

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

(21) **PI0621514-9 A2**



(22) Data de Depósito: 16/03/2006
(43) Data da Publicação: 13/12/2011
(RPI 2136)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 303/06
C07C 309/31
C07C 15/107
B01J 29/08
B01J 29/18
C11D 11/04

(54) **Título:** PROCESSO PARA OBTER SULFONATOS DE ALQUILBENZENO LINEARES ALTAMENTE SOLÚVEIS

(73) **Titular(es):** Petroquímica Española, S.A. (PETRESA)

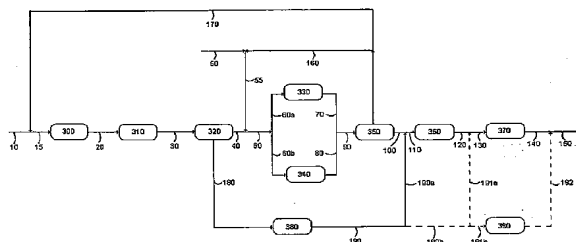
(72) **Inventor(es):** José Luis Berna Tejero, José Luis Gonçalves Almeida

(74) **Procurador(es):** Orlando de Souza

(86) **Pedido Internacional:** PCT ES2006000131 de 16/03/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/104805 de 20/09/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA OBTER SULFONATOS DE ALQUILBENZENO LINEARES ALTAMENTE SOLÚVEIS. A presente invenção refere-se a um processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável e uma cor de sulfonação extremamente baixa, no qual um sistema catalítico baseado em catalisadores sólidos altamente estáveis e com seletividade elevada para compostos monoalquilados lineares é utilizado.



PROCESSO PARA OBTER SULFONATOS DE ALQUILBENZENO LINEARES
ALTAMENTE SOLÚVEIS

DESCRIÇÃO

Campo da invenção

5 A presente invenção refere-se genericamente a reações de alquilação catalítica e particularmente aos catalisadores do tipo zeólito.

Estado da técnica

Compostos aromáticos de alquila são uma família importante de substâncias que são utilizadas como matérias primas em muitos campos industriais, como o campo de plastificantes, materiais poliméricos, inseticidas, em agricultura para evitar a aglomeração de fertilizantes, na fabricação de artigos têxteis e tecidos, na indústria de couro e pele, herbicidas, processos de limpeza industrial, na indústria de fotografia, na fabricação de adesivos e em produtos para combate a incêndio como agentes umectantes, em processos eletroquímicos para remoção de sujeira e graxa a partir da superfície de um substrato, e em detergentes biodegradáveis (Surfactants in Consumer Products, Theory, technology and Application, editado por J. Falbe, Springer Verlag, 1987).

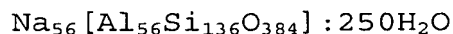
O processo usual utilizado pela indústria petroquímica para produzir compostos aromáticos de alquila, especialmente para aplicações em detergentes, consiste em desidrogenar parafinas lineares para obter monoolefinas lineares e então realizar a alquilação de benzeno com as monoolefinas. Sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS) é produzido pela sulfonação de alquilbenzeno linear (LAB) e neutralização subsequente dos ácidos sulfônicos

correspondentes (HLAS). As olefinas lineares utilizadas nesse processo têm entre nove e dezesseis átomos de carbono. A etapa de alquilação ocorre em fase líquida, na presença de catalisadores do tipo Friedel-Craft, por exemplo, ácido fluorídrico. O processo de HF é bem conhecido e comercialmente utilizado, produzindo um alto rendimento (>99% em peso) em LAB com uma seletividade relativamente baixa para o isômero de 2-fenila, mais baixa do que 20%. O processo integrado para a produção de LAB é descrito no Handbook of Petroleum Refining Process, publicado por Robert A. Meyers, 1986, pág. 1-23, incorporado aqui como referência. A patente US número 5.276.231 descreve as etapas intermediárias do processo para a produção de LAB, como a hidrogenação seletiva dos subprodutos de diolefina formados na desidrogenação de parafinas e remoção de subprodutos não lineares a partir do fluxo da etapa de desidrogenação. O uso de HF tem algumas desvantagens, porque requer manipulação cuidadosa e equipamento especial devido à sua propriedade corrosiva, que se traduz em um aumento dos custos operacional e fixo, portanto o desenvolvimento de catalisadores alternativos baseados em sólidos com um caráter ácido tem sido tentado.

A técnica anterior relata o uso de muitos catalisadores de ácido sólido para a produção de fenil alcanos, como faujasitas sintéticas (zeólitos X e Y), zeólito L, ZSM-5, ZSM-18, ZSM-20, mordenita e ofretita. Os recentes desenvolvimentos que utilizaram vários tipos de zeólitos, sílica-alumina amorfa e outros tipos de materiais como catalisadores de alquilação são descritos para a produção de LAB com um teor de isômero de 2-fenila na faixa

de 20% a 80% em peso (J.L. Berna Tejero, A. Moreno Danvila patente US número 5.157.158, 1992; e J.L.G. de Almeida, M. Dufaux, Y. Ben Taarit e C. Naccache, Journal of the American Oil Chemist's Society, vol. 71, no. 7, 675-694, 1994). Os sólidos de zeólito mencionados aqui como catalisadores são definidos na classificação do Atlas of Zeolite Framework Types, W.M. Meier, D.H. Olson e C.H. Baerlocher, 5ª edição revisada, 2001, Elsevier, à qual a presente invenção se refere.

Um dos aluminossilicatos cristalinos que poderia ser utilizado como catalisador nesse tipo de reações é um tipo de zeólito da família FAU denominado zeólito Y, cuja composição é a seguinte:



O zeólito Y tem uma estrutura tridimensional, porosa com os poros dispostos perpendicularmente entre si nos planos x, y e z. O diâmetro de poro é grande, aproximadamente 7,4 Å, dado que a abertura é definida por um anel de oxigênio de 12 membros, e conduz para dentro de uma cavidade grande de diâmetro 12,5 Å. Compreende estruturalmente uma rede tridimensional de tetraedros SiO_2 e AlO_4 unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. Quando o íon de silício tetravalente é substituído de forma isomórfica com um átomo de alumínio trivalente em uma rede de silício compreendendo tetraedros de silício, a carga negativa líquida resultante deve ser estabilizada por um íon positivo próximo, como próton. O último pode ser produzido por dissociação de água, formando um grupo hidróxi no átomo de alumínio. A estrutura resultante é um ácido Bronsted (C.N. Satterfield, Heterogeneous Catalysts

in Practice, McGraw-Hill Inc., 1980, página 152). Se o último for aquecido, a água de constituição é extraída e os sítios de ácido Bronsted são convertidos em sítios de ácido Lewis. Zeólitos desidratados podem apresentar sítios tanto
5 de ácido Bronsted como de ácido Lewis, dependendo das condições de tratamento térmico e permuta de íons. Como resultado de sua estrutura microporosa, zeólitos podem gerar um número muito maior de sítios de ácidos acessíveis por área superficial do sólido do que no catalisador padrão
10 com base em sílica-alumina amorfa utilizada em alquilação.

Na prática, quando o composto aromático é alquilado utilizando catalisadores de ácido sólido, produtos dialquilados bem como monoalquilados são formados, especialmente quando a reação ocorre em condições de
15 conversão elevada e o composto aromático é benzeno. Além da acidez, o zeólito Y tem outra propriedade importante relacionada à atividade catalítica. Devido à sua estrutura cristalina, canais zeolíticos ou poros são microscopicamente pequenos, portanto suas dimensões
20 reduzidas e sua arquitetura molecular têm efeitos extraordinários sobre a seletividade de uma reação porque podem evitar a formação de compostos mais volumosos como alguns tipos de alquilatos pesados, também conhecidos como dialquilbenzenos. Esse efeito é denominado seletividade de
25 exclusão de tamanho.

É bem sabido que a presença de elementos de terra rara pode afetar fortemente a resistência e densidade dos sítios de ácido no material zeolítico (L.B. Zinner, K. Zinner, M. Ishige e A.S. Araujo, Catalytic activity of
30 lanthanide-doped Y zeolite on the alkylation of benzene

with 1-dodecene model reaction, Journal of Alloys and compounds, 193, 65-67, 1993). O aluminossilicato permutado com elementos de terra rara é um catalisador cristalino ativado no qual a estrutura nuclear foi modificada porque

5 tem cátions de metal de terra rara, ligados ionicamente ou quimissorvidos. Cátions de terra rara podem ser fornecidos iniciando a partir do sal de um metal único ou preferivelmente a partir de uma mistura de sais de metais diferentes, como cloretos de terra rara leve ou cloretos de

10 didímio (La, Ce, Pr, Nd, CAS: 11098-090-1). Na maioria das aplicações, misturas de terras raras são preferidas porque podem ser facilmente obtidas comercialmente e são muito mais eficazes em termos de custo do que metais de terra ra purificados. P.B. Venua e outros publicado no Journal of

15 Catalysts, 4, 81-98, 1966, o uso potencial de catalisadores sólidos altamente ácidos como faujasitas do zeólito tipo X e Y com permuta de íons com metais de terra rara, denominado REY e REX, para a alquilação de benzeno com olefinas. Uma patente brasileira, P.I. número 9204326-7 de

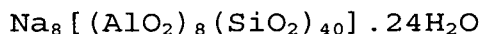
20 Deten Química S.A. mostra o uso de um catalisador baseado em uma faujasita zeolítica, especificamente zeólito Y, ativado com Ca e lantanídeos, especificamente La, Ce, Nd ou Gd. A patente reivindica um processo em um reator de batelada de líquido-sólido que operam em condições de

25 mistura completa, com um catalisador superácido, operando em temperaturas tão baixas quanto 80°C.

Outro catalisador de alquilação que é freqüentemente utilizado nessas reações é um zeólito com uma estrutura do tipo MOR, um mordenita, que é

30 caracterizado por uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 10. Sua

unidade de composição de célula típica é:



A estrutura cristalina mostra um sistema de canais de anéis de 12 membros com um diâmetro livre de 6,7 x 7 Å, e esses canais principais são interconectados por pequenos canais laterais circunscritos por anéis de 8 membros com uma abertura de 2,9 x 5,7 Å. Esses canais pequenos evitam a passagem da maioria das moléculas orgânicas; como resultado, a rede porosa de mordenita é basicamente vista como uma estrutura de poro de um sentido. O processo para desaluminizar mordenita por hidrotratamento seguido por tratamento com ácido pode modificar sua estrutura e características catalíticas, aumentando a capacidade de adsorção e a taxa de difusão das moléculas como comentado na referência intitulada "Alquilation du benzene par le 1-dodecene sur catalyseurs zeolithiques", J.L. Almeida, PhD, tese apresentada na Université Claude Bernard-Lyon 1, 1994. As seguintes patentes, Patente US número 2003/0166481-A1, patente US número 6.521.804 - B1, patente US número 6.133.492 e patente US número 6.562.776 - B1, incorporadas aqui como referência, descrevem processos de alquilação onde o catalisador do tipo mordenita pode ser misturado com catalisadores diferentes que não produzem um teor elevado de isômero de 2-fenila, portanto as quantidades de cada catalisador devem ser então ajustadas para fornecer os níveis desejados de isômero de 2-fenila no produto.

O processo que produz aromáticos de alquila ou alquilatos por intermédio da alquilação de benzeno com olefinas de cadeia longa é caracterizado, em termos de

seletividade, pelo teor de alquilato pesado, o teor de isômero de 2-fenila e também pelo teor de alquilato ramificado. Essas espécies químicas determinando a eficácia do processo, e a qualidade do produto, dependem
5 principalmente do tipo de catalisador, da qualidade do material de partida e das condições operativas do processo.

O grupo alquilato pesado compreende o total das espécies químicas com pesos moleculares que excedem aquele do produto monoalquilados. São genericamente formados por
10 dialquilbenzenos, difenilalcanos, olefinas oligomerizadas e alquilatos dessas olefinas oligomerizadas formadas durante a etapa de alquilação. Esses produtos são principalmente gerados pela alquilação de um monoalquilbenzeno anteriormente formado com uma olefina. Difenil alcanos são
15 formados pela alquilação de benzeno com uma diolefina que foi desidrociclicada. A formação desse tipo de produtos não é desejada porque diminui o rendimento geral do processo e pode degradar a qualidade da qualidade do alquilado produzido, desse modo reduzindo sua viabilidade econômica.
20 Há adicionalmente outros compostos a serem considerados, por exemplo, alguns produtos poliaromáticos de alquila, gerados pela alquilação com monoolefinas de compostos poliaromáticos gerados na etapa de desidrogenação. Esses produtos podem ser eluídos juntamente com os compostos de
25 LAB mais pesados, porque sua faixa de temperatura de destilação sobrepõe àquela do LAB. Esses produtos diminuem drasticamente a qualidade do produto final sulfonado, HLAS, porque a cor de sua sulfonação aumenta muito.

Os isômeros de 2-fenila são aquelas moléculas
30 alquiladas tendo o anel aromático unido à cadeia de alquila

na posição 2 da cadeia. O teor de isômero de 2-fenila é definido como a percentagem em peso do isômero de 2-fenila em uma mistura de LAB ou LAS, e é calculado pela seguinte fórmula:

5 Isômero de 2-fenila [%] = (peso de isômero de 2-fenila) * 100 / (peso total de LAB ou LAS)

As misturas de LAB com um teor de isômeros externos (2+3 fenila) excedendo 60% em peso são caracterizadas pela provisão de um LAS com uma atividade superficial aperfeiçoada após sulfonação e neutralização. Esses LAS, entretanto, mostram uma desvantagem importante causada por sua baixa solubilidade em água fria, baixa estabilidade em condições de viscosidade elevada. As misturas de LAS compreendendo mais de 60% em peso de isômeros externos (2+3 fenila) tendem a formar géis altamente insolúveis e altamente viscosos, tornando difícil manipular e processar os mesmos. Esse é o motivo pelo qual seria desejável incorporar um hidrótropo, para fins de aperfeiçoar a solubilidade do tensoativo final quando o teor de isômero de 2-fenila é maior do que 60% em peso. Embora haja muitas patentes referentes ao uso de hidrótropos, uma delas é considerada como sendo a mais recomendável para esse processo. PCT/ES2005000169 refere-se a um processo para obter um hidrótropo adequado iniciando a partir de parafinas previamente desidrogenadas, especificamente iniciando a partir daqueles subprodutos extraídos durante a etapa de purificação de mono-olefina.

Finalmente alquilados ramificados podem ser definidos como a percentagem do monoalquilato total onde a ligação de cadeia de alquila com o anel aromático não é um

grupo de alquila normal ou linear, porém um ramificado. Esses grupos de alquila não normais têm radicais como metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutil, terc-butila e diversas variantes de hexila, heptila, octila

5 ligada em qualquer lugar da cadeia de alquila exceto nas extremidades da cadeia. Alquilatos ramificados são gerados pela alquilação daquelas parafinas ramificadas presentes nas parafinas de partida novas, ou por processos de transposição de alquila que ocorrem durante as etapas de

10 alquilação e desidrogenação. Alquilatos ramificados incluem alquilatos tendo um dos átomos de carbono do grupo de alquila alifático em uma posição de carbono quaternário. O átomo de carbono quaternário na cadeia de alquila é definido como um carbono unido a quatro outros átomos de

15 carbono e um desses pode ser ligado a um átomo de carbono do grupo fenila, formando um fenil alcano de alquila quaternário. Se o carbono quaternário for o segundo átomo de carbono da cadeia de alquila, o carbono quaternário presente no 2-alkil-2-fenil alcane resultante pode ser

20 denominado "carbono quaternário terminal". É sabido que essa espécie, como alquilados ramificados simples, tem uma taxa de biodegradação similar àquela de sulfonato de alkilbenzene linear. Entretanto, quando o carbono quaternário é qualquer outro átomo de carbono da cadeia de

25 alquila, por exemplo, 5-metil-5-fenil alcane, é denominado "carbono quaternário interno", e o sulfonato de alkilbenzene correspondente tem uma taxa de biodegradação muito mais lenta. Os artigos intitulados "Iso-branching of LAS biodegradation study of two model compounds", L. Cavalli,

30 G. Cassani, M. Lazzarin, C. Maraschin, G. Nuzzi, J. L.

Berna, J. Bravo, J. Ferrer, A. Másno, Toxicology & Environmental Chemistry. Vol. 54, página 167-186, 1966 e "Biodegradation of co-products of commercial LAS", A. M. Nielsen, L. N. Britton, L. Cavalli, J. L. Berna, The Cler
 5 20 Review, Vol.2, No. 1, página 14-27 ,1996, fornecem prova científica do comportamento de biodegradação desses derivados de alquilbenzeno.

A reação de alquilação pode finalmente ser avaliada com os seguintes índices: conversão, seletividade
 10 para o monoalquilbenzeno, distribuição de isômeros e taxa de desativação:

i) conversão de alquilação ou, mais especificamente, conversão fracional: na reação de alquilação considerada nessa invenção, benzeno é sempre
 15 utilizado em excesso estequiométrico com relação às olefinas. A conversão fracional pode ser definida como a fração do reagente de limite, nesse caso, a olefina, que é consumido para gerar todos os produtos, desse modo:

$$\text{conversão} = \frac{N_{AO} - N_A}{N_{AO}} * 100$$

20 onde N_{AO} é o número de mols de olefina na entrada de reator e N_A é o número de mols do mesmo reagente na saída do reator.

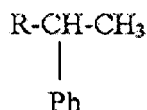
ii) Seletividade para monoalquil benzeno: é definido como

$$Sel_{\text{monoalkylbenzene}} = \frac{W_{\text{monoalkylbenzene}}}{W_{\text{light}} + W_{\text{monoalkylbenzene}} + W_{\text{heavy alkylate}}} * 100$$

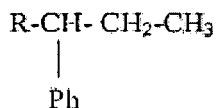
25 onde $W_{\text{monoalkylate}}$ é o peso do monoalquilbenzeno produzido de interesse, W_{light} é o peso de todos os subprodutos mais leves do que monoalquilbenzeno mais leve de interesse, e $W_{\text{heavy alkylate}}$ é o peso total de todas aquelas
 30 espécies, cujos pesos moleculares são maiores do que

aqueles dos monoalquilatos produzidos, e como foi indicado, são genericamente formados por dialquilbenzenos, difenil alcanos, olefinas oligomerizadas e alquilatos dessas olefinas oligomerizadas. Os pesos ou percentagens em peso de cada família de produtos podem ser utilizados para calcular a seletividade.

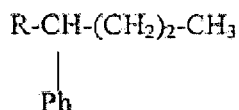
iii) Distribuição de isômeros: entre as monoalquil benzenos produzidos a distribuição de isômeros pode ser definida como a percentagem em peso de cada tipo de isômero produzido, como isômeros de 2-fenila, 3-fenila, ... 6-fenila, e também o alquilato ramificado.



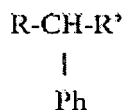
Isômero de 2-fenila
linear (R=linear)



Isômero de 3-fenila
linear (R=linear)



Isômero de 6-fenila
linear (R=linear)



Isômero de n-fenila
ramificado

(R ramificado e/ou R',
n=2-6)

A distribuição de isômeros tem um papel importante na exeqüibilidade econômica geral do processo de produção, na qualidade do produto sulfonado final e também em sua taxa de biodegradação.

iv) Taxa de desativação de catalisador: essa

variável é definida como a razão entre a atividade do catalisador em um tempo considerável e a atividade do catalisador em tempo zero:

5 taxa de desativação de catalisador = atividade do catalisador (t) / atividade do catalisador (t=0)

A atividade do catalisador é considerada em termos de conversão:

Taxa de desativação de catalisador = conversão (t) / conversão (t=0)

10 A desativação do catalisador é devido ao envenenamento dos centros ativos (desativação irreversível) e/ou a processos de contaminação (formação devido à colisão em centros ativos ou poros do catalisador, genericamente reversível por meio de combustão controlada ou pirólise).

15 Há, portanto, necessidade de encontrar um processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear muito solúvel com propriedades deterativas maximizadas, uma cor de sulfonação extremamente baixa, um comportamento ambiental ótimo e em condições máximas de eficácia para o
20 uso de matérias primas.

Descrição da invenção

A presente invenção refere-se a um processo muito eficiente para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila
25 ajustável e uma cor de sulfonação extremamente baixa, onde um sistema catalítico é utilizado que se baseia em catalisadores sólidos altamente estáveis e com uma elevada seletividade para compostos monoalquilados lineares, de tal modo que os problemas descritos no estado da técnica sejam
30 resolvidos.

Portanto, um primeiro aspecto da invenção refere-se a um processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila entre 18% e 70% em peso, por intermédio da alquilação catalítica de um composto aromático com um agente de alquilação compreendendo as seguintes etapas:

i) desidrogenar de forma catalítica, uma alimentação de parafina linear, monoolefinas lineares, parafinas não convertidas e certa quantidade de subprodutos como diolefinas e compostos não lineares sendo obtidos.

ii) hidrogenar seletivamente as diolefinas produzidas como subproduto na etapa i) para monoolefinas, um agente de alquilação bruto desse modo sendo obtido;

iii) purificar o agente de alquilação bruto mediante separação dos produtos não lineares contidos no efluente da etapa ii); um agente de alquilação purificado formado por monoolefinas e parafinas desse modo sendo obtidos.

iv) tratar os produtos não lineares extraídos na etapa iii) para formar o precursor hidrotrópico.

v) alquilar o hidrocarboneto aromático com as monoolefinas presentes no agente de alquilação purificado, por intermédio da combinação de dois processos de alquilação baseados em:

a) um processo de alquilação com um catalisador produzindo um composto aromático de alquila linear bruto com um teor de isômero de 2-fenila máximo de 20% em peso

b) um processo de alquilação com um catalisador produzindo um composto aromático de alquila linear bruto com um teor de isômero de 2-fenila mínimo de 20% em peso

vi) fracionar o efluente da etapa v) para fins de separar os compostos aromáticos que não reagiram, as parafinas e os subprodutos mais pesados dos compostos aromáticos de alquila de interesse

5 vii) purificar a fração de aromáticos de alquila de interesse vindo da etapa vi)

viii) sulfonar os aromáticos de alquila lineares purificados obtidos na etapa vii)

10 ix) neutralizar o ácido sulfônico de alquila linear produzido na etapa viii)

Esse processo é caracterizado pelo fato de que o catalisador produzindo um máximo de 20% de isômero de 2-fenila compreende um zeólito do tipo FAU, entre 0,01% - 0,15% em peso de pelo menos um dos metais selecionados a partir do grupo que consiste em Li, Na, K, Mg ou Ca e entre 0,1% - 8,0% em peso de pelo menos um dos metais de terra rara selecionados do grupo que consiste em La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm ou Eu; e em que o catalisador produzindo um mínimo de 20% de isômero de 2-fenila compreende um zeólito do tipo MOR, entre 0,01% - 0,20% em peso de pelo menos um dos metais selecionados do grupo que consiste em Li, Na, K, Mg ou Ca, um máximo de 0,01% de Na e entre 0 - 0,5% em peso de pelo menos um dos metais selecionados do grupo que consiste em Ti, Zr, Hf, Ti.

25 Na presente invenção, zeólitos do tipo FAU ou tipo EMT-FAU se referem ao grupo de zeólitos com estruturas isotípicas correspondendo ao tipo de estrutura FAU, como: zeólito Y, zeólito Na-X, zeólito silicioso Na-Y, zeólito linde X, zeólito linde Y, zeólito ZSM-3 e zeólito ZSM-20, 30 preferivelmente um zeólito Linde Y ou um zeólito Y.

Na presente invenção, zeólitos do tipo MOR se referem ao grupo de zeólitos com estruturas isotópicas correspondendo ao tipo de estrutura MOR, como: mordenita, zeólito Na-D e zeólito Ca-Q, mais preferivelmente mordenita.

Em uma modalidade específica, o catalisador produzindo um máximo de 20% em peso de isômero de 2-fenila compreende:

a) um zeólito com uma estrutura isotópica do tipo FAU, preferivelmente um zeólito Y

b) entre 0,01 - 0,15% em peso de pelo menos um dos metais selecionados a partir do grupo que consiste em Li, Na, K, Mg ou Ca, preferivelmente aproximadamente 0,08% em peso de Na.

c) entre 0,1 - 8% em peso de pelo menos um dos metais de terra rara selecionados do grupo que consiste em La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm ou Eu, preferivelmente entre 3-4% em peso de La, entre 0,5-1,5% em peso de Ce, entre 0,1 - 1% em peso de Pr e entre 1-2% em peso de Nd.

Em uma modalidade específica, o catalisador produzindo um máximo de 20% em peso de isômero de 2-fenila é estrutural e texturalmente caracterizado por:

a) um padrão de difração de pó de raios-X caracterizado pelo fato de que o pico mais intenso aparece em um ângulo 2 teta que corresponde a 6,2°, e os picos principais restantes aparecem em ângulos de difração 2 teta correspondendo a 23,6°, 27°, 31,3°, 15,6°, 20,3°, 18,6° e 30°, ordenados a partir de intensidade maior para menor dos picos associados.

b) uma razão molar total de silício/alumínio

entre 1:1 e 3:1, preferivelmente 1,6:1,0.

c) uma área específica total (BET) compreendida entre 400 - 700 m²/g, preferivelmente 650 m²/g

5 d) uma área de microporo compreendida entre 350 - 600 m²/g, preferivelmente 525 m²/g.

e) um volume de microporo específico compreendido entre 0,1 - 0,3 ml/g, preferivelmente 0,21 ml/g

10 f) uma distribuição de macroporo onde o diâmetro de macroporo está na faixa compreendida entre 20 - 2000 angstroms, preferivelmente entre 20 e 80 angstroms.

Em uma modalidade específica, o catalisador produzindo um mínimo de 20% em peso de isômero de 2-fenila compreende:

15 a) um zeólito com estrutura isotípica do tipo MOR

b) entre 0,01% - 0,2% em peso de pelo menos um dos metais selecionados a partir do grupo que consiste em Li, Na, K, Mg ou Ca, preferivelmente 0,07% em peso de Mg

c) um máximo de 0,01% de Na

20 d) entre 0 - 0,5% em peso de pelo menos um dos metais selecionados do grupo que consiste em Ti, Zr, Hf, Ti, preferivelmente 0,25% em peso de Ti.

Em uma modalidade específica, o catalisador produzindo um máximo de 20% em peso de isômero de 2-fenila é estrutural e texturalmente caracterizado por:

25 a) um padrão de difração de pó de raios-X caracterizado pelo fato de que o pico mais intenso aparece em um ângulo 2 teta que corresponde a 25,6°, e os picos principais restantes aparecem em ângulos de difração 2 teta correspondendo a 22,3°, 26,3°, 19,6°, 13,5° e 27,7°,
30 ordenados a partir de intensidade maior para menor dos

picos associados.

b) uma razão molar total de silício/alumínio entre 1,5:1,0 - 3,5:1,0, preferivelmente 2,8:1,0.

5 c) uma área específica total (BET) compreendida entre 150 - 600 m²/g, preferivelmente 490 m²/g

d) uma área de microporo compreendida entre 300 - 450 m²/g, preferivelmente 380 m²/g.

e) um volume de microporo específico compreendido entre 0,01 - 0,2 ml/g, preferivelmente 0,15 ml/g

10 f) uma distribuição de macroporo onde o diâmetro de macroporo está na faixa compreendida entre 20 - 800 angstroms, preferivelmente entre 20 e 300 angstroms.

Em uma modalidade específica da presente invenção, as parafinas da etapa i) compreendem alcanos de
15 cadeia reta compreendendo entre 8-30 átomos de carbono, preferivelmente entre 10-16 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 10-14 átomos de carbono. Essas parafinas podem ser desidrogenadas e purificadas por intermédio de qualquer processo descrito no estado da
20 técnica.

Em uma modalidade específica da presente invenção, o hidrocarboneto aromático é o hidrocarboneto aromático selecionado do grupo: tolueno, xileno, benzeno ou misturas dos mesmos, é preferível benzeno.

25 Em uma modalidade específica da presente invenção, o composto aromático e as olefinas são misturados antes da reação de alquilação da etapa v) em uma razão molar de benzeno:olefina compreendida entre 5:1-70:1, preferivelmente entre 10:1-30:1, mais preferivelmente entre
30 10:1-15:1. Em uma modalidade específica, compreende ainda

entre 0-0,3% em peso de compostos não lineares. Em uma modalidade específica, compreende ainda entre 0-0,1% em peso de água.

Em uma modalidade específica da presente invenção, a reação de alquilação da etapa v) é realizada em um reator com um arranjo de catalisador selecionado do grupo que consiste em: um leito catalítico fixo com um único catalisador, pelo menos um leito catalítico fixo com dois catalisadores sólidos diferentes totalmente misturados, pelo menos dois leitos catalíticos fixos diferenciados, cada um com o mesmo catalisador, pelo menos dois leitos catalíticos fixos diferenciados, cada um com catalisadores diferentes, e um reator de leito fluidificado com um ou mais catalisadores diferentes.

Em uma modalidade específica, as reações de alquilação são realizadas simultaneamente em uma configuração de reator compreendendo pelo menos uma das configurações de reator selecionadas do grupo de: um reator independente, pelo menos dois reatores paralelos, pelo menos dois reatores em série e combinações dos mesmos.

Em uma modalidade específica, o processo de purificação da etapa iii) é realizado por intermédio de técnicas de purificação conhecidas por uma pessoa versada na técnica como por exemplo, hidrogenação, fracionamento e adsorção seletiva. No caso de uma adsorção seletiva, o leito de adsorção é formado por pelo menos um dos materiais selecionados a partir do grupo que consiste em zeólitos, sílica, sílica gel, silicato de magnésio macroporoso, alumina ativada, sílica-alumina, argilas, peneiras moleculares, acetato de celulose, gel de poliestireno

macroporoso, carvão ativado e membranas poliméricas organosseletivas.

Em uma modalidade específica, o processo de purificação da etapa iv) é realizado por intermédio de técnicas de purificação conhecidas por uma pessoa versada na arte como por exemplo, hidrogenação, fracionamento e adsorção seletiva. No caso de uma adsorção seletiva, o leito de adsorção é formado por pelo menos um dos materiais selecionados a partir do grupo que consiste em: zeólitos, sílica, sílica gel, silicato de magnésio macroporoso, alumina ativada, sílica-alumina, argilas, peneiras moleculares, acetato de celulose, gel de poliestireno macroporoso, carvão ativado e membranas poliméricas organosseletivas.

Em uma modalidade específica, o processo de purificação da etapa vii) é realizado por intermédio de técnicas de purificação conhecidas por uma pessoa versada na técnica como por exemplo, hidrogenação, fracionamento e adsorção seletiva. Em uma modalidade preferida, o processo de purificação da etapa é realizado por intermédio de adsorção seletiva por intermédio de adsorvente seletivo do tipo argila compreendendo:

a) uma razão molar total de sílica-alumina entre 3:1 e 6:1, preferivelmente entre 3,5:1,0 e 5,5:1,0 mais preferivelmente 4,2:1.

b) entre 1%-4% em peso de Fe, preferivelmente entre 2,1% em peso

c) entre 0,5%-2% em peso de K, preferivelmente 1,2% em peso

d) entre 0,2"-2% em peso de Mg, preferivelmente

0,7% em peso

e) entre 0,1-1,0% em peso de TiO_2 , preferivelmente 0,3% em peso

f) uma área específica total, expressa como área
5 BET, compreendida entre 150-500 m^2/g , preferivelmente entre 200-400 m^2/g , mais preferivelmente 260 m^2/g ;

g) um volume de poro acumulativo entre 0,1 - 2,0 ml/g , preferivelmente 0,4 ml/g ;

h) uma distribuição de macroporos em que o
10 diâmetro de macroporo é compreendido entre 20 - 800 angstroms, preferivelmente entre 20-200 angstroms, mais preferivelmente entre 20 - 100 angstroms, com um diâmetro médio em termos de um volume de poro centrado em 34 angstroms.

15 Em uma modalidade específica, o precursor hidrotrópico da etapa iv) é adicionado ao fluxo aromático de alquila antes da purificação da etapa vii), a purificação, sulfonação e/ou neutralização, sendo desse modo conjuntamente purificado e sulfonado.

20 Em uma modalidade específica, o precursor hidrotrópico da etapa iv) é purificado, sulfonado e/ou neutralizado e subsequente adicionado ao sulfonato aromático de alquila obtido após a etapa viii).

25 Em uma modalidade específica o processo de neutralização da etapa ix) é realizado por intermédio de uma substância alcalina compreendendo um ou mais cátions selecionados do grupo: Na, K, NH_4^+ , Mg, Ca, Ba ou por intermédio de álcalis de amônio substituído.

30 Em uma modalidade específica, a temperatura da reação é compreendida entre 20 - 400°C.

Em uma modalidade específica, a velocidade espacial está compreendida entre 1 h^{-1} e 15 h^{-1} .

Outro aspecto da presente invenção refere-se a um processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear
5 altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila de pelo menos 18% em peso por intermédio da alquilação catalítica de um composto aromático com um agente de alquilação como descrito anteriormente; em que as etapas i), ii), iii) e iv) são opcionais.

10 Em uma modalidade mais específica, as olefinas são α -olefinas, e compreendem entre 18 - 28 átomos de carbono, preferivelmente entre 20 - 24 átomos de carbono, e podem adicionalmente incluir um máximo de 10% em peso de olefinas ramificadas.

15 Em uma modalidade mais específica da presente invenção, o composto aromático e α -olefinas são misturadas antes da reação de alquilação da etapa v) em uma razão molar de aromático:olefina compreendida entre 5:1-70:1.

20 Em uma modalidade mais específica, compreende ainda entre 0 - 0,1% em peso de água.

Outro aspecto da presente invenção refere-se a composições de limpeza apropriadas para preparações para: lavar pratos, limpadores para superfícies duras, produtos líquidos de lavagem, produtos de lavagem em pó, preparados
25 de limpeza na forma de pastas, géis, barras de lavagem, compreendendo:

a) entre 1 - 99% em peso de um sulfonato de alquilbenzeno linear solúvel obtido por intermédio de um processo de acordo com qualquer uma das considerações
30 anteriores

b) entre 99 - 1% em peso de outros ingredientes detergentes selecionados do grupo formado por derivados de álcool graxo, co-tensoativos, estruturadores, solventes, aditivos e misturas dos mesmos, como derivados de álcool graxo, ácidos graxos, sulfatos de alquila, um etanol amina, um óxido de amina, carbonatos alcalinos, etanol, isopropanol, água, óleo de pinho, cloreto de sódio, silicato de sódio, polímeros, alcoxilatos de álcool, sais de perborato, zeólitos, sulfatos alcalinos, enzimas, hidrótropos, substâncias corantes, fragrâncias, preservativos, abrillantadores, incorporadores, poliacrilatos, óleos essenciais, hidróxidos alcalinos, sulfonatos de éter, sulfonatos de alquilbenzeno ramificados solúveis em água, alcoxilatos de alquil fenol, amins de ácido graxo, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de parafina, betaínas, agentes quelantes, etoxilatos de sebo-amina, etoxilatos de poliéter amina, copolímeros de bloco de óxido de etileno/óxido de propileno, tensoativos de álcool com baixo teor de espuma de óxido de etileno/óxido de propileno, sulfonatos de éster de metila, polissacarídeos de alquila, glucamidas de n-metila, óxido de difenil de alquila sulfonado e polietileno glicol.

Breve descrição dos desenhos

A figura 1 mostra um esquema da reação da presente invenção na forma de um diagrama de fluxo.

A figura 2 mostra um esquema da reação da presente invenção na forma de um diagrama de fluxo quando as etapas de desidrogenação de parafina catalítica, hidrogenação de diolefina, purificação do agente de alquilação e purificação e adição do precursor hidrotrópico

são omitidas.

A figura 3 mostra, simultaneamente, os dois cromatogramas gerados por GC-FID dos produtos obtidos, após o benzeno não reagido e as parafinas terem sido separadas, quando a alquilação de benzeno é realizada com um agente de alquilação purificado utilizando dois catalisadores diferentes separadamente; um catalisador utilizado em um modo padrão em processos de alquilação similares (catalisador B) e um dos catalisadores cujo uso é reivindicado nessa patente (catalisador A). O cromatograma corresponde especificamente aos tempos de retenção do alquilato pesado.

A figura 4 mostra, simultaneamente, os dois cromatogramas gerados por GC-FID dos produtos obtidos, após o benzeno não reagido e as parafinas terem sido separados, quando a alquilação de benzeno é realizada com um agente de alquilação purificado e um agente de alquilação não purificado, utilizando um dos catalisadores reivindicados nessa patente.

20 Descrição detalhada de uma modalidade

A figura 1 mostra um esquema não limitador para colocar a presente invenção em prática.

O fluxo 15 é a alimentação de parafina para a unidade de desidrogenação, e compreende a mistura de parafina nova, fluxo 10, com as parafinas não convertidas separadas na unidade de purificação de alquilbenzeno bruto, unidade 350, e reciclado através do fluxo 170. A unidade de desidrogenação 300 converte, parcialmente a alimentação de parafina em uma mistura de monoolefinas, parafinas e subprodutos diversos como diolefinas e compostos não

lineares. A unidade de purificação de olefina, unidade 310, é alimentada com o efluente da unidade de desidrogenação através do fluxo 20, aumentando o rendimento líquido de monoolefinas após conversão de alguns dos subprodutos gerados na unidade de desidrogenação, principalmente diolefinas, em monoolefinas. O fluxo resultante, fluxo 30, é processado na unidade 320 contendo um adsorvente seletivo para eliminar os compostos não lineares produzidos no processo de desidrogenação. Benzeno novo é bombeado para dentro do processo através do fluxo 50 e é misturado com benzeno reciclado que não foi reagido (fluxo 160) vindo a partir da unidade de purificação de alquilbenzeno bruto, unidade 350. A mistura desses dois fluxos forma a alimentação de benzeno (fluxo 55), que é misturado com o efluente (fluxo 40) da unidade de adsorção seletiva 320 para formar o fluxo 60, formado por monoolefinas, benzeno e parafinas e alimentado para as unidades de alquilação.

O fluxo 60 é dividido em dois fluxos idênticos, 60a e 60b, alimentando dois reatores de alquilação diferentes, unidades 330 e 340 respectivamente; o reator de alquilação 330 utiliza um catalisador produzindo um alquilbenzeno linear bruto (fluxo 70) com um teor máximo de isômero de 2-fenila de pelo menos 20% em peso, ao passo que o reator de alquilação 340 utiliza um catalisador que produz um alquilbenzeno linear bruto (fluxo 80) com um teor de isômero de 2-fenila de pelo menos 20% em peso. Os fluxos 70 e 80 são misturados em diferentes proporções para gerar um fluxo, fluxo 90, contendo alquilbenzeno linear com um teor variável de isômero de 2-fenila, benzeno não reagido, parafinas e subprodutos. O fluxo 90 é alimentado para a

unidade de purificação de alquilbenzeno bruto, unidade 350, onde o benzeno não reagido, as parafinas e os subprodutos mais pesados do que o alquilbenzeno linear são destilados para fins de obter um alquilbenzeno linear relativamente puro (fluxo 100). Posteriormente, o fluxo 100 é alimentado para a etapa de purificação de alquilbenzeno final, unidade 360, que contém um adsorvente seletivo para eliminar compostos aromáticos que ainda estão presentes em quantidades pequenas no alquilbenzeno relativamente puro devido ao fato de que a faixa de temperatura de destilação sobrepõe aquela do alquilbenzeno de interesse.

Os compostos não lineares extraídos na unidade 320 são bombeados na unidade de tratamento específica 380 através do fluxo 180. Essa unidade 380 compreende etapas como fracionamento, hidrogenação e/ou adsorção seletiva para transformar as impurezas não lineares no precursor hidrotrópico (fluxo 190). Dependendo das condições operacionais do processo da presente invenção, o fluxo 190 pode ser conduzido através de fluxos 190a ou 190b, ou não pode ser utilizado se o teor de isômero de 2-fenila de alquilbenzeno linear for menor do que 60% em peso. O fluxo de alquilbenzeno linear relativamente puro, fluxo 100, e o fluxo de precursor hidrotrópico 190a podem ser desse modo misturados formando o fluxo 110, são purificados juntos na unidade 360 e são então enviados através dos fluxos 120 e 120 para a unidade 370, onde são sulfonados/neutralizados em conjunto, gerando o fluxo final, fluxo 150. O fluxo 190a também pode ser omitido, de tal modo que o alquilbenzeno linear relativamente puro vindo da unidade 350, fluxo 100-110, é separadamente purificado na unidade 360, e após

purificação (fluxo 120), é então misturado com o precursor hidrotrópico fornecido por fluxos 190b e 191a, gerando o fluxo 130, sendo desse modo sulfonado e neutralizado junto na unidade 370, desse modo gerando o fluxo final, fluxo 150. Os fluxos 190a e 191a também podem ser omitidos, de tal modo que o alquilbenzeno relativamente puro do fluxo 100 é purificado (unidade 360), sulfonado e neutralizado (unidade 370) individualmente, gerando separadamente o fluxo de sulfonato de alquilbenzeno. Esse fluxo 140 é então misturado com o fluxo 192, correspondendo ao hidrótropo que é separadamente sulfonado e neutralizado na unidade 390 através dos fluxos 190, 190b e 191b, desse modo gerando o fluxo final 150. O fluxo 150 compreende um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor controlado de isômero de 2-fenila e uma cor de sulfonação baixa. A adição do hidrótropo (em qualquer uma de suas variantes) é realizada quando o teor de isômero de 2-fenila excede 60% em peso.

A figura 2 mostra outro esquema não limitador para colocar a presente invenção em prática, quando as etapas i), ii), iii) e iv) são opcionais.

O fluxo 10 é a alimentação de alfa-olefina nova para o processo. O fluxo 20 é a alimentação nova de composto aromático, como benzeno, para o processo. O fluxo 20 é misturado com o fluxo 60, que forma a reciclagem do excesso de composto aromático após ter sido separado do processo de alquilação em uma coluna de destilação, unidade 120. O fluxo 30, que é a alimentação do composto aromático, é gerado por mistura de fluxos 20 e 60. Esse fluxo 30 é misturado com o fluxo 10 na unidade de mistura 100, para

fins de obter uma mistura do composto aromático e as olefinas com a razão molar desejada de aromático-olefina, fluxo 40. Esse fluxo é alimentado para o reator de alquilação, unidade 110, onde o catalisador é colocado em um reator de leito fixo, de tal modo que a alquilação do composto aromático é produzido pelas olefinas. O efluente da reação de alquilação, fluxo 50, é formado pelo composto aromático não reagido e o composto aromático de alquila gerado durante a alquilação. O fluxo 50 é separado em uma coluna de destilação, unidade 120, para fins de separar o composto aromático que não foi reagido em sua parte superior, fluxo 60, e o composto aromático de alquila em sua parte inferior, fluxo 70. O fluxo 60 é recirculado para o processo, como mencionado anteriormente, ao passo que o fluxo 70 é sulfonado em um reator de filme em queda com SO_3 gasoso, unidade 130. O produto sulfonado, fluxo 80, é formado por ácido sulfônico aromático de alquila linear, altamente puro, com certo teor de isômero de 2-fenila. Esse produto pode ser então neutralizado na unidade 140 com sais básicos de cálcio, bário, sódio, magnésio e amônio, na presença de um composto altamente ionizável, como fenol, para fins de obter um sulfonato aromático de alquila altamente puro, não somente neutro como também preferivelmente excessivamente básico dependendo da quantidade de base utilizada na neutralização. A invenção é adicionalmente descrita, para fins ilustrativos somente, através dos seguintes exemplos que não devem ser considerados como limitando o escopo da presente invenção.

Exemplos

30 Exemplo 1

Esse exemplo mostra as vantagens de utilizar um zeólito Y dopado com 7% em peso de metais de terra rara como La, Ce, Pr e Nd (denominado catalisador A) na alquilação de benzeno com uma mistura de olefinas/parafinas, em comparação com o uso de uma sílica-alumina fluorada amorfa comercial (denominado catalisador B), amplamente utilizado nessa reação em uma escala industrial. Os dois catalisadores foram moídos e peneirados para obter uma distribuição equivalente de tamanho de partículas. O benzeno foi seco com uma peneira molecular para minimizar a adição de água, e foi então misturado com uma mistura de monoolefinas e parafinas que vieram da desidrogenação de parafinas e a hidrogenação seletiva de diolefinas. Os testes de alquilação de usina piloto foram realizados em um reator de leito fixo isotérmico, com ciclos de reação de 24 horas seguido por ciclos de regeneração de catalisador por lavagem com benzeno pelo mesmo período de tempo. Um ciclo padrão compreende um ciclo de reação de 24 horas a 140°C, LHSV = 11 h⁻¹ e uma razão molar de benzeno:olefina de 30:1, seguido por um ciclo de lavagem com benzeno pelo mesmo período de tempo. O peso de catalisador, as condições de lavagem, etc. são resumidos na tabela 1:

TABELA 1

Catalisador	A	B
Diâmetro de partícula (mm)	0,50 - 1,25	0,50 - 1,25
Volume de catalisador (cm ³)	122	122

Temperatura de reação (°C)	100 - 150	115 - 170
Temperatura de regeneração (°C)	260	260
Pressão de reação (MPa)	1,96	1,96
Pressão de regeneração (MPa)	3,9	3,9
LHSV de reação (h ⁻¹)	4 - 11	2 - 4 - 11
LHSV de regeneração (h ⁻¹)	1	1
Razão molar de Benzeno/olefina	10-30	10-30

A composição da matéria prima de partida, com referência à mistura de olefinas e parafinas, é resumida na tabela 2:

TABELA 2

Composto	Percentagem (% em peso na mistura)
n-C10	14,8
n-C11	31,0
n-C12	26,1
n-C13	18,2
n-C14	< 0,9
C10-olefina	1,3
C11-olefina	3,2
C12-olefina	3,1
C13-olefina	2,3
C14-olefina	< 0,1

Compostos aromáticos	< 0,1
-------------------------	-------

Essa mistura de parafinas, e olefinas, é misturada com benzeno seco até que se obtenha a razão molar desejada benzeno:olefina. As avaliações de catalisador foram realizadas em cinco seqüências diferentes de ciclos de reação. Após cada ciclo de reação ser desenvolvido, o efluente de alquilação foi destilado em três etapas utilizando três colunas de destilação (a primeira operando em pressão atmosférica ao passo que as outras duas operaram a vácuo). A primeira coluna operou em pressão atmosférica, e separou o benzeno não reagido em sua parte superior, ao passo que os compostos presentes em sua parte inferior foram alimentados para dentro da segunda coluna. A segunda coluna separou parafinas em sua parte superior, ao passo que os compostos presentes em sua parte inferior foram alimentados para dentro da terceira coluna. A terceira coluna separou o alquilbenzeno em sua parte superior, e o alquilato pesado em sua parte inferior. As análises (realizadas por GC-FID) se referem aos compostos alimentados para a terceira coluna. Na primeira seqüência de ciclos de reação, os dois catalisadores foram independentemente testados, utilizando as mesmas condições operacionais. Para cada catalisador, a seqüência compreendeu sete ciclos, que foram realizados com um LHSV de 11 h^{-1} em temperaturas de 130 e 140°C, seguido por três ciclos a 155°C com um LHSV de 4 h^{-1} . A seguir, um ciclo padrão em 140°C e um LHSV de 11 h^{-1} foi concluído para fins de verificar a desativação de catalisador. Em todos esses ciclos, a razão molar de benzeno para olefina foi mantida

em um valor de 30. Todas as condições e resultados são resumidos na tabela 3.

Tabela 3

ciclo	Temperatura (°C)	LHSV (h ⁻¹)	Conversão (% mol)		Monoalquil- benzeno (% em peso)		Alquilato ramificado (% em peso)		Alquilato pesado (em peso)		Isômero de 2-fenila (% em peso)	
			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1°	140	11	100,0	92,9	98,4	95,9	6,5	3,1	0,6	3,3	18,7	29,5
2°	140	11	100,0	93,6	98,5	96,3	6,4	2,8	0,5	2,9	18,5	29,9
3°	140	11	100,0	93,9	98,8	96,5	6,3	2,9	0,3	2,8	18,5	29,8
4°	130	11	99,9	76,0	98,4	96,9	5,7	0,9	0,7	2,4	18,4	30,8
5°	130	11	99,9	75,8	98,4	96,0	6,0	1,1	0,7	3,3	18,3	30,7
6°	130	11	99,9	76,8	98,5	96,4	5,8	1,8	0,6	3,0	18,4	30,5
7°	140	11	100,0	94,3	98,5	95,5	6,9	3,1	0,5	3,8	18,4	29,6
8°	115	4,0	100,0	89,5	98,3	96,2	5,1	0,9	0,8	3,3	18,5	30,6
9°	115	4,0	100,0	89,9	98,3	95,8	5,2	0,9	0,8	3,6	18,4	30,6
10o	115	4,0	100,0	90,0	98,4	96,5	5,2	0,9	0,8	2,9	18,4	30,6
11°	140	11	100,0	95,6	98,4	94,7	6,8	2,4	0,6	4,6	18,4	29,9

Na Segunda seqüência de ciclos de reação, o catalisador A foi testado para analisar sua atividade em temperaturas mais baixas. Essa seqüência compreendeu três ciclos de reação que foram realizados em um LHSV de 4 h⁻¹, porém agora a 100°C, seguido por um ciclo padrão (LHSV = 11 h⁻¹; T = 140°C). Em todos esses ciclos, a razão molar de benzeno para olefina foi mantida em um valor de 30. Todas as condições e resultados são resumidos na tabela 4.

TABELA 4

Ciclo/Catalisador	Temperatura (°C)	LHSV (h ⁻¹)	Conversão	Monoalquilbenzeno (% ep)	Alquilado ramificado (% em peso)	Alquila pesado (% em peso)	Isômero de 2-fenila (% em peso)
1° / A	100	4.0	99,8	98,2	3,8	1,1	18,2
2° / A	100	4.0	99,9	98,4	3,8	0,9	18,2
3° / A	100	4.0	99,8	98,5	4,0	0,8	18,2
4° / A	140	11.0	100,0	98,4	6,7	0,6	18,4

Na terceira sequência de ciclos de reação, os dois catalisadores foram independentemente testados para analisar sua taxa de desativação. Para forçar a estabilidade de catalisador, após o ciclo padrão (LHSV = 11 h⁻¹; T = 140°C), o período de reação normal de 24 horas foi estendido para 60 horas sem a lavagem padrão com benzeno. Em todos esses ciclos, a razão molar de benzeno para olefina foi mantida em um valor de 30. A atividade de catalisador foi analisada em termos de conversão. Todos os resultados e condições são resumidos na Tabela 5.

TABELA 5

Horas de reação	Temperatura (°C)	LHSV (h ⁻¹)	Conversão de catalisador A	Conversão de catalisador B
24	140	11	100,0	93,9
30	140	11	100,0	93,1
36	140	11	100,0	92,2
42	140	11	99,9	91,1
48	140	11	99,9	89,7
54	140	11	99,5	88,5

60	140	11	98,9	85,6
----	-----	----	------	------

A Quarta seqüência de ciclos de reação, na qual o catalisador B foi testado, compreendeu seis ciclos de reação que foram realizados em um LHSV de 2 h⁻¹ (para fins de atingir uma conversão de 100%), em temperaturas diferentes, seguido por um ciclo padrão (LHSV = 11 h⁻¹; T = 140°C). Em todos esses testes, a razão molar de benzeno para olefina foi mantida em um valor de 30. Todas essas condições e resultados são resumidos na tabela 6.

TABELA 6

Ciclo/catalisador	Temperatura (°C)	LHSV (h ⁻¹)	Conversão	Monoalquil-1-benzeno (% ep)	Alquilato ramificado (% em peso)	Alquilato pesado (% em peso)	Isômero de 2-fenila (% em peso)
1° / B	130	2,0	100,0	95,1	3,0	4,1	29,8
2° / B	130	2,0	100,0	94,6	3,5	4,6	29,9
3° / B	150	2,0	100,0	94,2	5,5	4,7	29,0
4° / B	150	2,0	100,0	94,4	5,7	4,6	29,2
1° / B	170	2,0	100,0	94,4	8,1	4,2	28,3
2° / B	170	2,0	100,0	94,6	8,3	4,0	28,2
3° / B	140	10,8	95,5	96,9	7,0	2,3	29,3

A Quinta seqüência de ciclos de reação, na qual somente catalisador A foi testado, compreendeu seis ciclos de reação; foram feitos com LHSV, temperaturas e razão molar de benzeno para olefina variáveis, para fins de analisar o efeito da última variável na conversão e seletividade da reação. Todas as condições e resultados são resumidos na tabela 7:

TABELA 7

Ciclo/Catalisador	Temperatura (°C)	LHSV (h ⁻¹)	Razão molar de benzeno/olefina	Conversão	Monoalquilbenzeno (% em peso)	Alquilado ramificado (% em peso)	Alquilado pesado (% em peso)	Isômero o de 2-fenila (% em peso)
1°/ A	120	3,1	10	100,0	94,9	7,6	3,3	18,8
2°/ A	120	3,6	15	100,0	96,6	6,7	1,9	18,8
3°/ A	120	4,5	25	100,0	97,2	6,5	1,3	18,7
4°/ A	120	4,9	30	100,0	98,0	5,9	0,7	19,1
1°/ A	140	6,8	10	100,0	94,4	9,1	4,0	19,0
2°/ A	150	6,8	10	100,0	94,9	10,2	4,0	18,9

Como pode ser visto na Tabela 3, a atividade do catalisador A é muito superior àquela do catalisador B, porque o catalisador A atinge 100% de conversão em quase todos os ciclos. Mesmo quando a temperatura é 100°C (LHSV = 4 h⁻¹, tabela 4), aproximadamente 100% de conversão é atingido com o catalisador A, ao passo que o catalisador B não atinge 100% de conversão até velocidades espaciais muito baixas e temperaturas acima de 130°C (tabela 6). Com a finalidade de submeter a atividade de catalisador à tensão, o período de reação normal de 24 horas foi estendido para 60 horas na terceira seqüência (Tabela 5) e, no caso do catalisador A, mesmo após a 50ª hora de reação, a conversão observada foi maior do que 99%, ao passo que com o catalisador B desativação foi observada após 24 horas. Isso quer dizer que o catalisador A é muito mais estável contra desativação do que o catalisador B, portanto esse catalisador permite operação em ciclos de reação mais

longos, reduzindo o número de lavagens com benzeno durante a vida do catalisador e, concluindo, reduzindo os custos operacionais.

Outra vantagem importante do catalisador A é associado à produção de alquilato pesado. Como pode ser visto na tabela 3, o catalisador A produz uma quantidade significativamente mais baixa de subprodutos pesados do que o catalisador B (pelo menos 80% menos), atingindo menos de 1% de alquilado pesado em todos aqueles testes onde a razão molar de benzeno para olefina é 30:1.

A figura 1 mostra um GC-FID dos produtos gerados em testes com uma razão molar de benzeno para olefina de 30 (após separação de benzeno e parafina) correspondendo aos produtos gerados pelo catalisador A e catalisador B. Especificamente, correspondem aos tempos de retenção do alquilato pesado.

Como pode ser visto na figura 1, o catalisador A gera picos muito menos intensos na região cromatográfica correspondendo a compostos do tipo alquilbenzeno (alquilatos pesados) do que o catalisador amorfo B. Esses compostos têm entre 26 e 32 átomos de carbono, e são gerados pela reação de um monoalquilbenzeno com uma olefina, formando um composto de dialquilbenzeno (como didecil benzeno, didodecil benzeno, decildodecil benzeno, etc.). A vantagem de utilizar catalisador A é que sua estrutura microporosa interna envolve restrições de tamanho e formato minimizando a formação desses subprodutos, porque seu tamanho é maior do que o diâmetro de poro do catalisador.

Para fins de analisar o efeito da razão molar de benzeno para olefina na distribuição do produto, os experimentos resumidos na tabela 7 foram realizados. Como pode ser visto na tabela 7, quando essa razão diminui, a quantidade de subprodutos pesados aumenta, porém mesmo com a razão molar mínima testada nessa seqüência (razão molar de benzeno para olefina igual a 10, tabela 7), quando a tabela 7 é comparada com a tabela 3, a quantidade de subprodutos pesados gerados pelo catalisador A (aproximadamente 3%) é menor ou igual àquela gerada pelo catalisador B na razão molar mais elevada (razão molar de benzeno para olefina igual a 30). Desse modo, o catalisador A permite operar em uma razão molar de benzeno para olefina mais baixa do que o catalisador B, o que quer dizer custos mais baixos na etapa de separação de benzeno não reagido subsequente.

Finalmente, como pode ser visto na tabela 3, o catalisador A produz uma quantidade relativamente elevada de alquilato ramificado quando comparado com o catalisador B. Porém o catalisador A é mais ativo do que o catalisador B, de tal modo que não é necessário operar o sistema de reação em temperaturas tão elevadas quanto 130 - 140°C (como pode ser observado em todos os resultados, à medida que a temperatura aumenta, o teor ramificado aumenta) para obter 100% de conversões. Isso significa que quando o sistema de reação é operado em uma velocidade espacial industrialmente razoável ($LHSV = 4 \text{ h}^{-1}$) e mantendo a temperatura em 100°C (Tabela 4), 100% de conversão é obtido e o teor ramificado no alquilato diminui para 4% em peso,

um valor aceitável e similar àquele atingido quando o catalisador B opera em 100% de conversão (Tabela 6).

Exemplo 2:

Esse exemplo mostra as vantagens de purificar a
5 mistura de olefina/parafina vindo das etapas de
desidrogenação e hidrogenação seletiva, antes de ser
reagido com benzeno na etapa de alquilação. Essa reação foi
catalisada por um zeólito Y dopado com 7% (em peso) de
metais de terra rara como La, Ce, Pr e Nd (denominado
10 catalisador A). Nesse exemplo, o catalisador A é disposto
em um leito fixo para fins de catalisar a alquilação de
benzeno com misturas de olefina/parafina purificada e não
purificada.

A etapa de purificação é realizada utilizando um
15 leito de adsorção, onde certa quantidade de certa peneira
molecular é colocada. A peneira molecular selecionada é um
zeólito, 13X amplamente utilizado em processos para a
eliminação seletiva de componentes aromáticos a partir de
uma mistura de olefinas e parafinas. A mistura de olefinas
20 e parafinas é passada através do leito para obter uma
adsorção seletiva de compostos não lineares vindo da etapa
de desidrogenação anterior (ou presente na alimentação nova
de parafina e/ou da reciclagem de parafina). Após
saturação, o leito é lavado com parafinas de cadeia curta
25 para dessorver as olefinas e parafinas que poderiam ter
sido retidas nos poros, e então são movidos com benzeno,
para fins de recuperar os compostos aromáticos adsorvidos
que podem ser utilizados como precursores hidrotrópicos. As
condições operacionais para uma etapa de purificação para
30 uma usina piloto são resumidas na Tabela 8.

Tabela 8

Tamanho (malha US padrão)	10 até 20
Temperatura de adsorção (°C)	140
temperatura de lavagem (°C)	130
Temperatura de dessorção (°C)	140
Pressão de adsorção (MPa)	2,4
Pressão de lavagem (MPa)	2,4
Pressão de dessorção (MPa)	2,4
Agente de lavagem	n-pentano
Agente de dessorção	Benzeno
LHSV (h^{-1})	2

A mistura de olefinas, e parafinas, proveniente das etapas de desidrogenação e hidrogenação continha aproximadamente 2% em peso de compostos aromáticos. Sua
 5 composição após a etapa de purificação é resumida na tabela 9:

Tabela 9

Composto	Percentagem (% em peso na mistura)
n-C10	14,8
n-C11	31,0
n-C12	26,1
n-C13	18,2
n-C14	< 0,9
C10-olefina	1,3
C11-olefina	3,2
C12-olefina	3,1
C13-olefina	2,3
C14-olefina	< 0,1

Compostos aromáticos	< 0,1
-------------------------	-------

Após purificação, a mistura de olefinas, e parafinas, foi misturada com benzeno seco para obter a razão molar selecionada. Então, essa mistura foi utilizada como alimentação na etapa de alquilação. As condições operacionais para a etapa de alquilação são resumidas na tabela 10. Outros parâmetros associados ao leito fixo são iguais àqueles resumidos no exemplo 1 (catalisador A), porque a alquilação com misturas purificadas e não purificadas é realizada no mesmo reator e sob as mesmas condições definidas nesse exemplo. O processo de destilação realizado para separar o benzeno, as parafinas, os alquil benzenos e o alquilato pesado é como definido no exemplo 1. A análise GC se refere à corrente alimentada para a terceira coluna. Os produtos leves são analisados por GC-FID na corrente superior da primeira coluna.

Tabela 10

Temperatura (°C)	140
Pressão (MPa)	1,96
LHSV (h ⁻¹)	11
Razão molar de benzeno/olefina	30

Outro teste foi realizado para fins de analisar o efeito da etapa de purificação sobre a distribuição de produto, mantendo todas as variáveis de operação no mesmo valor como anteriormente, porém utilizando uma mistura não purificada. A distribuição de produto referida para a alquilação com misturas purificadas e não purificadas é resumida na tabela 11.

Tabela 11

Distribuição de produto	Mistura purificada	Mistura não purificada
Alquilbenzeno (% em peso)	98,6	94,8
Alquilato pesado (% em peso)	0,5	3,7
Leve (% em peso)	0,9	1,6

Como pode ser visto na tabela 11, a quantidade de alquilato pesado gerado quando misturas purificadas são utilizadas é reduzida em 86% em peso em comparação com 5 misturas não purificadas. A figura 3 mostra os cromatogramas correspondendo ao GC-FID dos produtos obtidos, após separação do benzeno e parafinas, quando as misturas purificadas e não purificadas são utilizadas.

A linha superior corresponde ao uso de uma 10 mistura não purificada, ao passo que a inferior corresponde ao uso de uma mistura purificada. Ao comparar os dois cromatogramas, é evidente que as linhas de intensidade dos picos correspondendo ao alquilato pesado produzido pelo uso de misturas purificadas são muito mais baixas do que pelo 15 uso de misturas não purificadas. O efeito de adsorção seletiva afeta principalmente o teor final do alquilato pesado "mais leve", localizado em tempos de retenção abaixo de 62 minutos como mostrado na figura 3. Esses produtos são principalmente compostos de 20 - 22 átomos de carbono, como 20 alquil-fluorenos, alquil-antracenos, alquil-fenantrenos, indanos, indenos, etc. São gerados principalmente pela alquilação de compostos poliaromáticos, gerados na etapa de desidrogenação (como antraceno, fenantreno, fluorenos,

etc.) com olefinas $C_{10}-C_{14}$. A purificação das olefinas, e das parafinas, com um leito de adsorção, envolve a eliminação desses produtos que são diretamente gerados na etapa de desidrogenação, ou estão contidos na alimentação nova ou reciclada, e também a eliminação daqueles compostos poliaromáticos que podem reagir com olefinas $C_{10}-C_{14}$ na etapa de alquilação.

Como pode ser visto na tabela 11, o uso de misturas purificadas também envolve uma redução na quantidade final de subprodutos leves. A quantidade de subprodutos leves gerados é reduzida em 44% em peso quando misturas purificadas são utilizadas.

Exemplo 3

Esse exemplo mostra a estabilidade do zeólito Y dopado com metais de terra rara quando utilizado como catalisador na alquilação de benzeno com olefinas. Uma seqüência longa de ciclos que utiliza zeólito Y dopado com metais de terra rara foi realizada para fins de analisar sua taxa de desativação. Os trinta ciclos padrão foram realizados como anteriormente definido no exemplo 1, em $LHSV = 8 \text{ h}^{-1}$ e $T = 140^{\circ}\text{C}$. Após cada ciclo de reação de 24 horas, um ciclo de lavagem foi realizado por 24 horas. Os resultados são resumidos na Tabela 12 e são uma média dos ciclos considerados.

Tabela 12

Ciclos	Conversão média
1° ao 10°	99,6
11° ao 20°	99,6
21° ao 30°	99,6

Como pode ser visto na tabela 12, em toda essa sequência de ciclos de reação/regeneração, a conversão média estava sempre acima de 99,5%, e no trigésimo ciclo nenhuma desativação com relação aos ciclos iniciais foi detectada. Isso significa que o zeólito Y dopado com metais de terra rara é um catalisador muito estável, mantendo uma conversão elevada com o passar do tempo e não mostrando nenhum sinal de desativação.

Exemplo 4

Esse exemplo mostra as vantagens de utilizar dois reatores de leito fixo isotérmicos paralelos, um deles carregado com o zeólito Y anteriormente utilizado dopado com 7% (em peso) de metais de terra rara como La, Ce, Pr e Nd (denominado catalisador A) e o outro com uma mordenita cristalina comercial, denominado catalisador C, ajustando a distribuição da alimentação anteriormente purificada entre os dois reatores e misturando os efluentes resultantes para fins de obter um teor ajustável de isômero de 2-fenila no efluente resultante.

Certa quantidade do catalisador A foi colocada num dos reatores de leito fixo (denominado leito A); ao passo que o outro (denominado leito C), foi carregado com certa quantidade de mordenita cristalina comercial (catalisador C). A composição da alimentação foi igual para os dois reatores. O fluxo de alimentação foi gerado misturando uma mistura purificada de olefinas e parafinas (composição de mistura como especificado no exemplo 2) com uma quantidade apropriada de benzeno seco para obter a razão molar de benzeno para olefina desejada. O fluxo de partida foi sempre mantido em uma taxa de fluxo constante.

Após isso, o fluxo foi dividido em dois sub-fluxos através de uma válvula de três vias. Cada corrente alimentou um reator (após uma etapa de pré-aquecimento), para fins de dosar um fluxo variável para cada reator pelo controle da válvula (porém mantendo uma taxa de fluxo total constante). O efluente que emerge de cada reator foi misturado, desse modo gerando o efluente final que foi analisado (após separar o benzeno e parafinas por intermédio de um processo de destilação, como foi mostrado no exemplo 1), por GC-FID. Nesse exemplo, tanto a composição de alimentação como a pressão de reação foi mantida constante para os dois reatores, ao passo que a temperatura de reação era diferente em cada reator e a taxa de fluxo de alimentação para cada reator foi variada para fins de modificar o teor final de isômero de 2-fenila. As condições operacionais são resumidas na tabela 13.

Tabela 13

Leito catalítico	A	C
Diâmetro de partícula (mm)	0,50 - 1,25	0,50 - 1,25
Volume de catalisador (cm ³)	122	122
Temperatura de reação (°C)	100	140
Pressão de reação (MPa)	1,96	1,96
LHSV de reação (h ⁻¹)	2,7 - 11,0	2,7 - 11,0
Razão molar de benzeno/olefina	30	30

Deve-se considerar que a velocidade espacial horária líquida (LHSV) associada a cada reator varia quando a percentagem de alimentação inicial dosada para cada reator varia de $2,7 \text{ h}^{-1}$ (quando 25% da alimentação inicial passa através desse reator) para $10,8 \text{ h}^{-1}$ (quando 100% da alimentação inicial passam através de um único reator). A distribuição de produto no efluente final quando os fluxos de alimentação são modificados é resumida na tabela 14.

Tabela 14

% de alimentação inicial dosada para cada reator (leito A/leito B)	Conversão total	Teor de isômero de 2-fenila (% em peso)	Alquilato pesado (% em peso)	Alquilato ramificado (% em peso)
100 / 0	99,9	18	0,9	3,8
75 / 25	99,4	30	1,1	4,4
50 / 50	99,1	43	1,3	5,1
25 / 75	98,7	55	1,4	5,7
0 / 100	98,3	70	1,6	6,3

Como se pode ver na tabela 14, a variação do fluxo que alimenta cada reator envolve uma variação no teor final de isômero de 2-fenila, a partir de 18% em peso (obtido quando toda a alimentação inicial passa através do leito do catalisador A) para 70% em peso (obtido quando toda a alimentação inicial passa através do leito de mordenita). Em todos os casos, a quantidade de alquilato pesado detectada no efluente final foi menor ou igual a 1,6% em peso, e a quantidade de alquilato ramificado foi

sempre menor do que 6,5% em peso. Os dois catalisadores mostram uma estabilidade evidente contra variações de LHSV (em termos de conversão e seletividade), na faixa de LHSV que foi testado.

5 Exemplo 5:

Esse exemplo mostra as vantagens de purificar alquilbenzeno bruto antes da etapa de sulfonação, para fins de minimizar a cor de sulfonação do ácido sulfônico final.

Uma mistura purificada de olefinas e parafinas, 10 misturada com benzeno seco, foi utilizada como alimentação, como descrito nos exemplos 2 e 4. Uma razão molar de benzeno para olefina de 20:1 foi selecionada. A alquilação foi realizada através de dois reatores de leito fixo isotérmicos paralelos, como no exemplo 4. Os catalisadores 15 e condições operacionais foram exatamente iguais ao exemplo 4. Para cada reator, uma dosagem de alimentação de 50% do fluxo inicial foi selecionada. O alquilbenzeno bruto foi obtido por fracionamento do efluente vindo da etapa de alquilação. Porém a destilação foi levemente diferente 20 quando comparada com aquela utilizada em exemplos anteriores. Nesse exemplo, quatro colunas de destilação foram utilizadas. A primeira coluna operou em pressão atmosférica, e separou o benzeno não reagido em sua parte superior, ao passo que os compostos que estavam presentes 25 na parte inferior da coluna foram alimentados para a segunda coluna. A segunda coluna, que operou a vácuo, separou as parafinas em sua parte superior, ao passo que os compostos presentes na parte inferior da coluna foram alimentados para a terceira coluna. A terceira coluna, que 30 operou a vácuo, separou o monoalquil benzeno em sua parte

superior, e o alquilato pesado em sua parte inferior. Esse monoalquilbenzeno bruto obtido na parte superior da terceira coluna e contendo certa quantidade de alquilato pesado, foi alimentado para o leito de adsorção. Após
 5 realização da purificação, o efluente de leito de adsorção foi alimentado para a quarta coluna de destilação. Essa coluna separou os subprodutos leves gerados durante a etapa de purificação (principalmente benzeno, gerado através de reações de transalquilação em níveis de ppm) em sua parte
 10 superior, ao passo que os compostos na parte inferior eram monoalquilbenzenos altamente puros. Esses monoalquilbenzenos altamente puros foram então sulfonados, utilizando SO_3 diluído em ar seco como um agente de sulfonação, em um reator de filme em queda multitubular, e
 15 então foram maturados e hidrolisados para concluir a reação.

Como mencionado anteriormente, a etapa de purificação foi realizada por intermédio de um leito fixo, onde certa quantidade de argila de ácido comercial foi
 20 colocada. Nesse exemplo, uma argila foi utilizada que foi caracterizada por uma razão em peso de sílica para alumina de 4,9, parcialmente neutralizada com 1,4% em peso de K_2O e 1,2% em peso de MgO . Essa argila foi previamente ativada passando um fluxo de gás inerte quente para fins de
 25 eliminar a água adsorvida. As condições de ativação e operação são resumidas na Tabela 15.

TABELA 15

Temperatura de adsorção (°C)	110
LHSV de adsorção (h^{-1})	3

Temperatura de ativação (°C)	120
LHSV de ativação (h ⁻¹)	2
Período de ativação (h)	12
Gás de ativação	N ₂

As condições de sulfonação média são resumidas na tabela 16:

Tabela 16

Razão molar de SO ₃ /LAB	1,10:1
Tempo de reação	1,5 hora
Temperatura de reação	40 - 45 °C
Tempo de digestão	1 hora
Temperatura de digestão	40 - 45 °C
Tempo de hidrólise	0,5 hora
Temperatura de hidrólise	40 - 45 °C

A cor de sulfonação final foi analisada utilizando um colorímetro Klett-Summerson. Para fins de avaliar o efeito da etapa de purificação sobre a cor de sulfonação final, alquilbenzeno foi também sulfonado sob as mesmas condições, sem uma etapa de purificação. A cor de sulfonação do alquilbenzeno sulfonado bruto e o alquilbenzeno purificado são resumidos na tabela 17.

Tabela 17

Sulfonado	Cor de sulfonação (escala Klett-Summerson)
Alquilbenzeno sulfonado bruto	23
Alquilbenzeno sulfonado purificado	< 5

Como se pode ver na tabela 17, a purificação do alquilbenzeno bruto através desse leito adsorvente seletivo

envolve a redução da cor de sulfonação final em aproximadamente 80%. Quando a cor de sulfonação é reduzida, a qualidade do produto neutralizado é aumentada, especialmente quando utilizada em formulações detergentes
 5 líquidas, porque pode interferir no efeito visual dos corantes incorporados na formulação detergente.

Exemplo 6

Esse exemplo mostra as vantagens de adicionar o precursor hidrotrópico, obtido ao tratar os compostos não
 10 lineares extraídos na etapa de purificação da mistura de alquilação, ao alquilbenzeno antes de sua etapa de purificação de adsorção seletiva. Os dois fluxos foram misturados, a seguir purificados com uma argila ácida, e destilados para separar os subprodutos leves e sulfonados,
 15 como descrito no exemplo 4, e finalmente neutralizado com hidróxido de sódio aquoso em uma quantidade estequiométrica.

Três amostras de alquilbenzeno com diferentes teores de isômero de 2-fenila foram produzidas na etapa de
 20 alquilação (como definido no exemplo 2) para fins de avaliar o efeito hidrotrópico de acordo com o teor de isômero de 2-fenila. As amostras são denominadas S1, S2 e S3, e seu teor de isômero de 2-fenila é resumido na tabela 18:

25

Tabela 18

	S1	S2	S3
Alcanos 2-fenila (% em peso)	18	68	70

O efeito hidrotrópico do precursor hidrotrópico foi avaliado em termos do ponto de turvação de resfriamento

(CCP) do produto final diluído com água até obter concentrações comerciais típicas. Para fins de avaliar o efeito do precursor hidrotrópico, amostras de 90% em peso do alquilbenzeno e 10% desse precursor hidrotrópico, foram preparadas, e então foram diluídas com água. Outro hidrótopo bem conhecido, sulfonato de xileno de sódio (SXS), foi adicionado às amostras sem precursor hidrotrópico (90% de alquilbenzeno de sulfonato de sódio puro com teor variável de isômero de 2-fenila e 10% de SXS), e então foi diluído com água nas mesmas concentrações das amostras anteriores. Os resultados são resumidos na tabela 19.

Tabela 19

	Material ativo em composição de limpeza (% em peso em água)		
	20%	25%	30%
Ponto de turvação de resfriamento (°C)			
100% A	7	16	25
90% A + 10% SXS (sulfonato de xileno de sódio)	8	14	20
90% A + 10% precursor hidrotrópico	1	7	14
100% B	14	17	(*)
90% B + 10% SXS (sulfonato de xileno de sódio)	17	20	(*)
90% B + 10% precursor hidrotrópico	13	16	20
100% C	16	20	24
90% C + 10% SXS (sulfonato de xileno de sódio)	12	15	17

90% C + 10% precursor hidrotrópico	7	9	13
------------------------------------	---	---	----

(*) Turvo em temperatura ambiente

Como se pode ver na tabela 19, o hidrótropo considerado nessa patente reduz o CCP do produto final em todas as amostras, e em todos os casos seu efeito é muito mais acentuado do que o efeito hidrotrópico de SXS, sendo especialmente interessante quando o teor de isômero de 2-fenila é mais elevado.

Exemplo 7

Esse exemplo mostra o comportamento de um zeólito Y dopado com 7% em peso de metais de terra rara como La, Ce, Pr e Nd, na alquilação de benzeno com alfa-olefinas lineares de cadeia longa, em comparação com os resultados obtidos quando HF, um catalisador amplamente utilizado em escala industrial para esse mesmo processo, é utilizado.

O benzeno foi seco com uma peneira molecular para minimizar adição de água, e foi então misturado com uma mistura de alfa-olefinas lineares de cadeia longa. No caso do catalisador sólido, os testes de alquilação de usina piloto foram realizados em um reator de leito fixo isotérmico, com ciclos de reação de 24 horas, seguido por ciclos de lavagem com benzeno para o mesmo período. Um ciclo padrão compreende um ciclo de reação de 24 horas, com uma razão molar de benzeno para olefina de 50:1, seguido por um ciclo de lavagem com benzeno para o mesmo período de tempo. As condições operacionais são resumidas na tabela 20:

TABELA 20

Catalisador	A
Diâmetro de partícula (mm)	0,50 - 1,25

Volume de catalisador (cm ³)	122
Temperatura de reação (°C)	140 - 150
Temperatura de regeneração (°C)	260
Pressão de reação (MPa)	1,96
Pressão de regeneração (MPa)	3,9
LHSV de reação (h ⁻¹)	4 - 8
LHSV de regeneração (h ⁻¹)	1
Tempo de reação (h)	24
Tempo de regeneração (h)	24
Razão molar de benzeno/olefina	50

A mistura de alfa-olefinas utilizadas como a composição de alimentação é resumida abaixo na tabela 21:

TABELA 21

Composto	(% em peso)
< C ₂₀ -olefina	0,1
C ₂₀ -olefina	43,7
C ₂₂ -olefina	35,3
C ₂₄ -olefina	19,1
> C ₄₀ -olefina	0,7

Doze ciclos de reação de alquilação foram realizados utilizando zeólito Y. Os três primeiros ciclos

foram realizados com um LHSV de 8 h^{-1} , em $T = 150^{\circ}\text{C}$ (ciclo A). A seguir, três ciclos foram realizados em um LHSV de 6 h^{-1} e $T = 150^{\circ}\text{C}$ (ciclo B). Os quatro últimos ciclos foram realizados com um LHSV de 4 h^{-1} , dois deles a $T = 150^{\circ}\text{C}$ e os
5 dois últimos em uma temperatura mais baixa, $T = 140^{\circ}\text{C}$ (ciclo C). Todos esses ciclos foram realizados para fins de analisar o efeito de temperatura e velocidade espacial sobre o rendimento do catalisador. Os produtos foram analisados por cromatografia de gás (GC) e detector de
10 ionização de chamas (FID).

A alquilação com HF foi realizada em um reator de batelada refrigerado com agitação contínua, dado que alquilação é uma reação exotérmica e é necessário extrair calor a partir do reator para fins de manter a temperatura
15 de reação desejada constante, isso sendo característico do estado da técnica. Certa quantidade da mistura anteriormente considerada de alfa-olefinas lineares (composição como mostrado na tabela 20) misturada com benzeno seco até que a razão molar de benzeno para olefina
20 selecionada foi introduzida no reator. Essa mistura de benzeno, e olefinas, anteriormente foi aquecida até a temperatura de reação selecionada. Então, certo volume de HF líquido foi injetado no reator até a razão de volume de HF para olefina selecionada. O tempo de reação foi ajustado
25 em 10 minutos, para fins de obter um LHSV = 6 h^{-1} , que é típico do estado da técnica da alquilação com HF. As condições operacionais da reação de alquilação com HF são resumidas na tabela 22:

TABELA 22

Catalisador	HF
-------------	----

Temp. de reação (°C)	60
Tempo de reação (min)	10
Razão de volume de HF/olefina	1
Razão molar de Benzeno/olefina	10

Os resultados coletados na tabela 23 correspondem à distribuição média de produto desses ciclos utilizando o catalisador sólido com condições de temperatura e LHSV diferentes (denominados ciclos A, B e C). Os resultados correspondendo à tecnologia de HF são localizados na parte inferior da tabela 23 para comparar os rendimentos de HF e do catalisador sólido.

TABELA 23

Ciclo	LHSV (h ⁻¹)	Temperatura (°C)	Conversão	Monoalquil- benzeno (% em peso)	Subprodutos leves (% em peso)	Alquilato pesado (% em peso)	Subprodutos totais (% em peso)
A	8	150	99,7	99,6	0,18	0,19	0,37
B	4	150	99,9	99,8	0,17	0,06	0,23
C	4	140	99,8	99,7	0,11	0,15	0,26
HF	6	60	99,9	99,7	0,20	0,10	0,30

Como se pode ver na tabela 23, a atividade de zeólito Y dopado com metais de terra rara é sempre acima de 99,7%, quando considerado em termos de conversão de olefina. Isso significa que zeólito Y permutado com metais

de terra rara é altamente ativo. Quando os subprodutos gerados são analisados, os dois catalisadores (zeólito Y modificado e HF) têm uma elevada seletividade com relação à minimização dos subprodutos leves e alquilato pesado. A

5 quantidade de subprodutos totais gerada por zeólito Y está abaixo de 0,4%, em peso, nos três ciclos avaliados, e nos ciclos, B e C, é ainda mais baixa do que quando HF é utilizado, portanto, é claramente mostrado que zeólito Y dopado com metais de terra rara é altamente seletivo na

10 tecnologia de reator de leito fixo.

A distribuição de isômeros correspondendo aos experimentos anteriores é resumida na tabela 24. Como na tabela 23, a fileira de resultados da parte inferior corresponde aos resultados associados à reação com HF, com

15 condições operacionais como anteriormente definido na tabela 22.

TABELA 24

ciclo	Ramifica do (% em peso)	2- fenila (% em peso)	3- fenila (% em peso)	4- fenila (% em peso)	5- fenila (% em peso)	6- fenila (% em peso)	7- fenila (% em peso)	8 e >8- fenila (% em peso)
A	16,8	17,6	14,0	10,3	8,8	6,3	4,9	21,3
B	18,7	17,0	13,4	10,0	8,6	6,3	4,8	21,3
C	16,4	17,7	14,4	10,4	9,0	6,3	4,7	21,4
HF	12,4	19,9	12,1	8,8	8,9	7,9	6,3	23,9

Na tabela 24, a distribuição de isômeros é relativamente similar quando os produtos de zeólito Y são comparados com aqueles de HF. A principal diferença é

20 relacionada ao teor de alquilato ramificado. Como se pode

ver a quantidade de alquilato ramificado gerada quando zeólito Y dopado com metais de terra rara é utilizado é aproximadamente 4% em peso mais elevada do que a quantidade gerada quando HF é utilizado como catalisador. Essa pequena
5 diferença não é importante dado que o alquilato ramificado não afeta as propriedades detergentes. Com relação ao teor de isômero de 2-fenila, pode ser visto que a tecnologia de HF produz uma quantidade levemente mais elevada de isômero de 2-fenila do que zeólito Y modificado.

10 Embora haja pequenas diferenças entre a distribuição de produto associada a cada tecnologia, foi claramente mostrado que zeólito Y dopado com metais de terra rara é capaz de catalisar a alquilação de benzeno com alfa-olefinas C_{20-24} lineares com uma elevada atividade em
15 termos de conversão de olefina e com elevada seletividade para monoalquilbenzenos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para obter um sulfonato aromático de alquila altamente solúvel e com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, por intermédio da alquilação catalítica de um composto aromático com um agente de alquilação purificado, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- i) desidrogenar de forma catalítica, uma alimentação de parafina linear,
- 10 ii) hidrogenar seletivamente as diolefinas produzidas como subproduto na etapa i) em monoolefinas,
- iii) purificar o agente de alquilação bruto obtido na etapa ii), separando os produtos não lineares contido no efluente da etapa ii),
- 15 iv) tratar os produtos não-lineares extraídos na etapa iii) para formar o precursor hidrotrópico.
- v) alquilar o hidrocarboneto aromático com as monoolefinas presentes no agente de alquilação purificado, por intermédio da combinação dos processos de alquilação a
- 20 seguir:
 - a) um processo de alquilação com um catalisador produzindo um composto aromático de alquila linear bruto com um teor de isômero de 2-fenila máximo de 20% em peso
 - b) um processo de alquilação com um catalisador
 - 25 produzindo um composto aromático de alquila linear bruto com um teor de isômero de 2-fenila mínimo de 20% em peso
 - vi) fracionar o efluente da etapa v) para fins de separar os compostos aromáticos que não reagiram, as parafinas e os subprodutos mais pesados dos compostos
 - 30 aromáticos de alquila lineares

vii) purificar a fração de aromáticos de alquila lineares vindo da etapa vi)

viii) sulfonar os aromáticos de alquila lineares purificados obtidos na etapa vii)

5 ix) neutralizar o ácido sulfônico de alquila linear produzido na etapa viii)

caracterizado pelo fato de que o catalisador produzindo um máximo de 20% de isômero de 2-fenila compreende um zeólito do tipo FAU, entre 0,01% - 0,15% em
10 peso de pelo menos um dos metais selecionados a partir do grupo que consiste em Li, Na, K, Mg ou Ca e entre 0,1% - 8,0% em peso de pelo menos um dos metais de terra rara selecionados do grupo que consiste em La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm ou Eu; e em que o catalisador produzindo um mínimo de
15 20% de isômero de 2-fenila compreende um zeólito do tipo MOR, entre 0,01% - 0,2% em peso de pelo menos um dos metais selecionados do grupo que consiste em Li, Na, K, Mg ou Ca, com um máximo de 0,01% de Na e entre 0 - 0,5% em peso de pelo menos um dos metais selecionados do grupo que consiste
20 em Ti, Zr, Hf, Ti.

2. Processo para obter um sulfonato aromático de alquila altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18%-70% em peso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o
25 catalisador produzindo um máximo de 20% de isômero de 2-fenila compreende:

a) um zeólito com uma estrutura isotópica do tipo FAU,

b) entre 0,01 - 0,15% em peso de pelo menos um
30 dos metais selecionados a partir do grupo que consiste em

Li, Na, K, Mg ou Ca,

c) entre 0,1 - 8,0% em peso de pelo menos um dos metais de terra rara selecionados do grupo que consiste em La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm ou Eu.

5 3. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador produzindo um
10 máximo de 20% em peso de isômero de 2-fenila compreende:

a) um padrão de difração de pó de raios-X caracterizado pelo fato de que o pico mais intenso aparece em um ângulo 2 teta que corresponde a 6,2°, e os picos principais restantes aparecem em ângulos de difração 2 teta
15 correspondendo a 23,6°, 27°, 31,3°, 15,6°, 20,3°, 18,6° e 30°, ordenados a partir de intensidade maior para menor dos picos associados.

b) uma razão molar total de silício/alumínio entre 1:1 e 3:1,

20 c) uma área específica total (BET) compreendida entre 400 - 700 m²/g,

d) uma área de microporo compreendida entre 350 - 600 m²/g,

e) um volume de microporo específico compreendido
25 entre 0,1 - 0,3 ml/g,

f) uma distribuição de macroporo onde o diâmetro de macroporo está na faixa compreendida entre 20 - 2000 angstroms.

4. Processo para obter um sulfonato aromático de
30 alquila altamente solúvel com um teor de isômero de 2-

fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador produzindo um mínimo de 20% em peso de isômero de 2-fenila compreende:

- 5 a) um zeólito com estrutura isotípica do tipo MOR
- b) entre 0,01% - 0,2% em peso de pelo menos um dos metais selecionados a partir do grupo que consiste em Li, Na, K, Mg ou Ca,
- c) um máximo de 0,01% de Na
- 10 d) entre 0 - 0,5% em peso de pelo menos um dos metais selecionados do grupo que consiste em Ti, Zr, Hf.

5. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador produzindo um mínimo de 20% em peso de isômero de 2-fenila compreende:

- a) um padrão de difração de pó de raios-X caracterizado pelo fato de que o pico mais intenso aparece em um ângulo 2θ que corresponde a $25,6^\circ$, e os picos principais restantes aparecem em ângulos de difração 2θ correspondendo a $22,3^\circ$, $26,3^\circ$, $19,6^\circ$, $13,5^\circ$ e $27,7^\circ$, ordenados a partir de intensidade maior para menor dos picos associados.
- 20 b) uma razão molar total de silício/alumínio entre 1,5:1,0 - 3,5:1,0,
- c) uma área específica total (BET) compreendida entre 150 - 600 m²/g,
- d) uma área de microporo compreendida entre 300 -
30 450 m²/g,

e) um volume de microporo específico compreendido entre 0,01 - 0,2 ml/g,

f) uma distribuição de macroporo onde o diâmetro de macroporo está na faixa compreendida entre 20 - 800 angstroms.

6. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as parafinas usadas compreendem entre 8 - 30 átomos de carbono.

7. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto aromático é selecionado do grupo que consiste em: tolueno, xileno, benzeno ou misturas dos mesmos.

8. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto aromático e o agente de alquilação purificado são misturados antes da reação de alquilação da etapa v) em uma razão molar de hidrocarboneto aromático:olefina compreendida entre 5:1-70:1.

9. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de

que a mistura do hidrocarboneto aromático e agente de alquilação purificado contém um máximo de 0,3% em peso de compostos não lineares diferentes do hidrocarboneto aromático.

5 10. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a mistura do hidrocarboneto aromático e o agente de alquilação purificado compreende entre 0 - 0,1% em peso de
10 água.

 11. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de
15 que as reações de alquilação da etapa v) são realizadas simultaneamente.

 12. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de
20 que o catalisador utilizado na reação de alquilação é disposto no reator em um arranjo selecionado do grupo que consiste em: um leito fixo com um catalisador único, um
25 leito fixo com dois catalisadores diferentes totalmente misturados, pelo menos dois leitos fixos diferentes, cada um dos quais com o mesmo catalisador, pelo menos dois leitos fixos diferentes, cada um com um catalisador diferente, um reator de pasta com um ou mais catalisadores
30 diferentes.

13. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de
5 que o processo de alquilação é realizado em uma configuração de reator compreendendo pelo menos uma das configurações de reator selecionadas do grupo que consiste em um reator independente, pelo menos dois reatores paralelos, pelo menos dois reatores em série e combinações
10 das configurações.

14. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de
15 que o processo de purificação é realizado por intermédio de adsorção seletiva e/ou hidrogenação e/ou fracionamento.

15. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de
20 acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a adsorção seletiva é realizada por intermédio de um adsorvente seletivo do tipo de argila.

16. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de
25 isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a argila compreende:

- a) uma razão molar total de sílica-alumina entre 3:1 e 6:1,
 - b) entre 1%-4% em peso de Fe,
- 30

c) entre 0,5%-2% em peso de K, preferivelmente 1,2% em peso

d) entre 0,2"-2% em peso de Mg, preferivelmente 0,7% em peso

5 e) entre 0,1-1,0% em peso de TiO_2 , preferivelmente 0,3% em peso

f) uma área específica total, expressa como área BET, compreendida entre 150-500 m^2/g ,

10 g) um volume de poro acumulativo entre 0,1 - 2,0 ml/g ,

h) uma distribuição de macroporos em que o diâmetro de macroporo é compreendido entre 20 - 800 angstroms.

17. Processo para obter um sulfonato de
15 alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o precursor hidrotrópico obtido na etapa iv) é adicionado ao fluxo de composto aromático de alquila quando
20 o teor de isômero de 2-fenila dos compostos aromáticos de alquila é maior ou igual a 60% em peso, sendo adicionado

a) pouco antes da etapa vi)

b) pouco após a etapa vi).

18. Processo para obter um sulfonato de
25 alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o precursor hidrotrópico obtido na etapa iv) é individualmente sulfonado e neutralizado e subseqüentemente
30 adicionado ao composto aromático de alquila final quando

seu teor de isômero de 2-fenila é maior ou igual a 60 % em peso.

19. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o processo de neutralização da etapa ix) é realizado por intermédio de uma substância alcalina compreendendo um ou mais cátions selecionados do grupo: Na, K, NH_4^+ , Mg, Ca, Ba ou álcalis de amônio substituídos.

20. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as etapas i), ii), iii) e iv) são opcionais.

21. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que as olefinas da etapa v) são α -olefinas lineares.

22. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que as olefinas da etapa v) compreendem entre 9 - 30 átomos de carbono.

23. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de

que a temperatura da reação é compreendida entre 20 - 400°C.

24. Processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável entre 18% - 70% em peso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a velocidade espacial é 1 - 15 h⁻¹.

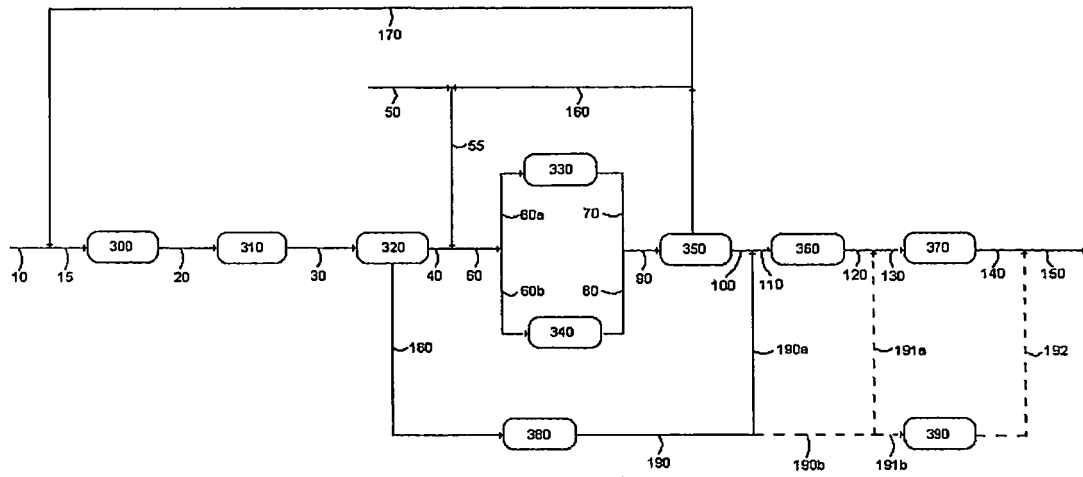
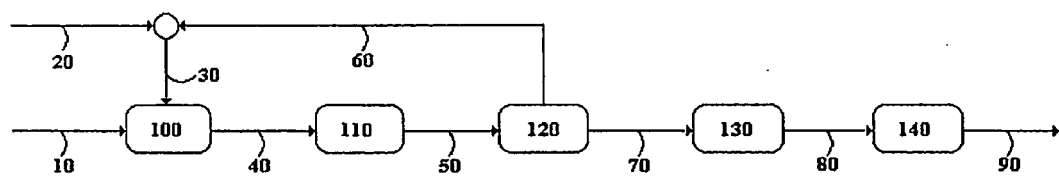
Figura 1Figura 2

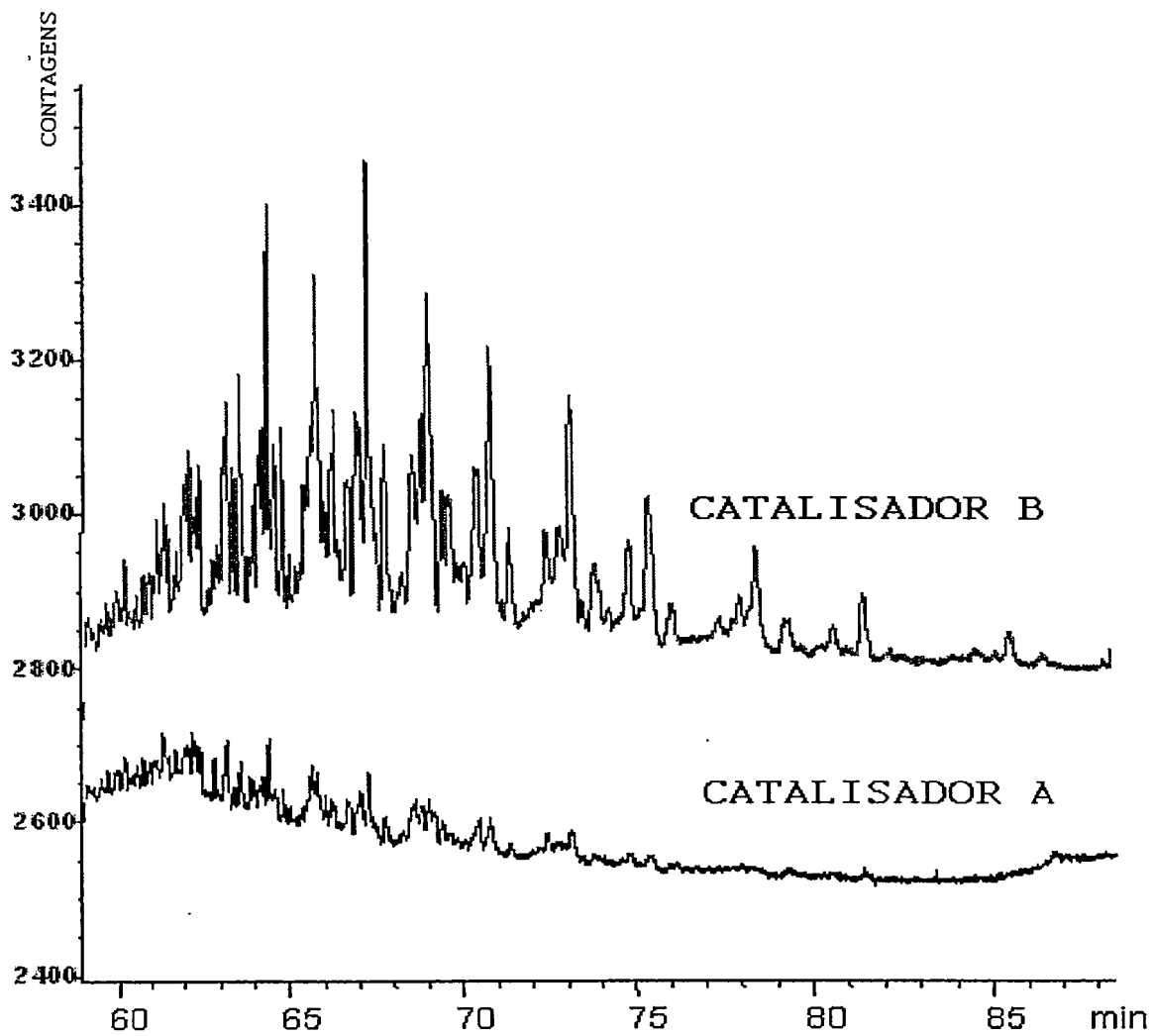
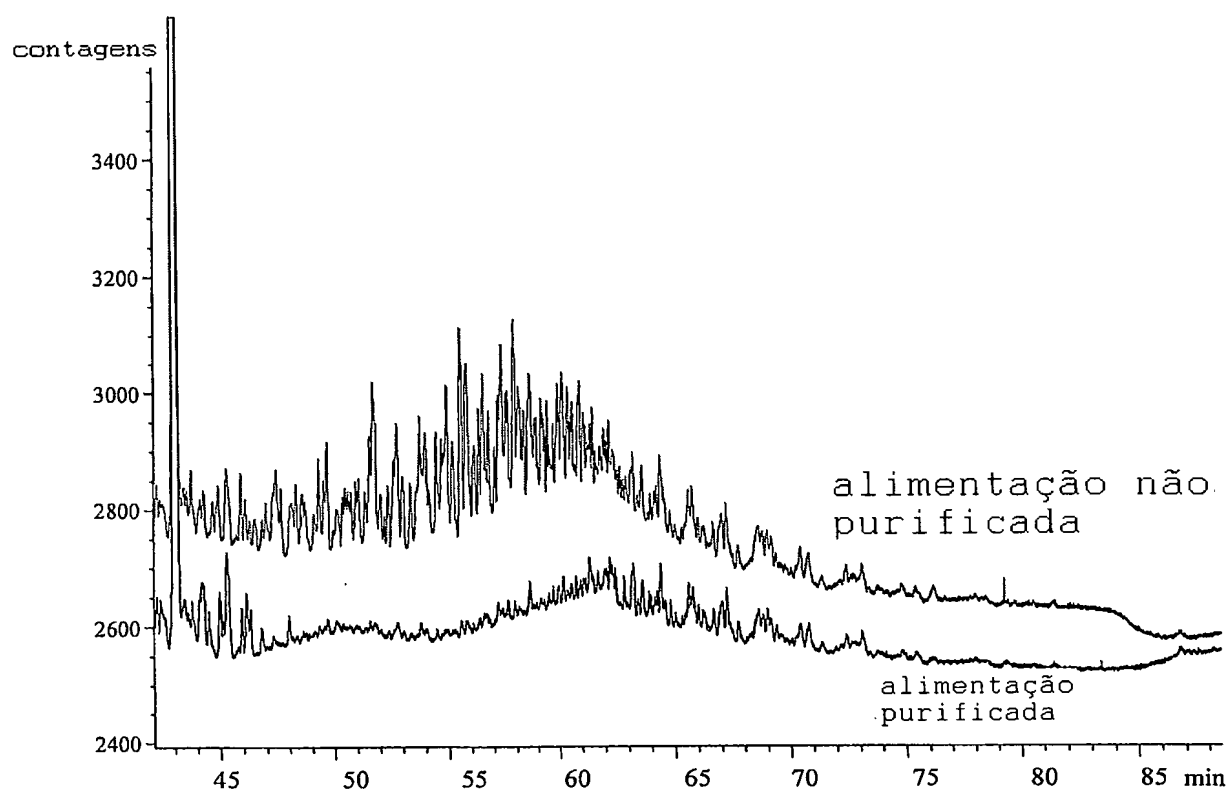
Figura 3

Figura 4

PROCESSO PARA OBTER SULFONATOS DE ALQUILBENZENO LINEARES
ALTAMENTE SOLÚVEIS

A presente invenção refere-se a um processo para obter um sulfonato de alquilbenzeno linear altamente solúvel com um teor de isômero de 2-fenila ajustável e uma cor de sulfonação extremamente baixa, no qual um sistema catalítico baseado em catalisadores sólidos altamente estáveis e com seletividade elevada para compostos monoalquilados lineares é utilizado.