesheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 20/05/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 20 de Maio de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

"PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ALQUILAROMÁTICOS E PARA A PREPARAÇÃO DE ALQUILARILSULFONATOS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de compostos alquilaromáticos por reação de olefinas-C_3-C_{30}, ou álcoois a partir dos quais as olefinas-C_3-C_{30} são formadas sob condições de reação, com um hidrocarboneto aromático na presença de um catalisador de alquilação. Além disso, a invenção refere-se a um processo para a preparação de alquilarilsulfonatos em que os compostos alquilaromáticos resultantes são ainda reagidos.

Alquilbenzenossulfonatos (ABS) têm sido usados há muito tempo como tensoativos em detergentes e limpadores. Após o uso inicial destes tensoativos baseados em tetrapropileno, que, no entanto, têm fraca biodegradabilidade, alquilbenzenossulfonatos, que são tão lineares quanto possível (LAS), foram desde então preparados e usados. No entanto, alquilbenzenossulfonatos lineares não têm os perfis adequados de propriedades em todas as áreas de aplicação.

Por esta razão, alquilbenzenossulfonatos parcialmente ramificados foram desenvolvidos, os quais demonstram um perfil melhorado de propriedades. Em particular, eles demonstram boas propriedades de lavagem em baixa temperatura e compatibilidade com água dura. WO 02/14266 descreve os alquilarilsulfonatos e processos para sua preparação. A preparação realiza-se por reação de uma mistura de olefinas-C_4 em um catalisador de metátese, dimerização das olefinas-$C_{5/6}$ obtidas a partir da metátese, alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com as olefinas-C_{10-12} resultantes, sulfonação dos compostos alquilaromáticos e neutralização opcional. O processo permite que um grau apropriado de ramificação nos radicais alquila seja obtido. A ramificação excessiva prejudica a biodegradabilidade dos produtos, enquanto os produtos que são muito lineares

têm um efeito negativo sobre a viscosidade e a solubilidade dos sulfonatos.

WO 02/44114 também descreve processos para a preparação de alquilarilsulfonatos. Os compostos alquilarila parcialmente ramificados requeridos para este fim são obtidos por alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com misturas de olefina especiais. A alquilação é realizada aqui na presença de um zeólito do tipo faujasita como o catalisador de alquilação.

Nos processos de alquilação, a reação realiza-se geralmente em um reator único em um procedimento contínuo ou descontínuo. Hidrocarboneto aromático e olefina são alimentados no reator em uma posição. Este procedimento nem sempre leva a uma vida útil em serviço adequada do catalisador. Em particular, a atividade do catalisador pode diminuir durante períodos prolongados de tempo.

É um objeto da presente invenção prover um processo para a alquilação de hidrocarbonetos aromáticos que evita as desvantagens dos processos existentes e, em particular, aumenta a vida útil em serviço do catalisador.

Os requerentes verificaram que este objetivo é obtido de acordo com a invenção por um processo para a preparação de compostos alquilaromáticos reagindo olefinas-C_{3-30}, ou álcoois a partir dos quais as olefinas-C_{3-30} são formadas nas condições de reação, com um hidrocarboneto aromático na presença de um catalisador de alquilação, que compreende realizar a reação em uma cascata de reatores de pelo menos dois reatores, onde cada um dos reatores compreende o catalisador de alquilação, pelo menos 80% do hidrocarboneto aromático são alimentados no primeiro reator da cascata de reatores, e pelo menos 40% das olefinas são alimentados de modo intermediário após o primeiro reator.

De acordo com a invenção, verificou-se que com uma reação em uma cascata de reatores com alimentação intermediária das olefinas é possível melhorar consideravelmente as vidas úteis em serviço do catalisador.

Uma maior quantidade de produtos pode, assim, ser preparada antes do catalisador ser regenerado.

De acordo com a invenção, a cascata de reatores é construída de pelo menos dois reatores conectados em série. Preferência particular é dada ao uso de pelo menos três reatores. O número maior de reatores aqui é limitado somente por considerações práticas. Preferivelmente, o número de reatores é 3 a 20, particularmente, preferivelmente 3 a 10.

Os reatores são conectados em série de modo que a corrente de saída do primeiro reator é passada ao segundo reator. O mesmo aplica-se para os outros reatores.

Os reatores têm, preferivelmente, as características de um reator de tanque agitado. Isto significa que, nos reatores, realiza-se a circulação das substâncias introduzidas, que é preferivelmente duas vezes, particularmente, preferivelmente três vezes, em particular pelo menos cinco vezes, a corrente de alimentação. Os reatores individuais podem, assim, ser reatores de tanque agitado, reatores de circuito fechado, reatores com circulação externa, reatores de circuito de jato, e reatores com leitos em movimento ou migratórios.

No processo de acordo com a invenção, pelo menos 80% do hidrocarboneto aromático são alimentados no primeiro reator da cascata de reatores. Preferivelmente, pelo menos 90% do hidrocarboneto aromático são alimentados no primeiro reator, particularmente, preferivelmente, essencialmente os hidrocarbonetos aromáticos totais ou os hidrocarbonetos aromáticos totais.

Pelo menos 40% das olefinas são alimentados de modo intermediário após o primeiro reator. Conseqüentemente, no máximo 60% das olefinas são alimentados no primeiro reator da cascata de reatores. A alimentação intermediária realiza-se, separadamente do primeiro reator da cascata de reatores, em pelo menos um outro reator da cascata de reatores.

Uma alimentação intermediária, particularmente, preferivelmente realiza-se antes de cada um dos reatores na cascata de reatores. As proporções da olefina que é alimentada de modo intermediário antes de cada reator ou em cada reator podem ser livremente escolhidas. Preferivelmente, as correntes de alimentação diferem, em cada caso, no máximo em 50%. Preferência particular é dada a alimentação (intermediária) em proporções aproximadamente iguais da olefina em cada reator. Em particular, em cada caso, proporções iguais da olefina são alimentadas (de modo intermediário) em cada reator. Preferivelmente, a olefina é bem agitada ou misturada durante a alimentação. Isto é efetuado, por exemplo, por elementos ativos ou passivos, por exemplo por bombas, misturadores estáticos ou leitos inertes. Preferivelmente, a alimentação é medida em ou após a(s) bomba(s) de circulação.

De acordo com a invenção, cada um dos reatores compreende o catalisador de alquilação. Preferivelmente, as quantidades de catalisador nos reatores individuais diferem em no máximo 50%, particularmente, preferivelmente no máximo 20%, em particular no máximo 10%, com base no reator com a quantidade maior de catalisador. Isto significa que em cada caso a diferença entre a quantidade de catalisador no reator com a quantidade maior de catalisador e cada um dos outros reatores, dividida pela quantidade de catalisador no reator com a quantidade maior de catalisador, é no máximo 50%, particularmente, preferivelmente no máximo 20%, em particular no máximo 10%. Todos os catalisadores, particularmente, preferivelmente compreendem a mesma quantidade de catalisador.

O processo de acordo com a invenção conduz – calculado em média com relação à quantidade total de catalisador – a vidas úteis em serviço do catalisador melhoradas e, assim, uma maior quantidade de produtos é obtida antes do catalisador ser regenerado.

O tipo de alimentação intermediária pode ser livremente

escolhido. Os reatores são tipicamente conectados juntos usando tubos de conexão. Bombas e ramificações podem ser integradas nestas conexões a fim de serem capazes de trocar a ordem em que os reatores estão conectados. As alimentações intermediárias de olefina podem então ocorrer independentemente da conexão dos reatores individuais uns com os outros em uma corrente de alimentação separada em cada caso no reator, ou as alimentações intermediárias podem realizar-se antes do respectivo reator, de modo que a mistura a ser reagida é introduzida no reator através de apenas um tubo. Geometrias correspondentes são conhecidas dos versados na arte.

A alimentação de olefina é controlada por meio de aparelho de um modo já conhecido, usando bombas individuais, válvulas, bocais, diafragmas, orifícios ou outros dispositivos apropriados.

De acordo com a presente invenção, não é absolutamente necessário que cada reator, em que existe um ponto de alimentação para a olefina, seja construído como uma unidade individual, como, por exemplo, um reator de tanque agitado. Também é possível usar configurações construtivas de um reator que atendam à função de uma conexão em série de dois ou mais elementos de reator. É, assim, também possível usar um reator individual, em particular um reator de leito fixo, que é dividido em pelo menos dois, preferivelmente pelo menos três, segmentos em partes internas apropriadas como diafragmas perfurados ou placas de tela. Além disso, é possível usar colunas agitadas com mais do que um estágio de tubos de escoamento, cada um com dois ou mais pontos de alimentação.

O controle da adição das olefinas pode ser adaptado aos requisitos práticos. Por exemplo, a quantidade de olefina adicionada pode ser igualada à quantidade de catalisador presente no respectivo reator e ao estado do respectivo catalisador (desativação). A adição é preferivelmente controlada de modo que, em cada reator, baseado na quantidade de catalisador, a mesma produtividade em incrementos seja alcançada. Os controles contínuos das

adições das olefinas podem ser adaptados à respectiva conversão dentro do reator. Conseqüentemente, de acordo com uma forma de realização da invenção, a olefina é alimentada de modo intermediário antes de cada um dos reatores e a quantidade de olefina alimentada de modo intermediário em cada caso é controlada de modo que, em cada reator, a mesma produtividade em incrementos é obtida, com base na respectiva quantidade de catalisador. Isto assegura que a quantidade de olefina adicionada em cada caso seja adaptada à quantidade de catalisador presente no respectivo estágio ou no respectivo reator se o catalisador não for igualmente distribuído em todos os estágios ou reatores. A quantidade de olefina adicionada é preferivelmente ajustada de modo que, em cada reator, o mesmo aumento no produto de conversão seja obtido, com base na respectiva quantidade de catalisador. Isto é descrito pela expressão "produtividade em incrementos iguais". Em outros termos, com base na respectiva quantidade de catalisador, o rendimento do produto é uniformemente aumentado em cada reator de modo que o mesmo número de conversões é realizado no respectivo catalisador por unidade de tempo.

Se os catalisadores presentes nos vários reatores têm um grau diferente de desativação, isto pode ser conseqüentemente compensado por controle da quantidade de alimentação de olefina.

Se as quantidades de catalisador nos reatores diferirem preferivelmente no máximo em 50%, particularmente, preferivelmente no máximo 20%, em particular no máximo 10%, com base no reator com a maior quantidade de catalisador, isto aplica-se, conseqüentemente, à alimentação de olefina se os catalisadores nos reatores têm o mesmo grau de desativação. Correspondentemente, o desvio do menor teor de olefina em um reator do maior teor de olefina em um reator é no máximo de 50%, particularmente, preferivelmente de no máximo 20%, em particular de no máximo 10%, do maior teor de olefina. As quantidades adicionadas da alimentação intermediária de olefina são assim adaptadas às quantidades de catalisador

presentes em cada caso.

De acordo com a invenção, catalisador e olefina são, particularmente, distribuídos de modo preferivelmente uniforme em todos os reatores ou alimentados (de modo intermediário) em todos os reatores. Contudo, os desvios mencionados acima são possíveis.

Várias formas de realização independentes preferidas do processo de acordo com a invenção são descritas abaixo, considerando-se uma cascata de reatores de n reatores. O primeiro reator em que é iniciada a reação é referido aqui como reator 1. Números mais elevados designam reatores que são providos mais a jusante na cascata de reatores.

A fim de assegurar desativação uniforme de todos os reatores, após um período, que é idealmente 1/n da vida útil em serviço, a cascata pode ser girada por um reator, isto é, o reator 1 move-se para a posição do reator 2, o reator 2 para a posição do reator 3,..., o reator n-1 para a posição do reator n e o reator n para a posição do reator 1. Naturalmente, outras permutas são concebíveis – por exemplo, no caso de 5 reatores 1 $\Rightarrow$ 3, 2 $\Rightarrow$ 4, 3 $\Rightarrow$ 5, 4 $\Rightarrow$ 1, 5 $\Rightarrow$ 2 – que levam a cada leito de catalisador a despender o mesmo tempo em cada posição na cascata.

De acordo com a invenção, a ordem dos reatores na cascata pode, assim, ser trocada em intervalos de tempo de modo que cada reator assume cada uma das posições na cascata durante o mesmo período de tempo. Desvios de até 25%, preferivelmente de até 10%, em particular de até 5%, deste valor pré-definido se destinam a se situar dentro da expressão "mesmo período de tempo".

Também são possíveis somente trocas incompletas, por exemplo, trocando 1 com n, 2 com n-1, etc. Do mesmo modo, a troca pode realizar-se não somente após um tempo fixo, mas também antes ou depois à medida que aumenta a desativação do catalisador.

Porque foi verificado que, no caso de uma conexão como em

cascata ou como em série, o catalisador no reator 1 foi desativado no mínimo, e que no reator n foi desativado no máximo, é possível introduzir alternativamente menos catalisador no reator 1 do que no reator 2, e introduzir menos catalisador no reator 2 do que no reator 3 etc., a fim de obter uma desativação razoavelmente uniforme de todos os leitos.

Também é possível não precisar de uma desativação uniforme. Por razões de eficácia quando se troca o catalisador ou quando se regenera o catalisador de uma planta em grande escala, é vantajoso, com freqüência, não precisar substituir ou regenerar a massa de catalisador total em uma operação. Neste caso, por exemplo, o rearranjo dos reatores pode ser omitido e o catalisador no reator n trocado ou regenerado mais freqüentemente, e o catalisador no reator 1 trocado ou regenerado com menor freqüência. Aqui, a conversão após cada reator pode ser expedientemente determinada. Se ela cair muito, então o catalisador neste reator deve ser trocado. O limite está tipicamente entre 95% e 98% de conversão.

Se e como os reatores forem recentemente conectados em operação, em que relação a massa de catalisador e as alimentações intermediárias de olefina são divididas sobre os reatores individuais, são regulados por exigências práticas. O ótimo aqui mais favorecido pode ser prontamente determinado usando-se um plano experimental apropriado para um catalisador definido e uma olefina definida.

Olefinas apropriadas são monolefinas lineares, cíclicas e ramificadas tendo 3 a 30 átomos de carbono, por exemplo, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, ciclopenteno, os metilbutenos, os n-hexenos, os metilpentenos, ciclo-hexeno, metilciclo-hexeno, decenos, undecenos, dodecenos, etc. Preferência particular é dada a monoolefinas-C_{10}-C_{14} lineares e ramificadas, particularmente, preferivelmente monoolefinas-C_{10}-C_{12} que têm 0 a 3 ramificações metila e/ou etila na cadeia lateral. A olefina origina-se preferivelmente das fontes dadas em WO

02/14266 ou WO 02/44114.

Por exemplo, olefinas-C_{10}-C_{12} podem ser usadas, as quais têm um grau médio de ramificação na faixa de 1 a 2,5, particularmente, preferivelmente 1 a 2,0, em particular 1 a 1,5 e especificamente 1 a 1,2. O grau de ramificação de uma olefina pura é definido aqui como o número de átomos de carbono que são unidos a três átomos de carbono, mais duas vezes o número de átomos de carbono que são unidos a 4 átomos de carbono. O grau de ramificação de uma olefina pura pode ser medido aqui facilmente após a hidrogenação total no alcano via ^{1}H RMN pela integração dos sinais dos grupos metila relativos aos prótons de metileno e metina.

Para misturas de olefinas, os graus de ramificação são pesados com as porcentagens molares, e, assim, um grau médio de ramificação é calculado.

As frações molares são otimamente determinadas aqui por meio de cromatografia de gás.

A natureza das ramificações na olefina é aqui, preferivelmente, de modo que, após hidrogenação, menos do que 10%, preferivelmente menos do que 5%, particularmente preferivelmente menos do que 1%, de alcanos são obtidos que não são tipos de metil-, dimetil-, etilmetil-e dietilalcanos. Isto significa que as ramificações são somente ramificações metila e etila.

As olefinas podem ser obtidas por reação de uma mistura de olefinas-C_4 em um catalisador de metátese para preparar uma mistura de olefinas compreendendo 2-penteno e/ou 3-hexeno e, opcionalmente, separando 2-penteno e/ou 3-hexeno, seguido por uma dimerização do 2-penteno e/ou 3-hexeno resultante na presença de um catalisador de dimerização para dar uma mistura compreendendo olefina-C_{10}-C_{12}, separando as olefinas-C_{10}-C_{12} e, opcionalmente, separando 5 a 30%, em peso, com base nas olefinas-C_{10}-C_{12} separadas, de constituintes com ponto de ebulição baixo das olefinas-C_{10}-C_{12}.

Para preparar um grau desejado de ramificação, é possível misturar olefinas lineares com as olefinas, ou separar algumas das olefinas fortemente ramificadas. No caso de misturação, 5 a 60%, em peso, por exemplo, de olefinas lineares podem ser adicionados.

O catalisador de metátese na metátese é preferivelmente selecionado de compostos de um metal de subgrupos VIb, VIIb ou VIIIb da Tabela Periódica dos Elementos.

O catalisador de dimerização usado é preferivelmente um catalisador que compreende pelo menos um elemento do subgrupo VIII da Tabela Periódica dos Elementos.

A mistura de olefinas-C_4 usada na metátese pode originar-se de quebra de vapor ou correntes de C_4 de refinaria. Primeiramente, butadieno é separado destas correntes junto com impurezas acetilênicas por extração e/ou hidrogenação seletiva. Isobuteno pode então ser separado por reação com um álcool na presença de um catalisador ácido para dar um éter. O éter e o álcool podem então ser separados. Impurezas oxigenadas podem então ser separadas da corrente de saída das etapas acima sobre materiais absorvedores apropriadamente selecionados. Isto é seguido pela reação de metátese, como é descrito.

Para outros detalhes individuais das respectivas etapas, pode-se fazer referência a WO 02/14266 e WO 00/39058.

As misturas de olefinas-C_{10}-C_{12} resultantes têm uma estrutura/linearidade ótimas. Isto significa que o grau de ramificação e a natureza da ramificação são otimamente escolhidos a fim de obter compostos alquilaromáticos vantajosos durante a alquilação. As misturas de olefinas-C_{10}-C_{12} podem ser otimamente ajustadas, por exemplo, misturando olefinas lineares. Durante a dimerização, preferência particular é dada à combinação de um catalisador apropriado com um procedimento apropriado a fim de chegar à mistura de olefinas-C_{10}-C_{12} ótima. Neste procedimento, as estruturas

desejadas são obtidas diretamente na alquilação. Neste caso, é possível prescindir da mistura de olefinas lineares e da separação de olefinas relativamente altamente ramificadas. Combinações dos procedimentos descritos também são possíveis.

Alternativamente, as olefinas ou álcoois usados para a alquilação podem ser obtidos como a seguir:

Uma mistura de hidrocarboneto é preparada, a qual compreende essencialmente monoolefinas com 4 a 6 átomos de carbono. A mistura de monoolefinas é então hidroformilada por reação com monóxido de carbono e hidrogênio na presença de um catalisador de hidroformilação para dar uma mistura de aldeídos. A mistura de aldeídos é então submetida a uma condensação com aldol para dar uma mistura de aldeídos α, β-insaturados condensados A mistura obtida deste modo é então hidrogenada com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação para dar uma mistura de álcoois saturados com 10 a 14 átomos de carbono. Esta mistura de álcool pode ser usada diretamente para a reação com o hidrocarboneto aromático na presença de um catalisador de alquilação. Alternativamente, a mistura de álcool resultante pode ser desidrogenada para dar uma mistura de olefinas que compreende essencialmente olefinas tendo 10 a 14 átomos de carbono.

A mistura de hidrocarbonetos contendo olefinas originalmente usada pode ser derivada de uma metátese de 1-buteno e 2-butano.

As olefinas usadas para a alquilação também podem ser obtidas por extração de parafinas predominantemente mono-ramificadas de cortes de querosene e desidrogenação subseqüente, por síntese de Fischer-Tropsch de olefinas ou parafinas, onde as parafinas são desidrogenadas, por dimerização de olefinas internas de cadeias mais curtas ou por isomerização de olefinas lineares ou parafinas, as parafinas isomerizadas sendo desidrogenadas, Procedimentos correspondentes são descritos em WO

02/44114.

Para a seqüência de metátese e dimerização, referência também pode ser feita a DE-A-199 32 060.

Como uma alternativa para olefinas, também é possível introduzir álcoois na reação desde que, em condições de alquilação aromática, estes rapidamente eliminam H_2O e formam olefinas. Álcoois são, assim, tratados como sendo equivalentes às olefinas formadas dos mesmos por desidratação.

Aromáticos apropriados são, por exemplo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos, preferivelmente benzeno, tolueno e etilbenzeno, particularmente, preferivelmente benzeno.

Catalisadores apropriados são ácidos heterogêneos, como, por exemplo, argilas, em particular montmorilonita ou materiais contendo montmorilonita, como, por exemplo, K10 e K20 de Südchemie, trocadores de íons fortemente ácidos, como, por exemplo, Amberlyst® 36 ou Amberlyst® 15 de Rohm & Haas ou Nafion® ou Nafion® /sílica de DuPont, óxidos de metal ácidos, como, por exemplo, $M(I)O_3$-$M(II)O_2$-M(I) = W, Mo e M(II) = Zr, Ti, Mn e/ou Sn, Al_2O_3-SiO_2, TiO_2-ZrO_2, TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, óxidos de metal sulfatados, como, por exemplo, ZrO_2-SO_3, TiO_2-SO_3, Al_2O_3-SO_3, WO_3-SO_3, Nb_2O_5-SO_3, heteropoliácidos suportados, como, por exemplo, PW_{12}-HPA/SiO_2, PMo_{12}-HPA/carbono, P_2W_{18}-HPA/TiO_2 e zeólitos.

Preferência particular é dada a zeólitos dos tipos de estrutura: BIK; BRE, ERI, CHA, DAC, EAB, EDI, EPI, FER, pentasiles com estrutura MFI ou MEL, faujasitas, como, por exemplo, Y, LTL, MOR, BEA, GME, HEU, KFI, MAZ, OFF, PAU, RHO, STI. Preferência particular é dada a L, Y, incluindo os tipos USY, BEA e MOR.

Estes zeólitos são preferivelmente usados na forma H e/ou La, apesar de traços de Na, K, Mg ou Ca poderem estar presentes dependendo da preparação. Troca parcial ou completa do retículo de alumínio por B, Ga ou

Fe é possível.

O catalisador pode, por exemplo, ser usado diretamente como pó fino em suspensão, no caso de zeólitos, estes são, por exemplo, tamanhos de partícula entre 100 nm e alguns µm. No entanto, na maioria dos casos, estes catalisadores são conformados juntos com materiais aglutinantes para dar corpos conformados com um diâmetro de 0,1-5 mm. Para uso em leitos fixos, 1-3 mm são preferidos, em suspensão, 0,001-1 mm, em leitos em movimento, 0,1-3 mm. Aglutinantes apropriados são em particular argilas, óxidos de alumínio, como, por exemplo, Purals, Sirals e Versals e sílicas gel. Além disso, cargas inertes como SiO_2 (por exemplo, Aerosil (de Degussa) podem ser adicionadas.

Exemplos de corpos formados apropriados são tabletes, pequenos filamentos, anéis, filamentos estriados, extrudados de estrela ou roda.

Os catalisadores têm preferivelmente áreas superficiais específicas de 30 a 2000 m^2/g, preferivelmente 100 a 700 m^2/g. O volume dos poros com um diâmetro de 2-20 nm é tipicamente 0,05-0,5 ml/g, preferivelmente 0,1-0,3 ml/g, o dos poros de 20-200 nm é tipicamente 0,005 a 0,2 ml/g, preferivelmente 0,01 a 0,1 ml/g, e o dos poros de 200-2000 nm é tipicamente 0,05-0,5 ml/g, preferivelmente 0,05 a 0,3 ml/g.

Catalisadores desativados podem, na maioria dos casos, ser regenerados por queima em ar ou exauridos em ar a 250-550°C. Alternativamente, um tratamento com compostos que têm um efeito oxidante em temperaturas mais baixas – opcionalmente, também, na fase líquida – é possível, nesta conexão faz-se menção, em particular, a NO_x, H_2O_2 e os halogênios. A regeneração pode ser realizada diretamente no reator de alquilação ou externamente.

A alquilação realiza-se, preferivelmente, na fase líquida, isto é, sem fase de gás, que pode ser obtida por uma pressão de sistema

correspondente. A pressão é geralmente a pressão autógena (a pressão de vapor do sistema) ou maior. As temperaturas de alquilação são, preferivelmente, 100 a 250°C, particularmente, preferivelmente 120 a 220°C, muito particularmente, preferivelmente 130 a 200°C. Pressões apropriadas estão, por exemplo, na faixa de 1 a 35 bar.

Quando se seleciona o catalisador, deve ser assegurado que a formação de compostos que retêm átomos de carbono com um índice H/C de 0 no radical alquila é minimizada. O índice H/C define aqui o número de átomos de hidrogênio por átomo de carbono no radical alquila. Os compostos alquilaromáticos obtidos de acordo com a invenção têm uma fração característica de átomos de carbono primários, secundários, terciários e quaternários no radical alquila (cadeia lateral). Em particular, compostos devem ser formados, os quais, em média, têm um a três átomos de carbono com um índice H/C de um no radical alquila. Isto pode ser obtido, em particular, através da escolha de catalisadores apropriados que, por outro lado, suprimem a formação dos produtos indesejados como um resultado de sua geometria, e, por outro lado, no entanto, permitem uma taxa adequada de reação.

Preferivelmente, as misturas de compostos alquilaromáticos de acordo com a invenção têm somente uma pequena fração de átomos de carbono no radical alquila com um índice H/C de zero. Preferivelmente, a fração de átomos de carbono no radical alquila com um índice H/C de zero é, como uma média de todos os compostos, < 15%, particularmente, preferivelmente < 10%. A fração de átomos de carbono, radical alquila com um índice H/C de zero, que estão ligados simultaneamente aos aromáticos é, preferivelmente, pelo menos 80%, particularmente, preferivelmente pelo menos 90%, em particular pelo menos 95%, de todos os átomos de carbono no radical alquila com um índice H/C de zero.

Preferivelmente, as misturas de compostos alquilaromáticos

obtidas de acorro com a invenção têm, em média, 1 a 3, preferivelmente até 1 a 2,5, particularmente preferivelmente 1 a 2, átomos de carbono na cadeia lateral (isto é, sem contar os átomos de carbono aromáticos) com um índice de H/C de 1. A fração de compostos com três átomos de carbono deste tipo é preferivelmente menos do que 30%, particularmente, preferivelmente menos do que 20%, em particular menos do que 10%.

A fração de átomos de carbono que têm um certo índice de H/C pode ser controlada através de escolha apropriada do catalisador usado. Catalisadores preferidos com os quais distribuições de H/C vantajosas são obtidas são mordenita, beta-zeólito, L-zeólito e faujasitas. Preferência particular é dada a mordenita e faujasitas.

Durante a reação – a reação global de aromático:olefina – isto é, calculada nos reatores totais – está geralmente entre 1:1 e 100:1, preferivelmente 2:1 a 20:1 (relação molar). A relação global refere-se aqui à relação da soma de todas as correntes de aromáticos na cascata com relação à soma de todas as correntes de olefina na cascata.

Os compostos alquilaromáticos obtidos podem então ser sulfonatados e neutralizados em alquilarilsulfonatos. A invenção, assim, também refere-se a um processo para a preparação de compostos alquilaromáticos reagindo olefinas-C_{3-30}, ou álcoois dos quais olefinas-C_{3-30} são formadas nas condições de reação, com um hidrocarboneto aromático na presença de um catalisador de alquilação, onde a reação é realizada em uma cascata de reatores de pelo menos dois reatores, onde cada um dos reatores compreende o catalisador de alquilação, pelo menos 80% do hidrocarboneto aromático são alimentados no primeiro reator da cascata de reatores, e pelo menos 40% das olefinas são alimentados de modo intermediário após o primeiro reator.

As alquilarilas são convertidas em alquilarilsulfonatos, por exemplo, por sulfonação (por exemplo, com SO_3, óleo, ácido clorossulfônico,

preferivelmente com SO_3) e neutralização (por exemplo, com compostos Na, K, NH_4, Mg, preferivelmente com compostos Na). Sulfonação e neutralização são adequadamente descritas na literatura e são realizadas de acordo com a arte anterior. A sulfonação é preferivelmente realizada em um reator de película cadente, mas também pode realizar-se em um reator de tanque agitado. Sulfonação com SO_3 é preferida a sulfonação com óleo.

Os compostos preparados pelo processo descrito podem ser usados para a preparação de detergentes e limpadores, como é descrito em WO 02/14266. Esta referência da literatura também especifica outros ingredientes para detergentes e limpadores.

A invenção é ilustrada pelos exemplos abaixo:

Exemplos

Preparação do catalisador:

4000 g de Mordenite FM-8 (de Uetikon, Si:Al = 12,2 mol/mol) foram compactados com 2670 g de Pural® SB (de Sasol), 133 g de HCOOH e 3500 g de H_2O dest. em um amassador de laboratório, durante 45 minutos, e extrudados para dar filamentos pequenos com um diâmetro de 1,5 mm. Estes foram calcinados durante 16 h a 500°C em ar e cortados em lascas em uma fração de peneira de 0,3 – 0,5 mm.

O catalisador tinha uma área superficial específica de acordo com Langumir de 519 ± 5 m^2/g – calculada de N_2-isotermas de 5 pontos de acordo com DIN 66131.

Construção dos reatores:

Cada reator consistiu de um tubo de aço inoxidável V2a em serpentina com um volume interno de 200 ml, uma placa de peneira e um filtro de 5 μm na saída. A circulação de líquidos foi efetuada por meio de uma bomba HPLC (de Kontron). A relação de circulação: alimentação foi sempre cerca de 10:1. Os reatores foram aquecidos por um forno circulatório. O leito de catalisador de 70 g estava localizado entre dois leitos inertes de contas de

vidro de quartzo cada uma de cerca de 20 g. Cada reator operou em uma pressão de sistema de 30 bars, que foi aplicada pelas bombas de alimentação (bombas HPLC de Kontron) e mantido por uma unidade de transbordamentos.

Procedimento experimental:

Antes do início da experiência, as lascas de catalisador introduzidas nos reatores foram ativadas com vigor durante 5 h a 500°C com ar sintético e então resfriadas, e cada reator carregado com benzeno puro. Elas então são aquecidas a 160°C, e as circulações e alimentações iniciadas. As correntes de alimentação são purificadas por um leito de catalisador e peneira molecular 3A mantida em temperatura ambiente.

O dodeceno usado origina-se da dimerização catalisada com níquel de 3-hexeno pelas variantes a) ou b) abaixo:

Variante a)

Uma fração de C_4 isenta de butadieno com um teor de buteno de 84,2%, em peso, e uma relação molar de 1-buteno para 2-butenos de 1: 1,06 é passada continuamente a 40°C e 10 bar sobre um reator tubular carregado com catalisador heterogêneo de R_2O_7/Al_2O_3. A velocidade espacial do catalisador é de 4500 kg/m^2h no exemplo. O produto da reação é separado por destilação e compreende os seguintes componentes (dados em porcentagem em massa):

eteno 1,15%; propeno 18,9%, butanos 15,8%, 2-butenos 19,7%, 1-buteno 13,3%, isobuteno 1,0%, 2-penteno 19,4%, metilbutenos 0,45%, 3-henexeo 10,3%.

2-Penteno e 3-hexeno são obtidos do produto por destilação em purezas de > 99%, em peso.

Variante b)

Dimerização contínua de 3-hexeno em um processo de leito fixo.

Catalisador: 50% de NiO, 34% de SiO_2, 13% de TiO_2, 3%

de Al_2O_3 (de acordo com DE 43 39 713) usados como lascas de 1-1,5 mm (100 ml), condicionados durante 24 h a 160°C em N_2

Reator: isoterma, reator Ø de 16 mm

WHSV: 0,25 kg/l.h

Pressão: 20 a 25 bar

Temperatura: 100 a 160°C

Temper. (°C) Pressão (bars) Horas em operação Líquido produzido (g/h)	Alimentação	100 20 12 24	120 20 19 27	140 20 36 27	160 25 60 28	160 25 107 27	Prod. coletado	C_{12} Destil.
Composição								
(%, em peso)								
C_6	99,9	68,5	52,7	43,6	57,0	73,2	n.d.	0,1
C_7-C_{11}	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2		-
C_{12}		25,9	38,6	44,0	35,6	23,6		99,9
C_{13}+		5,4	8,5	12,1	7,2	3,0		-
Conversão		31,4	47,2	56,4	42,9	26,7		
Seletivid. de C_{12}		82,5	81,8	78,2	83,0	88,4		
(%, em peso)								
Teor de S no	< 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Líquido								
Produzido								
(ppm)								

O produto coletado foi destilado em uma pureza C_{12} de 99,9%, em peso.

Análise:

n-Octano e n-hexadecano são pesados nas amostras, a determinação do rendimento realiza-se por meio de GC-FID (coluna 50 m DB-5, película de 0,1 μm) pelo método do padrão interno (benzeno baseado em octano, MLAB ou hexadecano). A olefina não reagida é determinada por meio de GC-MS relativo a n-octano como padrão interno. O erro absoluto é cerca de 3% absolutos.

Exemplo Comparativo 1 – um reator:

Um reator com 70 g de catalisador foi usado. A relação benzeno: dodeceno foi 5 mol: 1 mol, a carga de alimentação 0,42 g de

alimentação/g de catalisador/h, isto é 29,4 g/h. As seguintes conversões e rendimentos foram medidos:

Tempo de ciclo [h]	Olefina		Benzeno	
	Rendimento [%mol]	Conversão [%mol]	Rendimento [%mol]	Conversão [%mol]
19	80%	100%	16%	24%
26	83%	100%	17%	25%
42,5	84%	100%	17%	25%
50	84%	100%	17%	24%
67	83%	100%	17%	24%
73,5	85%	100%	17%	25%
95,5	88%	100%	18%	25%
120	87%	100%	17%	24%
139	89%	100%	18%	23%
146	88%	100%	17%	23%
163	83%	100%	17%	22%
170	76%	98%	15%	21%
187	42%	50%	8%	13%
194	39%	42%	8%	18%

Resultado:

Após cerca de 160 h, o catalisador foi desativado em uma extensão tal que conversão total não pode ser mais obtida.

Exemplo 2 – cascata de 3 reatores:

Foram usados três reatores, cada um com 70 g de catalisador. O primeiro reator foi carregado com uma mistura na relação benzeno: dodeceno = 15 mol: 1 mol e uma velocidade espacial de 0,336 g/g/h. O segundo reator recebe a corrente de produto do primeiro reator mais 0,042 g/g/h de dodeceno. O terceiro reator compreende a corrente de produto do segundo reator mais 0,042 g/g/h de dodeceno. Isto corresponde a uma carga total de 0,42 g/g/h em uma relação de alimentação global de 5 mol: 1 mol. Após um tempo de ciclo de 65 h, a corrente de alimentação principal foi comutada, por meio de válvulas, da seqüência 1-2-3 para seqüência 2-3-1, após 130 h de 2-3-1 para 3-1-2 e após 195 de 3-1-2 para 1-2-3. As seguintes conversões e rendimentos foram medidos em uma cascata total:

Tempo de ciclo [h]	Olefina		Benzeno	
	Rendimento [%mol]	Conversão [%mol]	Rendimento [%mol]	Conversão [%mol]
20	81%	100%	16%	24%
28	85%	100%	17%	25%
50	86%	100%	17%	24%
65,5	85%	100%	17%	24%
72,5	86%	100%	17%	25%
94,5	90%	100%	18%	25%
117	89%	100%	18%	24%
141	91%	100%	18%	23%
147	89%	100%	17%	23%
161	90%	100%	17%	24%
168	89%	100%	19%	25%
186	91%	100%	18%	22%
192	90%	100%	18%	23%
199	85%	98%	17%	22%
214	54%	60%	10%	14%
230,5	20%	22%	5%	7%

Resultado:

Assim como um aumento na seletividade com relação a dodeceno em cerca de 2 pontos percentuais, uma vida útil em serviço de catalisador que foi aumentada em 22% (199 em vez de 163 h) com relação a um reator foi registrada.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de compostos alquilaromáticos por reação de olefinas-C_{3-30}, ou álcoois dos quais olefinas-C_{3-30} são formadas sob as condições de reação, com um hidrocarboneto aromático na presença de um catalisador de alquilação, caracterizado pelo fato de que compreende realizar a reação em uma cascata de reatores de pelo menos dois reatores, onde cada um dos reatores compreende o catalisador de alquilação, pelo menos 80% do hidrocarboneto aromático são alimentados no primeiro reator da cascata de reatores, e pelo menos 40% das olefinas são alimentados de modo intermediário após o primeiro reator, em que a ordem dos reatores na cascata é trocada em intervalos de tempo, de modo que cada reator assume cada uma das posições na cascata durante o mesmo período de tempo.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cascata de reatores tem pelo menos três reatores e a olefina é alimentada de modo intermediário antes de cada um dos reatores.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que, em cada caso, proporções iguais da olefina são alimentadas em cada reator.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a olefina é alimentada de modo intermediário antes de cada um dos reatores e a quantidade de olefina alimentada de modo intermediário, em cada caso, é controlada por bombas individuais, válvulas, bocais, diafragmas ou orifícios de modo que, em cada reator, a mesma produtividade em incrementos é obtida, com base na respectiva quantidade de catalisador.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que os reatores na cascata têm, cada um, características de um reator de tanque agitado.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 5, caracterizado pelo fato de que a alquilação é realizada na fase líquida, em temperaturas na faixa de 100 a 250 °C.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o catalisador de alquilação é um catalisador heterogêneo selecionado dentre argilas ácidas, trocadores iônicos ácidos, óxidos de metal ácidos, óxidos de metal sulfatados, heteropoliácidos suportados e zeólitos.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que as olefinas-C_{10-12} são usadas, as quais têm um grau médio de ramificação de pelo menos 0,5.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que as olefinas-C_{10-12} são obtidas por reação de uma mistura de olefina-C_4 sobre um catalisador de metátese para preparar uma mistura de olefinas compreendendo 2-penteno e/ou 3-hexeno, e, opcionalmente, separar 2-penteno e/ou 3-hexeno, e dimerizar o 2-penteno e/ou 3-hexeno resultante na presença de um catalisador de dimerização para dar uma mistura compreendendo olefinas-C_{10-12}, opcionalmente seguido por separação das olefinas-C_{10-12} e separação de 5 a 30%, em peso, com base nas olefinas-C_{10-12} separadas, de constituintes com ponto de ebulição baixo das olefinas-C_{10-12}.

10. Processo para a preparação de alquilarilsulfonatos compreendendo

a) reagir uma mistura de olefina-C_4 sobre um catalisador de metátese para preparar uma mistura de olefinas compreendendo 2-penteno e/ou 3-hexeno, e, opcionalmente, separar 2-penteno e/ou 3-hexeno,

b) dimerizar o 2-penteno e/ou 3-hexeno obtido no estágio a), na presença de um catalisador de dimerização, para dar uma mistura compreendendo olefinas-C_{10-12}, opcionalmente separando as olefinas-C_{10-12} e separando 5 a 30%, em peso, com base nas olefinas-C_{10-12} separadas, de constituintes com ponto de ebulição baixo das olefinas-C_{10-12},

c) reagir as misturas de olefinas-C_{10-12} obtidas no estágio b) com um hidrocarboneto aromático, na presença de um catalisador de alquilação, para formar compostos alquilaromáticos, onde, antes da reação, 0 a 60%, em peso, com base nas misturas de olefinas-C_{10-12} obtidas no estágio b), de olefinas lineares podem adicionalmente ser adicionados,

d) sulfonatar os compostos alquilaromáticos obtidos no estágio c) e neutralizar os mesmos para dar alquilarilsulfonatos, onde, antes da sulfonação, 0 a 60%, em peso, com base nos compostos alquilaromáticos obtidos no estágio c), alquilbenzenos lineares podem adicionalmente ser adicionados se nenhuma adição deste tipo ocorrer no estágio c),

e) misturar, opcionalmente, os alquilarilsulfonatos obtidos no estágio d) com 0 a 60%, em peso, com base nos alquilarilsulfonatos obtidos no estágio d), de alquilarilsulfonatos, se nenhuma destas adições ocorrer nos estágios c) e d),

caracterizado pelo fato de que a reação no estágio c) é realizada de acordo com um processo definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

RESUMO

"PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ALQUILAROMÁTICOS E PARA A PREPARAÇÃO DE ALQUILARILSULFONATOS"

A invenção refere-se a um método para produzir compostos alquilaromáticos por reação de olefinas-C_{3-30}, ou álcoois dos quais olefinas-C_{3-30} são formadas sob as condições de reação, com um hidrocarboneto aromático na presença de um catalisador de alquilação. A reação é realizada em uma cascata de reatores consistindo de pelo menos dois reatores, onde cada um dos reatores contém o catalisador de alquilação, pelo menos 80% do hidrocarboneto aromático são alimentados no primeiro reator da cascata de reatores, e pelo menos 40% das olefinas são alimentados em um modo intermediário após o primeiro reator.