

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

(21) **PI 0621705-2 A2**

BRPI0621705A2

(22) Data de Depósito: 08/05/2006

(43) **Data da Publicação:** 20/12/2011
(RPI 2137)

(51) **Int.Cl.:**

C07C 2/66

C07C 15/107

C07C 7/05

C07C 7/13

B01D 15/00

C11D 3/18

(54) **Título:** MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ALQUIL-AROMÁTICOS

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

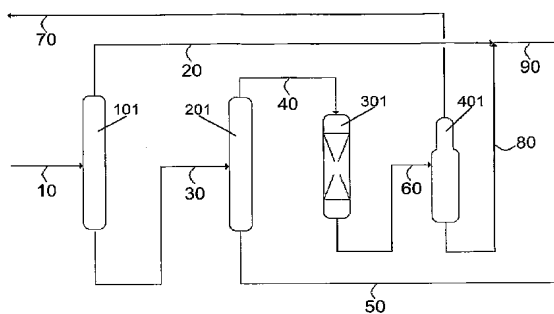
(72) **Inventor(es):** José Luis Berna Tejero, José Luis Gonçalves Almeida

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT ES2006000217 de 08/05/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/12841 de 15/11/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ALQUIL-AROMÁTICOS. A presente invenção relata um método para purificação de compostos alquil-aromáticos baseado em um sistema para percolação da fração de alquilato na qual os precursores cromóforos são concentrados usando uma argila selecionada posicionada em um reator de leito fixo.





MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ALQUIL-AROMÁTICOS

Área da Invenção

A presente invenção, de modo geral, relata o processo de purificação e especificamente para purificação de compostos alquil-aromáticos através de tratamentos baseados em argila

Estado da Arte

Compostos alquil-aromáticos são importantes famílias de substancias usadas como matérias primas em vários campos de indústrias, tais como plastificantes, materiais poliméricos, inseticidas, na agricultura para prevenir aglomeração de fertilizantes; na manufatura de tecidos e panos, em indústria de peles e couros, herbicidas, limpeza de processos industriais, na indústria fotográfica, na manufatura de adesivos e em produtos de combate à incêndio tais como agentes umidificantes, em processos eletroquímicos para remoção de sujeira e graxas da superfície do substrato, e em detergentes biodegradáveis. (*Surfactants in Consumers Products, Theory, Technology, and Application*, Edited by J. Falbe, Springer Verlag, 1987).

No caso de uso de compostos alquil-aromáticos em detergentes, uma vez sulfonados e neutralizados, um dos parâmetros considerados quando da análise de qualidade do produto é a cor. Enquanto este parâmetro não tem influencia nas propriedades detergentes, a cor tem considerada relevância econômica especialmente quanto alquil-benzenos sulfonados são usados nas formulações líquidas. Quanto o detergente líquido ou gel é produzido com elevada concentração de ingrediente ativo, as espécies cromóforas presentes no alquil-benzendo sulfonado afetam a cor do

produto, conferindo uma tonalidade marrom-amarelada ao mesmo, mascarando a cor dos aditivos corantes. Isto exige o uso de grandes quantidades de aditivos corantes para obter uma coloração determinada, e ainda nestes casos, algumas
5 cores tais como azul claro não são atingidas. Existe ainda outro problema relacionado com a presença de espécies cromóforas em alquil-benzenos sulfonados. Mesmo quando estas espécies cromóforas aparecem apenas em traços, elas podem inibir a sulfonabilidade do alquil-benzeno em cerca
10 de 1% em peso, e assim reduzir a eficiência do processo. Por meio desta invenção, a quantidade de cromóforos para produtos associados à tecnologia de alquilação HF é minimizada, enquanto a eficiência do processo e a qualidade final do produto são elevadas.

15 Para avaliar a origem da queda de qualidade de espécies cromóforas em compostos lineares alquil-aromáticos, é necessário analisar o processo usado para produzir tais compostos. O processo integrado para produzir alquil-benzeno linear (LAB) é descrito no *Handbook of*
20 *Petroleum Refining Process*, edited by Robert A. Meyers, 1986, pp.1-23, incorporado como referencia bibliográfica. O processo usual usado pela indústria petroquímica para produzir compostos alquil-aromáticos, especialmente para aplicações como detergentes, consiste na desidrogenação de
25 parafinas lineares para obter as olefinas correspondentes, que são posteriormente usadas para alquilar o benzeno. A patente U.S. 5,276,231, incorporado como referencia bibliográfica, descreve as etapas intermediárias da produção de LAB, tais como a hidrogenação seletiva de di-
30 olefinas para mono-olefinas e a eliminação de produtos não-

lineares, ambas contidas no efluente de alguma etapa da desidrogenação. Compostos alquil-aromáticos são comercialmente denominados alquila-benzeno - LAB. Alquilo-benzeno linear sulfonado - LAS é produzido através da sulfonação de alquilo-benzeno linear seguida da neutralização do ácido sulfônico produzido (HLAS). As olefinas lineares usadas no processo de alquilação tem entre nove e dezesseis átomos de carbono. A etapa de alquilação ocorre em fase líquida, em presença de catalisadores tipo friedelcraft tais como $AlCl_3$ ou ácido fluorídrico (HF), por exemplo. O processo usando HF é bem conhecido e usado comercialmente, proporcionando elevada taxa de LAB (superior à 99% em peso) com uma selectividade para 2-fenil isômeros inferior à 20% em peso de LAB. Catalisadores sólidos também são usados para este processo de alquilação. O estado da arte desvenda o uso de um número de catalisadores sólidos ácidos para produzir fenil-alcanos, bem como sintéticos tais como faujasitas sintéticas (zeólitos X e Y), zeólitos L, zeólito L, ZSM-5, ZSM-18, ZSM-20, mordenita and offretita.

Os alquil-benzenos produzidos através da tecnologia de HF na faixa detergente (C_{10} -fenil to C_{14} -fenil) são incolores. A cor aparece quando o LAB é sulfonado para obter o ácido sulfônico correspondente. Isto significa que os compostos que efetivamente geram cor são forramos nesta etapa, contudo, é comumente aceito que os precursores cromóforos são gerados em etapas anteriores da produção do LAB. Moléculas tendo uma estrutura poliaromática, na qual a presença de um número de ligações duplas conjugadas possibilita o fácil transito de elétrons, são considerados

potenciais precursores cromóforos. Este fato é também relacionado com a inibição na sulfonabilidade do alquil-benzeno quando este contém precursores cromóforos. Enquanto a sulfonação ocorre através de uma reação tipo carbonação

5 no anel aromático, compostos poliaromáticos podem ser sulfonados mais facilmente que alquil-benzeno devido ao fato de que a estrutura poliaromática pode suportar maiores quantidades de espécies ressonantes intermediárias e uma maior estabilização que no anel aromático simples.

10 Baseado em considerações prévias, existem duas etapas no processo de produção de LAB nos quais os precursores cromóforos podem ser gerados. A primeira etapa é a desidrogenação da parafina para obtenção de olefinas. Nesta etapa, reações de desidrogenação consecutivas combinadas

15 com limitações à difusão podem levar para a formação de compostos alquil-aromáticos tais como alquilalcanos, e ainda a compostos alquilo-poliaromáticos de cadeia curta tais como alquil-naftalenos, fenaterenos, antracenos e fluorenos. As olefinas produzidas podem também sofrer

20 processos de oligomerização. Estes compostos são parcialmente removidos do processo durante a etapa de regeneração com HF, na qual HF purificado é obtido através do topo da coluna de destilação e os oligômeros e outros produtos secundários são retirados na base da coluna. Além

25 disso, os compostos alquil-aromáticos presentes na recirculação de parafina podem ser desidrogenados, regando novas espécies aromáticas.

Platina, o típico metal ativo presente nos catalisadores empregados em processos de desidrogenação, é

30 um catalisador que pode elevar as reações mencionadas. A

temperatura necessária para que a reação de aromatização aconteça é compreendida entre 400 e 500°C, faixa na qual a parafina normal é desidrogenada. O processo comumente proposto para o mecanismo de desidrogenação (E. F. G. Herington and E. K. Riedel, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 184, 434-447, (1945); H. Pines and C. T. Chen, *J. Org. Chem.*, 26, 1057, (1961); H. Pines and C. T. Goetschel, *J. Org. Chem.*, 30, 3530, (1965) e H. Pines, C. T. Goetschel and J. W. Dembinski, *J. Org. Chem.*, 30, 3540, (1965)) sugere que todos os possíveis mono-olefínicos são formados na primeira etapa. Estes mono-olefínicos podem gerar intermediários α,β -espécies diadsorvidas nos centros ativos dos catalisadores, os quais processam a rápida desidrogenação resultando na formação de derivados de benzeno (desde um carbono 1 a carbono6 e fechamento). Conforme esta proposta, 1-hepteno e 2-hepteno são transformados em tolueno em uma reação rápida. Contudo, 3-hepteno reage lentamente devido ao fato que uma migração prévia das duplas ligações é necessária para formar os anéis aromáticos de seis membros.

A aromatização de n-octanos com etil-benzenos ou orto-xilenos, os produtos diretos do ataque 1-6, mas meta e para-xilenos também são gerados. Produtos parafinados pesados do correspondentes alquil benzenos. Isto significa que, no evento inicial de parafinas usando $C_{10}-C_{14}$, compostos tipo C_4 -fenil para C_8 -fenil bem como cadeias curtas de espécies aromáticas di-alkilatos podem ser formadas. A possível desidrogenação subsequente a parafina inicial e das olefinas resultantes, com a formação de tirenos conjugados os quais podem afetar a formação de

compostos aromáticos devem ser levados em consideração, como foi considerado por F. M. Dautzemberg and J. L. Platteeuw, *J. Catal.*, 19, 41, (1970) and Z. Paál and P. Tétényi, *J. Catal.*, 30, 350, (1973).

5 Em adição à desidrogenação subsequente em centros metálicos, pode ocorrer a formação de anéis normais a partir de parafinas através dos processos carboxilação derivada inicialmente da parafina advinda da etapa de desidrogenação sobre nos centros ácidos de alumina
10 utilizado como o leito ativo típico do metal. Esta reação pode ser desenvolvida em um par adjacente ácido-base, tal como considerado por B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, *Chemistry of catalytic process*, editora McGraw-Hill, pagina 277, 1a. edição, (1979).

15 O metal ativo pode ter um papel importante nas reações via carboxilação geradas nos sítios ácido da alumina, uma vez que pode gerar carboxilação a partir de olefinas existentes, conforme considerado por by G. A. Olah e A. Molnár, *Hydrocarbon chemistry*, John Wiley & Sons Inc., 2ª.
20 Edição, página 54, (2003).

Além disso, compostos alquila aromáticos tendo cadeias suficientemente longas lateralmente também podem sofrer processos de desidrogenação. De fato, o anel aromático reforça esta reação, uma vez que compostos alquil
25 aromáticos sofrem processos de desidrogenação muito mais rapidamente do que parafinas. Portanto, isoladas ou anéis condensado podem ser formadas, dependendo do comprimento da cadeia lateral. Assim, em sítios de platina ativada, n-butyl-benzeno gera metilindano e naftalina, que produz n-pentil-benzeno metilnaftaleno como o principal produto,
30

conforme considerado por S. M. Csicsery, J. Cat., 15, 111, (1969).

Todas as transformações mencionadas anteriormente podem explicar a formação de alquil aromáticos, poliaromáticos e alquil ou compostos polialquil aromáticos, potenciais precursores cromóforo, na etapa de desidrogenação.

Deve-se enfatizar que, além de compostos aromáticos obtidos na etapa de alquilação, compostos aromáticos ou poliaromáticos previamente considerados podem sofrer processos de alquilação adicional, produzindo compostos aromáticos ou poliaromáticos

Reações de ciclização podem também ocorrer na etapa de alquilação com HF quando existem diolefinas no meio. Diolefinas podem reagir com compostos aromáticos ou poliaromáticos por meio de adição e ciclização do tipo Diel Alder, gerando compostos tipo dialquilidano e/ou dialquiltetralina.

Em qualquer caso, com o desenvolvimento da etapa de desidrogenação seletiva, a formação de subprodutos derivados das espécies diolefínicas no processo de alquilação com HF são largamente reduzidas resultando na eliminação das diolefinas mencionadas. O produto típico e subprodutos derivados do processo de alquilação com HF são classificados de forma prática conforme a seguinte classificação:

*Alquilatos: São os monoalquil-benzenos: Este grupo compreendem os compostos de C₁₀-fenil até C₁₃-fenil, isto é, entre 16 e 19 átomos de carbono por molécula.

*Alquilatos pesados: Este nome inclui todos os

componentes do peso molecular maior do que o dos mais pesados compostos monoalquilados. Isto significa que os produtos aqui classificados contem um número de átomos de carbono igual ou superior a 20. Duas subcategorias podem ser definidas dentro dessa família:

> Dialquilo benzenos (DAB): Este grupo inclui os produtos cujos número total de átomos de carbono que esteja compreendido entre 26 e 32. É formada principalmente por dialquila benzenos. Estes produtos são gerados por uma dialquilação à molécula aromática com duas moléculas de olefinas. Este grupo distingue da dialquila benzeno mais leve (correspondente a didecil benzeno, contendo 26 átomos de carbono) das mais pesadas (correspondendo a ditridecil benzeno, com 32 átomos de carbono). Este grupo de subprodutos pode ser facilmente separado do alquilado por meio de um processo de destilação, devido à diferença entre as suas faixas de destilação.

> dialquil benzenos leves (L-DAB): Este grupo inclui os subprodutos cujos número total de átomos de carbono esteja compreendida entre 20 e 26. Esses compostos são formados pela alquilação de alquilas leves produzidos na etapa de desidrogenação com olefinas da faixa de C_{10} - C_{13} . Este grupo inclui C_{14} -fenil (que é gerada quando a parafina inicial contém em torno de C_{14}) e compostos mais pesados, tais como difenil-alcanos, fluoretos, compostos monoalquilados poliaromáticos, indanos, indanos alquilfenilico, tetralinas, etc. Este grupo de subprodutos não pode ser perfeitamente separada do alquilato por meio de um processo de destilação, porque os intervalos destilação estão muito próximos um ao outro. É preciso ter em conta que compostos

cromóforos têm um efeito indesejado mesmo em nível de traços

* Compostos leves: Estes compostos têm um peso molecular inferior a dos mais leves alquilatos compreendidos dentro do grupo (C10-fenil). Isto significa que os produtos incluídos aqui contem um número de átomos de carbono inferior ou igual a 16. Este grupo inclui alquilas de cadeia curta, e também de compostos policíclicos aromáticos e outros subprodutos gerados pelos processos de craqueamento.

* Alquilato Bruto: O nome refere-se à mistura de alquilato e alquilas pesadas provenientes da etapa de alquilação, depois de terem sido separadas do benzeno não-reagido, compostos leves e parafinas

A utilização da tratadores de argila é geralmente aplicada ao processo de alquilação espécies aromáticas quando um sólido ácido é usado como um catalisador. O estado da arte mostra a utilização de um conjunto sólido de catalisadores para a produção de ácido alquil benzeno, tais como faujasites sintéticas (zeólitas X e Y), zeólita L, ZSM 5, ZSM 18, ZSM 20, e offretite mordenite, sílica amorfa - alumina, etc Esse tipo de processo catalítico gera um montante semelhante de subprodutos de pesados assim como a tecnologia HF. No processo de HF, uma parte dos compostos cromóforos formados nas etapas anteriores e também na etapa alquilação HF são transferidas para o fase HF, sendo, assim separadas das de alquilação bruta, e, em seguida, são removidos do processo em coluna de regeneração de HF. Esta etapa de lavagem ácida não existe nos processos utilizando catalisadores sólidos, desta forma subprodutos pesados

permanecem no fluxo de alquil benzeno. Por isso, a tecnologia baseada em sólidos catalisadores requer uma etapa posterior de purificação para limpar o alquilado. Assim, patente U.S. 5157158 divulga a utilização de um

5 tratador de argila para o caso de alquilação com catalisadores sólidos. Existem também outras patentes relacionadas com a eliminação dos precursores de cor em Alquil benzenos obtidos por meio de processos baseados na tecnologia de alquilação no AlCl_3 , propondo a utilização de

10 sólidos purificantes baseados em alumina, tais como a bauxita argilas (patente USU. 4468476) ou argilas de bauxita depositadas em matrizes de alumina (patente USU. 4433196).

A configuração típica de um tratador de argila em um

15 processo de alquilação baseado em catalisadores sólidos é apresentado na patente US. 5157158, em que é descrito como todas as "Alquilato Brutos", fluxo 10, é alimentada à coluna de destilação, unidade 101. O alquilado é separada através da coluna, fluxo 20, enquanto que os pesados de

20 alquilação deixam a coluna através do fluxo de fundo, fluxo 30. Todos os alquilados, fluxo 20, são alimentados na argila treater, unidade 201, e, em seguida, através de fluxo 40, para o removedor de benzeno, unidade 401. O benzeno produzidos na tratador de argila é separado do

25 alquilado, deixando a coluna de remoção através do topo, fluxo 50, e sendo reciclado para o processo. Após o descascamento coluna, o purificado alquilado é enviado diretamente para o reservatório por meio córrego 60, sem retornar ao processo. A qualidade do final de alquilação é

30 considerado bom porque quase 100% da dotação inicial

pesados alquilato é separada na primeira coluna de destilação, mas os custos operacionais são altos uma vez que a totalidade do fluxo de alquilação tem de ser tratado.

É necessário, portanto, fabricar detergentes, com uma cor de sulfonação muito baixa e o processo de fabricação de que tem custos econômicos associados. muito baixos

Descrição da Invenção

A presente invenção refere-se a apresentar um método para purificação de compostos alquil aromáticos baseado em um sistema de percolação da fração do alquilato na qual se concentram os precursores da cor selecionadas utilizando-se argila colocada em um reator de leito fixo. As impurezas são eliminadas em minimizando as condições de reações secundárias, proporcionando uma alquilação final com o mínimo de cor de sulfonação e com custos operacionais muito baixos, de tal forma que as contrapartidas estabelecidas no estado da arte estão resolvidos.

Assim, um primeiro aspecto da invenção refere-se a um método para purificação de compostos alquil aromáticos compreendendo as seguintes etapas:

i) Separar em uma coluna de destilação uma mistura de compostos alquil aromáticos para dar origem a uma fração leve relativamente livre de precursores cromóforos e uma fração pesada na qual o cromóforo precursores estejam concentrados,

ii) Separar em uma coluna de destilação a fração pesada do passo i) e originar a uma fração leve formada por alquilato com uma certa quantidade de precursores cromóforo e uma fração pesado formada principalmente por chuvas alquilato, estas alquilato pesados são armazenado em

tanques,

iii) Eliminar os precursores cromóforos da fração leve do passo ii) por meio de leito fixo de percolação com um purificador sólidos, sendo que o purificante sólidos é uma
5 argila selecionada.

iv) A eliminação por meio de uma coluna de refinação a subprodutos leves formados na etapa iii) para que seja obtido um alquilato purificado

v) Misturar o purificado obtido na etapa de
10 alquilação iv) com a fração leve obtida na etapa de destilação i), de tal modo que seja gerado um fluxo de alquilação que, uma vez sulfonada, preveja um alquil benzeno sulfonato de muito baixa sulfonação cor.

Em uma modalidade particular, na presente versão da
15 invenção, os compostos alquilo aromáticos para serem purificados compreendem uma cadeia alquila com 9 a 25 átomos de carbono.

Em outra modalidade particular, na presente versão da invenção, pelo menos 85% do peso dos compostos alquil
20 aromáticos incluem grupos alquilo lineares.

Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, os aromáticos formando o grupo de compostos alquil aromáticos é selecionado a partir do grupo composto de: benzeno, tolueno e xileno.

25 Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, os compostos aromáticos alquil compreendem um máximo de 1% em peso de compostos aromáticos.

Em uma modalidade particular, os compostos alquil aromáticos compreendem um máximo de 1% em peso de
30 parafinas.

Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, a coluna de destilação do passo i) separa entre 60-80% do peso das matérias através do topo, e preferencialmente separa 75% do peso das matérias prima
5 através do topo.

Em uma modalidade particular, a coluna de destilação do passo i) opera a uma temperatura inferior compreendida entre 150-250 °C.

Em uma modalidade particular, na presente versão da
10 invenção, a coluna de destilação do passo i) opera com uma temperatura no topo compreendida entre 90-175 °C.

Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, a coluna de destilação do passo i) opera com uma pressão compreendida entre 0-0,1MPa.

15 Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, a coluna de destilação do passo ii) opera a uma temperatura inferior compreendida entre 175-290 °C.

Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, a coluna de destilação do passo ii) opera com uma
20 temperatura de topo compreendida entre 90-200 °C.

Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção a coluna de destilação do passo ii) opera com uma pressão compreendida entre 0-0,1MPa.

Em uma modalidade particular, na presente versão da
25 invenção, a eliminação do precursor cromóforo do passo iii) é realizado a uma temperatura compreendida entre 50-150 °C, de preferência entre 60-140 °C.

Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, a eliminação do precursor cromóforo do passo iii)
30 é realizada a uma velocidade do líquido compreendido entre

0.3-4 h⁻¹.

Em uma modalidade particular, a purificação do sólido passo iii) é selecionado a partir do grupo composto de: zeólita, sequestrador molecular, sílica, sílica-alumina, sílica gel, macroporosos, silicato de magnésio, alumina
5 ativada, esmectita modificada, acetato de celulose, Poliestireno macroporosos, gel, carvão ativado e de membranas poliméricas organo-seletivas de alta performance, de preferência modificados esmectita.

10 Em uma modalidade particular, a purificação do sólido do passo iii) inclui:

a) Uma razão total de silício:alumínio compreendida entre 2.0:1.0-10:1.0, de preferência 5.6-1.0

b) Entre 0.5-4%, em peso, de Mg, de preferência, em
15 peso, de 1,2% Mg

c) Entre 0.2-3% em peso de Fe, de preferência 0,9% em peso de Fe

d) Entre 0.1-2%, em peso, de Ca, de preferência 0,4% em peso de Ca

20 e) Entre 0.1-2% do peso do S, de preferência 0,5% em peso de S

f) Entre 0.01-0.5%, em peso, F, de preferência 0,5% em peso de F

g) Entre 0.0001-0.005% em peso de Na, de preferência
25 em 0,005% Na

Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, a purificação do sólido do passo iii) inclui:

a) Um padrão na difração de raio-X dos particulados, caracterizados pelo pico de difração mais intenso aparecer
30 em 2 ângulos teta correspondendo a 5.74° e os picos

restantes da difração aparecendo em 2 ângulos teta correspondendo a 19.77°, 26.33°, 54.11°, 61.85°, 68.11° e 76.33°, ordenados da maior para a menor intensidade dos picos associados.

5 b) uma área específica total (BET) compreendida entre 200-800 m²/g, de preferência 390 m²

 c) Um volume total de poros compreendida entre 0,1-1 ml/g, de preferência 0,5 ml / g

 d) uma distribuição de macroporos onde o diâmetro do
10 macroporo está compreendida entre 20-2000 angstroms, de preferência Angstroms 20-60, com um diâmetro médio de poro em termos de volume centrado em 40 Angstroms.

 Em particular, na presente versão da invenção, a purificação do sólido do passo iii) compreende uma acidez
15 compreendida entre 100-900 gramas por micromol,

 Em uma modalidade particular, na presente versão da invenção, esta acidez é determinada por termogravimetria com n-propil-amina assistida espectroscopia de massa, por uma total concentração de sítios ácidos

20 Em particular, na presente versão da invenção, o purificado obtido na etapa de alquilação iv) não contém benzeno.

Breve descrição dos Desenhos

 A Figura 1 mostra um diagrama da reação dos presentes
25 invenção sob a forma de um fluxograma.

 A Figura 2 mostra o cromatograma resultante bruto alquilato analisados por cromatografia em fase gasosa / espectrometria de massa (GC-MS).

 A Figura 3 mostra o cromatograma da primeira coluna de
30 destilação cabeça córrego.

A Figura 4 mostra o cromatograma obtido por GC-FID da segunda coluna de destilação no fluxo de topo.

A Figura 5 mostra a diminuição da cor da sulfonação com o teor de L-DAB.

5 A figura 6 apresenta, simultaneamente, em uma forma alargada, as áreas do cromatogramas mostrados nas Figuras 3 e 4, correspondentes à retenção vezes maior do que 50 minutos

Descrição Detalhada da Invenção

10 A Figura 1 mostra um diagrama não-limitante para a implementação desta invenção.

O compostos alquil aromáticos brutos lineares podem ser obtidas por meio de compostos alquilantes aromáticos, preferencialmente benzeno, com olefinas com 9 a 25 átomos
15 de carbono, de preferência obtida pelo desidrogenação das correspondentes parafinas lineares na presença de um catalisador homogêneo, de preferência HF.

O fluxo 10 é de matéria prima de alquilato bruto, que é alimentado com a primeira coluna de destilação, unidade
20 101, no qual ele é separado em duas frações. A fração leve, aproximadamente 75% do peso da inicial bruto de alquilação, é separada através do topo da coluna, fluxo 20, enquanto que a fração mais pesada segundo ele emerge através da coluna inferior, fluxo 30. O fluxo 30 é alimentado com a
25 segunda coluna de destilação, unidade 201. Nesta unidade, quase todas as contidas no fluxo de alquilação 30 são separados através do topo da coluna, fluxo 40, enquanto que os compostos restantes, principalmente pesados de alquilação, são eliminados através da coluna inferior,
30 fluxo 50, e enviado para ser armazenado. O fluxo 40 é

alimentado com argila treater, unidade 301, no qual é percolada através do leito fixo, contendo as argilas selecionadas. A resultante de alquilação, fluxo 60, que podem conter vestígios de benzeno associado a reações indesejadas, é alimentado no removedor de benzeno, unidade 401, onde o benzeno é arrastado com o auxílio de uma corrente de arraste e/ou uma pressão e temperatura adequada. O benzeno arrastado deixa a coluna através do topo, fluxo 70, sendo capaz de ser reciclada para o processo de alquilação, mais especificamente, para a coluna do benzeno, na qual o benzeno não-reagido é separado das alquilato e as parafinas. A alquilato purificada, canal 80, está misturado com o fluxo 20, a fim de obter um elevado grau de pureza de alquilação que, uma vez sulfonada, tem uma cor muito baixa sulfonação.

A invenção está descrita abaixo, apenas para fins ilustrativos, por meio dos seguintes exemplos, nunca devendo ser considerada como a limitação do alcance da presente invenção.

Exemplos

Exemplo 1:

Este exemplo mostra como os precursores cromóforo são localizados sobretudo no frações mais pesadas da alquilação bruta, que são mencionados neste documento como alquilação pesada. Várias análises foram realizadas para avaliar a localização deste. A primeira análise foi feita sobre uma Alquilato Bruto obtida a partir de um processo de alquilação de benzeno com olefinas C₁₀-C₁₃ provenientes da desidrogenação de parafinas, em que o catalisador foi HF. Alquilato disse bruto foi analisada por cromatografia em

fase gasosa / espectrometria de massa (CG MS). O cromatograma resultante é apresentado na Figura 2, onde pode ser visto no que, e tendo em conta que os estabelecidos no estado da arte seção, dois grupos principais de compostos que podem ser claramente distinguidos no alquilato bruto. O primeiro grupo de picos, situado no intervalo de tempo de retenção de 25 a 50 minutos, corresponde à alquilato, ou seja, monoalquil benzeno na faixa de C_{10} a C_{13} -fenil-fenil. A alquilato pesada é, então, situada no intervalo correspondente ao tempo de permanência vezes maior do que 50 minutos. Dentro desta alquilação pesada, suas duas subfamílias podem ser distinguidas: dialquila benzenos, na faixa acima de 60 minutos, e a dialquila leve de benzenos, na faixa de 50 a 60 minutos.

Uma vez analisadas por CG MS, o alquilado bruto foi destilado em duas etapas. Na primeira etapa, 75% do alquilado bruto foi destilada em forma alquilato muito pura através da coluna, enquanto o alquilado pesado e alguns outros alquilados permaneceram na parte inferior. Essa fração foi mais pesada, em seguida, novamente destilada, a fim de separar alquilato com uma certa quantidade de espécies pesadas através do topo pesada e alquilados pesados pelo fundo. Tanto na primeira quanto na segunda colunas de destilação, os fluxos do topo foram analisados por meio do método UOP 698 GC (FID). A Figura 3 mostra o cromatograma do fluxo topo da primeira

A Figura 4 mostra o cromatograma obtido por GC FID do fluxo topo da segunda coluna de destilação. Pode-se observar que o alquilato parece ter sido totalmente

separado da alquilação pesada por meio de uma dupla destilação. A única diferença entre os cromatogramas 3 e 4 parece ser devido à diferente abundância relativa das diferentes homólogos (diferente comprimento da cadeia alquilo). Como pode ser suposto, o alquilado leve mostrado na figura 10 é o mais rico em homólogos leves (C_{10} e C_{11} -fenil-fenil), enquanto que a fração mais pesada do alquilato mostrado na figura 5 é o mais rico em mais homólogos pesados (C_{12} -fenil e C_{13} -fenil).

Mas quando as duas amostras de alquilato são sulfonatos conforme estabelecido no estado da arte, observa-se que ambas as amostras têm uma certa cor. Embora a amostra correspondente à fração leve da alquilato quase não tem uma cor notável, a amostra da fração mais pesada do alquilato tem uma cor muito intensa. Dado que nenhum dialquil ou Alquil-benzenos puro nem benzenos (DAB) são espécies cromóforas, a região em que os cromóforos podem ser mais facilmente concentrado devem ser analisadas. Alguns dos compostos polialquil aromáticos, que são responsáveis pelas cores da sulfonação são eluídos no intervalo de tempo entre dialquila benzenos leves (L-DAB) e dialquila benzenos (C_{26} 32 DAB). A Figura 5 mostra claramente como a cor da sulfonação está relacionada com os conteúdos destes dialquila benzenos leves, de tal forma que quanto menor for o teor de compostos destes, menor a cor da sulfonação, pois a região de maior retenção vezes, perto do intervalo no qual L -DAB são eluídos tem de ser orientado sobre a fim de localizar estes cromóforos.

A figura 6 apresenta, simultaneamente e de uma forma ampliada, as áreas dos cromatogramas mostrados nas Figuras

3 e 4, correspondentes à retenção vezes maior do que 50 minutos. A linha superior corresponde ao cromatograma da fração mais pesada do alquilato (Figura 3 alargada), enquanto que a linha inferior corresponde à ampliação cromatograma da fração leve da alquilato (Figura 3 alargada).

O pico mais intenso, aparecendo em um tempo de retenção de 35,8 minutos, corresponde a 2-fenil tridecano. Pode ser visto que existe uma diferença considerável entre o conteúdo de pesados alquilato na fração leve e do mais pesado da fração de alquilação. A fração mais pesada do alquilato contém uma maior quantidade de compostos indesejáveis pesada do que a fração leve. Isto significa que a maior cor de sulfonação observada mediante a fração mais pesada do alquilato está relacionado a um maior teor deste tipo de produtos pesados, com eluição na faixa compreendida entre L-DAB e DAB, tão perto ou mesmo em sobreposição ao que alquilato é impossível separá-la da alquilato por meio de um processo de destilação, à escala industrial. Portanto, um puro alquilato não pode ser obtido se a operação for com uma única coluna de destilação, e se uma boa recuperação de alquilato é desejada. No entanto, se forem utilizadas duas colunas de destilação, consecutivamente, o cromóforo espécies podem ser concentradas no fluxo de topo da segunda coluna, reduzindo, em grande medida a quantidade de alquilato (25% em peso ou menos) que precisa ser tratada com o argila.

Exemplo 2:

Este exemplo mostra as vantagens da utilização de uma esmectita selecionada com acidez modificadas para eliminar

a partir de misturas de alquil benzenos precursores cores, comparado ao uso de outros alumino-silicatos comerciais

A amostra inicial da alquil benzenos lineares na faixa de C₁₀ a C₁₃-fenil-fenil é originada de um processo de alquilação de olefinas a partir da desidrogenação de parafinas com benzeno usando HF como catalisador. O benzeno e as parafinas haviam sido previamente separados por destilação. O resultado bruto de alquilação tinha sido destilada em duas etapas. Em uma primeira etapa, 75% do peso das matérias foi separada por meio do fluxo de topo, proporcionando uma fração de alquilados leves com um muito baixo teor de cromóforos. O produto inferior, alquilado mais pesado, foi alimentado com uma segunda coluna de destilação, no qual ele foi novamente submetida a processo de destilação, obtendo todas as alquilato e algumas impurezas pelo topo da coluna e alquilados pesados pelo fundo.

Ambas as amostras de alquilação (o alquilado mais leve pelo topo da primeira coluna e o alquilado mais pesado no topo da segunda são sulfonado como definido no estado da arte. Sulfonação As condições estão resumidas na Tabela 1:

TABELA 1

Taxa SO ₃ molar/LAB	1.10:1
Tempo reacional (h)	1.5
Temperatura reacional (°C)	40 - 45
Tempo de maturação (h)	1
Temperatura de maturação (°C)	40 - 45
Tempo da hidrólise (h)	0.5
Temperatura da hidrólise	40 - 45

(°C)	
------	--

A composição dos alquilatos, da fração mais leve de alquilato (topo da primeira coluna) e a fração mais pesada de alquilato (topo da segunda coluna) estão resumidos na Tabela 2:

5

TABELA 2

	< C ₁₀ - fenil (% peso)	C ₁₀ - fenil (% peso)	C ₁₁ - fenil (%peso)	C ₁₂ - fenil (%peso)	C ₁₃ - fenil (%peso)	> C ₁₃ - fenil (%peso)	Cor sulfona ção (escala Klett)
Alqui lato	0.6	15.7	32.7	29.1	21.1	0.8	14
Alqui lato leve	0.8	20.2	38.7	27.4	12.4	0.5	5
Alqui lato pesad o	0.1	2.1	14.7	34.3	47.1	1.7	38

A cor da sulfonação foi avaliada por através de um colorímetro Klett-Summerson, usando 5% de solução ativa, isto é, uma solução com 5% em peso de HLAS em água, semelhante a concentrações típicas de HLAS (neutralizados) em formulações comerciais. A coloração da sulfonação 5 tem certos tons de laranja, contrapondo-se a cor da sulfonação 38 que é marrom escuro. Uma vez que os cromóforos sejam concentrados na fração mais pesada do alquilato por meio do sistema de destilação em duas etapas, diz-se a fração sujeitada a percolação com diferentes tipos de alumino-

10

15

silicatos

Cinco diferentes tipos de bentolites, largamente usados como adsorventes, são empregados para determinar a capacidade de eliminar as espécies cromofóricas dos alquilatos. Estes exemplos foram chamados A (esmectita acidificada considerada nesta invenção), B (bentolite de cálcio acidificada), C (bentolite de cálcio acidificada), D (argila) e E (argila).

Suas composições químicas, determinadas por fluorescência por raio-X, encontra-se resumida na Tabela 3 (base seca / 100% de diferença correspondendo a perdas devido a ignição à 100°C):

TABELA 3

composto	% em peso no sólido A	% em peso no sólido B	% em peso no sólido C	% em peso no sólido D	% em peso no sólido E
Al ₂ O ₃	12.26	15.56	15.61	15.00	16.5
SiO ₂	80.37	76.51	74.71	72.00	70.0
SO ₃	1.12	-----	-----	-----	-----
K ₂ O	-----	1.43	0.92	1.7	1.2
MgO	2.04	1.18	2.04	1.2	1.5
CaO	0.57	-----	0.41	0.3	0.1
TiO ₂	-----	0.45	0.44	-----	-----
Fe ₂ O ₃	1.29	2.91	3.61	2.8	4.0
Na (ppm)	916	2236	1385	3500	2000

As propriedades de textura e acidez estão resumidas na Tabela 4. A concentração central ácida foi determinada para as amostras A, B e C por meio do sistema de dessorção de temperatura programada (TPD) de n-propilamina, os centros

fortes sendo distinguidos dos centros fracos

TABELA 4

Sólido purificante	A	B	C	D	E
Area no BET (m^2/g)	390	261	287	250	260
Volume poroso acumulado (ml/g)	0.4671	0.4162	0.3597	0.3810	0.4000
Centros ácidos fortes ($\mu\text{mol/g}$)	131.9	120.1	125.8	----- --	----- ---
Centros ácidos fracos ($\mu\text{mol/g}$)	178.4	50.3	99.8	----- ---	----- ---

Os aluminosilicatos selecionados foram colocados no leito fixo de um reator de aço inoxidável termo estático.

- 5 Cada alumínio-silicato foi ativado pela passagem de gás inerte aquecido através do leito para eliminar a água adsorvida. O alquilato a ser tratado era então percolado através do leito em cada caso. As condições de operação encontram-se resumidas na Tabela 5

10

TABELA 5

Diâmetro de partícula (μm)	30-60
Volume via Bed (cm^3)	100
Temperatura de ativação ($^{\circ}\text{C}$)	120
Ativação LHSV (h^{-1})	2
Tempo de Ativação (h)	12
Fluido de Ativação	N_2
Temperatura de purificação ($^{\circ}\text{C}$)	40-160
Purificação LHSV (h^{-1})	2

Uma vez purificado, cada amostra de alquilato

resultante era sulfonada conforme definido na tabela 1. A cor da sulfonação final é tomada como referencia para comparar a performance dos alumínio-silicatos selecionados. As cores da sulfonação correspondendo a cada amostra de alquilato tratada em cada sólido em temperatura controlada encontram-se resumidas na Tabela 6. A cor da sulfonação do alquilato não-tratado é a 38. As unidades de cores referem-se a escala Klett-Summerson:

TABELA 6

Temperatura (°C)	Cor Klett A	Cor Klett B	Cor Klett C	Cor Klett D	Cor Klett E
40.0	3	12	18	15	17
80.0	2	9	11	6	16
120.0	5	11	11	17	21
160.0	15	15	25	28	36

Como pode ser percebido na Tabela 6, o alumínio-silicato A proporciona a mínima cor na sulfonação final em toda a faixa de temperatura testada, reduzindo drasticamente os valores iniciais. Este efeito é claramente melhor que o dos outros alumínio-silicatos testados. O segundo melhor purificador, em termos de redução na coloração da sulfonação, é o alumínio-silicato D. Este ainda pode ser observado que a coloração da sulfonação sofre uma primeira redução com a elevação da temperatura de 40°C to 80°C, seguindo uma elevação da coloração quando a temperatura eleva-se acima de 80°C em todos os casos.

REINVIDICAÇÕES

1.- Método para purificação de compostos alquil-aromáticos caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

5 i) separar em uma coluna de destilação uma mistura dos compostos alquil aromáticos para originar uma fração leve e uma fração pesada

 ii) separar em uma coluna de destilação a fração pesada da etapa (i) para originar uma fração leve e uma
10 fração pesada

 iii) Eliminar os precursores cromóforos da fração leve da etapa (ii) por meio de percolação de leito fixo com um sólido purificante

 iv) Eliminar por meio de uma coluna de refino os
15 subprodutos leves formados na etapa iii)

 v) misturar os alquilatos purificados obtidos na etapa (iv) com a fração mais leve obtida na destilação da etapa (i).

2.- Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
20 pelo fato de que os compostos alquil-aromáticos compreendem uma cadeia alquílica com 9-25 átomos de carbono.

3.- Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com a reivindicação 1 e 2,
25 caracterizado pelo fato de que as cadeias alquílicas com pelo menos 85% em peso de compostos alquil-aromáticos lineares compreendem grupos alquila lineares.

4.- Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações
30 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que os grupos

aromáticos formadores dos compostos alquil-aromáticos são selecionados de grupos consistindo de benzeno, tolueno ou xileno.

5 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que os compostos alquil-aromáticos compreendem um máximo de 1% em peso de compostos aromáticos

10 6 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que os compostos alquil-aromáticos compreendem um máximo de 1% em peso de parafinas

15 7 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação da etapa (i) separa entre 60-85% em peso da matéria prima através do topo.

20 8 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação da etapa (i) opera a uma temperatura na base compreendida entre 150 - 250 °C.

25 9 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação da etapa (i) opera a uma temperatura no topo compreendida entre 90 - 175 °C.

30 10 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação da etapa (i) opera a uma pressão no topo compreendida entre 0-0,1MPa

5 11 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação da etapa (ii) opera a uma temperatura na base compreendida entre 175 - 290 °C.

10 12 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11 caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação da etapa (ii) opera a uma temperatura no topo compreendida entre 90 - 200 °C.

15 13 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que a coluna de destilação da etapa (ii) opera a uma pressão no topo compreendida entre 0-0,1MPa

20 14 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que a eliminação do precursor cromóforo na etapa (iii) é conduzida a temperatura compreendida entre 50-150°C.

25 15 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que a eliminação do precursor cromóforo na etapa (iii) é conduzida em velocidade no meio
30 líquido compreendida entre 0,3-4 h⁻¹

16 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que o sólido purificante da
5 etapa (iii) é selecionado dentre um grupo consistindo de: zeólito, selecionador molecular, sílica, sílica-alumina, sílica-gel, silicato de magnésio macroporoso, alumina ativada, esmectita modificada, acetato de celulose, gel de poliestireno macroporoso, carvão ativado e membranas
10 organo-seletivas de alta performance.

17 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o sólido purificante da
15 etapa (iii) é esmectita modificada,

18.- Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que o sólido purificante da
20 etapa (iii) compreende:

a) uma razão de alumínio-silicato total compreendida entre 2.0:1.0-10:1.0

b) entre 0,5-4% em peso de Mg

c) entre 0,2-3% em peso de Fe

25 d) entre 0,1-2% em peso de Ca

e) entre 0,1-2% em peso de S

f) entre 0,01-0,5% em peso de F

g) entre 0,0001-0,005% em peso de Na

19 - Método para purificação de compostos alquil-aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações
30

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17
ou 18, , caracterizado pelo de que o sólido purificante da
etapa (iii) compreende:

5 e) Um padrão na difração de raio-X dos particulados,
que tem como característica um pico de difração mais
intenso aparecendo em 2 ângulos teta correspondendo a 5.74°
e os picos restantes da difração aparecendo em 2 ângulos
teta correspondendo a 19.77° , 26.33° , 54.11° , 61.85° ,
 68.11° e 76.33° , ordenados da maior para a menor
10 intensidade dos picos associados

f) uma área específica total (BET) compreendida
entre 200-800 m^2/g

g) Um volume total de poros compreendida entre 0,1-1
ml/g

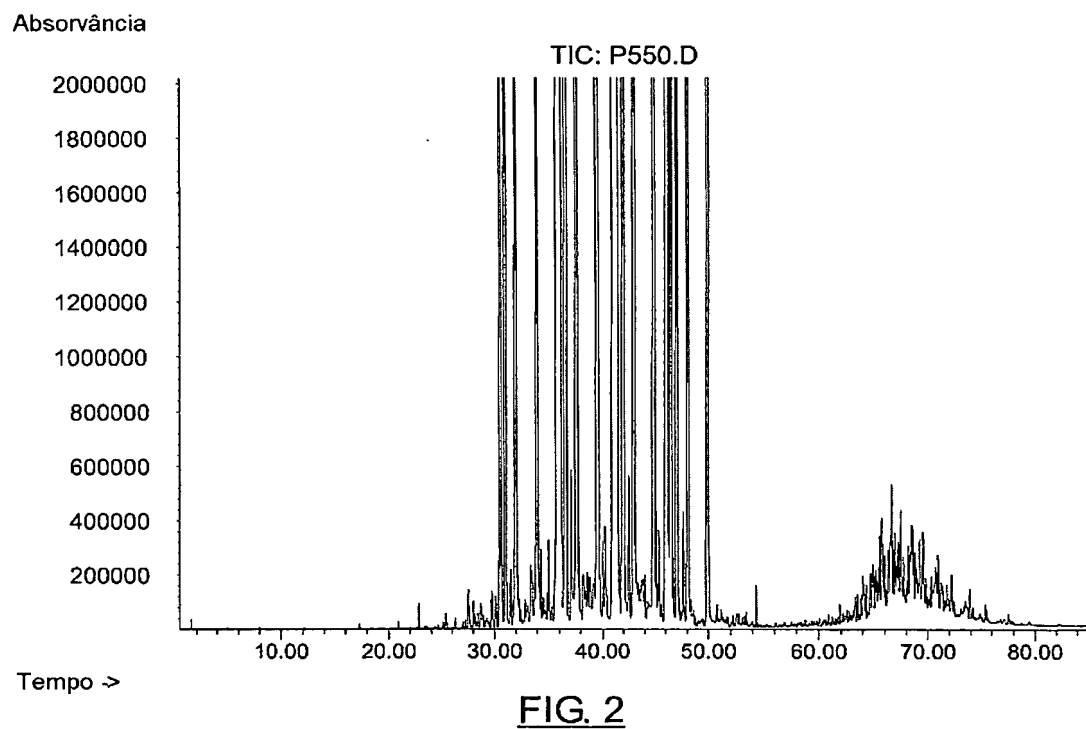
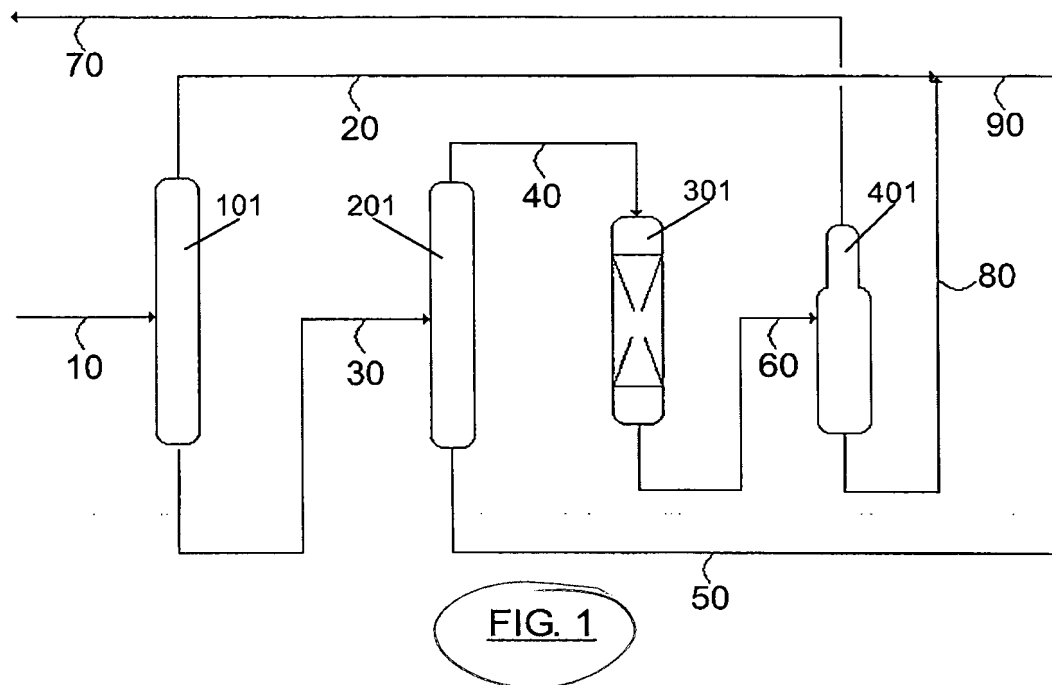
15 h) uma distribuição de macroporos onde o diâmetro do
macroporo está compreendida entre 20-2000 angstroms

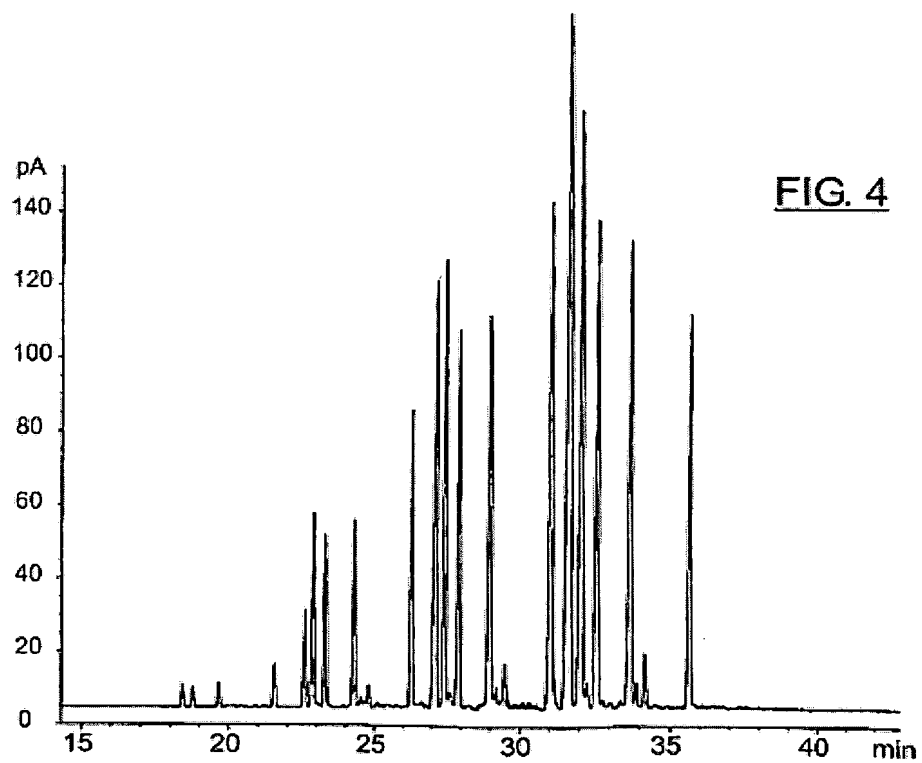
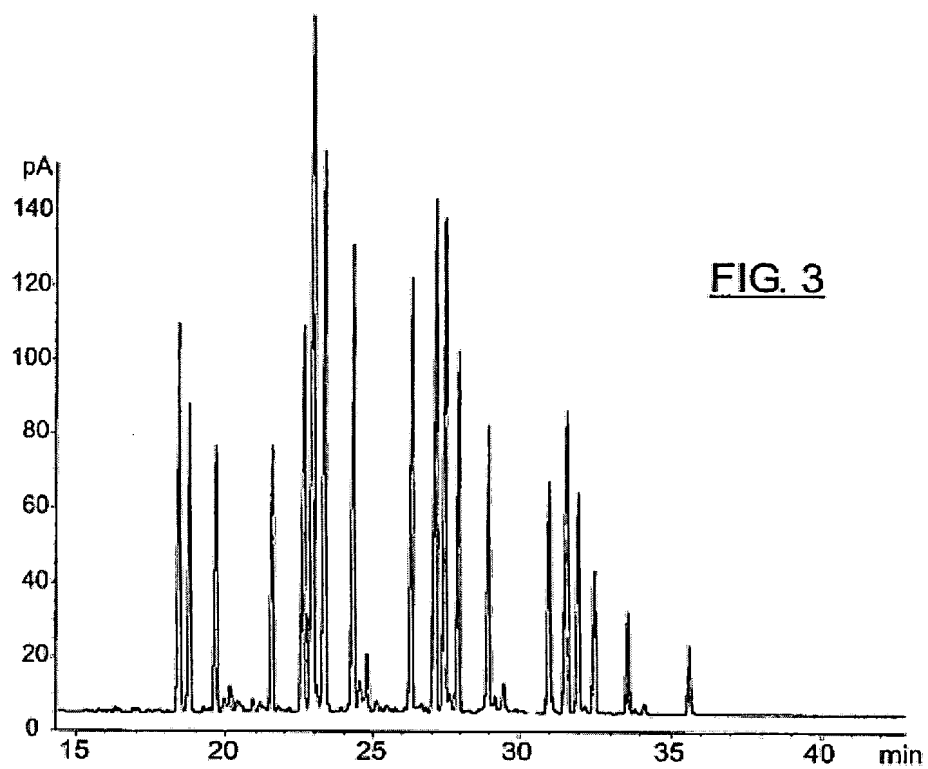
20 - Método para purificação de compostos alquil-
aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17,
20 18 ou 19, caracterizado pelo fato de que o sólido
purificante da etapa (iii) compreende uma acidez de 100-900
micromoles por grama

21 - Método para purificação de compostos alquil-
aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações
25 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17,
18, 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que a coluna de
refino da etapa (iv) opera a uma temperatura compreendida
entre 60-250 $^\circ\text{C}$.

22 - Método para purificação de compostos alquil-
30 aromáticos, de acordo com qualquer uma das reivindicações

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato de que o alquilato purificado obtido na etapa (iv) não contém benzeno.





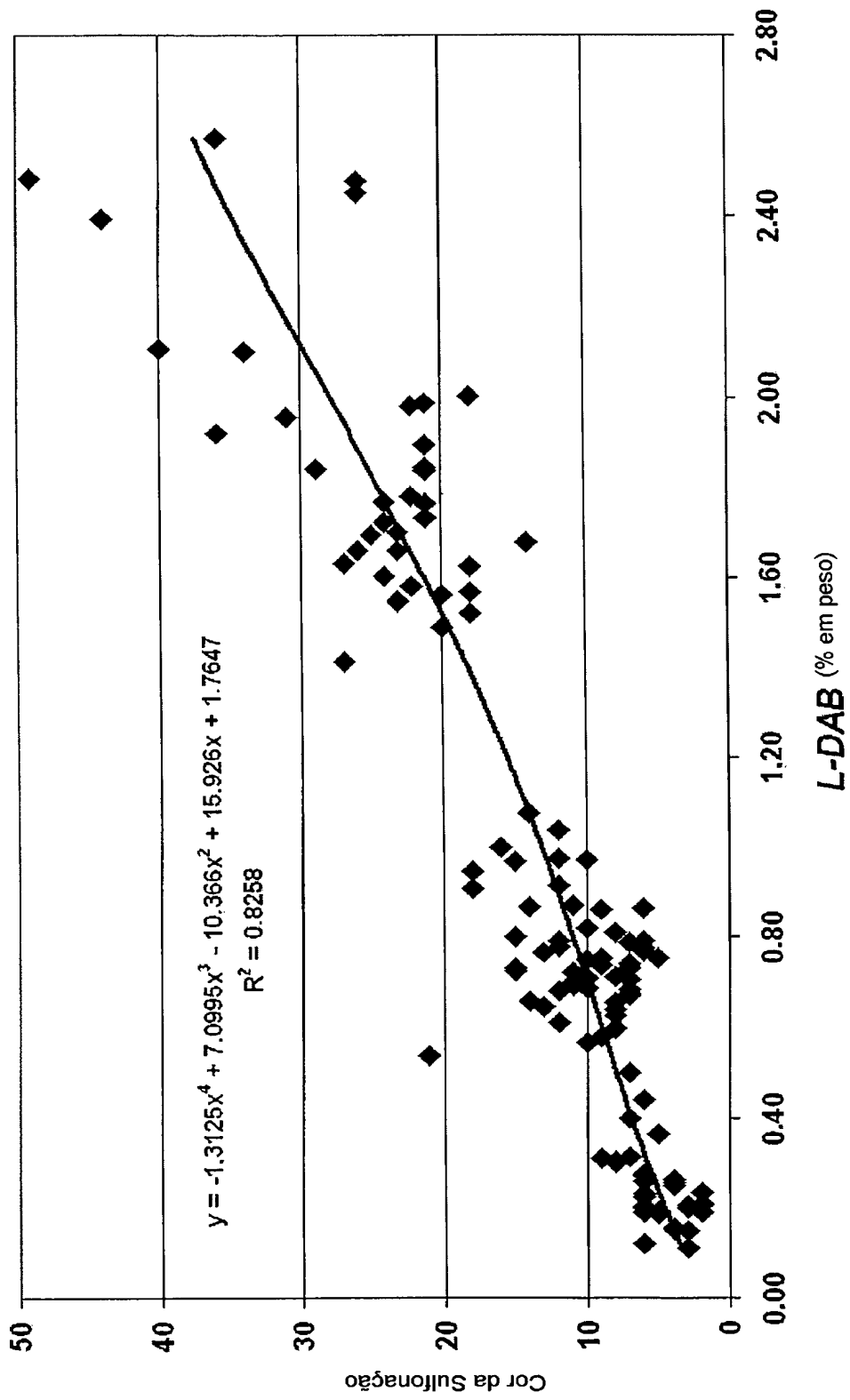
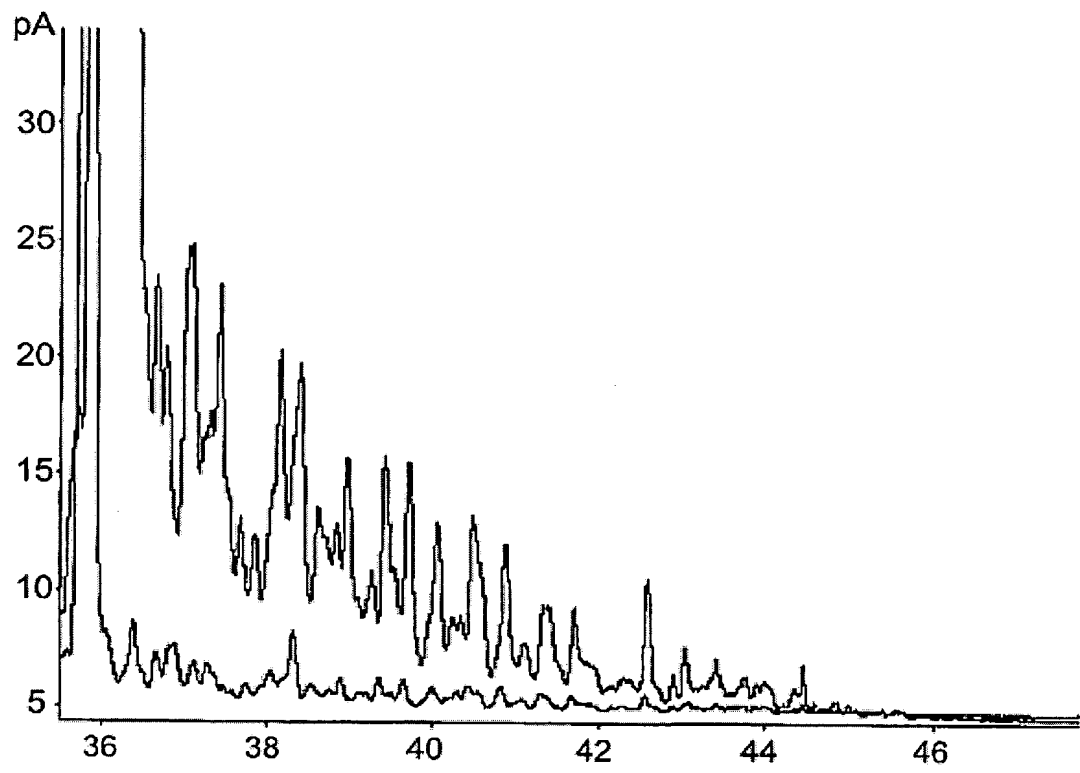


FIG. 5

FIG. 6

MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ALQUIL-AROMÁTICOS

A presente invenção relata um método para purificação de compostos alquil-aromáticos baseado em um sistema para percolação da fração de alquilato na qual os precursores

5 cromóforos são concentrados usando uma argila selecionada posicionada em um reator de leito fixo.