

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

(21) **PI0620230-6 A2**

(22) Data de Depósito: 19/10/2006
(43) Data da Publicação: 01/11/2011
(RPI 2130)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 20/34

(54) Título: PROCESSO PARA A REGENERAÇÃO DE CATALISADOR ÁCIDO USADO, E, CATALISADOR

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2005 US 11/315749

(73) Titular(es): CHEVRON U.S.A. INC.

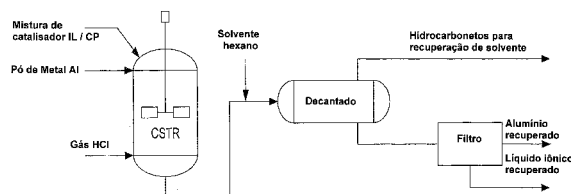
(72) Inventor(es): Saleh Elomari, Thomas V. Harris

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006041064 de 19/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/073441 de 28/06/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A REGENERAÇÃO DE CATALISADOR ÁCIDO USADO, E, CATALISADOR É descrito um processo para regeneração de um catalisador ácido usado que tem sido desativado por polímeros encadeados pela remoção dos polímeros encadeados de modo a aumentar a atividade do catalisador. Métodos para remoção dos polímeros encadeados incluem hidrogenação, adição de um reagente básico e alquilação. Os métodos são aplicáveis a todos os catalisadores ácidos e são descritos com referência a certos catalisadores líquidos jônicos



“PROCESSO PARA A REGENERAÇÃO DE CATALISADOR ÁCIDO USADO, E, CATALISADOR”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se aos métodos para a regeneração de catalisadores e mais especificamente para a regeneração de catalisadores ácidos e aos catalisadores líquidos iônicos ácidos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Líquidos iônicos são líquidos que são compostos inteiramente de íons. Os denominados líquidos iônicos de “temperatura baixa” são geralmente sais orgânicos com pontos de fusão abaixo de 100 graus C, muitas vezes ainda mais baixos do que a temperatura ambiente. Líquidos iônicos podem ser adequados por exemplo para uso como um catalisador e como um solvente em reações de alquilação e de polimerização bem como em reações de dimerização, oligomerização, acetilação, metátese, e copolimerização.

Uma classe de líquidos iônicos é a de composições salinas fundidas, que são fundidas na temperatura ambiente e são úteis como catalisadores, solventes e eletrólitos. Tais composições são misturas de componentes que são líquidos em temperaturas abaixo dos pontos de fusão individuais dos componentes.

Líquidos iônicos podem ser definidos como líquidos cuja composição é inteiramente compreendida de íons como uma composição de cátions e ânions. Os líquidos iônicos mais comuns são aqueles preparados a partir de ânions orgânicos ou inorgânicos e cátions orgânicos. Os cátions orgânicos mais comuns são cátions amônio, mas cátions fosfônio e sulfônio também são freqüentemente usados. Líquidos iônicos de piridínio e de imidazólio são talvez os cátions mais comumente usados. Ânions incluem, mas não são limitados a, BF_4^- , PF_6^- , haloaluminatos tais como Al_2Cl_7^- e Al_2Br_7^- , $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, alquil-sulfatos (RSO_3^-), carboxilatos (RCO_2^-) e muitos outros. Os líquidos iônicos mais cataliticamente interessantes são

aqueles derivados de haletos de amônio e ácidos de Lewis (tais como AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , FeCl_3 ...etc). Líquidos iônicos de cloro-aluminato são talvez os sistemas catalíticos líquidos iônicos mais comumente usados.

Exemplos de tais líquidos iônicos de temperatura baixa ou de sais fundidos líquidos são os sais de cloro-aluminato. Sais de alquil-imidazólio ou piridínio, por exemplo, podem ser misturados com tricloreto de alumínio (AlCl_3) para formar os sais de cloro-aluminato fundidos. O uso de sais fundidos de cloreto de 1-alquil-piridínio e de cloreto de alumínio é descrito em Patente U.S. de No. 4.122.245. Outras patentes que discutem o uso de sais fundidos de tricloreto de alumínio e de haletos de alquil-imidazólio como eletrólitos são Patentes U.S. de Nos. 4.463.071 e 4.463.072.

Patente U.S. de No. 5.104.840 descreve líquidos iônicos que compreendem pelo menos um di-haleto de alquil-alumínio e pelo menos um haleto de amônio quaternário e/ou pelo menos um haleto de fosfônio e amônio quaternário; e seus usos como solventes em reações catalíticas.

Patente U.S. de No. 6.096.680 descreve composições líquidas de clatrato úteis como catalisadores de alumínio reutilizáveis em reações de Friedel-Crafts. Em uma modalidade, a composição líquida de clatrato é formada de constituintes compreendendo (i) pelo menos um tri-haleto de alumínio, (ii) pelo menos um sal selecionado de haleto de metal alcalino, haleto de metal alcalino-terroso, pseudo-haleto de metal alcalino, sal de amônio quaternário, sal de fosfônio quaternário, ou sal de sulfônio quaternário, ou uma mistura de quaisquer dois ou mais dos citados acima, e (iii) pelo menos um composto hidrocarboneto aromático.

Catalisadores contendo alumínio estão dentre os catalisadores de ácido de Lewis mais comuns empregados em reações de Friedel-Craft. Reações de Friedel-Craft são reações que caem dentro da categoria mais ampla de reações de substituição eletrofílica incluindo alquilações.

Outros exemplos de líquidos iônicos e seus métodos de

preparação também podem ser encontrados em Patentes U.S. de Nos. 5.731.101; 6.797.853 e em Publicações de Pedidos de Patentes U.S. 2004/0077914 e 2004/0133056.

5 Hidrogenação em líquidos iônicos de cloro-aluminato na presença de um metal eletropositivo e HCl foi relatada por K. R. Seddon et al. em *Chem. Commun.*, 1999, 1043-1044.

10 Como um resultado de uso, os catalisadores líquidos iônicos tornam-se desativados, i.e. perdem atividade, e eventualmente pode ser necessário substituí-los. Contudo, catalisadores líquidos iônicos são caros e a substituição aumenta significativamente os custos operacionais porque em alguns casos é requerida a parada de um processo industrial. Um dos problemas não solucionados até agora impedindo o uso comercial de catalisadores líquidos iônicos de cloro-aluminato tem sido a incapacidade de regenerá-los e de reciclá-los. A presente invenção proporciona métodos para
15 regeneração de catalisadores líquidos iônicos ácidos de cloro-aluminato suplantando este obstáculo e pavimentando o caminho para uso comercial, prático destes catalisadores ambientalmente benéficos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

20 Dentre outras coisas a presente invenção proporciona um processo para a regeneração de um catalisador ácido usado que tem sido desativado por polímeros encadeados pela remoção dos polímeros encadeados de modo a aumentar a atividade do catalisador. Métodos para a remoção dos polímeros encadeados incluem, mas não são limitados a, hidrogenação, adição de um reagente básico e alquilação. Os métodos são aplicáveis a todos os
25 catalisadores ácidos e são descritos com referência a certos catalisadores líquidos iônicos.

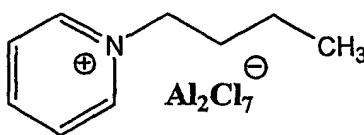
BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A figura é um diagrama de processo de uma modalidade de um processo de acordo com a invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A presente invenção refere-se a um processo para a regeneração de catalisadores ácidos desativados ou usados, incluindo catalisadores líquidos iônicos ácidos i.e. aqueles catalisadores que têm
 5 perdido toda ou um pouco de sua atividade catalítica. O presente processo está sendo descrito e exemplificado com referência a certos catalisadores líquidos iônicos específicos e processos catalisados pelos mesmos, mas tal descrição não é intencionada para limitar o escopo da invenção. Os métodos descritos podem ser aplicados em outros catalisadores e processos por aquelas
 10 pessoas possuindo experiência ordinária baseada nos ensinamentos, descrições e exemplos aqui incluídos.

Os exemplos específicos aqui usados referem-se aos processos de alquilação usando sistemas líquidos iônicos, que são espécies catiônicas baseadas em amina misturadas com cloreto de alumínio. Em tais sistemas,
 15 para se obter a acidez apropriada adequada para a química de alquilação, o catalisador líquido iônico é geralmente preparado na força de acidez total pela misturação de uma parte molar do cloreto de amônio apropriado com duas partes molares de cloreto de alumínio. O catalisador exemplificado para o processo de alquilação é um cloro-aluminato de 1-alkil-piridínio, tal como
 20 heptacloro-aluminato de 1-butil-piridínio



Heptacloro-aluminato de 1-butil-piridínio

Em geral, um líquido iônico fortemente ácido é necessário para alquilação de parafina, e.g. alquilação de isoparafina. Neste caso, cloreto de alumínio, que é um ácido de Lewis forte, em combinação com uma
 25 concentração pequena de um ácido de Broensted, é um componente catalítico preferido no esquema de catalisador líquido iônico.

Embora não baseado nesta ou em qualquer outra teoria de

operação, a presente invenção é baseada em parte em nossa descoberta de que um dos principais mecanismos de desativação de catalisador é a formação de subprodutos conhecidos como polímeros encadeados. O termo polímero encadeado foi primeiro usado por Pines e Ipatieff para distinguir estas

5 moléculas poliméricas dos polímeros usuais. Diferentemente dos polímeros típicos, os polímeros encadeados são moléculas cíclicas, policíclicas e acíclicas poliinsaturadas formadas pelas reações concorrentes catalisadas por ácido incluindo, dentre outras, polimerização, alquilação, ciclização, e reações de transferência de hidreto. Polímeros encadeados consistem de rede

10 intrincada insaturada de moléculas que podem incluir um ou uma combinação de anéis de 4, 5, 6, e 7 membros em seus esqueletos. Alguns exemplos das espécies provavelmente poliméricas foram relatados por Miron et al. (*Journal of Chemical and Engineering Data*, **1963**) e Pines (*Chem. Tech.*, **1982**). Estas moléculas contêm ligações duplas e duplas conjugadas em estruturas

15 intrincadas contendo uma combinação de esqueletos cíclicos e acíclicos.

Os polímeros encadeados desativam os catalisadores líquidos iônicos de cloro-aluminato pelo enfraquecimento da força ácida do catalisador através da formação de complexos de polímeros encadeados e AlCl_3 possivelmente por meio de interações de doador/aceptor de elétrons. Os

20 polímeros encadeados com suas ligações duplas são os doadores e o ácido de Lewis (AlCl_3) é o acceptor. Com o uso de suas ligações duplas, os polímeros encadeados coordenam-se no ácido de Lewis (AlCl_3) no líquido iônico e tornam o AlCl_3 coordenado para catálise. Assim, a acidez do catalisador torna-se mais fraca e a atividade catalítica total torna-se comprometida e não

25 mais efetiva para o propósito intencionado. Assim, o desempenho do catalisador se tornará uma função da concentração de polímeros encadeados na fase líquida iônica. À medida que mais polímeros encadeados se acumulam na fase líquida iônica o catalisador se torna menos ativo. Assim, remoção de todo ou de uma porção dos polímeros encadeados da fase líquida iônica é um

aspecto significativo do presente processo para a regeneração de catalisadores líquidos iônicos.

O termo “polímero encadeado” como aqui usado também inclui quaisquer outras espécies que podem complexar com AlCl_3 por ligação pi ou ligação sigma ou outro meio, que resulta naquelas espécies se ligando no líquido iônico, assim elas não são mais removíveis por simples extração em hidrocarboneto.

A formação de polímeros encadeados também tem sido observada em outros catalisadores ácidos usados em reações catalisadas por ácido, incluindo alquilações catalisadas por HF , H_2SO_4 e AlCl_3 . Polímeros encadeados também são chamados de “óleos vermelhos” devido à sua cor e “óleos solúveis em ácido” devido à sua captação alta na fase catalítica onde hidrocarbonetos saturados e produtos parafínicos são normalmente miscíveis. Os métodos da presente invenção são aplicáveis àqueles catalisadores e processos.

É crido que a desativação do catalisador pela presença de polímeros encadeados é, em parte pelo menos, causada pela coordenação e formação de complexo entre o ácido de Lewis AlCl_3 (aceptor de par de elétrons) e os polímeros encadeados (doadores de elétrons). Em tais complexos, o AlCl_3 não está mais disponível para atuar como um catalisador porque ele está aprisionado nos complexos de AlCl_3 -polímeros encadeados. Também parece que a presença (ou o acúmulo) de moléculas de polímero encadeado na fase de catalisador não é em virtude de serem miscíveis na fase líquida iônica. Embora os polímeros encadeados possam ser um pouco miscíveis nos líquidos iônicos, seu acúmulo na fase de catalisador está mais provavelmente ligado às interações fortes de ácido-base (complexação) do que ser solúvel na fase líquida iônica.

Polímeros encadeados isolados da fase de catalisador por meio de hidrólise são elevadamente solúveis em hidrocarbonetos. Contudo,

tentativas para removê-los da fase de catalisador antes da hidrólise por métodos de extração simples com solventes hidrocarbonetos tais como hexano, decano e tolueno foram mal sucedidas. Outros solventes polares tais como CH_2Cl_2 ou clorofórmio podem dissolver um líquido iônico de cloro-

5 aluminato e portanto não são um solvente seletivo para dissolver e remover os polímeros encadeados. Polímeros encadeados podem ser isolados por hidrólise. Contudo, estes métodos de isolamento dos polímeros encadeados são destrutivos, e resultam em uma perda real de um componente catalítico (AlCl_3). Os métodos de hidrólise hidrolisam o componente catalítico (AlCl_3) e

10 o transformam em hidróxido de alumínio e óxido de alumínio inativos. Isto indica que os polímeros encadeados são firmemente mantidos na fase líquida iônica por tipo bastante forte de sistema de ligação. Portanto, qualquer tentativa bem sucedida para reativar e regenerar o catalisador tem que envolver a remoção de polímeros encadeados para liberar o tricloreto de

15 alumínio de seus complexos de AlCl_3 -polímeros encadeados sem destruir, consumir, ou irreversivelmente ligar o AlCl_3 .

Em outras palavras, um objetivo é liberar o catalisador pela substituição dos polímeros encadeados por outras espécies básicas que simplesmente deslocam o polímero sem destruir o catalisador ou pela

20 supressão da capacidade dos polímeros encadeados de formarem complexos com ácidos de Lewis (cloreto de alumínio).

O catalisador desativado pode ser revivido em uma maneira não-destrutiva pela libertação do AlCl_3 do complexo de AlCl_3 -polímero encadeado. Em princípio, isto pode ser realizado por saturação das ligações

25 duplas dos polímeros encadeados para eliminar sua capacidade de coordenação no ácido de Lewis (AlCl_3). Por hidrogenação, as ligações duplas dos polímeros encadeados serão saturadas e não serão mais capazes de serem coordenadas ou complexadas com AlCl_3 . AlCl_3 não mais ligado pelos polímeros encadeados é então liberado para tomar parte em reações

catalíticas.

Dentre outras coisas a presente invenção proporciona um processo para a remoção dos polímeros encadeados de um catalisador líquido iônico usado pela saturação das ligações duplas dos polímeros encadeados por meio de hidrogenação para deste modo aumentar a atividade do catalisador líquido iônico.

Hidrogenação é um processo bem estabelecido em ambas as indústrias química e de refino de petróleo. Hidrogenação é convencionalmente realizada na presença de um catalisador que normalmente compreende um componente de hidrogenação de metal sobre um material suporte poroso, tal como uma argila natural ou um óxido sintético. Níquel é muitas vezes usado como o componente de hidrogenação, do mesmo modo os metais nobres tais como platina, paládio, ródio e irídio. Materiais suporte típicos incluem kieselguhr, alumina, sílica e sílica-alumina. Dependendo da facilidade com a qual a alimentação pode ser hidrogenada, as pressões de hidrogênio usadas podem variar de valores bastante baixos para muito altos, tipicamente de cerca de 689 kPa a 17.237 kPa.

O catalisador de hidrogenação usado nesta invenção pode ser qualquer um dos catalisadores metálicos ou não-metálicos que possuem capacidade de hidrogenação. O catalisador preferido compreende pelo menos um componente de hidrogenação selecionado dos Grupos VI-B e VIII, presentes como metais, óxidos, ou sulfetos. Exemplos específicos dos catalisadores metálicos são Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Pt, Cr, Mn, Ti, V, Zr, Mo, e W. Exemplos específicos de catalisadores não-metálicos são Te e As. Estes metais e não-metais podem ser usados individualmente ou em combinação.

Metais nobres tais como paládio, platina, ou rutênio, aplicados em diversos suportes tais como dióxido de silício, óxido de alumínio, grafite, ou carvão ativado, são bem adequados para a hidrogenação de compostos

orgânicos e inorgânicos. O componente de hidrogenação também pode estar suportado sobre uma base inorgânica refratária, por exemplo, alumina, sílica, e compósitos de alumina-sílica, alumina-bória, sílica-alumina-magnésia, e sílica-alumina-titânia e materiais obtidos pela adição de zeólitas e outros
5 óxidos complexos para os mesmos. O óxido inorgânico refratário é um material que possui resistência mecânica e estabilidade química adequadas na temperatura de reação do catalisador.

O catalisador da presente invenção pode ser manufaturado por suporte dos componentes cataliticamente ativos sobre um suporte de
10 catalisador. Os componentes ativos podem ser depositados sobre a superfície do suporte de catalisador após o suporte ter sido formado, ou podem ser incorporados no catalisador ao serem adicionados no material suporte durante a formação do suporte de catalisador. Muitos tais métodos de preparação são conhecidos.

15 Hidrogenação também pode ser realizada pelo uso de um catalisador de hidrogenação de metal ou de liga metálica. Este catalisador de hidrogenação pode ser qualquer um dos vários catalisadores metálicos que possuem capacidade de hidrogenação. O catalisador preferido é selecionado dos Grupos VI-B e VIII. Exemplos de catalisadores metálicos são Fe, Co, Ni,
20 Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Pt, Cr, Mn, Ti, V, Zr, Mo. e W. Estes metais podem ser usados individualmente, em combinação ou como ligas. Catalisadores tal como níquel de Raney e ligas tal como liga de Ni/Al também podem ser adequadamente empregados.

Os metais podem estar na forma de partículas finas, grânulos,
25 esponjas, gases, etc. Cada metal pode ser usado em qualquer uma de numerosas formas: (1) macroscópicas, que inclui fios, folhas, partículas finas, esponjas, gases, grânulos, etc.; e (2) microscópicas, que incluem pós, fumaças, suspensões coloidais, e filmes metálicos condensados.

É sabido que catalisadores metálicos do tipo Raney são

preparados a partir de ligas contendo um ou mais 25 metais cataliticamente ativos (e.g., Ni, Co., Fe, Cu, Pd, etc.) e um ou mais metais cataliticamente inativos, facilmente dissolvíveis (e.g., Al, Si, Mg, Zn). O componente metálico cataliticamente ativo da liga está presente em um denominado estado

5 “dissolvido”, i.e. em uma forma finamente dividida. O componente inativo é removido da liga por lixiviação da mesma com um solvente que não ataca o metal ativo. Como solventes, geralmente soluções aquosas alcalinas são usadas. Durante este procedimento o metal ativo permanece na forma de catalisador finamente dividido. A atividade dos catalisadores assim obtidos é

10 maior do que a dos catalisadores preparados, e.g., pela redução dos óxidos de metal apropriados. Esta atividade alta explica a importância e o uso disseminado de tais catalisadores.

Hidrogenação também pode ser realizada usando um catalisador de hidrogenação homogêneo. Numerosos exemplos de tais

15 catalisadores são descritos em Patente U.S. de No 5.334.791, que é aqui incorporada como referência.

Catalisadores de hidrogenação homogênea para a produção de reagentes de hidrogenação são bem conhecidos na técnica, com muitos sistemas sendo baseados em metal ródio combinado com ligantes fosfina.

20 Exemplos de tais catalisadores foram primeiro descritos em J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young e G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) (1966) 1711. Outros exemplos são sais de metal (homogêneos) solúveis tais como PdCl_2 e NiCl_2 , e complexos de metal de transição tais como $\text{PdCl}_2(\text{trifenil-fosfina})_2$ e $\text{NiCl}_2(\text{trifenil-fosfina})_2$. Outros complexos orgânicos de metal, e.g.,

25 compostos organometálicos de Ti, Ru, Rh, Zr, etc. são conhecidos como catalisadores de hidrogenação homogênea.

O ensaio de Osborn et al. descreve a hidrogenação de produtos hidrogenáveis usando um precursor de catalisador de fórmula $[\text{RhCl}(\text{trifenil-fosfina})_3]$ e uma pressão de gás hidrogênio de uma atmosfera. Patente U.S. de

No. 5.334.791 descreve processo de hidrogenação para hidrocarbonetos insaturados não-aromáticos usando precursores de catalisador baseados em metal de transição do grupo VIIIB e um ligante fosfina.

5 Também de nota é o uso de bis-fosfinas terciárias quirais em hidrogenação assimétrica com precursores de catalisador de ródio(I). Há numerosas patentes relacionadas com a síntese e a aplicação de vários precursores de catalisador de difosfina quiral - ródio: veja por exemplo Patentes U.S. de Nos. 3.419.907; 3.849.490; 3.878.101; 4.166.824; 4.119.652; 4.397.787; 4.440.936.

10 Outros catalisadores de hidrogenação homogênea e seu método de preparação são descritos em F. Albert Cotton e Geoffrey Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, New York, 3rd Edition, 1972, pp 787 a 790.

15 Hidrogenação de uso de catalisadores líquidos iônicos é mostrada pelo seguinte exemplo. Como notado previamente, catalisadores líquidos iônicos podem ser tornar desativados durante o uso. Por exemplo, em uma unidade de produção de alquilato, alimentações de olefinas leves (C_2 - C_5) e isoparafina são contatadas na presença de um catalisador que promove a reação de alquilação. Em uma modalidade de um processo de acordo com a
20 presente invenção, este catalisador é um líquido iônico de cloro-aluminato. O reator, que pode ser um tanque agitado ou outro tipo de reator de contato (e.g., reator elevador), produz uma mistura bifásica de hidrocarbonetos alquilados, isoparafinas não reagidas, e catalisador líquido iônico contendo um pouco de polímeros encadeados. A fase densa de catalisador / polímero encadeado pode
25 ser separada dos hidrocarbonetos por meio de um decantador por gravidade. Este catalisador será parcialmente desativado pelos polímeros encadeados ligando em $AlCl_3$. O catalisador recuperado pode ser reativado em um sistema de reação de hidrogenação com um catalisador de hidrogenação suportado. Os produtos desta etapa serão catalisador reativado e polímeros encadeados

hidrogenados dentre outros como aqui descritos. O catalisador reativado e os polímeros encadeados hidrogenados podem ser separados, por exemplo, por lavagem com solvente, decantação, e filtração.

Em uma modalidade da presente invenção usando
5 hidrogenação, uma mistura de catalisador líquido iônico usado / polímero encadeado é introduzida continuamente em um reator de regeneração, que contém um leito fixo de um catalisador de hidrogenação suportado. Gás hidrogênio e hidrocarbonetos inertes nos quais os polímeros encadeados são solúveis são alimentados no reator na razão desejada. O solvente pode ser um
10 hidrocarboneto normal variando de C_5 - C_{15} , preferivelmente C_5 - C_8 . O tempo de residência, temperatura e pressão do reator serão selecionados para permitir hidrogenação adequada dos polímeros encadeados. O produto de reação é removido e enviado a um separador. Esta mistura é então separada em três correntes, uma compreendendo hidrogênio e hidrocarbonetos leves,
15 uma segunda compreendendo hidrocarbonetos leves e polímero encadeado saturado e uma terceira compreendendo catalisador líquido iônico regenerado. A base mais densa e mais viscosa de catalisador regenerado sedimenta-se no fundo e pode ser recuperada por meio de um decantador por gravidade. O catalisador líquido iônico reativado é retornado ao reator de alquilação. A
20 mistura de solvente / polímero encadeado é separada por destilação para recuperar o solvente.

Um metal e um ácido de Brønsted são usados para hidrogenação em outra modalidade da presente invenção, que é descrita usando alumínio e HCl. Metal alumínio reage com HCl para dar gás
25 hidrogênio e $AlCl_3$. Pela introdução de metal alumínio e HCl nos catalisadores líquidos iônicos desativados pelos polímeros encadeados, o hidrogênio liberado pode ser usado para saturar as ligações duplas de polímero encadeado. Concorrentemente, cloreto de alumínio fresco é produzido, que é o componente ácido no líquido iônico de cloro-aluminato.

Isto consiste de um esquema de regeneração de duas funções para ambas hidrogenação de polímeros encadeados para liberar o AlCl_3 complexado e produção de AlCl_3 fresco que repõe o AlCl_3 que tem sido consumido ou perdido por outros meios durante a reação. Os polímeros encadeados hidrogenados podem ser removidos por extração por solvente ou decantação e o catalisador líquido iônico regenerado é recuperado por filtração. Nossos experimentos têm mostrado que este esquema é factível e que o catalisador regenerado demonstrou atividade igual a ou melhor do que a atividade para a alquilação de etileno com isopentano comparado com o catalisador recém-preparado.

Como visto da descrição anterior, uma modalidade de um processo de acordo com a presente invenção utiliza hidrogênio para saturar as ligações duplas de polímeros encadeados usando metal alumínio e ácido clorídrico. O uso de metal alumínio e HCl produzirá o gás hidrogênio necessário para a hidrogenação e também produzirá AlCl_3 fresco que aumenta a acidez e a atividade do catalisador reciclado pelo aumento da concentração de AlCl_3 no líquido iônico para seus limites superiores. Em alguns casos, o catalisador regenerado será mais ativo do que o catalisador recém-preparado antes de ser desativado. O metal usado no processo de regeneração de acordo com a presente invenção não é limitado a alumínio. Outros metais eletropositivos que reagirão com HCl para produzir H_2 e o cloreto de metal correspondente também podem ser usados. Isto inclui sódio, lítio, zinco, ferro, cobre, magnésio, titânio, gálio e muitos outros. Metal alumínio será o metal de escolha quando líquidos iônicos de cloro-aluminato são usados no processo catalítico para evitar contaminação do líquido iônico regenerado com cloretos de metal diferentes de AlCl_3 . Embora alguns cloretos de metal possam funcionar como co-catalisador, outros podem inibir o mecanismo de alquilação e promover rota de reação indesejada. O processo não é limitado ao uso de HCl como a fonte de hidrogênio. Outros ácidos de Brønsted

também podem ser usados como uma fonte de hidrogênio incluindo, mas não limitados a, HCl, HBr, HF, H₂SO₄, H₃PO₄. No caso de líquidos iônicos de cloro-aluminato, haletos de hidrogênio (HI, HCl, HBr, HF) será os ácidos de escolha. Dentre os haletos de hidrogênio o ácido clorídrico é preferido para evitar introdução de bases conjugadas diferentes de haletos e produto de fundo diferentes de cloretos.

Como mostrado nos Exemplos, os polímeros encadeados são removidos por hidrogenação usando alumínio e cloreto de hidrogênio. Adição de alumínio e cloreto de hidrogênio no catalisador líquido iônico usado e agitação da mistura resultante (em autoclave) na temperatura ambiente ou a 50°C na pressão autogênica levou à remoção de > 90% dos polímeros encadeados como hidrocarbonetos hidrogenados. Os polímeros encadeados hidrogenados (imiscíveis na fase líquida iônica) foram removidos por métodos de extração simples com outros hidrocarbonetos (tal como hexanos) ou por meio de decantação. O catalisador líquido iônico regenerado foi removido da mistura restante (AlCl₃ recém-preparado e metal alumínio) por filtração.

O catalisador líquido iônico recuperado foi testado para atividade por alquilação de etileno com isopentano e o catalisador regenerado mostrou atividade melhor do que a do catalisador desativado e a do catalisador fresco do qual o catalisador desativado foi feito. A seletividade do catalisador regenerado foi idêntica à seletividade do catalisador recém-preparado.

Em uma unidade de produção de alquilato, alimentações de olefinas leves (C₂-C₅) e isoparafina são contatadas na presença de um catalisador que promove a reação de alquilação. Em uma modalidade de um processo de acordo com a presente invenção, este catalisador é um líquido iônico de cloro-aluminato. O reator, que pode ser um tanque agitado ou outro tipo de reator de contato (e.g., reator elevador), produz uma mistura bifásica

de hidrocarbonetos alquilados, isoparafinas não reagidas, e catalisador líquido iônico contendo um pouco de polímeros encadeados. A fase de catalisador / polímero encadeado pode ser separada dos hidrocarbonetos por meio de um decantador por gravidade. Este catalisador será parcialmente desativado pelos

5 polímeros encadeados ligando em AlCl_3 . O catalisador recuperado pode ser reativado em um sistema de reação empregando metal alumínio e HCl . Os produtos desta etapa serão catalisador reativados e polímeros encadeados hidrogenados. Estes podem ser separados por lavagem com solvente, decantação, e filtração. Não é necessário regenerar toda a carga de catalisador.

10 Em algumas situações apenas uma porção ou corrente da carga de catalisador é regenerada. Naquelas situações é regenerado catalisador líquido iônico apenas suficiente para manter um nível desejado de atividade catalítica no processo no qual o líquido iônico é usado como o catalisador.

Em uma modalidade da presente invenção com referência à

15 figura, a mistura de catalisador líquido iônico / polímero encadeado é introduzida continuamente em um reator de tanque agitado (CSTR), onde pó de metal alumínio é adicionado por meio de um alimentador do tipo fuso rosqueado. O alumínio é mantido sob gás inerte (nitrogênio ou outro) para prevenir oxidação. Gás HCl é alimentado na velocidade desejada para

20 produzir AlCl_3 . O tempo de residência no reator será selecionado para permitir hidrogenação adequada dos polímeros encadeados. O produto de reação é removido com o solvente hidrocarboneto (e.g., hexano) no qual os polímeros encadeados hidrogenados são solúveis. O solvente pode ser um hidrocarboneto normal variando de C_5 - C_{15} ; preferivelmente C_5 - C_8 . Esta

25 mistura é então separada em um decantador por gravidade, do qual a fase líquida iônica mais densa é descarregada. Alumínio não reagido na fase líquida iônica é removido por filtração. O catalisador líquido iônico reativado é retornado para o reator de alquilação. A mistura de solvente / polímero encadeado é separada por destilação para recuperar o solvente.

Condições de hidrogenação para todos os tipos de hidrogenação aqui descritos geralmente incluirão temperaturas de -20°C - 200°C , preferivelmente 50°C - 150°C , pressões manométricas de atmosférica - 34.474 kPa , preferivelmente 345 - 3.447 kPa , e um tempo de contato de $0,1$ minuto - 24 horas, e preferivelmente de $1/2$ - 2 horas em um hidrocarboneto normal como um solvente.

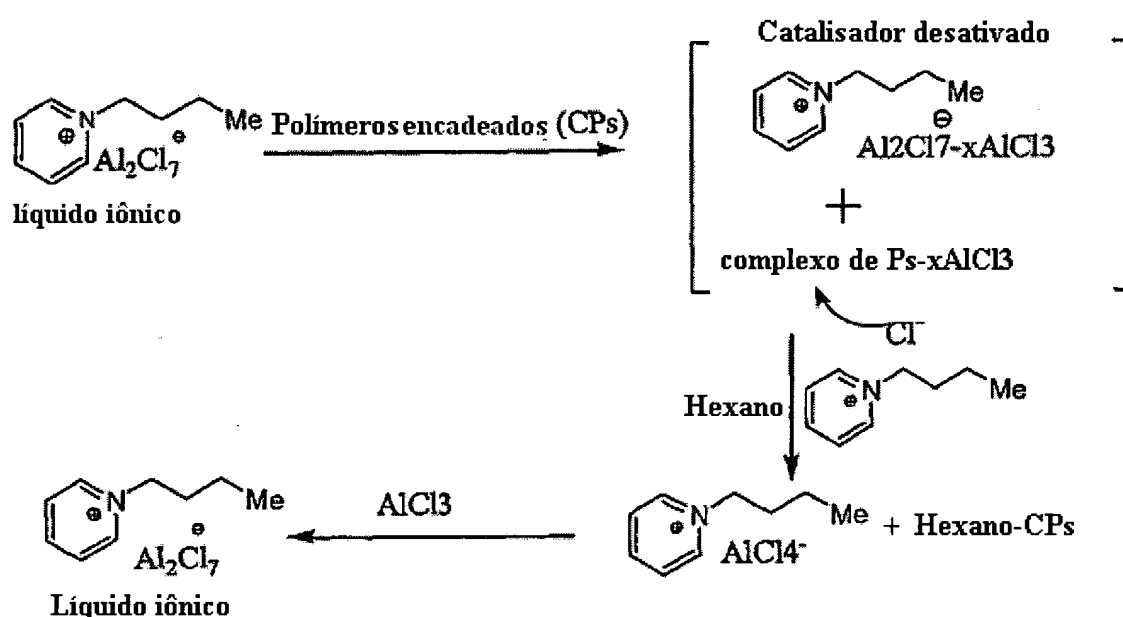
Em outra modalidade da presente invenção, um catalisador ácido é regenerado pela adição de um reagente básico que quebra os complexos de AlCl_3 -polímero encadeado.

Há numerosos reagentes que podem ser usados para quebrar os complexos de AlCl_3 -polímero encadeado incluindo, e.g. aminas. Uma consideração importante é que qualquer uma destas espécies básicas formariam, mais provavelmente, complexos irreversíveis com AlCl_3 similares aos complexos de AlCl_3 -polímero encadeado. Além disso, não há método seletivo para quebrar os complexos de AlCl_3 -polímero encadeado. Em outras palavras, qualquer reagente que pode ser usado para quebrar os complexos de AlCl_3 -polímero encadeado também reagirá com outras espécies de alumínio na fase catalítica. Portanto, para garantir a quebra completa dos complexos por um reagente, reagente suficiente tem que ser adicionado para reagir com toda as moléculas de AlCl_3 no sistema, tanto ligado quanto não ligado.

Visto que qualquer reagente a ser usado no processo de remoção de polímeros encadeados do catalisador usado formará novos complexos (e.g. complexos de AlCl_3 -reagente), destruindo deste modo os componentes catalíticos ativos, não haverá ganho deste processo a não ser que o reagente a ser usado seja parte do sistema catalítico sofrendo regeneração. Conseqüentemente, um processo de acordo com esta invenção, emprega espécies básicas que podem deslocar os polímeros encadeados e serem parte do processo de regeneração ou reciclo do catalisador. Por exemplo no sistema de catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de butil-piridínio, cloreto de

butil-piridínio, onde o cloreto é a espécie básica, seria usado para quebrar os complexos de AlCl_3 -polímero encadeado no catalisador usado.

Onde, por exemplo, o líquido iônico é formado por misturação quer de um cloridrato de amina quer de um haleto de alquil-amônio com um ácido de Lewis, de acordo com a presente invenção, um processo por meio do qual cloreto de alumínio é liberado do complexo de AlCl_3 -polímero encadeado é conduzido pelo uso quer de aminas quer de cloreto de amônio dependendo do líquido iônico que está sendo regenerado. Mais especificamente, para heptacloro-aluminato de 1-butil-piridínio, os polímeros encadeados são liberados pela adição de cloreto de butil-piridínio no catalisador desativado. O cloreto do cloreto de 1-butil-piridínio interage com as espécies de alumínio não-complexado e complexado na fase de catalisador usado e assim libera os polímeros encadeados dos complexos de AlCl_3 -polímero encadeado. Os polímeros encadeados liberados são então removidos, por exemplo, por extração com n-parafinas de ebulição baixa. Os resíduos sólidos restantes, presumivelmente tetracloro-aluminato de butil-piridínio, são convertidos de volta para líquido iônico (heptacloro-aluminato de 1-butil-piridínio) pela adição de mais AlCl_3 como mostrado abaixo:



Usando este processo, uma corrente de catalisador é reativada

e o catalisador regenerado é reciclado de volta para o reator. Pelo emprego de um método de acordo com a invenção, a concentração dos polímeros encadeados pode ser minimizada enquanto a força do catalisador é mantida pela reintrodução de catalisador regenerado no ciclo de reação.

5 O princípio usado para selecionar um reagente adequado não é apenas limitado ao uso de butil-piridínio em cloro-aluminatos de butil-piridínio ou líquidos iônicos similares a cloro-aluminato de butil-piridínio. É aplicável aos líquidos iônicos em geral. O reagente é um que corresponde às espécies parentais básicas de cátion das quais o líquido iônico a ser
10 regenerado foi originalmente produzido.

Como um outro exemplo deste princípio, considerar líquidos iônicos que foram produzidos de halo-hidretos de amônio e cloretos de alumínio. Neste caso, o reagente básico que é usado para quebrar o complexo de AlCl_3 -polímero encadeado é a amina livre correspondendo ao sal de halo-
15 hidreto de amônio. Polímeros encadeados são removidos e tetracloro-aluminato de amônio é produzido. Adição de AlCl_3 / HCl é usada para reconstituir o líquido iônico.

Em sumário, para catalisadores líquidos iônicos baseados em cloreto de alumínio, um catalisador desativado pode ser revivido em uma
20 maneira não-destrutiva pela libertação do AlCl_3 do complexo de AlCl_3 -polímero encadeado. O processo emprega a amina parental no caso de um catalisador líquido iônico derivado de cloridratos de amônio e haletos de alumínio, ou emprega haletos de alquil-amônio quando o catalisador líquido iônico é derivado de haletos de alquil-amônio e alumínio.

25 Em sumário, para catalisadores líquidos iônicos baseados em cloreto de alumínio, um catalisador desativado podem ser revividos em uma maneira não-destrutiva pela libertação do AlCl_3 do complexo de AlCl_3 -polímero encadeado. O processo emprega a amina parental no caso de um catalisador líquido iônico derivado de cloridratos de amônio e haletos de

alumínio, ou emprega haletos de alquil-amônio quando o catalisador líquido iônico é derivado de haletos de alquil-amônio e alumínio.

Adição de um reagente básico é mostrada pelo seguinte exemplo. Em uma unidade de produção de alquilato, alimentações de olefinas
5 leves (C_2-C_5) e isoparafina são contatadas na presença de um catalisador que promove a reação de alquilação. Em uma modalidade de um processo de acordo com a presente invenção, este catalisador é um líquido iônico de cloro-aluminato. O reator, que pode ser um tanque agitado ou outro tipo de reator de contato (e.g., reator elevador), produz uma mistura bifásica de
10 hidrocarbonetos alquilados, isoparafinas não reagidas, e catalisador líquido iônico contendo um pouco de polímeros encadeados. A fase de catalisador / polímero encadeado, que é mais densa do que os outros componentes, pode ser separada dos hidrocarbonetos por meio de um decantador por gravidade. Este catalisador será parcialmente desativado pelos polímeros encadeados
15 ligando em $AlCl_3$. O catalisador recuperado pode ser reativado primeiro pelo contato do catalisador recuperado com cloreto de butil-piridínio em um primeiro reator de regeneração para dar tetracloro-aluminato de butil-piridínio e polímero encadeado “livre”. O polímero encadeado livre é removido. O tetracloro-aluminato de butil-piridínio restante é então enviado a um segundo
20 reator de regeneração onde ele é contatado com $AlCl_3$ para totalmente restaurar a atividade do catalisador. O efluente de catalisador líquido iônico regenerado do segundo reator é então reciclado para a unidade de produção de alquilato.

Em uma modalidade da presente invenção usando a adição de
25 um reagente básico, uma mistura de catalisador líquido iônico usado / polímero encadeado é introduzida continuamente em um reator de regeneração juntamente com cloreto de butil-piridínio e hidrocarbonetos inertes nos quais os polímeros encadeados hidrogenados são solúveis na razão desejada, onde pó de metal alumínio é adicionado por meio de um

alimentador do tipo fuso rosqueado. Os hidrocarbonetos inertes podem ser um hidrocarboneto normal variando de $C_5 - C_{15}$; preferivelmente C_5-C_8 e suas misturas, embora outros hidrocarbonetos possam ser empregados. Uma mistura de polímero encadeado - hidrocarboneto é removida do primeiro reato
5 de regeneração. O tetracloro-aluminato de butil-piridínio restante é então enviado a um segundo reator de regeneração onde é contatado com $AlCl_3$ para totalmente restaurar a atividade do catalisador. O catalisador líquido iônico regenerado é removido do segundo reator e pode ser reciclado.

Outro método de regeneração de um catalisador ácido usado
10 de acordo com a presente invenção é pela reação com uma isoparafina na presença de um ácido de Broensted, e.g. HCl . Embora não se baseando em qualquer teoria, acreditamos que a reação de isobutano com as ligações duplas nos polímeros encadeados leva a um “bloqueio” (alquilação) parcial ou completo das ligações duplas de polímeros encadeados interrompendo sua
15 capacidade para complexar em. e.g., tricloreto de alumínio. Isto é confirmado por nossa descoberta de que oligômeros de olefina podem ser terminados e saturados pela realização da reação de oligomerização catalisada por líquido iônico de cloro-aluminato na presença de isobutano.

Em um processo de acordo com a presente invenção uma
20 alimentação de isoparafina é usada para reativar um catalisador líquido iônico ácido usado. A isoparafina mais simples é isobutano. Isopentanos, isohexanos, isopentanos, e outras isoparafinas superiores também podem ser utilizadas no processo da presente invenção. Misturas de isoparafinas leves também podem ser usadas na presente invenção. Misturas tais como
25 isoparafinas C_4-C_5 podem ser usadas e podem ser vantajosas por causa dos custos de separação reduzidos. A alimentação de isoparafina também pode conter diluentes tais como parafinas normais. Isto pode ser uma economia de custo pela redução do custo de separação de isoparafinas das parafinas de ebulição próxima. Parafinas normais tenderão a ser diluentes não reativos no

processo da presente invenção.

Uma isoparafina preferida é uma que possui um átomo de carbono terciário, i.e. um que está substituído com três grupos alquila ou arila e possui um hidrogênio restante e portanto é capaz de participar em reações de transferência de hidreto.

Ácidos de Broensted diferentes de HCl também podem ser usados nesta modalidades, mas não são limitados a, HI, HBr, HF, H₂SO₄, H₃PO₄. No caso de líquidos iônicos de cloro-aluminato, haletos de hidrogênio (HI, HCl, HBr e HF) serão os ácidos de escolha. Dentre os haletos de hidrogênio, ácido clorídrico é preferido. Outros ácidos fortes que são doadores de prótons também podem ser adequadamente usados.

Em um exemplo desta modalidade, a mistura de catalisador líquido iônico / polímero encadeado é introduzida continuamente em um reator. Gás HCl e isobutano são alimentados ao reator na razão desejada. O tempo de residência no reator será selecionado para permitir alquilação adequada dos polímeros encadeados. O produto de reação é removido e misturado com um solvente hidrocarboneto (e.g., hexano) no qual os polímeros encadeados liberados são solúveis. O solvente pode ser hidrocarbonetos normais variando de C₅-C₁₅, preferivelmente C₅-C₈. Esta mistura é então separada em um decantador por gravidade, do qual a fase líquida iônica mais densa é descarregada. O catalisador líquido iônico reativado é retornado para o reator de alquilação. A mistura de solvente / polímero encadeado é separada por destilação para recuperar o solvente.

As típicas condições de reação de alquilação geralmente podem incluir uma temperatura de -10°C a +150°C, uma pressão manométrica entre 0 kPa e 24.132 kPa, uma razão molar de isopentano para polímero encadeado de 0,5 a 25 ou maior e um tempo de residência de 0,5 min a 1 hora ou mais.

Não é necessário em qualquer um dos métodos de acordo com

a invenção regenerar toda a carga de catalisador. Em algumas situações apenas uma porção ou corrente da carga de catalisador é regenerada. Naquelas situações apenas uma porção ou corrente de carga de catalisador é regenerada. Naquelas situações é regenerado catalisador líquido iônico apenas suficiente para manter um nível desejado de atividade catalítica no processo no qual o líquido iônico é usado como o catalisador.

O diagrama de blocos da figura não significa restrição da presente invenção a nenhum tipo ou classe de reator. Também, a figura mostra um hidrocarboneto inerte entrando no reator junto com o líquido iônico desativado. Isto é uma implementação opcional. O hidrocarboneto poderia ser inteiramente eliminado ou poderia ser adicionado no separador para permitir extração e separação simultaneamente. Outras modificações são possíveis e estão incluídas no escopo da presente invenção.

Os seguintes Exemplos são ilustrativos da presente invenção, mas não são intencionados em nenhum modo para limitarem a invenção além daquilo que está contido nas reivindicações que seguem.

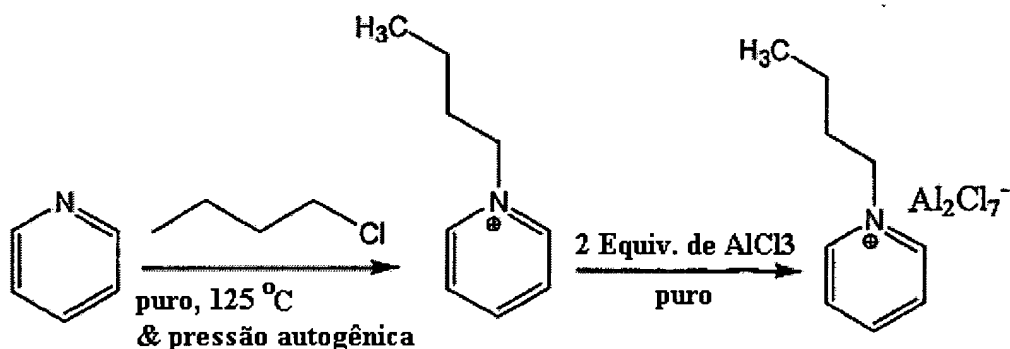
EXEMPLOS

Exemplo 1 Preparação de catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de 1-butil-piridínio fresco A (IL A Fresco)

Cloro-aluminato de 1-butil-piridínio é um líquido iônico na temperatura ambiente preparado pela mistura de cloreto de 1-butil-piridínio puro (um sólido) com tricloreto de alumínio sólido puro em uma atmosfera inerte. A síntese de cloreto de butil-piridínio e o correspondente cloro-aluminato de 1-butil-piridínio são descritos abaixo. Em um autoclave revestido de Teflon de 2-L, 400 g (5,05 moles) de piridina anidra (99,9% pura comprada da Aldrich) foram misturados com 650 g (7 moles) de 1-clorobutano (99,5% puro comprado da Aldrich). O autoclave foi vedado e a mistura pura foi permitida agitar a 125°C sob pressão autogênica durante a noite. Após esfriamento do autoclave e sua abertura para a atmosfera, a

mistura de reação foi diluída e dissolvida em clorofórmio e transferida para um frasco de fundo redondo de três litros. Concentração da mistura reacional em pressão reduzida em um evaporador rotativo (em um banho de água quente) para remover o cloreto em excesso, a piridina não reagida e o solvente
5 clorofórmio deu um produto sólido amarelo-amarronzado. Purificação do produto foi feita pela dissolução dos sólidos obtidos em acetona quente e precipitação do produto puro por esfriamento e adição de dietil-éter. Após filtração e secagem sob vácuo e aquecimento em um evaporador rotativo foram obtidos 750 g (rendimento de 88%) de produto desejado como um
10 sólido brilhoso quase branco. ^1H -NMR e ^{13}C -NMR foram consistentes com o cloreto de 1-butil-piridínio desejado e não foram observadas impurezas.

Cloro-aluminato de 1-butil-piridínio foi preparado por misturação lenta de cloreto de 1-butil-piridínio e cloreto de alumínio (AlCl_3) de acordo com o seguinte procedimento. O cloreto de 1-butil-piridínio
15 (preparado como descrito acima) foi seco sob vácuo a 80°C por 48 horas para eliminação de água residual (cloreto de 1-butil-piridínio é higroscópico e prontamente absorve água quando exposto ao ar). Quinhentos gramas (2,91 moles) de cloreto de 1-butil-piridínio seco foram transferidos para um bécher de 2 litros em uma atmosfera de nitrogênio em uma caixa de luvas. Então,
20 777,4 g (5,83 moles) de AlCl_3 anidro em pó (99,99% da Aldrich) foram adicionados em porções pequenas (mantendo agitação) para controlar a temperatura da reação elevadamente exotérmica. Uma vez todo o AlCl_3 adicionado, o líquido âmbar resultante foi deixado agitar suavemente durante a noite dentro da caixa de luvas. O líquido foi então filtrado para remover
25 qualquer AlCl_3 não dissolvido. O cloro-aluminato de 1-butil-piridínio ácido resultante foi usado como o catalisador para a alquilação de isopentano com etileno.



Exemplo 2 Preparação de catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de 1-butil-piridínio “desativado” (catalisador desativado A)

Catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de 1-butil-piridínio “desativado” ou “usado” foi preparado a partir de catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de 1-butil-piridínio “fresco” pela realização da reação de alquilação de isobutano em uma microunidade de fluxo contínuo sob reciclo de catalisador com condições de incrustação aceleradas.

A microunidade consiste de bombas de alimentação para isobutano e butenos, um reator autoclave agitado, um regulador de contra-pressão, um separador de três fases, e uma terceira bomba para reciclar o catalisador líquido iônico separado de volta para o reator. O reator foi operado em pressão manométrica de 552 a 689,5 kPa e com esfriamento para manter uma temperatura de reação de $\sim 10^{\circ}\text{C}$. Para iniciar a reação, isobutano, butenos, e HCl foram bombeados para dentro do autoclave na razão molar desejada (isobutano/butenos $> 1,0$), através do regulador de contra-pressão, e para dentro do reator de três fases. Ao mesmo tempo, o catalisador líquido iônico de cloro-aluminato fresco foi bombeado para dentro do reator em uma vazão pré-calculada para dar a razão de catalisador/alimentação desejada em uma base volumétrica. À medida que a reação prosseguia, o líquido iônico era separado do efluente do reator e coletado no fundo do separador de três fases. Quando um nível suficiente de catalisador se acumulou no fundo do separador, o fluxo de líquido iônico fresco foi interrompido e o reciclo de catalisador do fundo do separador foi iniciado. Neste modo, a carga de

catalisador inicial foi continuamente usada e reciclada no processo.

As seguintes condições de processo foram usadas para regenerar o catalisador desativado A (catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de 1-butil-piridínio) do catalisador fresco A:

Variável de processo		
Vazão de bombeamento de isobutano	4,6	g/min
Vazão de bombeamento de buteno	2,2	g/min
Vazão de bombeamento de catalisador IL	1,6	g/min
Vazão de fluxo de HCl	3,0	SCCM
Pressão manométrica	689,5	kPa
Temperatura	10	°C

5 A reação foi continuada por 72 horas quando foi julgado que o catalisador havia se tornado suficientemente desativado.

Exemplo 3 Determinação das quantidades de polímero encadeado e oligômeros de olefina em IL A desativado

10 A % p de polímeros encadeados no líquido iônico usado (desativado) foi determinada por hidrólise de pesos conhecidos do catalisador usado. O exemplo abaixo é um procedimento típico para medir polímeros encadeados em um dado catalisador usado. Em uma caixa de luvas, 15 g de um catalisador líquido iônico usado em um frasco foram lavados primeiro com 30-50 mL de hexano anidro para remover (do catalisador usado)

15 qualquer hidrocarboneto ou oligômeros olefínicos residuais. O hexano de lavagem foi concentrado sob pressão reduzida para dar apenas 0,02 grama de óleo amarelo (0,13%). Então, 50 mL de hexano anidro foram adicionados no catalisador lavado seguido por adição lenta de 15 mL de água, e a mistura foi agitada a 0°C por 15-20 minutos. A mistura resultante foi diluída com mais 30

20 mL de hexanos e agitada bem por mais 5-10 minutos. A mistura foi permitida sedimentar em solução de duas camadas e um pouco de resíduo sólido. A camada orgânica foi recuperada por decantação. A camada aquosa foi adicionalmente lavada com mais 50 mL de hexanos. As camadas de hexanos foram combinadas e secas sobre MgSO_4 anidro, filtradas e concentradas para

25 dar 2,5 g (16,7% p de catalisador usado) de óleo laranja-avermelhado escuro

viscoso. Portanto foi determinado que este catalisador usado particular contém 0,13% de oligômeros e 16,7% de polímeros encadeados. A hidrólise também pode ser realizada usando soluções ácidas (HCl aquoso) ou básicas (NaOH aquoso).

5 Exemplo 4 Caracterização de polímero encadeado recuperado de IL A desativado

Os polímeros encadeados recuperados de acordo com o procedimento descrito em Exemplo 3 foram caracterizados por análise elementar e por métodos de espectroscopia no infravermelho, UV, NMR e
10 GC-Massa. Os polímeros encadeados recuperados possuem uma razão de hidrogênio / carbono de 1,76 e conteúdo de cloro de 0,8%. ^1H -NMR e ^{13}C -NMR mostraram a presença de prótons olefínicos e carbonos olefínicos. Infravermelho indicou a presença de regiões olefínicas e a presença de sistemas cíclicos e ligações duplas substituídas. GCMS mostrou que os
15 polímeros encadeados possuem pesos moleculares variando de 150-ca. 600. Os polímeros encadeados recuperados possuem faixas de ebulição de 177°C-593°C como indicado pela análise de destilação simulada de ebulição alta. Espectroscopia em UV mostrou um λ_{max} a 250 nm apontando sistemas de ligações duplas elevadamente conjugadas.

20 Exemplo 5 Hidrogenação de IL A desativado usando metal Al e HCl e determinação da quantidade de polímeros encadeados residuais

Saturação de ligações duplas dos polímeros encadeados usando metal alumínio e HCl foi realizada de acordo com o procedimento mostrado abaixo. Em 40 g de líquido iônico usado contendo 15,5% p (6,2 g)
25 de polímeros encadeados em autoclave de 300 cm³, 100 mL de n-hexano anidro e 9 g de alumínio foram adicionados. O autoclave foi vedado (tudo feito em caixa de luvas), e 10 g de HCl anidro foram introduzidos via uma entrada. A reação foi agitada a > 1.200 rpm e com a intenção de aquecimento para 75°C. A reação foi muito exotérmica e após poucos minutos a

temperatura começou a cair. No final da corrida (1,5 h) a temperatura estava a 75°C e a pressão estava em 682 kPa. O reator foi esfriado para a temperatura ambiente e a fase orgânica foi decantada. A fase líquida iônica foi lavada duas vezes com 50 mL de hexano anidro. As camadas de hexano foram combinadas e concentradas sob pressão reduzida e aquecidas para remover o solvente (hexano) dando 5,8 g (93,5% de peso do polímero encadeado originalmente presente no líquido iônico desativado). Hidrólise de 10 g de líquido iônico tratado deu 0,06 g de polímeros encadeados indicando que um total de 4% permaneceu na fase líquida iônica. Os produtos hidrogenados mostraram razões H/C normais e espectroscopia em IR, UV, NMR indicou o desaparecimento de ligações duplas.

Exemplo 6 Determinação da atividade de IL A desativado usando alquilação em batelada de isopentano com etileno

O catalisador regenerado foi elevadamente ativo. A atividade do catalisador líquido iônico regenerado igualou à atividade do catalisador recém-preparado na alquilação de etileno com isopentano para preparar C7s. Tabela 1 compara a atividade do catalisador regenerado com a dos catalisadores recém-preparado e usado na alquilação de etileno com isopentano. A alquilação de isopentano com etileno foi feita de acordo com o procedimento descrito abaixo. Um autoclave de 300 cm³ foi carregado com 20 g de catalisador líquido iônico, 100 g de isopentano anidro, 10 g de etileno e 0,3 g de HCl anidro. A reação foi agitada a ~1.200 rpm e aquecida a 50°C em pressões autogênicas. A pressão inicial foi normalmente de 1.930 - 2.206 kPa. A reação foi normalmente completa quando a pressão caiu para um dígito (em psi) ou dois dígitos (em kPa). No caso de reação lenta, a reação foi permitida durar por 1 hora. No final da reação, o reator foi aberto para a atmosfera e uma amostra de gás foi checada por GC para concentração de etileno. A mistura reacional líquida foi permitida sedimentar em 2 fases. A fase orgânica foi decantada e analisada para distribuição de produto por

análise GC. A seguinte Tabela 1 mostra uma comparação entre os catalisadores recém-preparado, usado e regenerado

Tabela 1

	Catalisador fresco	Catalisador usado	Catalisador regenerado
Tempo de reação	9 min	60 min	6 min
Pressão inicial	2.068 kPa	1.972 kPa	2.048 kPa
Pressão final	76 kPa	2.082 kPa	48 kPa
iC5	72	98%	67
C7s	19	~1,4%	19
2,3-DM-Pentano	8,23	0,9	9
2,4-DM-Pentano	10	0,6	10
2,3DM/2,4DM	0,82	1,5	0,9

Exemplo 7 Remoção de polímero encadeado de catalisador desativado A pela
5 adição de piridina

Notar que um processo baseado neste exemplo requereria a adição de HCl e AlCl_3 no segundo reator de regeneração. Neste caso, o cátion do líquido iônico é cloreto de cloridrato de piridínio, com H^- em vez de butil-.

10 Catalisador desativado A (10,022 g) contendo 24,6% de polímeros encadeados foi pesado para dentro de uma garrafa e tratado com 2,24 g de piridina. Após agitação por 45 minutos na temperatura ambiente, o conteúdo da garrafa foi extraído três vezes com 6,8 g de hexano. Os extratos de hexano foram combinados e evaporados sob uma corrente de nitrogênio. O peso líquido de resíduo foi 1,84 gramas ou 18,4%. O líquido iônico usado
15 inicial continha 24,6% de polímeros encadeados.

Exemplo 8 Remoção de polímero encadeado de catalisador desativado A por cloreto de 1-butil-piridínio

20 Em um frasco de fundo redondo equipado com barra de agitação e tubo de secagem (tubo de secagem com CaCl_2) 100 g de hexano anidro foram adicionados em 20 g de catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de butil-piridínio usado contendo 16% p (3,2 g) de polímeros encadeados. Cinco gramas de cloreto de butil-piridínio foram adicionados nos 20 g de catalisador usado já em 100 mL de hexano anidro. A reação foi agitada por 30 min e a camada de hexano foi decantada. O resíduo foi lavado com um adicional de 50 mL de hexano. As

camadas de hexano foram adicionadas e concentradas para dar 1,2 g de possíveis 3,2 g de polímeros encadeados. Um adicional de 3 g de cloreto de butil-piridínio e 50 mL de hexano anidro foram adicionados no resíduo líquido iônico do tratamento dos primeiros 5 g de cloreto de butil-piridínio e a mistura foi agitada por ~15-20 minutos. A mistura reacional transformou-se em duas fases. Uma fase consistiu de sólidos marrons granulados e a camada de hexano contendo o restante dos polímeros encadeados. A camada de hexano foi decantada e os sólidos restantes foram lavados com mais 50 mL de hexano anidro. As camadas de hexano foram combinadas e concentradas em um evaporador rotativo para dar mais 1,95 g de polímeros encadeados (em adição a 1,2 g recuperados da primeira adição de cloreto de butil-piridínio). Assim, um total de 3,15 g ou 98,4% dos polímeros encadeados presentes no catalisador usado foram removidos. O procedimento acima foi repetido com resultados similares usando os outros catalisadores usados com conteúdos variados de polímeros encadeados.

Os polímeros encadeados recuperados removidos pelo procedimento descrito acima exibiram todas as características físicas e espectroscópicas de polímeros encadeados isolados por métodos de hidrólise.

O sólido recuperado foi extraído do solvente (não até a secura) em um evaporador rotativo a 1,9 kPa e 60°C. Nos sólidos marrons obtidos, em um frasco Erlenmeyer em uma caixa de luvas, 6,5 g de AlCl_3 foram lentamente adicionados mantendo agitação. Após a adição de todo o AlCl_3 , o líquido resultante foi permitido agitar por mais 30 minutos. O líquido foi então filtrado e usado para alquilação de etileno com isopentano como um teste para a atividade deste catalisador líquido iônico parcialmente regenerado.

Exemplo 9 Determinação da atividade do catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de butil-piridínio

O catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de butil-piridínio regenerado descrito em Exemplo 8 foi testado para atividade pelo seu uso como o catalisador na alquilação de isopentano com etileno e sua comparação com

catalisador recém-preparado. A alquilação de isopentano com etileno foi feita de acordo com o procedimento descrito abaixo. Um autoclave de 300 cm³ foi carregado com 20 g de catalisador líquido iônico, 100 g de isopentano anidro, 10 g de etileno e 0,3 g de HCl anidro. A reação foi agitada a ~1.200 rpm e aquecida a 50°C em pressões autogênicas. A pressão inicial foi normalmente de 1.930 - 2.206 kPa. A reação foi normalmente completa quando a pressão caiu para dois dígitos. No caso de reação lenta, a reação foi permitida durar por 1 hora. No final da reação, o reator foi aberto para a atmosfera e uma amostra de gás foi checada por GC para concentração de etileno. A mistura reacional de duas fases foi permitida sedimentar em fase de catalisador (fase inferior) e a fase de hidrocarboneto (a fase superior). A fase de hidrocarboneto contendo as alimentações e os produtos de alquilação foi decantada e analisada para distribuição de produto por análise GC.

A Tabela 2 abaixo mostra os resultados de alquilação de etileno/isopentano deste catalisador regenerado comparados com os resultados de alquilação de catalisadores fresco e usado.

Tabela 2

	Catalisador fresco	Catalisador usado	Catalisador regenerado
Tempo de reação	9 min	60 min	14 min
Pressão inicial	2.068 kPa	1.972 kPa	2.048 kPa
Pressão final	117 kPa	2.082 kPa	28 kPa
iC5	72	98%	69,4
C7s	19 (72%)	~1,4%	20,1%
2,3-DM-Pentano	8,23 (31,5%)	0,9	10,7%
2,4-DM-Pentano	10 (38%)	0,6	8,9%
2,3DM/2,4DM	0,82	1,5	1,2

Alquilação de etileno com isopentano em iC5/C2 de 4 @ 50°C.

Da tabela acima, a atividade do catalisador regenerado é comparável com aquela do catalisador fresco. O catalisador usado contendo os polímeros encadeados é inativo.

Exemplo 10 Remoção de polímeros encadeados de catalisador desativado A por hidrogenação com catalisador de paládio sobre carbono

Em uma caixa seca, 3,0 gramas de catalisador de paládio 10%

sobre carbono (Pd/C) foram carregados em um autoclave de 100 mL agitado. A seguir, ~30 mL (31,33 g) de catalisador desativado A foram adicionados. O autoclave foi retirado da caixa seca e carregado com 6.205 kPa (relativo) de hidrogênio na temperatura ambiente. O reator foi aquecido para 100°C por 14,75 horas e então esfriado. Uma porção do catalisador recuperado (22,48 g) foi extraída três vezes com 7 g de hexano seco. Os extratos de hexano foram combinados e evaporados sob uma corrente de nitrogênio para dar 0,408 g de óleo incolor, claro. Isto corresponde a uma recuperação de 9,9% p de polímero encadeado originalmente presente no catalisador desativado A.

Uma amostra de 11,26 g de catalisador desativado A, hidrogenado, hexano-extraído foi pesada para dentro de uma garrafa e hidrolisado como descrito em Exemplo 3. Após combinação dos extratos de hexano e evaporação sob uma corrente de nitrogênio, 0,87 g de um resíduo não-volátil foi recuperado. Isto corresponde a 7,73% p de polímero encadeado restante sobre o catalisador desativado A após hidrogenação com catalisador Pd 10% / C. Isto corresponde à remoção de 37,2% p do polímero encadeado originalmente presente no catalisador desativado A. A diferença entre 9,9% de polímero encadeado hidrogenado recuperado e 37,2% de polímero encadeado removido do catalisador desativado A é devido às perdas durante a evaporação de hexano de componentes leves formados por hidrocraqueamento.

Exemplo 11 Remoção de polímero encadeado de catalisador desativado B por hidrogenação com catalisador de paládio sobre carbono.

O procedimento de Exemplo 10 foi repetido usando catalisador desativado B (31,33 g). A quantidade de catalisador de Pd 10% / C foi 0,10g. Hexano, 30 mL, também foi adicionado para ajudar na agitação. A pressão manométrica inicial na temperatura ambiente foi 6.205 kPa. Após aquecimento 18 horas a 100°C e esfriamento, a pressão foi 4.481 kPa. Após extração de hexano e evaporação de componentes leves, 0,43 g de óleo

incolor, claro foi recuperado. Isto corresponde a uma recuperação (como polímero encadeado recuperado) de 5,92% p de polímero encadeado inicial presente em catalisador desativado B.

5 Uma amostra de 15,009 g de catalisador desativado B após hidrogenação e extração com hexano foi adicionada em uma garrafa e hidrolisada como descrito em Exemplo 3. Após extração com hexano e evaporação dos voláteis dos extratos de hexano combinados, um resíduo de 1,56 g de polímero encadeado foi obtido. isto corresponde ao conteúdo de polímeros encadeados após hidrogenação de 10,4% p. Alternativamente,
10 61,6% p de polímero encadeado originalmente presente em catalisador desativado B foi removido por hidrogenação.

Exemplo 12 Remoção de polímero encadeado de catalisador C desativado por hidrogenação com catalisador de paládio sobre alumina.

O procedimento de Exemplo 10 foi repetido usando
15 catalisador C Desativado (21,278 g). O catalisador de hidrogenação foi 1,04 g de 1,0% p de Pd sobre Al_2O_3 . Neste experimento, não foi adicionado hexano para auxiliar na agitação. A pressão manométrica inicial a 100°C foi ~8.356 kPa e após aquecimento 4,5 horas a 100°C, a pressão foi ~7.515 kPa. Após extração de hexano e evaporação de componentes leves, não foi recuperado
20 óleo.

Uma amostra de 17,33 g de catalisador C Desativado após hidrogenação e extração com hexano foi adicionada em uma garrafa e hidrolisada como descrito em Exemplo 3. Após extração com hexano e evaporação dos voláteis dos extratos de hexano combinados, um resíduo de
25 1,49 g de polímero encadeado foi obtido. Isto corresponde ao conteúdo de polímero encadeado após hidrogenação de 8,60% p. Alternativamente, 37,4% p de polímero encadeado originalmente presente em catalisador C Desativado foi removido por hidrogenação.

Exemplo 13 Remoção de polímero encadeado de catalisador C desativado por

hidrogenação com catalisador de platina suportada sobre alumina.

O procedimento de Exemplo 10 foi repetido usando catalisador C Desativado (20,78 g). O catalisador de hidrogenação foi 1,46 g de 0,5% p de Pt sobre Al_2O_3 . Neste experimento, não foi adicionado hexano para auxiliar na agitação. A pressão manométrica inicial a 100°C foi ~ 8.618 kPa e após aquecimento 4,5 horas a 100°C, a pressão foi ~8.205 kPa. Após extração de hexano e evaporação de componentes leves, não foi recuperado óleo.

Uma amostra de 17,55 g de catalisador C Desativado após hidrogenação e extração com hexano foi adicionada em uma garrafa e hidrolisada como descrito em Exemplo 3. Após extração com hexano e evaporação dos voláteis dos extratos de hexano combinados, um resíduo de 2,18 g de polímero encadeado foi obtido. Isto corresponde a um conteúdo de polímero encadeado após hidrogenação de 12,4% p. Alternativamente, 9,7% p de polímero encadeado originalmente presente em catalisador C Desativado foi removido por hidrogenação.

Exemplo 14 Remoção de polímero encadeado de catalisador C desativado por hidrogenação com catalisador de Ni suportado.

O procedimento de Exemplo 10 foi repetido usando catalisador C desativado (19.20 g). O catalisador de hidrogenação foi 1,02 g de Ni sobre mica sintética montmorillonita. O catalisador de hidrogenação havia sido previamente reduzido em hidrogênio fluído na pressão ambiente e a 450°C. Neste experimento, não foi adicionado hexano para auxiliar na agitação. A pressão manométrica inicial a 100°C foi 8.618 kPa e após aquecimento 4 horas a 100°C, a pressão foi ~8.274 kPa. Após extração de hexano e evaporação de componentes leves, não foi recuperado óleo.

Uma amostra de 15,76 g de catalisador C desativado após hidrogenação e extração com hexano foi adicionada em uma garrafa e hidrolisada como descrito em Exemplo 3. Após extração com hexano e

evaporação dos voláteis dos extratos de hexano combinados, um resíduo de 1,82 g de polímero encadeado foi obtido. Isto corresponde ao conteúdo de polímero encadeado após hidrogenação de 11,6% p. Alternativamente, 16,0% p de polímero encadeado originalmente presente em catalisador C desativado foi removido por hidrogenação.

Exemplo 15 Remoção de polímero encadeado de catalisador desativado A por hidrogenação sobre liga de Ni-Al

Como um modo de regeneração de líquidos iônicos de cloroaluminato, 35 g de líquidos iônicos usados contendo 22,3% p (7,8 g) de polímeros encadeados em um autoclave de 300 cm³, 2 g de liga de Ni-Al e 70 mL de hexano anidro foram adicionados. O autoclave foi vedado e pressurizado com hidrogênio para 3.447 kPa e aquecido para 100°C mantendo agitação a >1.200 rpm por ~1,5 h. A pressão inicial foi de 3.447 kPa na temperatura ambiente. À medida que o autoclave aquecia, a pressão subia para 4.275 kPa. À medida que a reação continuava, a pressão caía para 3.861 kPa e permaneceu nesta pressão no tempo de reação restante. O reator foi esfriado e o conteúdo foi permitido sedimentar. A mistura reacional resultante continha a camada de hexano (a camada de topo), a camada de líquido iônico (a camada de fundo) e a liga de Ni-Al sedimentada no fundo do reator. A camada de hexano foi decantada e guardada. A camada de líquido iônico foi levada 3 x com 50 mL de hexano anidro. O hexano da reação e todas as lavagens de hexano foram combinados e secos sobre MgSO₄. Após filtração e concentração do hexano sob pressão reduzida (~3,2 kPa) em um banho de água quente (~75°C) foram obtidos 6,9 g de óleo amarelo ligeiramente esmaecido (88,5% de polímeros encadeados saturados esperados). Os polímeros encadeados totais removidos por hidrogenação sobre Ni-Al a 100°C e pressão de H₂ de 3.447 kPa foram 94%.

Exemplo 16 Exemplo 15 foi repetido com 50 g de líquido iônico usado contendo 24,3% p (12,15 g) de polímeros encadeados em 70 cm³ de hexano

na presença de 3 g de liga de Ni-Al a 100°C e pressão inicial de hidrogênio de 3.447 kPa. A reação demorou 1,5 h. A total de 11,5 g (94,6%) de polímeros encadeados foi removido do catalisador usado baseado nos polímeros saturados obtidos e CPs removidos da hidrólise de porção de 10 g do catalisador líquido iônico tratado. O restante do catalisador líquido iônico tratado foi guardado e testado para atividade como descrito em exemplo 12.

Exemplo 17 Hidrogenação de polímeros encadeados em catalisador líquido iônico de cloro-aluminato sobre metal níquel

Como em Exemplo 15 acima, 25 g de catalisador líquido iônico de cloro-aluminato usado contendo 15,5% p (3,87 g) de polímeros encadeados em 60 mL de hexano anidro (em autoclave de 300 cm³) foram hidrogenados a 100°C e pressão de hidrogênio de 3.447 kPa sobre metal níquel (3 g) por 1,5 horas. Uma vez iniciado o aquecimento, a pressão prontamente começou a subir até alcançar 6.522 kPa a 100°C. A pressão caiu ligeiramente para 6.274 kPa no final da corrida. A reação foi interrompida e a fase orgânica contendo os polímeros hidrogenados foi decantada. O resíduo de líquido iônico - Ni foi lavado 2 x com 50 mL de hexano anidro. Todas as camadas orgânicas foram combinadas e secas sobre MgSO₄. Após filtração e concentração para remover hexano foram obtidos 1,58 g (41 %) de polímeros hidrogenados como óleo incolor. O catalisador líquido iônico foi separado do metal níquel por filtração. O catalisador líquido iônico foi inteiramente hidrolisado dando 1,62 g de polímeros encadeados (a quantidade total de CPs restantes no catalisador).

Isto indica que a hidrogenação sobre metal níquel acarretou a remoção total de 2,2 g (58%) de polímeros encadeados do catalisador usado.

Exemplo 18 Determinação da atividade do catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de butil-piridínio regenerado por hidrogenação sobre liga de Ni-Al.

O catalisador líquido iônico de cloro-aluminato de butil-piridínio regenerado, descrito em Exemplos 15 e 16 foi testado para atividade

pelo seu uso como o catalisador na alquilação de isopentano com etileno e comparando-o com o catalisador recém-preparado. A alquilação de isopentano com etileno foi feita de acordo com o seguinte procedimento. Um autoclave de 300 cm³ foi carregado com 20 g de catalisador líquido iônico, 100 g de isopentano anidro, 10 g de etileno e 0,3 g de HCl anidro. A reação foi agitada a ~1.200 rpm e aquecida para 50°C em pressões autogênicas. A pressão inicial foi normalmente de 1.930-2.206 kPa. A reação foi normalmente completada quando a pressão caiu para dois dígitos. No caso de reação lenta, a reação foi permitida durar por 1 hora. No final da reação, o reator foi aberto para a atmosfera e uma amostra de gás foi checada por GC para concentração de etileno. A mistura reacional líquida foi permitida sedimentar em 2 fases. A fase orgânica foi decantada e analisada para distribuição de produto por análise GC. A seguinte Tabela 3 mostra uma comparação entre os catalisadores recém-preparado, usado e regenerado.

Tabela 3

	Catalisador líquido iônico recém-preparado	Catalisador líquido iônico usado	Catalisador líquido iônico regenerado com Ni-Al
Tempo de reação	6-9 min.	60 min.	4-7 min.
Pressão inicial	2.068 kPa	1.972 kPa	2.413 kPa
Pressão final	76 kPa	2.082 kPa	48 kPa
iC5% p	72	98	61
C7% p:			
2,3-DM-Pentano	823	0,9	8,5
2,4-DM-Pentano	10	0,6	11,3
Outros C7s	0,77	0,1	1,2
2,3DM/2,4DM	0,82	1,5	0,75

Exemplo 19 Remoção de polímero encadeado de IL A desativado pela reação com isobutano IL

A desativado (14,50 g) contendo ~18% p de polímero encadeado foi carregado em um autoclave de 100 mL cheio de nitrogênio. Dez mililitros de gás HCl medidos na temperatura ambiente e na pressão ambiente foram adicionados no autoclave. O autoclave foi então cheio com isobutano líquido (81,6 g) na temperatura ambiente.

O autoclave foi aquecido para 100°C com agitação por 5 horas, então esfriado para a temperatura ambiente. Em uma caixa seca, o líquido iônico foi removido e extraído com hexano para remover o polímero encadeado saturado.

5 Para medir o polímero encadeado, 7,56 gramas de líquido iônico recuperado foram hidrolisados. A mistura aquosa resultante foi extraída com hexano. Após evaporação de hexano, 0,60 grama restou, indicando que após a reação com isobutano e HCl, o líquido iônico continha 7,9% p de polímero encadeado. Isto significa que o tratamento com isobutano
10 e HCl removeu ~57% de polímero encadeado originalmente presente no catalisador líquido iônico usado.

Há numerosas variações sobre a presente invenção que são possíveis à luz dos ensinamentos e dos exemplos de suporte aqui descritos. Portanto é entendido que dentro do escopo da das seguintes reivindicações, a
15 invenção pode ser praticada de modo diferente daquele aqui especificamente descrito ou exemplificado. Reivindicações:

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a regeneração de catalisador ácido usado, caracterizado pelo fato de que o catalisador ácido usado é um catalisador líquido iônico ácido que foi desativado por polímeros encadeados pela
5 remoção dos polímeros encadeados de modo a aumentar a atividade do catalisador.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador líquido iônico foi usado para catalisar uma reação de Friedel-Craft.

10 3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a reação de Friedel-Craft é alquilação.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador líquido iônico compreende um derivado de imidazólio, piridínio, fosfônio ou tetraalquil-amônio ou suas misturas.

15 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 4, caracterizado pelo fato de que o catalisador líquido iônico é um líquido iônico de cloro-aluminato.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os polímeros encadeados são removidos por hidrogenação.

20 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os polímeros encadeados são removidos pela adição de um reagente básico.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os polímeros encadeados são removidos por alquilação.

25 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador ácido usado é selecionado do grupo consistindo de HF, H₂SO₄ e AlCl₃.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador líquido iônico ácido é contatado com hidrogênio

e um catalisador compreendendo um componente de hidrogenação em um material suporte poroso sob condições efetivas para hidrogenar os polímeros encadeados.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
5 pelo fato de que o catalisador líquido iônico ácido é introduzido continuamente para dentro de um reator de regeneração que contém um leito fixo de um catalisador de hidrogenação suportado, gás de hidrogênio e hidrocarbonos inertes no qual os polímeros encadeados hidrogenados são solúveis e são alimentados para dentro do reator e o tempo de residência, a
10 temperatura e a pressão são selecionados para permitir a adequada hidrogenação dos polímeros encadeados e a recuperação do catalisador líquido iônico regenerado.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o catalisador líquido iônico usado é contatado com
15 hidrogênio e um catalisador de hidrogenação suportado sob condições efetivas para hidrogenar os polímeros encadeados, e separa-se os polímeros encadeados hidrogenados e o catalisador líquido iônico reativado.

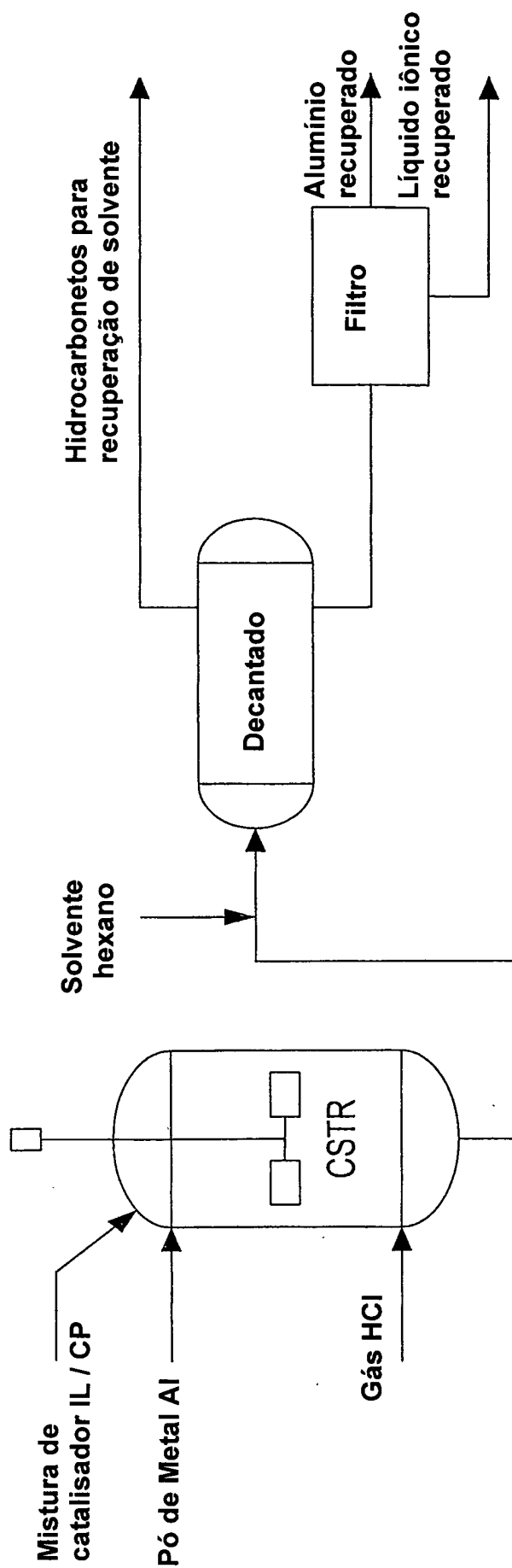
13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o catalisador líquido iônico usado é contatado com
20 hidrogênio e um catalisador de hidrogenação de metal ou de liga metálica sob condições efetivas para hidrogenar os polímeros encadeados.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o catalisador líquido iônico ácido usado é contatado com
hidrogênio e um catalisador de hidrogenação suportado em metal sob
25 condições efetivas para hidrogenar os polímeros encadeados, e na presença de um hidrocarbono inerte no qual os polímeros encadeados hidrogenados são solúveis.

15. Processo para a regeneração de catalisador ácido usado, caracterizado pelo fato de que o catalisador ácido usado é um catalisador

líquido iônico ácido que foi por complexação com polímeros encadeados, pela liberação dos polímeros encadeados da complexação de modo a aumentar a atividade do catalisador.

- 5 16. Catalisador líquido iônico ácido, caracterizado pelo fato de ter sido regenerado por um processo como o definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 15.



RESUMO

“PROCESSO PARA A REGENERAÇÃO DE CATALISADOR ÁCIDO USADO, E, CATALISADOR”

É descrito um processo para regeneração de um catalisador ácido usado que tem sido desativado por polímeros encadeados pela remoção dos polímeros encadeados de modo a aumentar a atividade do catalisador. Métodos para remoção dos polímeros encadeados incluem hidrogenação, adição de um reagente básico e alquilação. Os métodos são aplicáveis a todos os catalisadores ácidos e são descritos com referência a certos catalisadores líquidos iônicos