



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

## CARTA PATENTE N.º PI 0408593-0

*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 0408593-0

(22) Data do Depósito : 19/03/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 07/10/2004

(51) Classificação Internacional : B01J 38/50; B01J 38/56; B01J 29/90; C07C 2/66; C07C 6/00

(30) Prioridade Unionista : 21/03/2003 US 60/457.084

(54) Título : MÉTODO PARA REATIVAÇÃO DE CATALISADOR DE ZEÓLITO

(73) Titular : Stone & Webster Process Technology, Inc., Sociedade Norte-Americana. Endereço: 1430 Enclave Parkway, Houston, Texas 77077, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : SHYN-YUAN HENRY HWANG. Endereço: 31 Tirrell Crescent Newton MA 02139, Estados Unidos.; Waheed A. Mukaddam. Endereço: 72 Pleasant Street Cambridge MA, Estados Unidos, CEP: 02139.; Francis A. Demers. Endereço: P.O. Box 686, Squam Lakes Road Holderness NH, Estados Unidos, CEP: 03245.; DANA JOHNSON. Endereço: 13 Whirty Circle Hopkinton MA, Estados Unidos, CEP: 01748.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 29/07/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 29 de Julho de 2014.

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

15 de Novembro  
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
de 1889

**MÉTODO PARA REATIVAÇÃO DE CATALIZADOR DE ZEÓLITO****Referência Cruzada a Pedidos Relacionados:**

A presente invenção reivindica prioridade do Pedido Provisório dos Estados Unidos No. de Série 60/457.084, depositado em 21 de Março de 2003.

**Antecedentes da Invenção:**

A reação catalítica de aromáticos e olefinas na presença de catalisadores de zeólito ácidos tem sido usada na maioria dos processos químicos avançados para a produção de compostos aromáticos de alquila, tais como cumeno e etilbenzeno. Desde o início da década de 1990, novas tecnologias com cumeno baseadas em zeólito foram desenvolvidas pela Mobil/Badger, Dow/Kellogg, UOP e outras. Essas tecnologias de cumeno trazem a alquilação de benzeno com propileno em fase líquida na presença de um catalisador de zeólito ácido sólido. Um processo desenvolvido pela CDTech realiza a alquilação de benzeno e propileno em fases misturadas em uma coluna de destilação catalítica que aloja dispositivos de destilação e vários catalisadores de zeólito.

Catalisadores que podem ser usados para alquilação de benzeno com propileno e também para transalquilação de benzeno e poliisopropilbenzenos em fase líquida incluem zeólito beta, zeólito Y, zeólito ômega, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58, MCM-68, faujasita, mordenita, silicatos de magnésio cristalinos porosos e zircônia modificada por tungstato, todos os quais são conhecidos na técnica.

MCM-22 e seu uso para catalisar a síntese de aromáticos de alquila são descritos, por exemplo, nas Pats.

U.S. Nos. 4.954.325 (Rubin), 4.992.606 (Kushnerick),  
5.077.445 (Le), 5.334.795 (Chu) e 5.900.520 (Mazzone). MCM-  
36 e seu uso na síntese de aromáticos de alquila são  
descritos nas Pats. U.S. Nos. 5.250.277 (Kresge), 5.292.698  
5 (Chu) e 5.258.565 (Kresge). MCM-49 e seu uso na síntese de  
aromáticos de alquila são descritos nas Pats. U.S. Nos.  
5.236.575 (Bennett), 5.493.065 (Cheng) e 5.371.310  
(Bennett). MCM-56 e seu uso para catalisar a síntese de  
aromáticos de alquila são descritos nas Pats. U.S. Nos.  
10 5.362.697 (Fung), 5.453.554 (Cheng), 5.536.894 (Degnan),  
5.557.024 (Cheng) e 6.051.521 (Cheng). MCM-58 e seu uso  
para a produção de aromáticos de alquila são descritos nas  
Pats. U.S. Nos. 5.437.855 (Valyoscsik) e 5.569.805 (Beck).  
MCM-68 e seu uso para a produção de aromáticos de alquila  
15 são descritos na Pat. U.S. No. 6.049.019 (Calabro).

O uso de zircônia modificada com tungstato para  
catalisar a síntese de aromáticos de alquila é descrito na  
Pat. U.S. No. 5.563.311 (Chang). A Pat. U.S. No. 5.081.323  
(Innes) ensina um processo de alquilação ou transalquilação  
20 em fase líquida usando zeólito beta. A produção de cumeno  
sobre zeólito Y é descrita nas Pats. U.S. Nos. 5.160.497  
(Juguin) e 5.240.889 (West). As Pats. U.S. Nos. 5.030.786  
(Shamshoum) e 5.980.859 (Gajda) e a Patente Européia No. 0  
467 007 (Butler) descreve a produção de compostos  
25 aromáticos de alquila com zeólito Beta, zeólito Y e zeólito  
Omega. As Pats. U.S. Nos. 5.522.984 (Gajda), 5.672.799  
(Perego), 5.980.859 (Gajda) e 6.162.416 (Gajda) ensinam a  
produção de cumeno com zeólito beta. O uso de zeólito de  
mordenita na produção de benzenos monoalquilados, tais como  
30 cumeno e etilbenzeno, é descrito na Pat. U.S. No. 5.198.595

(Lee). A produção de etilbenzeno com catalisador de zeólito tornado seletivo *in situ* é descrita na Pat. U.S. No. 5.689.025 (Abichandani).

O primeiro processo de etilbenzeno baseado em zeólito, desenvolvido conjuntamente pela Mobil e Badger no início da década de 1980, utilizava alquilação em fase vapor de benzeno com etileno e transalquilação em fase vapor de benzeno e polietilbenzeno. As etapas de alquilação e transalquilação desse processo anterior eram realizadas na presença de catalisadores ZSM-5 ácidos sólidos. A produção de etilbenzeno com ZSM-5 é descrita na Pat. U.S. No. 5.175.185 (Chu). Várias tecnologias de etilbenzeno baseadas em zeólito em fase líquida foram desenvolvidas no final da década de 1980 e na década de 1990 pela UOP/Lummus, Mobil/Badger e outras. A alquilação de benzeno com etileno e a transalquilação de benzeno e polietilbenzenos foram realizadas na fase líquida na presença de catalisadores de zeólito ácidos sólidos. Catalisadores que podem ser usados para alquilação de benzeno com etileno e transalquilação de benzeno e polietilbenzenos em processos em fase líquida incluem zeólito beta, zeólito Y, zeólito Omega, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58, MCM-68, faujasita, mordenita, silicatos de magnésio cristalino poroso e zircônia modificada por tungstato. Um processo desenvolvido pela CDTech realiza alquilação de benzeno e etileno em fases misturadas em uma coluna de destilação catalítica que abriga dispositivos de destilação e vários catalisadores de zeólito.

A produção de etilbenzeno sobre zeólitos com tamanho intermediário de poro é descrita nas Pats. U.S. Nos.

3.751.504 (Keown), 4.547.605 (Kressge) e 4.016.218 (Haag).  
As Pats. U.S. Nos. 4.169.111 (Wight) e 4.459.426 (Inwood)  
divulgam a produção de etilbenzeno sobre zeólitos com  
tamanho de poro grande, tal como zeólito Y. A síntese de  
5 zeólito ZSM-12 é descrita na Pat. U.S. No. 5.021.141  
(Rubin). Um processo para a produção de etilbenzeno sobre  
zeólito ZSM-12 é descrito na Pat. U.S. No. 5.907.073  
(Kumar). A produção de etilbenzeno sobre zeólito de  
mordenita é descrita na Pat. U.S. No. 5.430.211 (Pogue). A  
10 síntese em fase líquida de etilbenzeno com zeólito beta é  
descrita nas Pats. U.S. Nos. 4.891.458 (Innes) e 6.060.632  
(Takamatsu). As Pats. U.S. Nos. 4.849.569 (Smith),  
4.950.834 (Arganbright), 5.086.193 (Sy), 5.113.031 (Sy) e  
5.215.725 (Sy) ensina vários sistemas para a produção por  
15 destilação catalítica de compostos aromáticos alquilados,  
incluindo etilbenzeno e cumeno.

A Pat. U.S. No. 5.902.917 (Collins) ensina um processo  
para a produção de aromáticos de alquila, especialmente  
etilbenzeno e cumeno, em que uma primeira matéria-prima é  
20 alimentada a uma zona de transalquilação e o efluente todo  
da zona de transalquilação é, então, enviado em cascata  
diretamente para uma zona de alquilação junto com um agente  
de alquilação de olefina, especialmente etileno ou  
propileno.

25 A Pat. U.S. No. 6.096.935 (Schulz) ensina um processo  
para a produção de aromáticos de alquila usando uma zona de  
reação de transalquilação e uma zona de reação de  
alquilação. O efluente da zona de reação de transalquilação  
passa para a zona de reação de alquilação onde aromáticos  
30 no efluente da zona de reação de transalquilação são

alquilados aos aromáticos de alquila desejados. As Pats. U.S. Nos. 6.232.515 e 6.281.399 (Schulz) ensinam outros detalhes de processos para a produção e aromáticos de etila e isopropila usando uma zona de reação de transalquilação e uma zona de reação de alquilação.

A Pat. U.S. No. 6.313.362 (Green) ensina um processo de alquilação de aromáticos no qual o produto da alquilação é contatado com um meio de purificação em uma etapa de pré-reação em fase líquida para remover impurezas e formar uma corrente purificada. A corrente purificada pode, então, ser adicionalmente processada através de transalquilação em fase líquida para converter o composto aromático polialquilado em um composto aromático monoalquilado. O processo pode usar um catalisador de peneira molecular com um poro grande, tal como MCM-22, como o meio de purificação na etapa de pré-reação em virtude de sua elevada reatividade para alquilação, forte retenção de venenos de catalisador e baixa reatividade para oligomerização sob as condições do pré-reator. Olefinas, diolefinas, estireno, compostos orgânicos oxigenados, compostos contendo enxofre, compostos contendo nitrogênio e compostos oligoméricos são reivindicados como sendo removidos por meio desse processo.

A Pat. U.S. No. 6.479.721 (Gajda) ensina um processo para a alquilação de aromáticos com olefinas usando um catalisador sólido em que a proporção de olefina e/ou a concentração máxima de olefina no leito de catalisador de alquilação é mantida menor do que um limite máximo para reduzir a taxa de desativação de catalisador e a formação de difenilalcanos.

O pedido publicado PCT WO 02062734 (Chen) ensina um

processo para a produção de um produto aromático monoalquilado, tal como etilbenzeno e cumeno, utilizando uma zona de alquilação e uma zona de transalquilação em uma série ou em uma zona de reator de alquilação e transalquilação combinada. A presente invenção reivindica 5 minimizar a quantidade de material aromático em excesso que é usado e que precisa ser recuperado e subseqüentemente recirculado, assim, minimizando o custo de produção.

Processos para a produção de compostos aromáticos de dialquila sobre catalisadores de zeólito são ensinados em 10 numerosos documentos de patente. Por exemplo, as Pats. U.S. Nos. 4.086.287, 4.104.319, 4.143.084 e 4.982.030 (Kaeding) ensinam a produção de benzenos dialquil-substituídos, tais como para-etiltolueno e para-dietilbenzeno, através de etilação seletiva de mono alquil benzenos, tais como 15 tolueno e etilbenzeno, sobre catalisadores de zeólito de alumino-silicato cristalino, tais como ZSM-5, ZSM-5 modificado com óxido de magnésio e ZSM-5 modificado com um óxido de magnésio e ZSM-5 modificado com um 20 magnésio e um óxido de fósforo. A Pat. U.S. No. 4.100.217 (Young) ensina um processo para a produção seletiva de benzenos para-substituídos, tais como para-xileno, para-etiltolueno e para-dietilbenzeno, em que tolueno ou etilbenzeno é reagido com um agente de metilação ou 25 etilação na presença de um catalisador que consiste essencialmente de ZSM-23.

A Pat. U.S. No. 4.117.020 (Sun) ensina um processo para recuperar hidrocarbonetos aromáticos alquilados valiosos de um alcatrão com benzeno e/ou tolueno na 30 presença de uma quantidade catalítica de um catalisador de

peneira molecular de alumino-silicato cristalino. A invenção é mencionada como sendo eficaz na recuperação de etilbenzeno e dietilbenzenos através de contato do alcatrão resultante da alquilação de benzeno com etileno na presença de cloreto de alumínio com benzeno na presença de peneira molecular de zeólito Z em uma temperatura de pelo menos cerca de 240°C e em uma pressão de pelo menos cerca de 200 psi (1378,951 kPa). A Pat. U.S. No. 5.530.170 (Beck) ensina um processo para a alquilação de etilbenzeno com etileno para produzir seletivamente para-dietilbenzeno sobre um catalisador de zeólito, tal como ZSM-5, o qual foi tornado seletivo através de tratamentos múltiplos com um material silicoso. A Pat. U.S. No. 5.811.613 (Bhat) ensina um processo para alquilação em uma única etapa de etilbenzeno com etanol na presença de catalisador de zeólito de galo alumino-silicato. O produto para-dietilbenzeno pode ser recuperado diretamente do efluente do reator através de destilação simples.

Similarmente, vários documentos de patente descrevem processos de produção de diisopropilbenzenos sobre vários catalisadores de zeólito. Um documento de patente Japonesa, 56133224 (Tetsuo), ensina um processo para se obter seletivamente uma mistura isomérica de diisopropilbenzeno com um elevado teor de para-diisopropilbenzeno através de alquilação de cumeno com um agente de alquilação selecionado de uma olefina, um álcool e um haleto de alquila na fase vapor na presença de um catalisador consistindo de: (a) um zeólito de mordenita da extração de ácido permutado com íons de hidrogênio; ou (b) o zeólito permutado com um íon metálico ou outro óxido metálico que

não metais alcalinos e/ou impregnado com um óxido metálico. Um documento de patente mais recente, Pat. U.S. No. 4.822.943 (Burrress), ensina um processo para a propilação seletiva de cumeno com a produção seletiva de meta-  
5 diisopropilbenzeno e para-diisopropilbenzeno através de contato de misturas de cumeno e propileno com um catalisador ZSM-12 sob condições de propilação eficazes.

As Pats. U.S. Nos. 5.004.841 e 5.175.135 (Lee) ensinam processos para a produção de misturas de compostos  
10 aromáticos substituídos enriquecidos com isômeros alquilados lineares, tal como para-diisopropilbenzeno, através de alquilação de benzeno com um agente de alquilação, tal como propileno, na presença de um catalisador de zeólito de mordenita ácida. Um pedido  
15 publicado PCT recente, WO0226671 (Chen), ensina um processo para o preparo de um produto de dialquilbenzeno misturado, tal como diisopropilbenzenos, no qual uma proporção predominante acima de 60% em peso de isômero meta-dialquilbenzeno e uma proporção correspondentemente baixa  
20 do isômero orto-dialquilbenzeno, é produzido através de alquilação em fase líquida de uma alimentação adequada de olefina e aromáticos utilizando um catalisador de alquilação selecionado para intensificação da formação de meta-isômero seguido por ou realizado em combinação com uma  
25 intensificação de meta-isômero utilizando um catalisador selecionado para intensificação de formação de meta-isômero.

Desde o final da década de 1980, a alquilação de benzeno com etileno e propileno para a produção de  
30 etilbenzeno e cumeno sobre catalisadores de zeólito sob

condições de fase líquida ou fase líquida parcial vem obtendo aceitação entre os produtores desses compostos aromáticos de alquila em virtude da maior pureza do produto e maior rendimento do produto obtidos por meio dessas 5 tecnologias, comparado a tecnologias competitivas mais antigas. Essas tecnologias de alquilação baseadas em zeólito em fase líquida, em particular, têm suplementado as tecnologias baseadas em cloreto de alumínio e ácido fosfórico sólido mais antigas e menos eficazes em virtude 10 de sua maior qualidade do produto e menores custos de capital e operação. Essas tecnologias baseadas em zeólito também proporcionam vantagens adicionais com relação às tecnologias mais antigas pelo fato de que elas são não corrosivas e benignas ambientalmente.

15 Os processos de aromáticos de alquila baseados em zeólito em fase líquida e fase líquida parcial incluem, tipicamente, uma seção de reação que compreende: (a) uma zona de alquilação em que os aromáticos e olefina de alimentação reagem ao produto aromático de alquila 20 desejado, alguns subprodutos recuperáveis (utilizáveis) e alguns subprodutos irre recuperáveis (não utilizáveis); (b) uma zona de transalquilação em que os subprodutos recuperáveis recuperados reagem com aromáticos de alimentação para formar o produto aromático de alquila 25 desejado adicional e (c) uma seção de separação para isolar e recuperar o produto aromático de alquila desejado, recuperar e reciclar aromáticos de alimentação não convertidos e subprodutos recuperáveis e isolar e purgar os 30 de reação pode compreender uma zona combinada de

alquilação/transalquilação (integrada).

Nas tecnologias de alquilação de aromáticos de alquila em fase líquida ou fase líquida parcial acima descritas, é típico operar os reatores de alquilação em temperaturas entre cerca de 150°F (66°C) e 900°F (482°C) e em uma proporção molar global de aromáticos para olefina tipicamente na faixa entre cerca de 1:1 e 10:1 para controlar a proporção de subprodutos produzidos junto com os compostos aromáticos de alquila desejados. A velocidade espacial horária em peso de alimentação de olefina global para tais processos está, tipicamente, na faixa entre cerca de 0,05 e 20 h<sup>-1</sup>.

A reação de transalquilação em fase líquida ocorre sobre catalisador(es) de transalquilação de zeólito adequado(s) em temperaturas entre cerca de 150°F (66°C) e 900°F (482°C) e em uma proporção em peso global de aromáticos para subprodutos tipicamente em uma faixa entre cerca de 0,2:1 e 20:1 para controlar a proporção de subprodutos produzidos junto com os compostos aromáticos de alquila desejados. A velocidade espacial horária em peso de alimentação no transalquilador global está, tipicamente, na faixa de entre cerca de 0,1 e 20 h<sup>-1</sup>.

Com uma zona de alquilação/transalquilação integrada, a zona de alquilação/transalquilação combinada é, tipicamente, operada em temperaturas entre cerca de 150°F (66°C) e 900°F (482°C) e em uma proporção molar global de aromáticos para olefina de alimentação na faixa entre cerca de 1:1 e 10:1 para controlar a proporção de subprodutos produzidos junto com os compostos aromáticos de alquila desejados e com uma velocidade espacial horária em peso de

alimentação de olefina global em uma faixa de entre cerca de  $0,05 \text{ h}^{-1}$  e  $20 \text{ h}^{-1}$ . A proporção em peso global de aromáticos para subprodutos é, de preferência, mantida em uma faixa entre cerca de 0,2:1 e 20:1 para controlar a  
5 quantidade de subprodutos produzidos junto com os compostos aromáticos de alquila desejados. O processo de alquilação/transalquilação combinado pode ser operado em fase líquida ou fase líquida parcial.

Embora uma série de diferentes catalisadores de zeólito possa ser usada na produção de compostos aromáticos  
10 de alquila, tais como etilbenzeno e cumeno em fase líquida ou fase líquida parcial, conforme descrito acima, alguns dos catalisadores de zeólito que poderiam ser empregados em tais processos também promovem a oligomerização das  
15 olefinas na alimentação. Alguns dos oligômeros de olefina mais pesados que podem ser formados sobre esses catalisadores de zeólito podem se acumular sobre o catalisador ao longo do tempo e fazer com que a atividade catalítica decline gradualmente com o tempo. O declínio  
20 gradual na atividade do catalisador de alquilação, se não recuperado com o tempo, eventualmente pode tornar o catalisador inútil para produção adicional de compostos aromáticos de alquila desejados, em virtude de um declínio na conversão da matéria-prima ou um declínio no rendimento,  
25 seletividade e/ou pureza do produto. O catalisador empregado, então, precisará ser regenerado ou reativado antes que ele possa ser usado novamente para a produção adicional dos compostos aromáticos de alquila desejados ou mesmo ele poderia ser descartado e substituído por  
30 catalisador fresco.

Em virtude da concentração relativamente alta de olefina no reator de alquilação de aromáticos, tipicamente cerca de 1 por cento em peso ou mais e das baixas temperaturas empregadas em uma reação de alquilação de aromáticos em fase líquida ou fase líquida parcial, a formação de oligômeros de olefina sobre o catalisador de zeólito utilizado para a reação de alquilação e o acúmulo de tais oligômeros sobre o catalisador de zeólito pode levar à rápida desativação de alguns catalisadores de zeólito, desse modo, limitando gravemente a extensão de operação desses catalisadores antes que regeneração e reativação sejam requeridas. Uma razão principal pela qual a formação de oligômeros sobre o catalisador de zeólito e a resultante degradação gradual de atividade do catalisador se tornam particularmente graves em operações em fase líquida ou em fase líquida parcial é que as baixas temperaturas da reação de alquilação empregadas em tais operações não promovem a remoção contínua eficaz de oligômeros da superfície do catalisador de zeólito, tal como através de craqueamento dos oligômeros em compostos de hidrocarboneto mais leves e/ou através de desabsorção e/ou difusão dos oligômeros e seus fragmentos.

Além disso, as baixas temperaturas de reação empregadas em operações modernas de alquilação em fase líquida ou em fase líquida parcial, transalquilação e alquilação/transalquilação combinadas permitem que material básico, compostos polares e contaminantes contendo nitrogênio substanciais nos estoques de alimentação adsorvam e se acumulem sobre os locais ativos do catalisador de zeólito, desse modo, bloqueando o acesso dos

reagentes aromáticos e de olefina aos locais ativos e, assim, reduzindo a atividade do catalisador gradualmente com o tempo. O acúmulo a longo prazo de tais materiais básicos, compostos polares e/ou contaminantes contendo nitrogênio dos estoques de alimentação reduz significativamente o número de locais ativos disponíveis para os reagentes e, assim, diminui a atividade do catalisador em um ponto tal que o catalisador é tornado substancialmente inútil para a produção de compostos aromáticos de alquila desejados, quer em virtude de um declínio na conversão da matéria-prima ou em virtude de uma deterioração no rendimento, seletividade e/ou pureza do produto. O catalisador empregado, então, precisará ser regenerado ou reativado antes que ele possa ser usado novamente para a produção adicional dos compostos aromáticos de alquila desejados ou mesmo ele deve ser descartado e substituído por catalisador fresco.

O catalisador desativado pelo acúmulo de oligômeros sobre o catalisador pode, algumas vezes, ser pelo menos parcialmente regenerado ou reativado através de remoção desses oligômeros mais pesados através de hidrogenação e craqueamento dos oligômeros sobre o catalisador consumido em hidrocarbonetos leves que desabsorvem do catalisador e são transportados pelo gás de extração. Em virtude das elevadas temperaturas requeridas para realizar tal procedimento de extração de hidrogênio, pelo menos uma parte do material básico, compostos polares e contaminantes contendo nitrogênio que também se acumulou sobre o catalisador e ocupou locais ativos durante uso normal, desse modo, causando desativação adicional do catalisador,

também pode ser craqueada e/ou desabsorvida.

Outra abordagem para reativação do catalisador desativado pelo acúmulo de oligômeros é através de extração do catalisador consumido com hidrocarbonetos substancialmente inertes diferentes dos estoques de 5 alimentação. Ainda outra abordagem para regeneração ou reativação de catalisador desativado pelo acúmulo de oligômeros é conduzir uma "queima de ar" controlada em um esforço para oxidar todos os materiais carbonáceos, 10 incluindo os oligômeros, depositados sobre o catalisador consumido para formar monóxido de carbono, dióxido de carbono e água, os quais desabsorvem rapidamente do catalisador e são transportados pelo gás de regeneração. Similar à abordagem de extração de hidrocarboneto discutida 15 acima, em virtude das elevadas temperaturas empregadas durante um processo de "queima de ar", a maioria do material básico, compostos polares e contaminantes contendo nitrogênio que se tornou adsorvido sobre o catalisador durante uso normal e ocupou locais ativos, desse modo, 20 desativando o catalisador, também pode ser desabsorvida.

Dentre os três procedimentos mencionados acima, a queima de ar controlada é usualmente considerada como sendo a forma mais eficaz de recuperação de atividade do catalisador. Não apenas substancialmente todos os compostos 25 oligoméricos (poliméricos), material básico, compostos polares e contaminantes contendo nitrogênio podem ser removidos por meio de tal procedimento, usualmente espera-se que a atividade do catalisador seja substancialmente recuperada totalmente, assim como essencialmente todo o 30 material carbonáceo depositado sobre o catalisador que pode

bloquear o acesso de reagentes aos locais ativos também seja removido. O procedimento de queima de ar controlada é, assim, considerado a forma convencional para se obter o objetivo de regeneração de catalisador. O processo de queima de ar controlada pode ser realizado *in situ*, se o vaso de reação é projetado para permitir operação sob condições de regeneração, ou *ex-situ*, no qual o catalisador é removido do vaso de reação e regenerado em um vaso projetado distinto. Contudo, essa abordagem de regeneração de catalisador pode estar limitada por preocupações a respeito do catalisador perder sua integridade estrutural, por exemplo, em virtude de de-aluminação do catalisador de zeólito consumido quando ele está sendo tratado em elevada temperatura pela corrente que é gerada durante a oxidação do material carbonáceo depositado sobre o catalisador durante queima de ar e/ou perda de seletividade do produto sobre as condições severas durante uma queima de ar controlada.

Além disso, os procedimentos de reativação de catalisador através de queima de ar controlada e extração em temperaturas elevadas com hidrogênio ou hidrocarbonetos substancialmente inertes envolvem números significativos de etapas e alterações significativas nas condições de operação do reator de alquilação e/ou transalquilação. Tais etapas adicionadas incluem, tipicamente, drenagem ou purgação do reator para remover substancialmente todos ou a maioria dos hidrocarbonetos de processo da mesma, incluindo os compostos aromáticos; aquecimento do reator para as temperaturas elevadas desejadas sob um material inerte, tal como nitrogênio; introdução do hidrocarboneto de extração

requerido na extração de hidrocarboneto, do gás hidrogênio  
requerido no procedimento de extração de hidrogênio ou do  
oxigênio requerido no procedimento de "queima de ar" de uma  
maneira controlada para facilitar a remoção controlada de  
5 oligômeros e outros contaminantes; ou oxigênio com uma  
purgação adicional usando material inerte, tal como  
nitrogênio; e, finalmente, resfriamento do reator para a  
temperatura de reação antes de reintrodução de estoques de  
alimentação de aromáticos e olefina para recomeço da  
10 produção dos compostos aromáticos de alquila desejados.  
Esses procedimentos de reativação elaborados podem, assim,  
consumir uma grande quantidade de material e equipamento e  
levar uma quantidade significativa de tempo, assim,  
resultando em custos substanciais de material, equipamento  
15 e trabalho e uma perda significativa de produção enquanto o  
reator está off-line.

Algumas tentativas foram feitas nessa técnica para  
reduzir e/ou minimizar os elevados custos indesejáveis com  
material, equipamento e trabalho, a perda na produção em  
20 virtude de procedimentos de reativação de catalisador  
elaborados e longos e/ou a efeitos potencialmente negativos  
sobre o catalisador associados à regeneração de catalisador  
através de queima de ar convencional. Por exemplo, a Pat.  
U.S. No. 3.851.004 (Yang) ensina um processo de alquilação  
25 no qual um composto orgânico passível de alquilação é  
contatado e reagido com um agente de alquilação em uma zona  
de conversão catalítica contendo uma composição de  
catalisador compreendendo pelo menos um agente de  
hidrogenação do grupo de níquel, platina, paládio, rutênio  
30 e ródio e uma peneira molecular de zeólito cristalino

tridimensional tendo um diâmetro de poro grande o bastante para adsorver orto-dietilbenzeno, um teor de metal alcalino de menos do que 3,5 por cento em peso em uma base sólida e uma proporção molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de pelo menos 2,0, em que  
5 o contato e reação são continuados até que a atividade de alquilação do catalisador tenha diminuído. Essa patente ensina contato periódico e hidrogenação da composição de catalisador consumida em uma temperatura de  $80^\circ\text{F}$  ( $26,67^\circ\text{C}$ ) a  $572^\circ\text{F}$  ( $300^\circ\text{C}$ ), com uma solução líquida de hidrogênio em  
10 um hidrocarboneto saturado tendo 4 a 12 átomos de carbono, a solução contendo pelo menos 0,1 por cento de mol de hidrogênio dissolvido, até que a atividade de alquilação do catalisador seja melhorada.

A Pat. U.S. No. 4.049.739 (Zabransky) ensina um  
15 processo de alquilação catalítica em leito fixo contínua e reativação de catalisador usando um leito de catalisador em movimento simulado para afetar simultaneamente diferentes zonas de um leito de catalisador fixo com zonas múltiplas, uma alquilação e reativação de catalisador em que a reação  
20 é realizada sobre um catalisador de zeólito de alumino-silicato cristalino composto com um agente de hidrogenação de metal do Grupo VIII e na qual o meio de reativação de catalisador utilizado inclui hidrocarboneto aromático passível de alquilação e hidrogênio.

25 A Pat. U.S. No. 4.857.666 (Barger) ensina um processo de alquilação-transalquilação para a produção de um composto aromático monoalquilado que é mencionado como maximizando a produção de compostos monoalquilaromáticos desejáveis, ao mesmo tempo em que limita a desativação do  
30 catalisador de transalquilação. O processo inclui a

combinação de uma zona de reação de alquilação, uma primeira zona de separação, uma segunda zona de separação e uma zona de reação de transalquilação em que o catalisador de alquilação e o catalisador de transalquilação são dissimilares e onde o catalisador de alquilação é compreendido de um material de ácido fosfórico e o catalisador de transalquilação é compreendido de um material de alumino-silicato cristalino. A desativação do catalisador de transalquilação é reduzida nesse processo através de transalquilação apenas de compostos aromáticos dialquilados. Adicionalmente, o catalisador de transalquilação é mencionado como sendo regenerável utilizando-se uma lavagem com aromáticos líquidos quentes.

A Pat. U.S. No. 4.908.341 (Pruden) ensina um método para regeneração de um catalisador cristalino poroso consumido, opcionalmente associado com um componente de metal, tal como metal(is) de base e/ou nobre(s). O método compreende contato do catalisador consumido, o qual se tornou desativado através de acúmulo de resíduos carbonáceos durante desidratação, com um ou mais compostos aromáticos leves em uma temperatura entre 700°F (371,1°C) e 1200°F (648,89°C) sob condições resultando em reativação do catalisador. Os compostos aromáticos leves empregados nesse processo têm um ponto de ebulição não maior do que cerca de 220°C e também têm a capacidade de penetrar no catalisador de modo a contatar os resíduos carbonáceos no mesmo, desse modo, sofrendo alquilação pelos fragmentos de alquila contribuídos pelos componentes dos resíduos carbonáceos e, após o que, difusão ou de outro modo fuga do catalisador.

A Pat. U.S. No. 5.012.021 (Vors) ensina um processo

para a produção de hidrocarbonetos alquilaromáticos em que uma alimentação de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> hidrocarboneto parafínico é desidrogenada, seletivamente hidrogenada e extraída para remover substancialmente todas as C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> diolefinas e C<sub>6</sub> menos hidrocarbonetos leves, resultando em uma corrente de líquido compreendendo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> hidrocarbonetos parafínicos e C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> hidrocarbonetos monoolefínicos a qual é reagida com uma corrente de hidrocarboneto aromático para produzir os compostos alquilaromáticos desejados em uma zona de alquilação contendo catalisador de alquilação sólido. Foi ensinado que um dos subprodutos da reação de alquilação é a formação de polímeros do tipo goma que se acumulam sobre a superfície do catalisador e bloqueiam locais de reação. A disposição preferida do reator de alquilação sugerida consiste de dois reatores paralelos que recebem alternadamente alimentação e uma lavagem de benzeno quente, de modo que um reator está fazendo produto enquanto que o outro sofre regeneração. Além da lavagem com benzeno, outras técnicas de regeneração podem incluir uma etapa de queima de carboneto para determinados catalisadores, tais como ácidos inorgânicos, zeólito ou alumina-sílica.

A Pat. U.S. No. 5.118.897 (Khonsari) ensina um processo para reativação de catalisador de alquilação que compreende contato do catalisador de alquilação com hidrocarboneto e benzeno na ausência substancial de olefina. O processo de reativação pode ser conduzido sob condições (por exemplo, temperatura, pressão) similares àquelas empregadas em uma reação de alquilação. Esse processo ainda descreve reativação do catalisador *in situ* durante um período de tempo relativamente curto, assim,

minimizando interrupção da operação de alquilação.

A Pat. U.S. No. 5.146.026 (Tejero) ensina um processo contínuo para alquilação de hidrocarbonetos aromáticos em um reator catalítico com leito fixo em fase líquida sobre um catalisador de alquilação compreendendo pelo menos um grupo selecionado do grupo consistindo de zeólitos naturais, zeólitos sintéticos e argila, pelo menos um sendo silicato de alumínio e silicato de magnésio. O processo ainda compreende regeneração periódica do catalisador através de contato do catalisador consumido com uma corrente de pelo menos uma parafina alternando com uma corrente de pelo menos um álcool, em ciclos durando um período de tempo dentro da faixa de cerca de 2 a 8 horas em uma velocidade dentro da faixa de cerca de 150°C a 300°C e em uma velocidade espacial horária líquida de 1 a 10 h<sup>-1</sup>.

A Patente Européia EP 0 353 813 (Tejero) ensina um processo contínuo para alquilação de hidrocarbonetos aromáticos em um reator catalítico com leito fixo em fase líquida. Os catalisadores sólidos usados para a alquilação desejada de benzeno com C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> parafin mono olefinas de grau detergente para proporcionar monoalquilbenzenos lineares do mesmo grau detergente com elevado rendimento, pureza e seletividade são zeólitos e/ou argilas tendo uma composição básica de silicato de alumínio e/ou magnésio. O processo ainda compreende regeneração do catalisador semi-contínua e ciclicamente através de passagem, em contato com o catalisador, de correntes alternadas e sucessivas de parafinas e outros produtos de diferente polaridade, assim, obtendo-se uma eficácia catalítica duradoura.

As Pats. U.S. Nos. 5.212.128 e 5.306.681 (Schorfheide)

ensinam um processo para a recuperação da atividade de isomerização de catalisadores de hidroisomerização compreendendo metal do Grupo VI e/ou do Grupo VIII sobre óxido de metal refratário halogenado através de sujeição do catalisador a uma lavagem usando-se solventes aromáticos 5 leves em temperatura elevada, por exemplo, tolueno a 300°C. Nesses processos, a lavagem com solvente aromático quente pode ser precedida por uma extração de gás por contato com hidrogênio quente. A atividade do catalisador pode ser mantida através da adição contínua ou periódica de 10 materiais de solvente aromático leve ou contendo aromáticos leves às alimentação enviadas ao catalisador de isomerização.

Um processo para a reativação pelo menos parcial de um catalisador de alquilação aromático desativado *in situ* 15 através de contato do mesmo com pelo menos um composto polar em fase líquida é ensinado na Pat. U.S. No. 6.525.234 (Dandekar). O processo compreende as etapas de: (a) contato de uma alimentação contendo aromáticos passíveis de 20 alquilação, tal como benzeno, sob condições de alquilação em fase líquida, com um agente de alquilação, tal como etileno, na presença de um catalisador de alquilação compreendendo um material cristalino poroso, tal como MCM-22, para proporcionar um produto aromático alquilado, 25 contato durante o qual o catalisador se torna pelo menos parcialmente desativado, através de absorção de venenos de catalisador presentes na alimentação; (b) tratamento do catalisador pelo menos parcialmente desativado *in situ* através de contato do mesmo com pelo menos um composto 30 polar, tal como água ou ácido acético, tendo um momento

dipolo de pelo menos 0,05 Debyes sob condições de temperatura e pressão empregadas na alquilação em fase líquida que são suficientes para desabsorver, pelo menos parcialmente, o veneno de catalisador do catalisador; e (c) 5 coleta do produto aromático alquilado.

O pedido publicado PCT WO0183408 (Dandekar) ensina um processo para a alquilação de um composto aromático passível de alquilação, processo o qual inclui: (a) contato do composto aromático passível de alquilação e um agente de 10 alquilação com um catalisador sob condições de alquilação; e (b) quando o catalisador de alquilação se tornou pelo menos parcialmente desativado, contato do catalisador de alquilação com um C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> hidrocarboneto sob condições de reativação de catalisador de alquilação. O processo é 15 mencionado como proporcionando regeneração de atividade do catalisador comparável à regeneração de ar.

Um processo para regeneração de um catalisador de alquilação ou transalquilação aromático consumido compreendendo uma peneira molecular através de contato do 20 catalisador consumido com um gás contendo oxigênio em uma temperatura de cerca de 120 a cerca de 600°C e, então, contato do catalisador com um meio aquoso, tal como solução de nitrato de amônio, uma solução de carbonato de amônio ou uma solução de ácido acético, é ensinado no pedido PCT 25 publicado WO03/006160 (Dandekar).

Os processos da técnica anterior precedentes para a reativação de catalisadores, contudo, se aplicam somente a catalisadores usados em outras reações que não alquilação e/ou transalquilação em fase líquida ou líquida parcial 30 sobre catalisadores de zeólito para a produção de compostos

aromáticos de alquila ou eles envolvem contato do catalisador desativado com material que não é requerido, usado ou produzido na reação de alquilação de aromáticos. Esses processos da técnica anterior, portanto, não se aplicam diretamente à necessidade de uma técnica eficaz e efetiva para reativação do catalisador desativado empregado em um processo para a produção de compostos aromáticos de alquila usando alquilação e/ou transalquilação em fase líquida ou fase líquida parcial sobre catalisador de zeólito ou eles não são econômicos em tais aplicações.

Uma forma eficaz para recuperar substancialmente a atividade do catalisador de alquilação de zeólito desativado usado na produção de compostos aromáticos de alquila através de reação de alquilação em fase líquida ou fase líquida parcial de aromáticos e olefina, portanto, ainda é necessária. De preferência, o processo de reativação não deverá requerer qualquer material que é estranho ao processo de alquilação, tal como nitrogênio, oxigênio, ar, gás natural, vapor, água ou hidrocarbonetos que normalmente não são requeridos, usados ou produzidos na reação de alquilação. Um processo de reativação que envolve materiais estranhos ao processo de alquilação pode incorrer em custos adicionados em virtude de perda de todo ou parte desses materiais e/ou do material normalmente requerido, usado ou produzido no processo. Ainda, tais materiais estranhos podem incorrer em custos de capital e de operação adicionais em virtude de equipamento, instalações e trabalho adicionais requeridos para separar e/ou recuperar os materiais estranhos e/ou o material normalmente requerido, usado ou produzido no processo. O equipamento

adicional produzido pode incluir a necessidade de um ou mais tanques de armazenamento para o gás de extração ou hidrocarbonetos de extração, um compressor para o gás de extração, uma bomba para os hidrocarbonetos de extração, 5 permutadores de calor para levar o material usado unicamente para o procedimento de reativação para a temperatura desejada, aparelho para separar e recuperar os materiais de extração e/ou aqueles normalmente requeridos, usados ou produzidos no reator de alquilação, seus 10 aparelhos auxiliares e equipamento requeridos para descarte de materiais contaminados.

Também de preferência, um procedimento de reativação de catalisador adaptado para uso em processos de alquilação não deverá requerer etapas que devem ser realizadas em 15 temperaturas muito mais altas do que as temperaturas normais de alquilação de modo que uma atualização do material de construção do reator seja requerida para permitir o procedimento de reativação. Além disso, o procedimento de reativação deverá ser tão simples quanto 20 possível e, de preferência, incluir tão poucas etapas quanto possível e envolver tão poucas alterações nas condições de operação (tal como temperatura do reator) quanto possível para reduzir a complexidade e custos da operação e minimizar a possibilidade de erro operacional.

25 Também, de preferência, o procedimento de reativação deverá ser realizado *in situ* e sua operação limitada à seção de reação, enquanto outras partes da fábrica de aromáticos de alquila (por exemplo, outros reatores e as seções de destilação, separação e/ou purificação) podem ser operadas 30 substancialmente como normais ou inativadas. As limitações

e deficiências dos métodos da técnica anterior são superados, no todo ou pelo menos em parte, pelos processos aperfeiçoados da presente invenção.

**Objetivos da Invenção:**

5           Conseqüentemente, um objetivo geral da presente invenção é proporcionar processos aperfeiçoados de alquilação, os quais são entendidos amplamente como incluindo processos para produzir compostos aromáticos de alquila por meio de uma reação de alquilação, a qual pode  
10 ser realizada em combinação com outras reações, tais como transalquilação e/ou isomerização, para converter subprodutos recuperáveis produzidos a partir da reação de alquilação ao produto desejado e/ou produtos intermediários, para a produção de compostos aromáticos de  
15 alquila sobre catalisador(es) de zeólito junto com métodos aperfeiçoados para recuperação da atividade de catalisador(es) de zeólito pelo menos parcialmente desativado(s) usado(s) no processo, desse modo, minimizando custos adicionais de capital e operação associados com  
20 procedimentos de reativação.

          Outro objetivo geral da presente invenção é proporcionar métodos aperfeiçoados para recuperação da atividade de catalisador(es) de zeólito pelo menos parcialmente desativado(s) usado(s) em reações em fase  
25 líquida ou fase líquida parcial em um processo de alquilação para a produção de compostos aromáticos de alquila utilizando corrente(s) de ativação de catalisador compreendendo apenas materiais que são requeridos, usados ou produzidos durante operação normal dos processos de  
30 alquilação para a produção de compostos aromáticos de

alquila a partir de aromáticos e olefinas.

Ainda outro objetivo geral da presente invenção é proporcionar métodos aperfeiçoados para reativação de catalisador(es) de zeólito pelo menos parcialmente desativado(s) utilizado(s) em um processo para a produção de compostos aromáticos de alquila em que as reações de alquilação e transalquilação e/ou isomerização são realizadas em fase líquida ou fase líquida parcial sobre catalisador(es) de zeólito, em que os métodos aperfeiçoados empregam menos etapas e/ou alterações nas condições de operação do reator (tais como temperatura, pressão ou composição química) do que requerido para a prática de processos da técnica anterior de forma a reduzir a complexidade e/ou custos do procedimento de reativação de catalisador e/ou minimizar a possibilidade de erros operacionais.

Um objetivo principal da presente invenção é proporcionar processos de alquilação para a produção de compostos aromáticos de alquila sobre catalisador(es) de zeólito sob condições de operação em fase líquida ou fase líquida parcial a partir de compostos aromáticos e de olefina de alimentação em combinação com métodos aperfeiçoados para recuperação, parcial ou substancialmente, da atividade de catalisador(es) de zeólito pelo menos parcialmente desativado(s) usado(s) em processos de alquilação após desativação do(s) catalisador(es) de zeólito primariamente em virtude de acúmulo, sobre o(s) catalisador(es), de pelo menos um material selecionado do grupo consistindo de compostos oligoméricos (poliméricos), material básico, compostos

polares e contaminantes contendo nitrogênio.

Um objetivo específico da presente invenção é proporcionar processos aperfeiçoados de alquilação para a produção de compostos aromáticos de alquila sobre catalisador(es) de zeólito sob condições de operação em fase líquida ou fase líquida parcial a partir de compostos aromáticos e de olefina de alimentação em combinação com métodos aperfeiçoados para recuperação, parcial ou substancialmente, da atividade de catalisador(es) de zeólito pelo menos parcialmente desativado(s) usado(s) em processos de alquilação após desativação do(s) catalisador de zeólito primariamente em virtude de acúmulo de um material oligomérico (ou polimérico) sobre o(s) catalisador(es).

Outro objetivo específico da presente invenção é proporcionar processos aperfeiçoados de alquilação para a produção de compostos aromáticos de alquila sobre catalisador(es) de zeólito sob condições de operação em fase líquida ou fase líquida parcial a partir de compostos aromáticos e de olefina de alimentação em combinação com métodos aperfeiçoados para recuperar parcial ou substancialmente a atividade de catalisador(es) de zeólito pelo menos parcialmente desativado(s) usado(s) em processos de alquilação após desativação do(s) catalisador(es) de zeólito primariamente em virtude do acúmulo, sobre o(s) catalisador(es) de pelo menos um material selecionado do grupo consistindo de material básico, compostos polares e contaminantes contendo nitrogênio.

Outros objetivos e vantagens da presente invenção serão, em parte, óbvios e aparecerão, em parte, aqui

depois. A invenção, conseqüentemente, compreende, mas não está limitada a, processos e métodos e aparelhos relacionados, envolvendo as várias etapas e os vários componentes e a relação e ordem de uma ou mais de tais etapas e componentes com relação uns aos outros, conforme exemplificado pela descrição a seguir. Várias modificações e variações dos métodos e aparelhos conforme descrito aqui serão evidentes para aqueles habilitados na técnica e todas de tais modificações e variações são consideradas dentro do escopo da invenção.

**Sumário da Invenção:**

Processos e métodos integrados aperfeiçoados são proporcionados para a produção de compostos aromáticos de alquila sobre catalisador(es) de zeólito e para a reativação de catalisador(es) de zeólito pelo menos parcialmente desativado(s) empregado(s) em tais processos. Os processos de alquilação baseados em zeólito incluem uma seção de reação onde os aromáticos e olefina de alimentação são reagidos aos compostos aromáticos de alquila desejados, alguns subprodutos recuperáveis e alguns outros subprodutos não recuperáveis e uma seção de separação para isolar e recuperar o produto aromático de alquila desejado, recuperar e reciclar a matéria-prima não convertida e subprodutos recuperáveis e isolar e purgar os subprodutos não recuperáveis.

A seção de reação pode compreender uma zona de alquilação na qual os aromáticos e olefina de alimentação reagem aos compostos aromáticos de alquila desejados, alguns subprodutos recuperáveis e alguns outros subprodutos não recuperáveis sobre um catalisador de alquilação de

zeólito e uma zona de transalquilação na qual os subprodutos recuperáveis reagem com os aromáticos de alimentação para formar compostos aromáticos de alquila desejados adicionais sobre um catalisador de transalquilação de zeólito. As zonas de alquilação e transalquilação de acordo com a presente invenção podem ser operadas em qualquer um de três possíveis modos: alquilação-transalquilação seqüencialmente em série; transalquilação-alquilação seqüencialmente em série; ou alquilação-transalquilação realizadas em paralelo. Para a produção de compostos aromáticos de dialquila, tais como diisoetilbenzenos e diisopropilbenzenos, uma zona de isomerização pode ser usada além de ou em lugar da zona de transalquilação.

Alternativamente, a seção de reação pode compreender uma zona combinada de alquilação/transalquilação e/ou alquilação/isomerização na qual os aromáticos de alimentação, a olefina de alimentação e os subprodutos recuperáveis reciclados reagem para formar os compostos aromáticos de alquila desejados, alguns subprodutos recuperáveis e alguns outros subprodutos não recuperáveis, sobre catalisador(es) de zeólito adequado(s) para as reações de alquilação e as reações de transalquilação e/ou as reações de alquilação e isomerização.

A alimentação de olefina de acordo com a presente invenção consiste, de preferência, essencialmente de olefinas contendo menos do que 6 átomos de carbono, tal como de 2 a 5 átomos de carbono, mais preferivelmente de 2 a 4 átomos de carbono. Mais especificamente, a alimentação de olefina contém, de preferência, pelo menos um membro

selecionado do grupo consistindo de etileno, propileno, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno e isobuteno. Mais preferivelmente, a alimentação de olefina consiste essencialmente de etileno e/ou propileno. A matéria-prima de aromáticos consiste, de preferência, essencialmente de pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo de benzeno, isômeros de tolueno, etilbenzeno, xilenos, cumeno, n-propil benzeno e butilbenzenos. Mais preferivelmente, a alimentação de aromáticos é benzeno. Os compostos aromáticos de alquila desejados que podem ser produzidos de acordo com a presente invenção incluem, mas não estão limitados, os seguintes: etilbenzeno, cumeno, n-propil benzeno, butilbenzenos, dietilbenzenos, diisopropilbenzenos, dibutilbenzenos, etiltoluenos, cimeno, butiltoluenos, etilcumenos, butil etilbenzenos, butilcumenos e misturas dos mesmos. De preferência, o composto aromático de alquila desejado é um selecionado do grupo consistindo de etilbenzeno, cumeno, mistura de isômeros de dietilbenzeno, para-dietilbenzeno, meta-dietilbenzeno, mistura de isômeros de diisopropilbenzeno, para-diisopropilbenzeno e meta-diisopropilbenzeno e misturas dos mesmos.

Uma reação de alquilação de acordo com a presente invenção pode ser realizada em fase líquida ou fase líquida parcial sobre um catalisador de alquilação de zeólito adequado em temperaturas entre cerca de 150°F (66°C) e 900°F (482°C), de preferência entre cerca de 180°F (82°C) e 600°F (316°C). No caso de alquilação em fase líquida, a pressão do reator de alquilação é mantida acima de uma determinada pressão mínima para assegurar que a mistura de

reação permanece em fase líquida através da zona de reação de alquilação. No caso de operação em fase líquida parcial, a pressão da reação de alquilação é estabelecida de acordo com a temperatura de reação e a distribuição ótima predeterminada da mistura de reação entre as fases líquida e vapor.

As reações de alquilação em fase líquida e em fase líquida parcial podem ser realizadas em uma proporção molar global de aromáticos para olefina que está, tipicamente, em uma faixa entre cerca de 1:1 e 10:1 para controlar a proporção de subprodutos produzidos junto com os compostos aromáticos de alquila desejados, de preferência entre cerca de 1:1 e 4:1 para minimizar a quantidade de aromáticos de alimentação em excesso que precisa ser recuperada na seção de separação a jusante e reciclada novamente para a seção de reação. A velocidade espacial horária em peso global de alimentação de olefina está, tipicamente, em uma faixa de entre cerca de 0,01 e 50 h<sup>-1</sup>, de preferência entre cerca de 0,1 e 5 h<sup>-1</sup>. A zona de alquilação contém pelo menos um catalisador de zeólito ácido selecionado do grupo consistindo de: zeólito beta, zeólito Y, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58, MCM-68, Faujasita, Mordenita, fosfato de zircônio e silicatos de magnésio cristalinos porosos e misturas dos mesmos. A zona de alquilação pode estar alojada em um ou mais vasos de alquilação. Cada vaso de alquilação pode ter um ou mais leitos de catalisador contendo os mesmos ou catalisadores ou misturas de catalisadores de transalquilação diferentes. Parte do efluente total da zona de alquilação pode ser reciclada novamente para alguns ou todos os leitos de

alquilação, com ou sem resfriamento, para fins de controle da temperatura do reator e/ou da composição de reagentes.

A reação de transalquilação em fase líquida de acordo com a presente invenção pode ser realizada sobre catalisador(es) de transalquilação de zeólito adequado(s) em temperaturas entre cerca de 150°F (66°C) e 900°F (482°C), de preferência entre cerca de 180°F (82°C) e 600°F (316°C). A velocidade espacial horária em peso global de alimentação no transalquilador está, tipicamente, em uma faixa de entre cerca de 0,02 e 100 h<sup>-1</sup>, de preferência entre cerca de 0,2 e 10 h<sup>-1</sup>. A pressão do reator de transalquilação é mantida acima de uma determinada pressão mínima para assegurar que a mistura de reação permanece em fase líquida através da zona de reação de transalquilação.

A reação de transalquilação em fase líquida pode ser realizada em uma proporção em peso global de aromáticos para subproduto que está, tipicamente, em uma faixa entre cerca de 0,1:1 e 50:1 para controlar a proporção de subprodutos produzidos junto com os compostos aromáticos de alquila desejados, de preferência entre cerca de 0,2:1 e 5:1 para minimizar a quantidade de aromáticos de alimentação em excesso que precisa ser recuperada na seção de separação a jusante e reciclada novamente para a seção de reação. A zona de transalquilação contém um ou mais catalisadores de zeólito ácidos selecionados do grupo consistindo de: zeólito beta, zeólito Y, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58, MCM-68, Faujasita, Mordenita, fosfato de zircônio e silicatos de magnésio cristalinos porosos e misturas dos mesmos. A zona de transalquilação pode estar alojada em um ou mais vasos de

transalquilação. Cada vaso de transalquilação pode ter um ou mais leitos de catalisador contendo os mesmos ou catalisadores ou misturas de catalisadores de transalquilação diferentes.

5 A reação de isomerização em fase líquida, se aplicável, de acordo com a presente invenção, pode ser realizada sobre catalisador(es) de isomerização de zeólito adequado(s) em temperaturas entre cerca de 150°F (66°C) e 900°F (482°C), de preferência entre cerca de 180°F (82°C) e 10 600°F (316°C). A velocidade espacial horária em peso global de alimentação no reator de isomerização está, tipicamente, em uma faixa de entre cerca de 0,02 e 100 h<sup>-1</sup>, de preferência entre cerca de 0,2 e 10 h<sup>-1</sup>. A pressão do reator de isomerização é mantida acima de uma determinada 15 pressão mínima para assegurar que a mistura de reação permanece em fase líquida através da zona de reação de isomerização. A reação de isomerização em fase líquida pode ser realizada em uma proporção em peso global de aromáticos para subproduto que está, tipicamente, em uma faixa entre 20 cerca de 0,1:1 e 50:1 para controlar a proporção de subprodutos produzidos junto com os compostos aromáticos de alquila desejados, de preferência entre cerca de 0,2:1 e 5:1 para minimizar a quantidade de aromáticos de alimentação em excesso que precisa ser recuperada na seção 25 de separação a jusante e reciclada novamente para a seção de reação. A zona de isomerização contém um ou mais catalisadores de zeólito ácidos selecionados do grupo consistindo de: zeólito beta, zeólito Y, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58, MCM-68, Faujasita, 30 Mordenita, fosfato de zircônio e silicatos de magnésio

cristalinos porosos. A zona de isomerização pode estar alojada em um ou mais vasos de isomerização. Cada vaso de isomerização pode ter um ou mais leitos de catalisador contendo os mesmos ou catalisadores ou misturas de catalisadores de isomerização diferentes.

A zona de alquilação/transalquilação e/ou alquilação/isomerização combinada de acordo com a presente invenção pode ser operada em temperaturas entre cerca de 150°F (66°C) e 900°F (482°C), de preferência entre cerca de 180°F (82°C) e 600°F (316°C) e em uma proporção molar global de aromáticos de alimentação para olefina em uma faixa entre cerca de 1:1 e 10:1 para controlar a proporção de subprodutos produzidos junto com os compostos aromáticos de alquila desejados, de preferência entre cerca de 1:1 e 4:1 para minimizar a quantidade de aromáticos de alimentação em excesso que precisa ser recuperada na seção de separação a jusante e reciclada novamente para a seção de reação. A velocidade espacial horária em peso de alimentação de olefina global pode oscilar entre cerca de 0,01 h<sup>-1</sup> e 50 h<sup>-1</sup>, de preferência entre cerca de 0,1 h<sup>-1</sup> e 5 h<sup>-1</sup>. A proporção em peso global de aromáticos de alimentação para subproduto pode estar em uma faixa entre cerca de 0,1:1 e 50:1 para controlar a proporção de subprodutos produzida junto com os compostos aromáticos de alquila desejados, de preferência entre cerca de 0,2:1 e 5:1 para minimizar a quantidade de aromáticos de alimentação em excesso que precisa ser recuperada na seção de separação e reciclada novamente para a seção de reação.

A zona de alquilação/transalquilação combinada pode ser operada em fase líquida ou fase líquida parcial e

contém um ou mais catalisadores de zeólito ácidos selecionados do grupo consistindo de: zeólito beta, zeólito Y, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58, MCM-68, Faujasita, Mordenita, fosfato de zircônio e silicatos de magnésio cristalinos porosos e misturas dos mesmos. No caso de operação em fase líquida, a pressão de reação é mantida acima de uma determinada pressão mínima para assegurar que a mistura de reação permaneça em fase líquida através da zona de reação. No caso de operação em fase líquida parcial, a pressão de reação é estabelecida de acordo com a temperatura de reação e a distribuição ótima predeterminada da mistura de reação entre as fases líquida e vapor. A zona de alquilação/transalquilação combinada pode ser alojada em um ou mais vasos de alquilação/transalquilação. Cada vaso de alquilação/transalquilação pode ter um ou mais leitos de catalisador contendo os mesmos ou catalisadores ou misturas de catalisador diferentes. Parte do efluente total da zona de alquilação/transalquilação combinada pode ser reciclada novamente para alguns ou todos os leitos de alquilação/transalquilação, com ou sem resfriamento, para fins de controle da temperatura do reator e/ou da composição de reagentes.

A zona de alquilação/isomerização combinada pode ser operada em fase líquida ou fase líquida parcial e contém um ou mais catalisadores de zeólito ácidos selecionados do grupo consistindo de: zeólito beta, zeólito Y, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58, MCM-68, Faujasita, Mordenita, fosfato de zircônio e silicatos de magnésio cristalinos porosos. No caso de operação em fase

líquida, a pressão de reação é mantida acima de uma determinada pressão para assegurar que a mistura de reação permanece em fase líquida através da zona de reação. No caso de operação em fase líquida parcial, a pressão de reação é estabelecida de acordo com a temperatura de reação e a distribuição ótima predeterminada da mistura de reação entre as fases líquida e vapor. A zona de alquilação/isomerização combinada pode ser alojada em um ou mais vasos de alquilação/isomerização. Cada vaso de alquilação/isomerização pode ter um ou mais leitos de catalisador contendo os mesmos ou catalisadores ou misturas de catalisador diferentes. Parte do efluente total da zona de alquilação/isomerização combinada pode ser reciclada novamente para alguns ou todos os leitos de alquilação/isomerização, com ou sem resfriamento, para fins de controle da temperatura do reator e/ou da composição de reagentes.

Métodos integrados de acordo com a presente invenção para reativação de catalisador(es) de zeólito pelo menos parcialmente desativado(s) empregado(s) em uma zona de reação compreendem pelo menos os seguintes procedimentos seqüenciais:

(a) cessar ou reduzir substancialmente a(s) carga(s) normal(is) para a zona de reação; introduzir um agente de reativação de catalisador, de preferência uma corrente de extração de aromáticos consistindo essencialmente de pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo do composto aromático de alimentação, do produto aromático de alquila desejado e determinados subprodutos feitos no processo, em uma velocidade espacial horária em peso entre

cerca de  $0,02 \text{ h}^{-1}$  e  $200 \text{ h}^{-1}$ , de preferência entre cerca de  $0,2 \text{ h}^{-1}$  e  $50 \text{ h}^{-1}$ ; elevar a temperatura da zona de reação para uma temperatura elevada acima da temperatura de operação da zona de reação normal em cerca de  $10^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ ,  
5 de preferência em cerca de  $20^\circ\text{C}$  a  $140^\circ\text{C}$ ;

(b) permitir que o(s) catalisador(es) pelo menos parcialmente desativado(s) seja(m) substancialmente ou pelo menos parcialmente reativado(s) ao mesmo tempo em que mantém a temperatura da zona de reação elevada durante um  
10 período de tempo entre cerca de 1 hora e 30 dias, de preferência entre cerca de 6 horas e 7 dias ou, mais preferivelmente, entre cerca de 12 horas e 4 dias, ao mesmo tempo em que se mantém a operação do restante da fábrica substancialmente nas mesmas condições conforme durante  
15 operação normal ou inativação da operação de pelo menos parte da fábrica; remoção dos contaminantes e materiais de desativação do catalisador, tais como oligômeros extraídos, seus fragmentos e/ou derivados e/ou outros contaminantes, seus fragmentos e/ou derivados através de destilação em um  
20 aparelho existente, através de purgação e/ou através de adsorção seletiva com um adsorvente adequado;

(c) término do fluxo da corrente de extração de aromáticos ao final do procedimento de reativação, restabelecimento das condições normais de operação da zona  
25 de reação e da carga da zona de reação normal e recomeço da produção normal dos compostos aromáticos de alquila desejados.

Em virtude do fato de os métodos de reativação de catalisador integrados da presente invenção não utilizarem  
30 material estranho ao processo, nenhum equipamento adicional

é requerido para transferir, armazenar e carregar o agente de extração/reativação de catalisador ao processo. Também, nenhum aparelho adicional é requerido para separar e/ou recuperar o agente de extração/reativação que não aquele  
5 normalmente requerido, usado ou produzido no processo. Além disso, em virtude do fato de nenhum gás de extração estranho, tal como hidrogênio, nitrogênio, ar ou oxigênio, ser usado na presente invenção, o aparelho requerido para circulação do gás de extração de forma a minimizar o custo  
10 de material de extração, tal como refrigerador de gás, condensador, separador de gás-líquido, compressor ou aquecedor de gás, não é, tipicamente requerido.

Os oligômeros, material básico, compostos polares, contaminantes contendo nitrogênio e/ou os fragmentos e/ou  
15 derivados dos compostos antes mencionados removidos do catalisador pelo menos parcialmente desativado durante reativação do catalisador podem ser substancialmente removidos da corrente de extração através de destilação em um aparelho existente, através de purgação e/ou através de  
20 adsorção seletiva com um adsorvente adequado. Alguns dos oligômeros, seus fragmentos e alguns outros contaminantes mais pesados que desabsorveram do catalisador durante o procedimento de reativação de catalisador podem ser facilmente removidos da corrente de alimentação como  
25 purgação(ões) mais pesada(s) em ou próximo da parte inferior de coluna(s) de destilação existente(s). Alguns desses contaminantes mais pesados podem entrar no processo com os estoques de alimentação frescos ou podem ser formados sobre o catalisador por meio de reação de seus  
30 contaminantes precursores nos estoques de alimentação com

os compostos de alimentação de olefina e/ou os compostos aromáticos presentes sobre o catalisador. Alguns fragmentos mais leves dos oligômeros e contaminantes mais leves podem ser facilmente separados da corrente de extração na saída da(s) coluna(s) de destilação e removida na(s) purgação(ões) final(is) leve(s) em ou próximo da parte superior de coluna(s) de destilação existente(s). Alguns desses contaminantes mais leves podem entrar no processo com os estoques de alimentação ou podem ser formados através de craqueamento de contaminantes mais pesados presentes no catalisador.

Para remoção de contaminantes desabsorvidos da corrente de extração através de adsorção seletiva, adsorventes adequados aplicáveis à presente invenção incluem pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo de: argila ácida, zeólitos, catalisadores de zeólito, peneiras moleculares, aluminas, aluminas ativadas, carvão ativado, gel de sílica e resinas de troca de íons. Em virtude do fato de o adsorvente ser necessário apenas durante reativação de um catalisador pelo menos parcialmente desativado, o adsorvente usado pode ser regenerado convenientemente, quando necessário, enquanto a fábrica é operada normalmente e o adsorvente não está sendo usado. Os adsorventes consumidos (usados) podem ser regenerados através de remoção dos contaminantes adsorvidos sob condições favoráveis. A regeneração do adsorvente consumido pode ser realizada, de acordo com a presente invenção, através de sujeição do adsorvente, sob temperaturas elevadas, a um fluxo de um gás inerte (isto é, inerte com relação ao adsorvente e contaminantes

adsorvidos), tais como nitrogênio, ar, gás natural, gás de petróleo liquefeito, metano, etano, propano ou vapor ou para um fluxo de um líquido inerte, tal como n-pentano, ciclopentano, n-hexano, ciclohexano, benzeno, tolueno ou xilenos. Alguns adsorventes podem, alternativamente, ser regenerados através de substituição dos contaminantes adsorvidos por outro(s) composto(s), o(s) qual(is) é(são), de preferência, adsorvido(s) sobre o adsorvente mais fortemente do que os contaminantes. Uma vez que a água é, tipicamente, muito fortemente adsorvida sobre a maioria dos adsorventes antes mencionados, água ou misturas contendo um alto nível de água podem ser, tipicamente, usadas para remover eficazmente os contaminantes dos adsorventes. Alguns adsorventes também podem ser regenerados através de tratamentos com ácido, tal como lavagem dos mesmos com uma corrente de misturas ácidas.

Em virtude do fato de a regeneração de adsorvente consumido, se requerido, poder ser realizada convenientemente e durante períodos quando a fábrica é operada normalmente, esse procedimento não afeta a produção dos compostos aromáticos de alquila desejados. Além disso, a quantidade de adsorvente seletivo requerida é muito menor do que a quantidade de catalisador que está sendo usada e a regeneração de adsorvente consumido requer, tipicamente, condições de operação menos severas do que a reativação de catalisador por meio de técnicas convencionais, tais como extração de hidrogênio ou queima de ar, em particular em temperaturas menores. Em virtude da quantidade relativamente pequena de adsorvente requerida, o gás de regeneração de adsorvente, se necessário, pode ser usado

mais de uma vez para minimizar custos de capital. O custo total associado à regeneração do adsorvente consumido, portanto, é muito menor do que os custos associados à reativação de catalisador desativado por meio de extração  
5 de hidrogênio ou queima de ar convencionais.

**Descrição das Modalidades Preferidas:**

Os exemplos a seguir são proporcionados para fins ilustrativos e não deverão ser construídos como limitado às reivindicações em anexo de qualquer forma.

10 **Exemplo 1:**

Um lote de 24 gramas de catalisador do tipo MCM-22 foi carregado em um reator de alquilação de uma fábrica piloto e testado com relação à síntese de cumeno. Entre as horas sob-corrente do catalisador de 4.698 e 4.770, a carga de  
15 benzeno era cerca de 168 gramas por hora e a carga de propileno era cerca de 23 gramas por hora. A temperatura de entrada do reator era cerca de 148°C e a conversão de propileno tinha caído para cerca de 97,2%. A pressão do reator foi mantida acima de 320 psi (2206,322 kPa) para  
20 assegurar condições de operação em fase líquida. A 4.769 horas sob-corrente, a carga de propileno foi cessada enquanto que a carga de benzeno foi continuada e a temperatura de entrada do reator foi elevada para 167°C. A temperatura de entrada do reator foi depois elevada para e  
25 mantida a 200-215°C, de acordo com a presente invenção, durante cerca de 20 horas antes que ela fosse diminuída novamente para cerca de 148°C a 4.819 horas sob-corrente. A carga de propileno foi subseqüentemente reintroduzida. A  
30 4.838 horas sob-corrente, verificou-se que a conversão de propileno era de cerca de 98,7%. O aperfeiçoamento da

conversão de propileno de 97,2 para 98,7% sugeriu recuperação significativa de atividade do catalisador como um resultado de reativação de catalisador de acordo com a presente invenção.

5 Após o que, a carga de propileno foi novamente cessada, enquanto que a carga de benzeno foi continuada e a temperatura de entrada do reator foi elevada mais uma vez para 210-233°C, onde ela foi mantida durante cerca de 20 horas. A temperatura foi, então, diminuída novamente para  
10 148°C e a carga de propileno foi novamente reintroduzida. A 4.910 horas sob-corrente, verificou-se que a conversão de propileno era cerca de 99,2%, um aperfeiçoamento adicional acima do nível de conversão de 98,7% anterior. O aperfeiçoamento global da conversão de propileno de 97,2  
15 para 99,2% indicou recuperação significativa de atividade do catalisador e demonstrou a eficácia daquilo que poderia ser denominado como um procedimento de reativação de catalisador por lavagem com aromáticos quentes de acordo com a presente invenção.

20 **Exemplo 2:**

Um lote de 60 gramas de outro catalisador do tipo MCM-22 foi carregado em um reator de alquilação em uma fábrica piloto e testado com relação à síntese de cumeno. Entre as horas sob-corrente do catalisador de 5.100 e 5.340, a carga  
25 de benzeno era cerca de 65 gramas por hora e a carga de propileno era cerca de 30 gramas por hora. A temperatura de entrada do reator foi mantida em torno de 128°C e a conversão de propileno era maior do que 99,999%. A pressão no reator foi mantida acima de 320 psig (2206,322 kPa) para  
30 assegurar condições de operação em fase líquida.

A 5.341 horas sob-corrente, uma alimentação de benzeno preparada contendo 2 ppm de n-metil pirrolidinona (NMP) como um contaminante de alimentação de nitrogênio típico, foi introduzida através de um leito de proteção contendo um adsorvente seletivo e as condições do reator foram mantidas essencialmente as mesmas conforme antes. Nenhum declínio na conversão de propileno foi detectada enquanto a alimentação de benzeno contaminada passou através do leito com proteção. A 5.437 horas sob-corrente, o leito com proteção foi desviado e um ligeiro declínio na conversão de propileno foi observado exatamente após. Benzeno limpo foi novamente usado exatamente após esse período. Verificou-se que a conversão de propileno era de 99,997% a 5.627 horas sob-corrente. A 5.631 horas sob-corrente, uma alimentação de benzeno preparada contendo 50 ppm de NMP foi introduzida através de um leito com proteção contendo um adsorvente seletivo e as condições do reator foram mantidas essencialmente as mesmas conforme antes. Verificou-se que a conversão de propileno era a mesma a 99,997% a 5.641 horas sob-corrente. A 5.652 horas, o leito com proteção foi desviado e a alimentação de benzeno contendo NMP foi alimentada diretamente ao reator, enquanto que as condições do reator foram mantidas essencialmente as mesmas conforme antes. Depois, a alimentação de benzeno contendo NMP foi novamente substituída por uma alimentação de benzeno puro. A 5.747 horas sob-corrente, verificou-se que a conversão de propileno era menor do que 99,97%, indicando que a atividade do catalisador no reator de alquilação tinha sido evidentemente reduzida pelo envenenamento com NMP.

A 5.749 horas sob-corrente, a carga de propileno foi

cessada e a carga de benzeno foi aumentada para cerca de 120 gramas por hora. Ao mesmo tempo, a temperatura de entrada do reator foi elevada para e mantida a 240°C de acordo com a presente invenção. A 5.773 horas sob-corrente, a temperatura de entrada do reator foi diminuída novamente para 128°C e a taxa de carga de benzeno foi retornada para cerca de 65 gramas por hora. A carga de propileno a cerca de 30 gramas por hora foi, então, restaurada. A 5.795 horas sob-corrente, verificou-se que a conversão de propileno tinha aumentado para mais do que 99,999% durante tal período. Esse exemplo demonstrou a eficácia de um procedimento de lavagem com aromáticos quentes de reativação de catalisador de acordo com a presente invenção na restauração de perda de atividade do catalisador em virtude de envenenamento por NMP.

**Exemplo 3:**

O mesmo reator piloto descrito no Exemplo 2 foi testado com relação à síntese de cumeno. Entre horas sob-corrente do catalisador de 5.774 e 6.156, a carga de benzeno era cerca de 65 gramas por hora e a carga de propileno era cerca de 30 gramas por hora. A temperatura de entrada do reator foi mantida em torno de 128°C e a conversão de propileno era maior do que 99,999%. A pressão do reator foi mantida acima de 320 psig (2206,322 kPa) para assegurar condições de operação em fase líquida.

A 6.157 horas sob-corrente, a alimentação de benzeno pura foi substituída por uma alimentação de benzeno preparada contendo cerca de 80 ppm de NMP. Depois, a alimentação de benzeno contendo NMP foi substituída por alimentação de benzeno puro. A 6.251 horas sob-corrente,

verificou-se que a conversão de propileno tinha caído para cerca de 99,995%, desse modo, indicando deterioração de atividade do catalisador em virtude de envenenamento por NMP.

5           A 6.254 horas sob-corrente, a carga de propileno foi cessada e a carga de benzeno foi aumentada para cerca de 120 gramas por hora. Ao mesmo tempo, a temperatura de entrada do reator foi elevada para e mantida em torno de 240°C de acordo com a presente invenção. A 6.284 horas sob-  
10           corrente, a temperatura de entrada do reator foi diminuída novamente para cerca de 128°C e a taxa de carga de benzeno retornada para cerca de 65 gramas por hora. A carga de propileno em cerca de 30 gramas por hora foi, então, restaurada. A 6.299 horas sob-corrente, verificou-se que a  
15           conversão de propileno tinha aumentado para mais do que 99,999%. As condições de reação foram mantidas essencialmente inalteradas entre 6.285 e 6.828 horas sob-  
corrente e verificou-se que a conversão de propileno era consistentemente maior do que 99,999% durante tal período.  
20           Esse exemplo demonstrou adicionalmente a eficácia de um procedimento de reativação de catalisador por lavagem com aromáticos quentes, de acordo com a presente invenção, na restauração da perda de atividade do catalisador em virtude de envenenamento com NMP.

25           O efluente do reator coletado durante o procedimento de lavagem com aromáticos quentes foi destilado a fim de recuperar uma fração de benzeno "overhead", a qual foi analisada como tendo uma pureza de benzeno de cerca de 99,99% e substancialmente isenta de NMP e outros compostos  
30           de nitrogênio. Verificou-se que a amostra na parte inferior

da coluna de destilação continha cerca de 1,3 ppm de compostos de nitrogênio. A fração de benzeno "overhead" recuperada foi diluída com alimentação de benzeno limpa em uma proporção em peso de 1:1,5, tratada com um adsorvente  
5 de peneira molecular e alimentada ao reator como alimentação de benzeno até que ela tivesse se esgotado substancialmente e a alimentação de benzeno limpa reintroduzida a 7.071 horas sob-corrente. Em horas sob-corrente entre 7.071 e 7.212 horas, as condições do reator  
10 foram mantidas substancialmente as mesmas conforme antes e verificou-se que a conversão de propileno era consistentemente acima de 99,999%.

Em resumo, esse exemplo demonstrou adicionalmente o efeito de envenenamento do catalisador por contaminantes de  
15 NMP na matéria-prima de benzeno na redução da conversão de propileno para a produção de cumeno sobre um catalisador de zeólito. Ele também demonstrou que a perda de atividade do catalisador em virtude do efeito de envenenamento com NMP pode ser substancialmente recuperada por um procedimento de  
20 lavagem com aromáticos quentes de acordo com a presente invenção. Esse exemplo também demonstrou que o líquido de lavagem, ou extração consumido pode ser recuperação, tratado de modo barato usando equipamento de destilação já disponível de acordo com a presente invenção e, então,  
25 reutilizado para a produção adicional de cumeno.

Será evidente para aqueles habilitados na técnica que outras alterações e modificações podem ser feitas no aparelho, processos e métodos descritos acima para realização dos processos de alquilação e para recuperação  
30 periódica de perda de atividade de catalisador(es) em

virtude do acúmulo, sobre a superfície do catalisador, de pelo menos um material do grupo consistindo de oligômeros (ou compostos poliméricos), material básico, compostos polares e contaminantes contendo nitrogênio, sem se desviar do escopo da invenção aqui e pretende-se que todo o assunto contido na descrição acima seja interpretado em um sentido ilustrativo e não limitativo.

Todas as patentes e pedidos de patente acima mencionados são aqui incorporados por referência em sua totalidade.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Método para reativação de um catalisador de zeólito desativado em uma ou mais zonas de reação em uma seção de reação onde reações são realizadas em fase líquida ou em  
5 fase parcialmente líquida para a produção de compostos aromáticos de alquila, em que os referidos compostos aromáticos de alquila são produzidos através da reação de uma olefina de alimentação com um aromático de alimentação, o referido método para reativação de  
10 catalisador sendo caracterizado por compreender as etapas de:

(a) cessar ou reduzir substancialmente uma alimentação selecionada para a(s) zona(s) de reação; e introdução de um agente de reativação de catalisador na(s) referida(s)  
15 zona(s) de reação em uma velocidade espacial horária em peso entre  $0,02 \text{ horas}^{-1}$  e  $200 \text{ horas}^{-1}$ ; e elevação da temperatura da(s) zona(s) de reação para temperatura(s) acima da(s) temperatura(s) de operação normal(is) da(s) zona(s) de reação em  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

20 (b) permitir que o referido catalisador desativado seja reativado na(s) referida(s) zona(s) de reação na(s) referida(s) temperatura(s) elevada(s) durante um período de tempo entre 1 hora e 30 dias;

(c) término do fluxo do referido agente de reativação  
25 de catalisador; e restabelecimento das condições normais de operação da(s) zona(s) de reação e da(s) referida(s) carga(s) selecionada(s) no reator; e

(d) recomeço da produção dos referidos compostos aromáticos de alquila na(s) referida(s) zona(s) de reação,  
30 em que o método ainda compreende a remoção de

materiais de desativação de catalisador, contaminantes de catalisador e contaminantes de processo do agente de reativação de catalisador através de destilação, purgação ou adsorção seletiva com um adsorvente adequado ou 5 combinações dos mesmos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato das referidas etapas de reativação de catalisador serem capazes de serem realizadas enquanto de condução simultânea de substancialmente todas as outras 10 operações em uma unidade para produção de compostos aromáticos de alquila.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do referido agente de reativação de catalisador compreender uma corrente de extração de 15 aromáticos consistindo essencialmente de um membro selecionado do grupo consistindo em aromáticos de alimentação, produtos aromáticos de alquila e subprodutos de processo.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, 20 **caracterizado** pelo fato da referida corrente de extração de aromáticos ser introduzida em uma velocidade espacial horária em peso oscilando de 0,2 horas<sup>-1</sup> a 50 horas<sup>-1</sup> e a referida temperatura ser elevada de 20 °C a 140 °C acima da referida temperatura normal de operação e em que o referido 25 período de tempo é de 6 horas a 7 dias.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do referido período de tempo ser de 12 horas a 4 dias.

6. Método, de acordo com a reivindicação 3, 30 **caracterizado** pelo fato da referida corrente de extração

compreender benzeno.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato dos referidos contaminantes de catalisador compreenderem um membro selecionado do grupo consistindo em oligômeros e/ou outros compostos pesados formados de olefinas de alimentação, materiais básicos, compostos polares, materiais contendo nitrogênio e fragmentos e/ou derivados dos compostos antes mencionados.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato dos contaminantes mais pesados serem purgados em uma parte inferior de uma coluna de destilação e dos contaminantes mais leves e fragmentos de oligômeros serem separados do referido agente de reativação em uma ou mais colunas de destilação e serem removidos das mesmas enquanto de purgação em uma parte superior das referidas colunas de destilação.

9. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato dos contaminantes dessorvidos serem removidos do referido agente de reativação por meio de adsorção seletiva através de um adsorvente adequado compreendendo um membro selecionado do grupo consistindo em argila ácida, zeólitos, catalisadores de zeólito, peneiras moleculares, silicatos, aluminas, aluminas ativadas, carvão ativado, gel de sílica e resinas de troca de íons.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** por ainda compreender a regeneração de um componente adsorvente consumido, em que a referida regeneração é capaz de ser realizada enquanto da condução simultânea de substancialmente todas as outras operações em uma unidade para produção de compostos aromáticos de

alquila.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato da referida regeneração de adsorvente ainda compreender a sujeição do referido adsorvente, sob temperaturas elevadas, a um fluxo de material inerte compreendendo um membro selecionado do grupo consistindo em nitrogênio, ar, gás natural, gás de petróleo liquefeito, metano, etano, propano, vapor, n-pentano, ciclopentano, n-hexano, ciclohexano, benzeno, tolueno e xileno.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato dos referidos adsorventes serem regenerados através da substituição dos referidos contaminantes adsorvidos por outros compostos que são adsorvidos sobre o referido adsorvente, de preferência sobre os referidos contaminantes.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da referida produção de compostos aromáticos de alquila compreender as etapas de:

(a) reação de aromáticos de alimentação e olefinas de alimentação em uma seção de reação para produzir compostos aromáticos de alquila desejados, subprodutos recuperáveis e subprodutos não recuperáveis;

(b) isolamento e recuperação, em uma seção de separação, do referido produto aromático de alquila desejado;

(c) recuperação e reciclagem, na referida seção de separação, da matéria-prima não convertida e dos referidos subprodutos recuperáveis; e

(d) isolamento e purgação dos referidos produtos não

recuperáveis.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato da referida seção de reação compreender uma zona de alquilação para reação dos referidos aromáticos de alimentação e das referidas olefinas de alimentação sobre um catalisador de alquilação de zeólito para produzir um primeiro componente aromático de alquila, subprodutos recuperáveis e subprodutos não recuperáveis, e uma zona de transalquilação para a reação de subprodutos recuperáveis com aromáticos de alimentação sobre um catalisador de transalquilação de zeólito para formar um componente aromático de alquila adicional, subprodutos recuperáveis e subprodutos não recuperáveis; e em que a zona de alquilação e a zona de transalquilação compreendem, cada uma, uma ou mais zonas de reação.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato das referidas zona de alquilação e zona de transalquilação estarem dispostas sequencialmente, em série, com a referida zona de alquilação localizada a montante e a referida zona de transalquilação localizada a jusante.

16. Método, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato das referidas zona de alquilação e zona de transalquilação estarem dispostas sequencialmente em série, com a referida zona de transalquilação localizada a montante e a referida zona de alquilação localizada a jusante.

17. Método, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato das referidas zona de alquilação e zona de transalquilação estarem dispostas em paralelo.

18. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato da referida seção de reação ainda compreender uma zona de isomerização para a produção de compostos aromáticos de dialquila em que a referida zona de isomerização compreende uma ou mais zonas de reação.

19. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato da referida seção de reação compreender uma zona combinada de alquilação/transalquilação para reação dos referidos aromáticos de alimentação, da referida olefina de alimentação e dos referidos subprodutos recuperáveis recicláveis para formar compostos aromáticos de alquila, subprodutos recuperáveis e subprodutos não recuperáveis, a referida reação ocorrendo na presença de um catalisador de zeólito adequado para reações de alquilação e reações de transalquilação, em que a referida zona de alquilação/transalquilação compreende uma ou mais zonas de reação.

20. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato da referida seção de reação compreender uma zona combinada de alquilação/isomerização para reação dos referidos aromáticos de alimentação, da referida olefina de alimentação e dos referidos subprodutos recuperáveis recicláveis a fim de formar compostos aromáticos de alquila, subprodutos recuperáveis e subprodutos não recuperáveis, a referida reação ocorrendo na presença de um catalisador de zeólito adequado para reações de alquilação e reações de isomerização; em que a referida zona combinada de alquilação/isomerização compreende uma ou mais zonas de reação.

21. Método, de acordo com a reivindicação 1,

**caracterizado** pelo fato da referida olefina de alimentação consistir essencialmente de olefinas contendo 2 a 4 átomos de carbono e os referidos aromáticos de alimentação consistirem essencialmente de um membro selecionado do grupo consistindo em isômeros de benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, cumeno, n-propil benzeno e butilbenzeno.

22. Método, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato da referida alimentação de olefina ser selecionada do grupo consistindo em etileno e propileno e a alimentação de aromáticos consistir essencialmente em benzeno.

23. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do referido catalisador de zeólito ser selecionado do grupo consistindo em zeólito beta, zeólito Y, zeólito ômega, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58, MCM-68, Faujasita, Mordenita, silicatos de magnésio cristalinos porosos e fosfato de zircônio.

24. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a olefina de alimentação contém de 2 a 5 átomos de carbono.

25. Método, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fato do referido reagente de olefina compreender de 2 a 4 átomos de carbono.

26. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do catalisador de zeólito ser desativado por contaminantes da matéria-prima.

27. Método, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato dos referidos contaminantes da

matéria-prima serem selecionados do grupo consistindo em materiais básicos, compostos polares, compostos contendo nitrogênio e misturas dos mesmos.

**MÉTODO PARA REATIVAÇÃO DE CATALISADOR DE ZEÓLITO**

Processos aperfeiçoados são proporcionados para a produção de compostos aromáticos de alquila usando catalisador(es) de zeólito e para a reativação periódica *in situ* de catalisador(es) de zeólito que se tornaram parcialmente desativados. Os processos de acordo com a invenção são realizados, tipicamente, em uma seção de reação carregada com catalisador(es) em que um composto aromático de alquila desejado é produzido a partir de alimentação de compostos aromáticos e de olefina, seguido por uma seção de separação na qual o produto desejado é isolado e recuperado. As reações de alquilação, transalquilação e/ou isomerização que ocorrem na seção de reação são realizadas em fase líquida ou fase líquida parcial sobre o(s) referido(s) catalisador(es) de zeólito. uma parte do(s) catalisador(es) de zeólito empregado(s) na seção de reação é reativada *in situ*, periodicamente ou quando considerado necessário, através de contato do(s) catalisador(es) desativado(s) em temperatura elevada e na ausência substancial de matéria-prima de olefina, com uma corrente de extração aromática compreendendo o composto aromático de alimentação, o produto aromático de alquila desejado, subprodutos formados no processo ou misturas dos mesmos, para restaurar sua atividade.