



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

(21) **PI0607452-9 A2**



(22) Data de Depósito: 06/02/2006
(43) Data da Publicação: 06/04/2010
(RPI 2048)

(51) *Int.Cl.:*
C10G 29/20 (2010.01)
C07C 15/073 (2010.01)
B01J 29/70 (2010.01)
C10G 61/02 (2010.01)

(54) Título: **MÉTODO PARA AUMENTAR A SELETIVIDADE DA ALQUILAÇÃO AROMÁTICA PARA MONOALQUILAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 08/02/2005 US 11/053,559

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B. V.

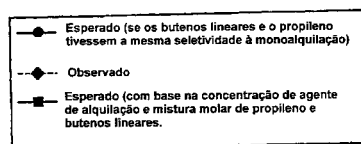
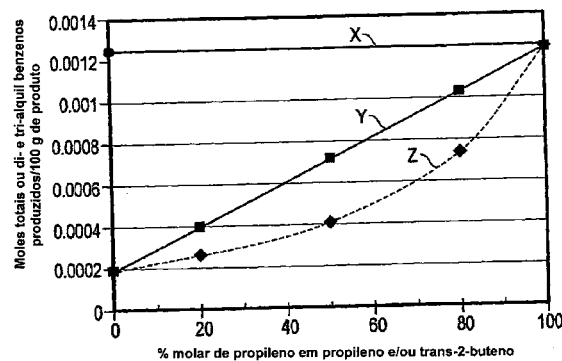
(72) Inventor(es): BRENDAN DERMONT MURRAY, JAMES
WILLIAM YAEGER, NARAYANA MYSORE

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006004235 de 06/02/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/086362 de 17/08/2006

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA AUMENTAR A SELETIVIDADE DA ALQUILAÇÃO AROMÁTICA PARA MONOALQUILAÇÃO. Um método para aumentar a seletividade de alquilação para monoalquilação que compreende: fornecer uma corrente de alimentação consistindo essencialmente de agente de alquilação e um excesso estequiométrico de benzeno, o agente de alquilação consistindo essencialmente de uma mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es); e, colocar em contato a corrente de alimentação com uma quantidade cataliticamente eficaz de zeólito beta sob condições de reação de alquilação que aumenta a seletividade da alquilação para monoalquilação comparado com a seletividade predita para a monoalquilação baseada na concentração do agente de alquilação e sobre a mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es).



“MÉTODO PARA AUMENTAR A SELETIVIDADE DA ALQUILAÇÃO AROMÁTICA PARA MONOALQUILAÇÃO”

Campo da Invenção

5 A presente invenção diz respeito aos métodos para aumentar a seletividade durante a alquilação de hidrocarbonetos aromáticos.

Fundamentos da Invenção

Métodos são necessários para intensificar a seletividade de alquilação aromática para espécies monoalquiladas.

Sumário da Invenção

10 O pedido fornece um método para aumentar a seletividade de alquilação aromática para monoalquilação. O método compreende: fornecer uma corrente de alimentação consistindo essencialmente de agente de alquilação e um excesso estequiométrico de benzeno, o agente de alquilação consistindo essencialmente de uma mistura molar de propileno e um ou mais
15 buteno(s) linear(es); e, colocar em contato a corrente de alimentação com uma quantidade cataliticamente eficaz de zeólito beta sob as condições de reação de alquilação que aumenta a seletividade da alquilação para monoalquilação comparado com a seletividade predita para a monoalquilação com base na concentração do agente de alquilação e sobre a mistura molar de propileno e
20 um ou mais buteno(s) linear(es).

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 é um diagrama que ilustra as quantidades esperadas vs. observadas de di- e tri-alquil benzenos formados durante a alquilação de benzeno com propileno e/ou trans-2-buteno.

25 A Figura 2 é um diagrama de fluxo de uma configuração de processo “caso base” que compreende um transalquilador em paralelo com o alquilador.

A Figura 3 é um diagrama de fluxo da configuração de processo “caso base” da Figura 2 sem separar a coluna de extremidades leves

e com uma seção de pasteurização da coluna de benzeno opcional (que também pode ser aplicada a outras configurações do processo).

A Figura 4 é um diagrama de fluxo de uma configuração de processo usando uma coluna divisora de alquilato.

5 A Figura 5 é um diagrama de fluxo de uma configuração de processo usando uma coluna de parede dividida.

A Figura 6 é um diagrama de fluxo de uma configuração de processo em que o transalquilador precede o alquilador.

10 A Figura 7 é um diagrama de fluxo de uma configuração de processo em que o transalquilador é localizado imediatamente a jusante do alquilador.

A Figura 8 é um diagrama de fluxo de uma configuração de processo usando um alquilador/transalquilador.

15 A Figura 9 é um diagrama de fluxo de uma configuração de processo que não inclui um transalquilador ou uma coluna de dialquilbenzeno.

Descrição Detalhada

Cumeno e s-butil benzeno são usados como cargas de alimentação para produzir fenol. O cumeno e o s-butilbenzeno são geralmente produzidos pela alquilação de benzeno. Os processos de alquilação típicos produzem produtos di- e/ou tri-alkilados juntamente com os produtos monoalquilados desejados, cumeno e s-butilbenzeno. A produção de fenol é mais eficiente usando cargas de alimentação substancialmente puras de cumeno/s-butil benzeno. Os produtos di- e/ou tri-alkilados geralmente devem ser removidos e/ou convertidos em produto monoalquilado em um transalquilador antes do uso do cumeno ou s-butilbenzeno como uma
25 alimentação para produzir fenol.

O presente pedido é direcionado a um método para aumentar a seletividade da alquilação aromática para monoalquilação. O método utiliza

zeólito beta como o catalisador de alquilação, e utiliza um agente de alquilação consistindo essencialmente de uma mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es).

O surpreendente aumento na seletividade

5 A Figura 1 é um diagrama que ilustra as quantidades previstas vs. observadas de di- e tri-alquil benzenos formados durante a alquilação de benzeno com propileno e/ou trans-2-buteno em relações molares variáveis usando o catalisador de alquilação de zeólito beta. Um surpreendente aumento na seletividade para monoalquilação foi observado quando o agente de
10 alquilação era uma combinação de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es).

Se o(s) buteno(s) linear(es) e propilenos tiverem a mesma seletividade para alquilação como observado com relação ao propileno, os moles totais previstos de di- e tri-alquil benzenos produzidos per 100 g de
15 produto seriam os mesmos – independente do agente de alquilação ser propileno e/ou buteno(s) linear(es). Esta predição aparece como linha “X” na Fig. 1.

Surpreendentemente, a quantidade de di- e tri-alquil benzenos realmente observada usando 100% molar de trans-2-buteno quando o agente
20 de alquilação era mais de 6 vezes menor do que o resultado observado usando 100% molar de propileno com o agente de alquilação. A quantidade real de di- e tri-alquil benzenos produzida usando 100% molar de propileno no Exemplo 2 era 0,00124 mol per 100 g de produto (ponto de dados de extrema direita sobre as linhas X e Y). A quantidade real de di- e tri-alquil benzenos
25 produzida usando 100% molar de trans-2-buteno no Exemplo 4 era 0,00019 per 100 g de produto (ponto de dados de extrema esquerda sobre a linha Y). Os moles totais de di- e tri-alquil benzenos previstos quando a relação molar de propileno/trans-2-buteno variou entre estes dois pontos são ilustrados pela linha “Y”.

Além do surpreendente aumento na seletividade, sinergia não esperada foi observada usando uma combinação de buteno(s) linear(es) e propileno – particularmente em concentrações de 20% molar a 80% molar de propileno. A curva “Z” na Fig. 1 é um gráfico das seletividades reais observadas quando a relação molar de butileno e propileno lineares era variada (Exemplos de 5 a 7). Onde a% molar de propileno for de 20% molar a 80% molar os moles reais de di- e tri-alkil benzenos per 100 g de produto eram pelo menos 30% menor do que a quantidade predita (linha Y). Resultados similares são esperados usando outros butenos lineares.

10 Usando um agente de alquilação que compreende uma combinação de propileno e buteno(s) linear(es) aumenta o rendimento de cumeno monoalquilado e s-butilbenzeno. O processo pode eliminar ou pelo menos reduzir o tamanho de qualquer transalquilador requerido, desse modo diminuindo os custos de equipamento e simplificando o processo.

15 Zeólito Beta

O método envolve colocar em contato o hidrocarboneto aromático e o agente de alquilação com zeólito beta. O zeólito beta é um aluminossilicato cristalino sintético. Ver as Patentes U.S. n^{os} 3.308.069 e Re 28.341, aqui incorporados por referência. O zeólito beta é identificado por seu padrão de difração de raio X característico que, em termos dos valores d significativos (Ångstroms, radiação:K alga debilto de cobre, espectrômetro contador Geiger), é reproduzido na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1
Valores d de reflexão em zeólito beta

11,4 ± 0,2
7,4 ± 0,2
6,7 ± 0,2
4,25 ± 0,1
3,97 ± 0,1
3,0 ± 0,1
2,2 ± 0,1

A composição de zeólito beta é descrita como se segue:



em que M é um cátion de metal; R¹ é selecionado do grupo consistindo de alumínio, gálio, boro e ferro (preferivelmente alumínio); R² é selecionado do grupo consistindo de silício, germânio e fósforo (preferivelmente silício); X é menor do que 1, preferivelmente menor do que 0,75, TEA representa íon de tetraetilamônio; Y é maior do que 5 e menor do que 100, e W é até 4, dependendo da condição de desidratação e do cátion de metal presente.

Os cátions de metal adequados (M) são tipicamente um íon de sódio da síntese original, mas podem também ser um íon de metal adicionado por técnicas e troca de íon. Os íons de metal adequados incluem aqueles dos Grupos IA, IIA ou IIIA da Tabela Periódica dos Elementos. Um outro meio de definir os íons de metal adequados (M) é como um metal de transição. Exemplos de íons adequados incluem íons de lítio, potássio, cálcio, magnésio, bário, lantânio, cério, níquel, platina, paládio, e combinações destes. Quando a Tabela Periódica dos Elementos for aqui referida, a fonte da Tabela Periódica é: F. Cotton et al. Advanced Inorganic Chemistry (5th Ed. 1988).

Ver também os Pedidos de Patente Européia nos. 95.304, 159.846, 159.847 e 164.939, aqui incorporados por referência, que possuem ampliada a definição de zeólito beta para incluir materiais preparados usando agentes de padronização diferentes de hidróxido de tetraetilamônio e materiais tendo relações atômicas R²/R¹ (preferivelmente Si/Al) maiores do que 100. Da mesma forma, os zeólitos descritos nos Pedidos de Patente Européia nos. 55.046 (“Nu-2”) e 64.328 e Pedido de Patente Britânica no. 2.024.790 (“Boralite B”), aqui incorporados por referência, possuem estruturas e padrões de difração de raio X muito similares àqueles do zeólito beta e são incluídos dentro do escopo do termo “zeólito beta”, como aqui usado.

As formas de zeólito beta que são aqui mais úteis são os aluminossilicatos cristalinos tendo a fórmula empírica:



em que R¹ é selecionado do grupo consistindo de alumínio, gálio, boro e ferro (preferivelmente alumínio); R² é selecionado do grupo consistindo de silício, germânio e fósforo (preferivelmente silício); X é menor do que 1, preferivelmente menor do que 0,75, Y é maior do que 5 e menor do que 100, W é até 4, M é um íon de metal, n é a valência de M, e Q é selecionado do grupo consistindo de íon de hidrogênio, íon de amônio, cátion orgânico, e misturas destes. Em uma forma de realização preferida, Y é preferivelmente maior do que 5 e menor do que 50. Conseqüentemente, a relação atômica de silício para alumínio na fórmula cima é maior do que 5:1 e menor do que 100:1, e preferivelmente maior do que 5:1 e menor do que 50:1.

M preferivelmente é selecionado do grupo consistindo de sódio, potássio, lítio e cézio, ainda mais preferivelmente sódio e potássio, e o mais preferível sódio.

Os cátions orgânicos adequados são aqueles cátions que são derivados em solução aquosa de brometo ou hidróxido de tetraetilamônio, cloreto de dibenzil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, cloreto de dimetildibenzil amônio, dibrometo ou di-hidróxido de 1,4-di(1-azônio bicyclo[2.2.2]-octano)buteno, e outros mais. Ver os Pedidos de Patente Européia nos. 159.846 e 159.847, e Patente U.S. nº 4.508.837, aqui incorporados por referência. Um cátion orgânico preferido é íon de tetraetilamônio.

O zeólito beta preferivelmente está de modo predominante em sua forma de íon de hidrogênio. Geralmente, o zeólito é convertido em sua forma de hidrogênio mediante a troca de amônio seguido por calcinação. Se o zeólito for sintetizado com uma relação bastante elevada de cátion de organonitrogênio para íon de sódio, a calcinação isoladamente pode ser suficiente. É preferível que, após a calcinação, uma parte principal dos sítios de cátion é ocupada por íons de hidrogênio e/ou íons de terras raras. É especialmente preferível que pelo menos 80% dos sítios de cátion sejam

ocupados por íons de hidrogênio.

O catalisador de zeólito beta altamente ativo adequado para uso no presente pedido inclui, mas não são necessariamente limitado a eles, zeólito beta produzido usando os procedimentos descritos na Patente U.S. nº 5.258.570, aqui incorporada por referência. A Patente U.S. nº 5.258.570 descreve um método em que o zeólito beta é (a) calcinado em uma temperatura na faixa de 200 °C a 1000 °C, de modo a remover uma parte substancial do agente de padronização do catalisador, e (b) o catalisador calcinado é íon trocado com uma solução de sal que compreende um ou mais cátions de formação de hidrogênio selecionados do grupo consistindo de – NH₄ e amônio quaternário. Por exemplo, uma solução aquosa de nitrato de amônio pode ser usada para a troca de íon com o zeólito beta.

O zeólito H-beta geralmente é disponível como um pó. O pó de zeólito beta preferivelmente: compreende 0,1% em peso ou menos de óxido de metal alcalino, mais preferivelmente menos do que 0,02% em peso de Na₂O; possui uma relação molar de sílica para alumina de 15 a 100, preferivelmente de 20 a 25; e possui uma área superficial de 500 m²/g ou mais, preferivelmente 670 m²/g ou mais.

O zeólito puro pode ser usado como um catalisador, mas geralmente é preferível misturar o pó de zeólito com um aglutinante de óxido inorgânico tal como alumina, sílica, sílica/alumina, ou argilas de ocorrência natural. Um aglutinante inorgânico preferido é alumina. A mistura de catalisador/aglutinante preferivelmente é formada em partículas tendo substancialmente qualquer forma, incluindo mas não necessariamente limitado a elas, formas esféricas, formas de tablete, formas cilíndricas, formas cilíndricas de múltiplos lóbulos, anéis cilíndricos, e suas contrapartes ocas correspondentes.

Onde as partículas de catalisador compreendem um aglutinante, as partículas de catalisador compreendem uma quantidade

suficiente de zeólito beta para render as partículas resultantes cataliticamente ativas. Adequadamente, as partículas de catalisador compreendem de 1% em peso a 99% em peso de zeólito beta, mais tipicamente de 10% em peso a 90% em peso de zeólito beta, ainda mais tipicamente de 60% em peso a 90% em peso de zeólito beta, com base no peso total das partículas catalisadoras.

O catalisador de zeólito beta comercialmente disponível adequado inclui, mas não necessariamente limitado a ele, CP 786, disponível da Zeolyst International.

Em uma forma de realização preferida, o catalisador de zeólito beta compreende extrusados compreendendo 80% em peso de zeólito beta na forma de hidrogênio e 20% em peso de aglutinante de alumina. Em uma forma de realização preferida, o pó de zeólito beta usado para formar os extrusados preferivelmente possui as seguintes propriedades:

Propriedades em Pó de Zeólito H-beta

15	Na ₂ O,% em peso	0,02%
	Relação molar de sílica para alumina	21,2
	Área superficial, m ² /g	670 m ² /g

Em uma forma de realização preferida, os extrusados possuem as seguintes propriedades gerais:

20	Propriedades do Extrusado	
	Comprimento Médio, mm	4,2 mm
	Diâmetro Médio, mm	1,62 mm
	Resistência ao esmagamento (bigorna), lb/mm (0,45kg/mm)	3,0 lb/mm
	Densidade de Massa Compactada, lb/ft ³ (15 kg/m ³)	27,5 lb/ft ³
25	Área Superficial, m ² /g	550 m ² /g
	<u>Perda de ignição (LOI)*,% em peso</u>	<u>2,8%</u>

*seco em 700 °C

Em uma forma de realização mais preferida, os extrusados compreendem cilindros tendo um comprimento médio de 3,0 mm a 8 mm, e um diâmetro médio de 0,5 mm a 8 mm. Um diâmetro médio preferido é 1,6

mm.

O Hidrocarboneto Aromático

Embora o método seja particularmente útil quando o agente de alquilação for usado para alquilar o benzeno, o benzeno substituído também pode ser alquilado usando o método. O benzeno substituído adequado compreende um ou mais substituintes que não interferem com a produção de composto aromático primariamente monoalquilado. Um exemplo de tais substituintes inclui, mas não é necessariamente limitado a eles, grupos de hidroxila. As misturas de hidrocarbonetos aromáticos também podem ser alquiladas.

A corrente de alimentação de benzeno adequadamente compreende 95% em peso ou mais, preferivelmente 98% em peso ou mais, mais preferivelmente 99% em peso ou mais de benzeno, como determinado pela análise cromatográfica de gás. O resíduo adequadamente compreende tolueno e outras impurezas de traço, preferivelmente a partir dos processos de fabricação de benzeno convencionais, tais como reforma de aromáticos e extração de benzeno. O uso do termo “consistindo essencialmente de” não é planejado para excluir as impurezas de traço observadas em tais correntes. Ver Robert A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw Hill (3rd Ed. 2004), aqui incorporado por referência.

O Agente de Alquilação

O agente de alquilação compreende propileno e buteno(s) linear(es), que são disponíveis de uma variedade de fontes. Os butenos lineares adequados são selecionados do grupo consistindo de buteno-1, trans-2-buteno, cis-2-buteno, e misturas destes. Um buteno linear preferido é trans-2-buteno, que é disponível de uma variedade de fontes, incluindo, mas não necessariamente limitado a elas, Scott Specialty Gases. Em uma forma de realização preferida, o agente de alquilação preferivelmente é de uma mistura molar de 1:4 a 4:1 de propileno para buteno(s) linear(es).

É preferível utilizar buteno(s) linear(es) tendo 2000 ppm ou menos de isobutileno, preferivelmente 500 ppm ou menos de isobutileno, mais preferivelmente 100 ppm ou menos de isobutileno. Teores mais baixos de isobutileno no(s) buteno(s) linear(es) resulta em quantidades mais baixas de produto t-butilado, que pode ser difícil para separar do produto s-butilado desejado.

O agente de alquilação tipicamente compreende alguns alcanos, diolefinas e alquinas. Preferivelmente, a quantidade de diolefinas e/ou alquinas é de 500 ppm ou menos, mais preferivelmente 200 ppm ou menos, o mais preferível 100 ppm ou menos. Cicloparafinas, tais como ciclopropano e ciclobuteno, também podem estar presentes na alimentação. Preferivelmente, a quantidade de ciclopropano e/ou ciclobuteno na alimentação é de 1000 ppm ou menos, mais preferivelmente 300 ppm ou menos, o mais preferível 100 ppm ou menos.

15 O Processo de Alquilação

Vários tipos de reatores podem ser usados no processo. Por exemplo, o processo pode ser realizado da maneira por batelada mediante a adição do catalisador e carga de alimentação aromática a um autoclave agitado, aquecendo para a temperatura de reação, e depois lentamente adicionando a carga de alimentação olefínica ou polialquilaromático. Um fluido de transferência de calor pode ser circulado através do envoltório do autoclave, ou um condensador pode ser fornecido, para remover o calor da reação e manter uma temperatura constante. O processo também pode ser executado em um modo de destilação catalítica. Ver, por exemplo, as Patentes

20
25 U.S. n^{os} 5.345.006; 5.262.576; 5.221.441; 5.204.064; 5.176.883; 5.120.403; 4.978.807; 4.950.834; cada uma das quais é aqui incorporada por referência.

Os processos industriais em grande escala podem empregar um reator de leito fixo que opera em um modo de fluxo ascendente ou fluxo descendente ou um reator de leito móvel que opera com fluxos de catalisador

e hidrocarboneto concorrentes ou contracorrentes. Estes reatores podem conter um leito catalisador único ou múltiplos leitos catalisadores e podem ser equipados para a adição interestágio de olefinas e esfriamento de interestágio. A adição de olefina de interestágio e mais a operação quase isotérmica intensificam a qualidade do produto e a vida de catalisador. Um reator de leito móvel torna possível a remoção contínua de catalisador gasto para regeneração e substituição por catalisadores novos ou regenerados.

Em uma forma de realização preferida, o processo de alquilação é realizado com a adição de carga de alimentação aromática em pelo menos dois estágios. Preferivelmente, existirão dois ou mais leitos catalisadores ou reatores em série, em que pelo menos uma parte da carga de alimentação é adicionada entre os leitos catalisadores ou reatores. O esfriamento interestágio pode ser executado mediante o uso de uma serpentina de esfriamento ou trocador térmico.

Por conveniência, os reatores podem às vezes ser referidos como “colunas” e a corrente do produto produzida pelo reator pode ser referida como uma “corrente de coluna”. Referência ao reator ou ao produto do reator como uma coluna ou produto de coluna não deve ser interpretado como limitativo das reivindicações para o uso de um tipo particular de reator.

A alquilação preferivelmente é conduzida usando um reator de leito fixo que opera sob condições de fase líquida pelo menos parciais. A taxa de alimentação de líquido total para o alquilador é de 40 g/h a 200 g/h por 25 g de peso total de catalisador de zeólito beta, incluindo aglutinante. De modo a manter pelo menos uma fase líquida parcial e minimizar a isomerização da cadeia principal de buteno(s) linear(es) para isobutileno, a temperatura no recipiente de reação é mantida de 100 °C a 150 °C, preferivelmente de 110 °C a 145 °C, mais preferivelmente de 120 °C a 140 °C. A pressão no recipiente de reação variará com a temperatura, mas geralmente é de 250 psig (1,7 MPa man.) a 350 psig (2,4 MPa man.), preferivelmente de 270 psig (1,9 MPa

man.) a 325 psig (2,2 MPa man.).

O nível desejado de conversão pode variar. O processo preferivelmente é contínuo para obter 50% ou mais, preferivelmente 95% ou mais, mais preferivelmente 99% ou mais, o mais preferível 99,9% ou mais de conversão tanto de propileno quanto de buteno(s) linear(es).

Embora o propileno e o(s) buteno(s) linear(es) possam ser convertidos com rendimentos essencialmente quantitativos, a seletividade com os respectivos produtos monoalquilados se difere. O uso de uma combinação de propileno e buteno(s) linear(es) como o agente de alquilação produz menos do que os moles totais projetados de di- e tri-alkil benzenos per 100 g de produto predito sob uma dada série de condições. Nas relações molares de propileno:buteno(s) linear(es) de 1:4 a 4:1, o processo produz pelo menos 10% menos, preferivelmente pelo menos 20% menos, mais preferivelmente pelo menos 30% menos do que os moles totais projetados de di- e tri-alkil benzenos per 100 g de produto predito sob as dadas condições, como mostrado na Fig. 1.

Mencionado de outra maneira, o processo produz seletividade ao sec-butilbenzeno de 98% ou mais, preferivelmente 99% ou mais, mais preferivelmente 99,5% ou mais, e seletividade ao cumeno de 95% ou mais, preferivelmente 97% ou mais.

Configurações de Processo

Várias configurações para operar o processo com ou sem um transalquilador são descritas nas Figuras de 2 a 9, que são diagramas de fluxo das variações no processo em que vários reatores são descritos como caixas.

As figuras de 2 a 5 descrevem várias configurações de processo em que um transalquilador é usado em paralelo com um alquilador.

Referindo-se à Figura 2, o benzeno e o agente de alquilação reciclados são alimentados para um alquilador 202. Benzeno novo, que pode incluir alguma umidade, é alimentado junto da corrente de alquilador à uma

coluna de extremidades leves 204. As extremidades leves e água são expurgadas, deixando ficar uma corrente de coluna de extremidade leve, que é alimentada a uma coluna de benzendo 206. Da mesma forma alimentada à coluna de benzeno é a corrente de transalquilação, debatida abaixo. O benzeno é recuperado da coluna de benzendo 206, deixando ficar uma corrente de coluna de benzeno exaurido de benzeno, que é alimentada para a coluna de alquil benzeno 208. O benzeno monoalquilado é coletado da coluna de alquil benzeno 208 como um produto final, deixando ficar uma corrente de coluna de alquil benzeno, que é alimentada para uma coluna de dialquil benzeno 210. Os pesados são removidos da coluna de dialquil benzeno 210, e a corrente de coluna de dialquil benzeno é alimentada para o transalquilador 212, junto do benzeno recuperado da coluna de benzeno 206. No transalquilador 212, um grupo de alquila de uma molécula de multialquil benzeno, preferivelmente dialquil benzeno, é usado para transalquilar uma molécula de benzeno virgem e produzir uma corrente de produto da transalquilação que compreende moléculas de benzeno e benzeno monoalquilado em excesso. A corrente de transalquilação é alimentada para a coluna de benzeno 206.

A Figura 3 é um diagrama de fluxo de um processo que reduz o custo de equipamento mediante a eliminação da coluna de extremidades leves (204 na figura 2). Nesta forma de realização, as extremidades leves e água são alimentadas a partir do alquilador 2020 junto do produto de alquilação diretamente à coluna de benzeno 206. As extremidades leves e água são expurgadas da coluna de benzeno 206, e o benzeno é recuperado da coluna de benzeno e alimentado ao transalquilador 212. A corrente de coluna de benzeno é alimentada à coluna de alquil benzeno 208. O resíduo do processo é o mesmo como descrito com respeito à Figura 2.

A Figura 4 é um diagrama de fluxo do processo usando uma coluna divisora de alquilado 214. Nesta forma de realização, o benzeno

recuperado da coluna de benzeno 206 é alimentado ao alquilador 202, junto do agente de alquilação. O benzeno novo é alimentado junto da corrente de alquilador para uma coluna de extremidades leves 204. As extremidades leves e água são expurgadas na coluna de extremidades leves e a corrente de coluna de extremidades leves é alimentada para uma coluna divisora de alquilado 214. A corrente de transalquilação também é alimentada para a coluna divisora de alquilado 214. A corrente de alimentação na coluna divisora de alquilado 214 é separada em um material mais leve, que é alimentado à coluna de benzeno 206 e um material mais pesado que é alimentado à coluna de dialquilbenzeno 210. Os pesados são removidos da coluna de dialquilbenzeno 210, e a corrente de coluna de dialquil benzeno é alimentada ao transalquilador 212. O benzeno recuperado é alimentado a partir da coluna de benzeno 206 para o transalquilador 212, e o produto de alquilbenzeno final é coletado da coluna de benzeno 206.

A Figura 5 é um diagrama de fluxo do processo usando uma coluna de parede dividida 216 em vez da (a) coluna de benzeno 206; (b) coluna de alquil benzeno 208; e, (c) coluna de dialquil benzeno 210. Nesta forma de realização, o benzeno reciclado e o agente de alquilação são alimentados para um alquilador 202. O benzeno novo, que pode incluir alguma umidade, é alimentado junto do produto alquilado para uma coluna de extremidades leves 204. As extremidades leves e água são expurgadas na coluna de extremidades leves e o resíduo é alimentado à coluna de parede dividida 216. Os pesados são removidos da coluna de parede dividida 216. O produto de alquilbenzeno final é recuperado como uma corrente separada da coluna de parede dividida 216. O benzeno é recuperado como uma corrente separada da coluna de parede dividida e alimentado para o transalquilador 212. Os benzenos multialquilados também são recuperados como uma corrente separada da coluna de parede dividida 216 e alimentados ao transalquilador 212.

As Figuras de 6 a 8 descreve os procedimentos em que não existe nenhum transalquilador 212, existe um alquilador/transalquilador combinado 218 (Fig. 8), ou o transalquilador 212 opera em série com o alquilador 202.

5 A Fig. 6 é um diagrama de fluxo do processo em que o transalquilador 212 está em série com o alquilador 202. Nesta forma de realização, o agente de alquilação e a corrente de transalquilador são alimentados no alquilador 202. A corrente de alquilador e o benzeno novo são alimentados na coluna de extremidades leves 204. As extremidades leves e
10 água são expurgadas na coluna de extremidades leves 204 e a corrente de coluna de extremidades leves é alimentada a uma coluna de benzeno 206. O benzeno é recuperado da coluna de benzeno e alimentado para o transalquilador 212. O(s) produto(s) de benzeno monoalquilados finais são extraídos da coluna de alquil benzeno 208, e a corrente da coluna de benzeno
15 remanescente é alimentada para a coluna de dialquil benzeno 210. Os pesados são removidos da coluna de dialquil benzeno 210, e a corrente de coluna de dialquil benzeno é alimentada para o transalquilador 212, junto do benzeno recuperado da coluna de benzeno 206. A corrente de transalquilação é alimentada ao alquilador 202.

20 A figura 7 é um diagrama de fluxo de um procedimento em que o benzeno recuperado da coluna de benzeno 206 é alimentado para o alquilador 202 junto do agente de alquilação. A corrente de coluna do alquilador é alimentado ao transalquilador 212, junto do dialquil benzeno recuperado da coluna de dialquil benzeno 210. O benzeno novo é alimentado
25 junto da corrente de transalquilador em uma coluna de extremidades leves 204. As extremidades leves e água são expurgadas na coluna de extremidades leves e a corrente de coluna de extremidades leves é alimentada na coluna de benzeno 206. Após a recuperação do benzeno, a corrente de coluna de benzeno é alimentada para a coluna de alquilbenzeno 208. Os pesados são

removidos da coluna de alquil benzeno 208, e o produto de alquilbenzeno final é coletado da coluna de alquilbenzeno 208. A corrente de coluna de alquilbenzeno é alimentada à coluna de dialquil benzeno 210. Os pesados são removidos, e a corrente de coluna de dialquil benzeno resultante é alimentada para o transalquilador 212.

A Figura 8 é um diagrama de fluxo de um procedimento usando um alquilador/transalquilador 218. O benzeno recuperado da coluna de benzeno 206 é alimentado ao alquilador/transalquilador 218 junto do agente de alquilação e dialquil benzeno da coluna de dialquil benzeno 210. Geralmente, o alquilador/transalquilador 218 compreende dois leitos catalisadores, um leito compreendendo zeólito beta para a monoalquilação de benzeno, e um leito compreendendo o catalisador e transalquilação. O benzeno é alquilado pelo zeólito beta, e o(s) dialquil benzeno(s) é/são transalquilados pelo segundo leito catalisador. Os catalisadores adequados para a transalquilação incluem, mas não são necessariamente limitados a eles, zeólitos de grandes poros (preferivelmente tendo um diâmetro de poro médio de 7 Å ou mais, mais preferivelmente mais do que 7 Å), tais como zeólito Y, trifluoreto de boro, ácido fosfórico líquido e sólido, e ácido sulfúrico. Os zeólitos beta são úteis para a transalquilação de di- e tri-isopropil benzeno, mas não funcionam igualmente na transalquilação de di-sec-butilbenzenos. Os catalisadores de transalquilação preferidos são o zeólito Y e o ácido fosfórico sólido.

Ainda referindo-se à Figura 8, a corrente de alquilador/transalquilador é alimentada, junto do benzeno novo, para uma coluna de extremidades leves 204. As extremidades leves e água são expurgadas na coluna de extremidades leves 204 e a corrente de coluna de extremidades leves é alimentada na coluna de benzeno 206. O benzeno é recuperado da coluna de benzeno 206 e alimentado para o alquilador/transalquilador 218. A corrente de coluna de benzeno

remanescente é alimentada à coluna de alquilbenzeno 208. O produto de alquilbenzeno final é removido da coluna de alquilbenzeno 208, e a corrente de alquilbenzeno remanescente é alimentada para a coluna de dialquilbenzeno 210. Os pesados são removidos da coluna de dialquilbenzeno 210, e a corrente de coluna de dialquilbenzeno é alimentada para o alquilador/transalquilador 218.

A Figura 9 é um diagrama de fluxo de um procedimento que não utiliza um transalquilador 212. Neste processo, o agente de alquilação e o benzeno recuperados da coluna de benzeno são alimentados no alquilador 202. Geralmente, o alquilador 202 compreende dois leitos de catalisador, um leito compreendendo o zeólito beta para a monoalquilação de benzeno, e um leito que compreende o catalisador de transalquilação.

A corrente de alquilador/transalquilador é alimentada, junto do benzeno novo, em uma coluna de extremidades leves 204. As extremidades leves e água são expurgadas na coluna de extremidades leves 204 e a corrente de coluna de extremidades leves é alimentada na coluna de benzeno 206. O benzeno é recuperado da coluna de benzeno 206 e a corrente de coluna de benzeno é alimentada à coluna de alquilbenzeno 208. Os pesados são removidos e o produto de alquilbenzeno final é removido da coluna de alquilbenzeno 208.

Modificações podem ser feitas nas formas de realização anteriores, incluindo, mas não necessariamente limitadas às que seguem. O benzeno pode ser introduzido diretamente ao alquilador e/ou transalquilador se o benzeno não estiver demasiado úmido. Outras colunas/reatores podem ser usadas dependendo da qualidade dos mecanismos alimentadores. Por exemplo, uma coluna pode ser substituída entre a coluna de benzeno 206 e a coluna de alquilbenzeno 208 para remover o etilbenzeno se existir também muito etileno na alimentação de olefina, ou se também muito etileno for produzido no alquilador ou no transalquilador. O benzeno de reciclo pode ser

fornecido com uma corrente de expurgo para impedir a formação de não aromáticos, que podem ser formados nos reatores (por exemplo, dímero de propileno) ou presentes no benzeno novo (por exemplo, metil pentanos). E, as alimentações de benzeno e/ou olefina podem ser tratadas para remover
5 impurezas deletérias.

O processo foi operado durante mais de 2.500 horas sem desativação perceptível do catalisador de zeólito beta. Quando a eficiência de conversão diminui, o catalisador ou pode ser substituído ou regenerado. A regeneração geralmente é executada pela extração de hidrogênio quente ou
10 pela regeneração oxidativa em temperatura elevada usando correntes de gás contendo oxigênio, tais como ar ou oxigênio diluído nas misturas de nitrogênio.

Preferivelmente, os reagentes são armazenados sob condições que evitam a contaminação. Em uma forma de realização preferida, os
15 reagentes são armazenados sob nitrogênio seco e transferidos diretamente para o reator para se evitar qualquer contaminação.

O pedido será mais claramente compreendido com referência aos exemplos que seguem, que são ilustrativos apenas e não devem ser interpretados como limitativos das reivindicações.

20 CONDIÇÕES

Os testes de alquilação foram executados usando misturas de propileno e várias olefinas tendo quatro átomos de carbono usando os seguintes procedimentos e materiais.

Catalisador

25 O pó de zeólito beta usado no exemplos que seguem era CP 814E, um pó de zeólito beta que compreende zeólito na forma de hidrogênio, comercialmente disponível da Zeolyst International. O pó de zeólito beta real usado nos seguintes Exemplos possui as seguintes propriedades:

Na ₂ O,% em peso	0,02%
-----------------------------	-------

Relação molar de sílica para alumina	21,2
Área superficial, m ² /g	670 m ² /g

Uma mistura de 80% em peso de pó de zeólito beta e 20% em peso de aglutinante de alumina foi formada e extrusada para formar extrusados tendo as seguintes propriedades:

Comprimento Médio, mm	4,2 mm
Diâmetro Médio, mm	1,62 mm
Resistência ao esmagamento (bigorna), lb/mm (0,45kg/mm)	3,0 lb/mm
Densidade de Massa Compactada, lb/ft ³ (15 kg/m ³)	27,5 lb/ft ³
10 Área Superficial, m ² /g	550 m ² /g
LOI,% em peso	2,8%

O catalisador usado nos Exemplos que seguem estava na forma de cilindros tendo um diâmetro médio de 1,6 mm. O produto é disponível da Zeolyst International sob o nome CP786.

15 Reagentes

O benzeno foi obtido da Aldrich Chemical Company enquanto o propileno e os butenos (trans-2-buteno ou isobutileno) foram obtidos da Scott Specialty Gases. Os reagentes foram armazenados sob nitrogênio seco e transferidos diretamente para o reator para se evitar contaminação.

20 Micro-reator de Alquilação de Laboratório

Um micro-reator para o estudo da alquilação de benzeno com olefinas tendo três e/ou quatro átomos de carbono foi construído para operar em um fluxo descendente, modo de carga líquida. Em cada experiência, o benzeno e a(s) olefina(s) leves foram bombeadas para dentro do reator com o auxílio de uma bomba de cromatografia líquida de pressão elevada (HPLC) Beckman. A mistura de olefina e benzeno foi depois deixada reagir sobre o catalisador de zeólito beta ácido nas condições de reação desejadas.

O tubo de reator foi produzido de 316 SS e equipado com cabeçotes 416 SS para minimizar a escoriação. O tubo do reator era de 68,58

cm (27 polegadas) de comprimento e tinha um diâmetro externo de 2,54 cm (1,00 polegada) e um diâmetro interno de 1,47 cm (0,58 polegada). Um termorreservatório que aumenta o centro do tubo do reator foi conectado no fundo do reator. O termorreservatório alojava um par térmico de ponto 7
5 durante a operação que monitorava as temperaturas nas 7 posições uniformemente espaçadas dentro do tubo do reator. Uma fornalha Lindberg de 4 zonas com 60,96 cm (24 polegadas) de comprimento foi usada para aquecer o tubo do reator.

Após sair do tubo do reator, os produtos gasosos e líquidos
10 foram analisados usando cromatografia gasosa (GC), cromatografia gasosa-espectroscopia de massa (GC-MS) e ressonância magnética nuclear (NMR).

O reator foi carregado a partir do fundo. Uma quantidade pequena de lã de vidro foi colocada sobre o termorreservatório e apertada para baixo no comprimento do tubo. Um leito de carbureto de silício (malha 20)
15 foi adicionado de modo que quando o leito de catalisador foi carregado, residiu perto da zona três e em cima da zona quatro na fornalha de quatro zonas. Após o SiC de malha 20 ter sido carregado, outro tampão pequeno de lã de vidro foi adicionado para manter o SiC no lugar. Um total de 25,0 gramas de catalisador de zeólito beta foram divididos em quatro partes iguais
20 e misturados uniformemente com um peso igual de SiC de malha 60 a 80. As quatro porções iguais de catalisador e diluente foram despejados no tubo do reator enquanto foi suavemente derivado. Após a mistura de catalisador/SiC ter sido carregada, uma outra peça de lã de vidro foi inserida dentro do reator. SiC de malha 20 suficiente foi depois adicionado para quase encher o reator.
25 O vazio remanescente foi enchido com um tampão final de lã de vidro e um pequeno espaçador de metal oco encaixado. Durante o processo de carga do reator, o termorreservatório ficou centrado no tubo do reator. Assim que o tubo do reator foi apropriadamente enchido, o cabeçote do reator superior foi instalado e o par térmico digestivo de múltiplos pontos foi inserido no

termorreservatório do reator.

Operação de Micro-reator

O tubo do reator foi colocado na fornalha e todos os quatro dos pares térmicos da camada externa da fornalha foram verificados com relação ao próprio posicionamento (no meio de suas zonas de aquecimento correspondentes) antes do fechamento da fornalha. A porta da fornalha articulada foi fechada e as tarraxas de trava foram apertadas para garantir bom contato entre o tubo do reator e a fornalha. O reator foi depois ligado à entrada e saída da tubulação do reator.

Um encaixe T no cabeçote superior do reator permitiu o gás de nitrogênio ser adicionado ao reator durante a secagem completa do catalisador para secar o catalisador. Durante a operação, esta linha de gás foi bloqueada e apenas a alimentação de líquido foi adicionada ao tubo do reator. O reator foi pressurizado lentamente por 5 psig (0,03 MPa man.) e depois uma taxa de fluxo de nitrogênio de 10 litros/hora foi estabelecida. O leito de catalisador foi aquecido para uma temperatura de leito de 140 °C em uma taxa de aquecimento de 20 °C per hora e deixado se equilibrar durante 16 horas a 140 °C. A temperatura de leito de catalisador foi ajustada para a temperatura de reação desejada especificada no Exemplo e depois o reator foi pressurizado lentamente para a pressão de teste mediante o ajuste da pressão sobre o regulador da cúpula. O fluxo de nitrogênio foi interrompido. A alimentação foi introduzida na taxa de alimentação desejada e a composição de alimentação e os produtos do reator foram experimentados regularmente para determinar a conversão e seletividade por uma variedade de métodos analíticos (GC, GC/MS, NMR, etc). As quantidades de monoalquilaromáticos, di-alquilaromáticos, e outros produtos tais como oligômeros de olefina foram medidas e quantificadas. Um resumo das condições de alquilação usadas durante o teste é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de Teste de Alquilação Aromática Padrão

Temperatura:	100 a 150 °C
Pressão:	250 a 350 psig (1,7 a 2,4 MPa man.)
Design do Reator:	Fase líquida, fluxo descendente
Taxa de alimentação de líquido total:	40 a 200 g/h
Carga de alimentação:	1 a 4% em peso
Catalisador de Olefina(s) em Benzeno:	25 g de 1,6 mm Cyl. CP 786

Exemplo 1Reação de Propileno com Benzeno

Benzeno e propileno foram reagidos pelo catalisador CP 786 nas condições delineadas na Tabela 2. A conversão completa do propileno foi observada. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 2. O produto obtido foi observado conter uma quantidade significativa de isômeros de di-isopropil benzeno, tais como 1,2-di-isopropil benzeno, (1,2-DIPB) 1,3-di-isopropil benzeno, (1,3-DIPB) e 1,4 di-isopropil benzeno (1,4-DIPB) e ainda um pouco de 1,3,5-tri-isopropil benzeno (1,3,5-TIPB).

Tabela 2. Alquilação de Benzeno com Propileno

Condições		
Tempo na Corrente (h)		119
Temperatura (graus C)		133
Pressão de Operação (psig) (6,9 kPa man.)		291
Taxa de Alimentação		151
Total de Olefina + Benzeno (g/h)		
	Carga de alimentação	Produto
Propileno (%/p)	1,211	<0,001*
Propileno (moles/100 g)	0,0287	*
Benzeno (%/p)	98,501	96,263
Cumeno (%/p)	<0,001*	3,356
1,3-DIPB ((%/p)	<0,001*	0,022
1,4-DIPB ((%/p)	<0,001*	0,024
1,3,5-TIPB ((%/p)	<0,001*	0,007
% de Conversão de Propileno		>99,9
% de Seletividade em cumeno		97,0
Moles Totais de di- e tri-propil benzeno produzido / 100 g de produto		0,00038

* Não detectado por GC.

Exemplo 2

Reação de Propileno com Benzeno

Uma concentração mais elevada de propileno (2,013% em peso) do que usada no Exemplo 1 foi reagida com benzeno sobre o catalisador CP 786 em condições similares delineadas na Tabela 3. A conversão completa do propileno foi observada. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 3. O produto obtido foi observado conter quantidades mais elevadas dos isômeros de di-isopropil benzeno e 1,3,5-tri-isopropil benzeno.

Tabela 3. Alquilação de Benzeno com Propileno

Condições		
Tempo na Corrente (h)		160
Temperatura (graus C)		132
Pressão de Operação (psig) (6,9 kPa man.)		290
Taxa de Alimentação		151
Total de Olefina + Benzeno (g/h)		
	Carga de alimentação	Produto
Propileno (%/p)	2,013	<0,001*
Propileno (moles/100 g)	0,0478	*
Benzeno (%/p)	97,731	94,002
Cumeno (%/p)	<0,001*	5,485
1,3-DIPB ((%/p)	<0,001*	0,074
1,4-DIPB ((%/p)	<0,001*	0,083
1,3,5-TIPB ((%/p)	<0,001*	0,023
% de Conversão de Propileno		>99,9
% de Seletividade em cumeno		95,4
Moles Totais de di- e tri-propil benzeno produzido / 100 g de produto		0,00124

* Não detectado por GC.

Os moles totais de di- e tri-propil benzeno no produto (0,00124) é o ponto de dados na extremidade direita da linha Y, e o ponto de dados na extremidade direita da linha X.

Exemplo 3

Reação de trans-2-Buteno com Benzeno

Benzeno e trans-2-buteno foram reagidos sobre o catalisador CP 786 nas condições delineadas na Tabela 4. A conversão completa do trans-2-buteno foi observada. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 4, Sec-butil benzeno foi formado com seletividade muito elevada. Apenas quantidades pequenas de di-sec-butil benzenos (DSBB) foram

observadas. Nenhum tri-alquil benzeno foi observado no produto.

Tabela 4. Alquilação de Benzeno com trans-2-Buteno

Condições		
Tempo na Corrente (h)		166
Temperatura (graus C)		132
Pressão de Operação (psig) (6,9 kPa man.)		290
Taxa de Alimentação		155
Total de Olefina + Benzeno (g/h)		
	Carga de alimentação	Produto
<i>trans</i> -2-buteno (%/p)	1,610	<0,001*
<i>trans</i> -2-buteno (%/p) (moles/100 g)	0,0287	*
Benzeno (%/p)	98,049	95,846
Sec-butil benzeno (%/p)	<0,001*	3,832
1,3-DSBB ((%/p)	<0,001*	0,005
1,4-DSBB ((%/p)	<0,001*	0,006
1,3,5-TSBB ((%/p)	<0,001*	<0,001*
% de Conversão de <i>trans</i> -2-buteno		>99,9
% de Seletividade em sec-butil benzeno		99,5
Moles Totais de di- e tri-alquil benzeno produzido / 100 g de produto		0,00006

* Não detectado por GC.

Exemplo 4

5 Reação de trans-2-Buteno com Benzeno

Após mais de 2425 horas de operação, benzeno e uma concentração mais elevada de trans-2-buteno foram reagidos sobre o catalisador CP 786 nas condições delineadas na Tabela 5. A conversão completa do trans-2-buteno foi observada. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 5, Sec-butil benzeno foi mais uma vez formado com seletividade muito elevada com apenas pequenas quantidades de di-sec-butil benzenos (DSBB) foram observadas. Nenhum tri-alquil benzeno foi observado no produto.

Tabela 5. Alquilação de Benzeno com trans-2-Buteno

Condições		
Tempo na Corrente (h)		2440
Temperatura (graus C)		133
Pressão de Operação (psig) (6,9 kPa man.)		288
Taxa de Alimentação		156
Total de Olefina + Benzeno (g/h)		
	Carga de alimentação	Produto
<i>trans</i> -2-buteno (%/p)	2,681	<0,001*
<i>trans</i> -2-buteno (%/p) (moles/100 g)	0,0478	*
Benzeno (%/p)	97,041	95,812
sec-butil benzeno (%/p)	<0,001*	3,832
1,3-DSBB ((%/p)	<0,001*	0,010
1,4-DSBB ((%/p)	<0,001*	0,026
1,3,5-TSBB ((%/p)	<0,001*	<0,001*
% de Conversão de <i>trans</i> -2-buteno		>99,9
% de Seletividade em cumeno		99,0
Moles Totais de di- e tri-alkil benzeno produzido / 100 g de produto		0,00019

* Não detectado por GC.

Exemplo 5

Reação de uma mistura molar de 1:1 de Propileno e trans-2-buteno com benzeno

5

10

Uma mistura de olefina de 50% de propileno e 50% trans-2-buteno (em uma base molar) foi reagida com o catalisador CP 786 nas condições delineadas na Tabela 6. A conversão completa das olefinas C₃/C₄ foi observada. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 6. Sec-butil benzeno e cumeno foram formados com seletividade elevada com uma menor quantidade de di e tri-alkil benzenos do que esperada. Devido ao fato de que uma mistura de olefinas foi usada, o produto não continha espécies de di-alkil benzeno contendo uma cadeia tanto C₃ quanto C₄ no produto.

Tabela 6. Alquilação de Benzeno com uma mistura molar de 1:1 de propileno e trans-2-Buteno

Condições		
Tempo na Corrente (h)		625
Temperatura (graus C)		133
Pressão de Operação (psig) (6,9 kPa man.)		288
Taxa de Alimentação		154
Total de Olefina + Benzeno (g/h)		
	Carga de alimentação	Produto
<i>trans</i> -2-buteno (%/p)	1,340	<0,001*
Propileno (%/p)	0,971	<0,001*
Moles de propileno + <i>trans</i> -2-buteno, (moles/100 g)	0,0478	*
Benzeno (%/p)	97,475	94,059
sec-butil benzeno (%/p)	<0,001*	3,175
Cumeno (%/p)	<0,001*	2,692
1,3-DIPB ((%/p)	<0,001*	0,012
1,4-DIPB ((%/p)	<0,001*	0,014
1,3,5-TIPB ((%/p)	<0,001*	0,004
1,3-DSBB (%/p)	<0,001*	0,005
1,4-DSBB (%/p)	<0,001*	0,005
1,3,5-TSBB (%/p)	<0,001*	<0,001*
Outros di-alquil benzenos	<0,001*	0,031
% de conversão de propileno e <i>trans</i> -2-buteno		>99,9
% de seletividade em cumeno		97,1
% de seletividade de sec-butil benzeno		99,0
Moles Totais de di- e tri-alquil benzeno produzido / 100 g de produto		0,00041

* Não detectado por GC.

Exemplo 6

5 Reação de uma mistura molar de 4:1 de Propileno e *trans*-2-buteno com benzeno

Uma mistura de olefina de 80% de propileno e 20% *trans*-2-buteno (em uma base molar) foi reagida com o catalisador CP 786 nas condições delineadas na Tabela 7. A conversão completa das olefinas C₃/C₄ foi observada. Sec-butil benzeno e cumeno foram formados com seletividade elevada com uma menor quantidade de di e tri-alquil benzenos produzidos do que quando um número similar de moles de apenas propileno foi usado (Exemplo 2). A quantidade total de moles de di- e tri- alquil benzenos produzida per 100 g de produto foi de 0,00074 mol. Isto foi pelo menos 38%

menor do que a quantidade predita (aproximadamente 0,001 mol) com base na interpolação das quantidades produzidas usando o mesmo número de moles de propileno ou trans-2-buteno unicamente (ver a Figura 1).

Tabela 7. Alquilação de Benzeno com uma mistura molar de 4:1 de propileno e trans-2-Buteno

Condições		
Tempo na Corrente (h)		668
Temperatura (graus C)		133
Pressão de Operação (psig) (6,9 kPa man.)		288
Taxa de Alimentação		152
Total de Olefina + Benzeno (g/h)		
	Carga de alimentação	Produto
trans-2-buteno (%/p)	0,536	<0,001*
Propileno (%/p)	1,609	<0,001*
Moles de propileno + trans-2-buteno, (moles/100 g)	0,0478	*
% de Conversão de propileno e trans-2-buteno		>99,9
Moles Totais de di- e tri-propil benzeno produzido / 100 g de produto		0,00074

* Não detectado por GC.

Exemplo 7

Reação de uma mistura molar de 1:4 de Propileno e trans-2-buteno com benzeno

10 Uma mistura de olefina de 20% de propileno e 80% trans-2-buteno (em uma base molar) foi reagida com o catalisador CP 786 nas condições delineadas na Tabela 8. A conversão completa das olefinas C₃/C₄ foi novamente observada. Sec-butil benzeno e cumeno foram formados com seletividade elevada com uma menor quantidade de di e tri-alkil benzenos

15 produzidos do que quando um número similar de moles de apenas propileno foi usado (Exemplo 2). A quantidade total de moles de di- e tri- alkil benzenos produzida per 100 g de produto foi de 0,00026 mol. Isto foi pelo menos 53% menor do que a quantidade predita (0,0004 mol) com base na interpolação das quantidades produzidas usando o mesmo número de moles

20 de propileno ou trans-2-buteno unicamente (ver a Figura 1).

Tabela 8. Alquilação de Benzeno com uma mistura molar de 1:4 de propileno e trans-2-Buteno

Condições		
Tempo na Corrente (h)		699
Temperatura (graus C)		133
Pressão de Operação (psig) (6,9 kPa man.)		288
Taxa de Alimentação		154
Total de Olefina + Benzeno (g/h)		
	Carga de alimentação	Produto
trans-2-buteno (%/p)	2,146	0,001*
Propileno (%/p)	0,402	<0,001*
Moles de propileno + trans-2-buteno, (moles/100 g)	0,0478	*
% de Conversão de propileno e trans-2-buteno		>99,9
Moles Totais de di- e tri-propil benzeno produzido / 100 g de produto		0,00026

* Não detectado por GC.

Os resultados dos Exemplos de 1 a 7 indicam que quantidades
 5 reduzidas de di- e tri-alquil benzenos são produzidos quando um ou mais butenos lineares são adicionados ao propileno durante a alquilação de benzeno usando o catalisador de beta zeólito. Isto é claramente visto na Figura 1.

Exemplo 8

10 Reação de trans-2-buteno com benzeno quando 0,11% em peso de isobutileno for adicionado

A carga de alimentação usada no Exemplo 3 (benzeno e trans-2-buteno) foi reforçada com 0,11% em peso de isobutileno de modo a examinar o impacto de isobutileno sobre a alquilação de benzeno. A mistura reforçada foi reagida sobre o catalisador de CP 786 nas condições delineadas
 15 na Tabela 9. A conversão completa do buteno linear foi observada embora o isobutileno não foi completamente convertido. O sec-butil benzeno foi formado com seletividade levemente mais baixa do que no Exemplo 3 junto da produção observada de um pouco de terc-butilbenzeno. Visto que o terc-butil benzeno e o sec-butil benzeno possuem pontos de ebulição próximas um
 20 do outro, eles podem ser difíceis de se separar por simples destilação. É

portanto recomendável minimizar a quantidade de isobutileno usada quando submeter a alquilação o benzeno com um ou mais butenos lineares de modo a simplificar a purificação de sec-butil benzeno.

A quantidade total de moles de di-alkil benzenos produzida per 100 g de produto foi 0,0006 moles. Nenhum tri-alkil benzeno foi observado no produto. Isto foi similar àquele observado no Exemplo 3. No entanto, uma quantidade mais elevada de octenos foi observada no produto quando o isobutileno foi usado. Estes octenos foram principalmente ramificados e foram provavelmente produzidos através da dimerização de isobutileno.

10 Tabela 9. Alquilação de Benzeno com trans-2-Buteno (reforçado com 0,11% em peso de Isobutileno)

Condições

Tempo na Corrente (h)	186
Temperatura (graus C)	132
Pressão de Operação (psig) (6,9 kPa man.)	290
Taxa de Alimentação	156
Total de Olefina + Benzeno (g/h)	

	Carga de alimentação	Produto
Isobutileno	0,110	0,013
trans-2-buteno (%/p)	1,608	<0,001*
trans-2-buteno	0,028	*
Benzeno (%/p)	97,941	95,732
sec-butil benzeno (%/p)	<0,001*	3,738
% de conversão de isobutileno		88,2
% de conversão de trans-2-buteno		>99,9
% de seletividade em sec-butil-benzeno		99,4
Moles de propileno + trans-2-buteno, (moles/100 g)		0,00006

* Não detectado por GC.

Comentários Gerais

Os testes de alquilação foram conduzidos em um reator de leito fixo em escala de laboratório operando sob condições de fase líquida. Os reagentes foram cuidadosamente misturados e depois passados por um catalisador de zeólito beta CP786, fabricado por Zeolyst International. As condições de teste foram similares às condições usadas nas usinas de cumeno modernas. Os resultados mostraram que o sec-butilbenzeno pode ser produzido em uma seletividade de até 99,5% enquanto o cumeno foi

produzido com uma seletividade de 98,5% ou menos quando as alimentações de buteno linear/propileno foram usadas em uma concentração entre 1 e 4 por cento molar na alimentação rica em benzeno. A quantidade de dialquilbenzenos e trialquilbenzenos produzida com as alimentações de buteno linear/propileno foi observada estar ao redor de 30% mais baixa do que predita com base na concentração de agente de alquilação e a mistura molar de propileno e buteno(s) linear(es). A diferença na quantidade de dialquilbenzenos e os trialquilbenzenos produzidos foi responsável pelas principais diferenças nas seletividades observadas. A seletividade mais elevada para o sec-butilbenzeno observada pode permitir uma redução no tamanho do transalquilador necessário.

Em outros testes, o impacto de isobutileno na carga de buteno linear usada foi investigado. Quando o isobutileno foi adicionado à carga de alimentação de buteno linear, a quantidade de terc-butilbenzeno produzida aumentou. Ao mesmo tempo, dímeros de octeno no efluente começariam a ser observados. Estas experiências sugerem que o isobutileno necessita ser mantido em um nível muito baixo na alimentação de modo a atenuar a formação de terc-butilbenzeno que é difícil de se separar por simples destilação. Felizmente, a temperatura em que a reação de alquilação é executada é baixa o bastante para minimizar a isomerização da cadeia principal dos buteno(s) linear(es) em isobutileno.

A estabilidade operacional do catalisador de zeólito beta foi examinada. Enquanto se opera nas condições usadas no teste, o catalisador foi operado durante mais de 2.500 horas sem desativação perceptível.

As pessoas de habilidade usual na técnica reconhecerão que muitas modificações podem ser feitas ao precedente sem divergir do seu espírito e escopo. A forma de realização aqui descrita significa ser apenas ilustrativa e não deve ser tomada como limitativa da invenção, que é definida nas reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para aumentar a seletividade da alquilação aromática para monoalquilação, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 fornecer uma corrente de alimentação consistindo essencialmente de uma concentração de agente de alquilação e um excesso estequiométrico de benzeno, dito agente de alquilação consistindo essencialmente de uma mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es); e,

10 colocar em contato dita corrente de alimentação com uma quantidade cataliticamente eficaz de zeólito beta sob as condições de reação de alquilação que aumenta a seletividade da alquilação para monoalquilação comparado com a seletividade predita para a monoalquilação com base na concentração do agente de alquilação e sobre a mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es).

15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ainda compreende:

fornecer dita concentração de 1 a 4 por cento molar de agente de alquilação, dito agente de alquilação compreendendo 200 ppm ou menos de isobutileno;

20 fornecer de uma mistura molar de 1:4 a 4:1 de propileno a um ou mais buteno(s) linear(es); e,

manter uma temperatura de reação que minimiza a isomerização da cadeia principal do um ou mais buteno(s) linear(es) no isobutileno.

25 3. Método de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de produzir moles totais efetivos de compostos aromáticos di- e tri-alquilados em relações molares de propileno:buteno(s) linear(es) de 1:4 a 4:1, ditos moles totais efetivos sendo pelo menos 10% menor do que os moles totais projetados de di- e tri-alquil benzenos per 100 g

de produto predito com base na concentração de agente de alquilação e da mistura molar de propileno e um ou mais butenos lineares.

4. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que ditas condições compreendem:

5 uma temperatura de reação de 100 °C a 150 °C; e,
 uma pressão de reação de 250 psig (1,7 MPa man.) a 350 psig
(2,4 MPa man.).

5. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que ditas condições compreendem:

10 uma temperatura de reação de 110 °C a 145 °C; e,
 uma pressão de reação de 270 psig (1,9 MPa man.) a 325 psig
(2,2 MPa man.); e

 uma taxa de alimentação líquida total de 40 g/h a 200 g/h para
25 g de peso total do catalisador, com base no peso combinado de pó de
15 catalisador de zeólito beta e aglutinante.

6. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que ditas condições produzem:

 conversão de 99% ou mais de dita concentração de um ou mais
butenos lineares; e,
20 conversão de 99% ou mais de dita concentração de propileno.

7. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a produção de

 seletividade ao sec-butilbenzeno de 98% ou mais; e,
 seletividade ao cumeno de 95% ou mais.

25 8. Método para aumentar a seletividade da alquilação
aromática para monoalquilação, caracterizado pelo fato de que compreende:

 fornecer uma corrente de alimentação consistindo
essencialmente de uma concentração de agente de alquilação e um excesso
estequiométrico de benzeno, dito agente de alquilação consistindo

essencialmente de uma mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es); e,

colocar em contato dita corrente de alimentação com uma quantidade cataliticamente eficaz de zeólito beta sob as condições de reação de alquilação que produzem moles totais efetivos de compostos aromáticos di- e tri-alquilados per 100 g de produto em relações molares de propileno:buteno(s) linear(es) de 1:4 a 4:1, ditos moles totais efetivos sendo pelo menos 10% menor do que os moles totais projetados de di- e tri-alquil benzenos per 100 g de produto predito com base na concentração de agente de alquilação e a mistura molar.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de produzir moles totais efetivos de compostos aromáticos di- e tri-alquilados per 100 g de produto em relações molares de propileno:buteno(s) linear(es) de 1:4 a 4:1, ditos moles totais efetivos sendo pelo menos 30% menor do que os moles totais projetados de di- e tri-alquil benzenos per 100 g de produto predito com base na concentração de agente de alquilação e da mistura molar.

10. Método de acordo com as reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que ainda compreende:

fornecer dita concentração compreendendo de 1 a 4 por cento molar de agente de alquilação, dito agente de alquilação compreendendo 200 ppm ou menos de isobutileno;

fornecer de uma mistura molar de 1:4 a 4:1 de propileno a um ou mais buteno(s) linear(es);

manter uma temperatura de reação de 100 °C a 150 °C; e

manter uma pressão de reação de 250 psig (1,7 MPa man.) a 350 psig (2,4 MPa man.).

11. Método para aumentar a seletividade da alquilação aromática para monoalquilação, caracterizado pelo fato de que compreende:

fornecer uma corrente de alimentação consistindo essencialmente de agente de alquilação e um excesso estequiométrico de benzeno, dito agente de alquilação consistindo essencialmente de uma mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es); e,

5 colocar em contato dita corrente de alimentação com uma quantidade cataliticamente eficaz de zeólito beta sob as condições de reação de alquilação que aumentam a seletividade da alquilação para monoalquilação comparado com a seletividade predita para a monoalquilação com base na concentração do agente de alquilação e sobre a mistura molar de propileno e
10 um ou mais buteno(s) linear(es), produzindo uma corrente de produto alquilador;

 remover o benzeno de dita corrente de produto alquilador, produzindo uma corrente esgotada de benzeno; e

 recuperar dito benzeno monoalquilado de dita corrente
15 esgotada de benzeno.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de produzir moles totais efetivos de compostos aromáticos di- e tri-alquilados per 100 g de produto em relações molares de propileno:buteno(s) linear(es) de 1:4 a 4:1, ditos moles totais efetivos sendo pelo menos 20%
20 menor do que os moles totais projetados de di- e tri-alquil benzenos per 100 g de produto predito com base na concentração de agente de alquilação e da mistura molar.

13. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que ainda compreende

25 remover as extremidades leves e água de dito produto alquilador, produzindo uma corrente de coluna de extremidades leves;

 reciclar dito benzeno removido de dita corrente de produto alquilador em dito alquilador.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado

pelo fato de que dita recuperação de dito benzeno monoalquilado produz um resíduo, dito método ainda compreendendo a separação de uma corrente de dialquil benzeno de dito resíduo.

5 15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que ainda compreende

colocar em contato dito resíduo com um catalisador de transalquilação sob condições eficazes para produzir benzeno monoalquilado suplementar;

recuperar dito benzeno monoalquilado suplementar.

10 16. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que ainda compreende remover as extremidades leves e água de dito produto alquilador, produzindo uma corrente de coluna de extremidades leves.

15 17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a reciclagem de dito benzeno removido de dita corrente de produto alquilador em dito alquilador.

18. Método de acordo com as reivindicações de 11 a 17, caracterizado pelo fato de que ainda compreende:

20 fornecer dita concentração compreendendo de 1 a 4 por cento molar de agente de alquilação, dito agente de alquilação compreendendo 200 ppm ou menos de isobutileno;

fornecer uma mistura molar de 1:4 a 4:1 de propileno em um ou mais buteno(s) linear(es);

25 manter uma temperatura de reação de 100 °C a 150 °C; e,
manter uma pressão de reação de 250 psig (1,7 MPa man.) a 350 psig (2,4 MPa man.).

19. Método de acordo com as reivindicações de 11 a 18, caracterizado pelo fato de que ditas condições produzindo:

conversão de 99% ou mais de dita concentração de um ou mais

butenos lineares; e,

conversão de 99% ou mais de dita concentração de propileno.

20. Método de acordo com as reivindicações 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que ainda compreende fornecer dito catalisador de transalquilação selecionado do grupo consistindo de zeólito Y e ácido fosfórico sólido.

21. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que compreende produzir

seletividade ao sec-butilbenzeno de 98% ou mais; e,

10 seletividade ao cumeno de 95% ou mais.

22. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que compreende produzir

seletividade ao sec-butilbenzeno de 99,5% ou mais; e,

seletividade ao cumeno de 97% ou mais.

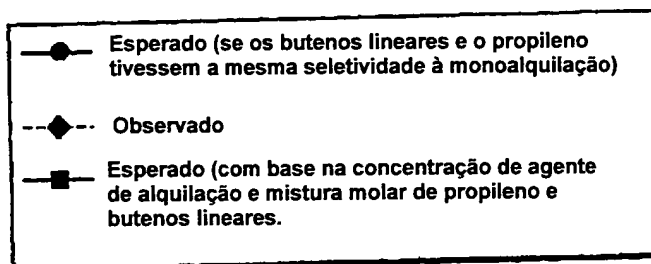
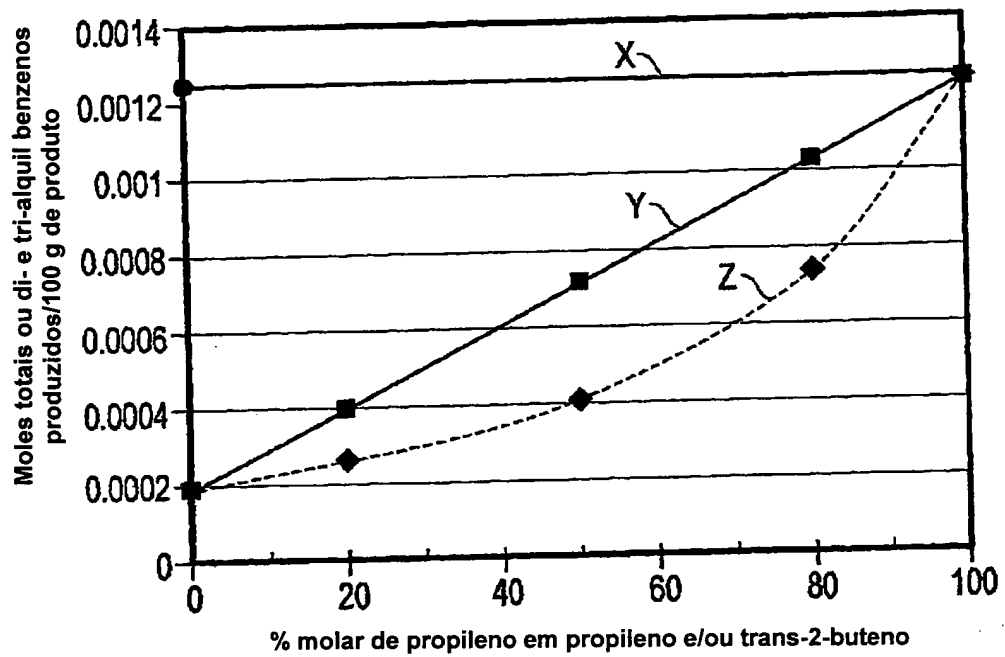


FIG. 1

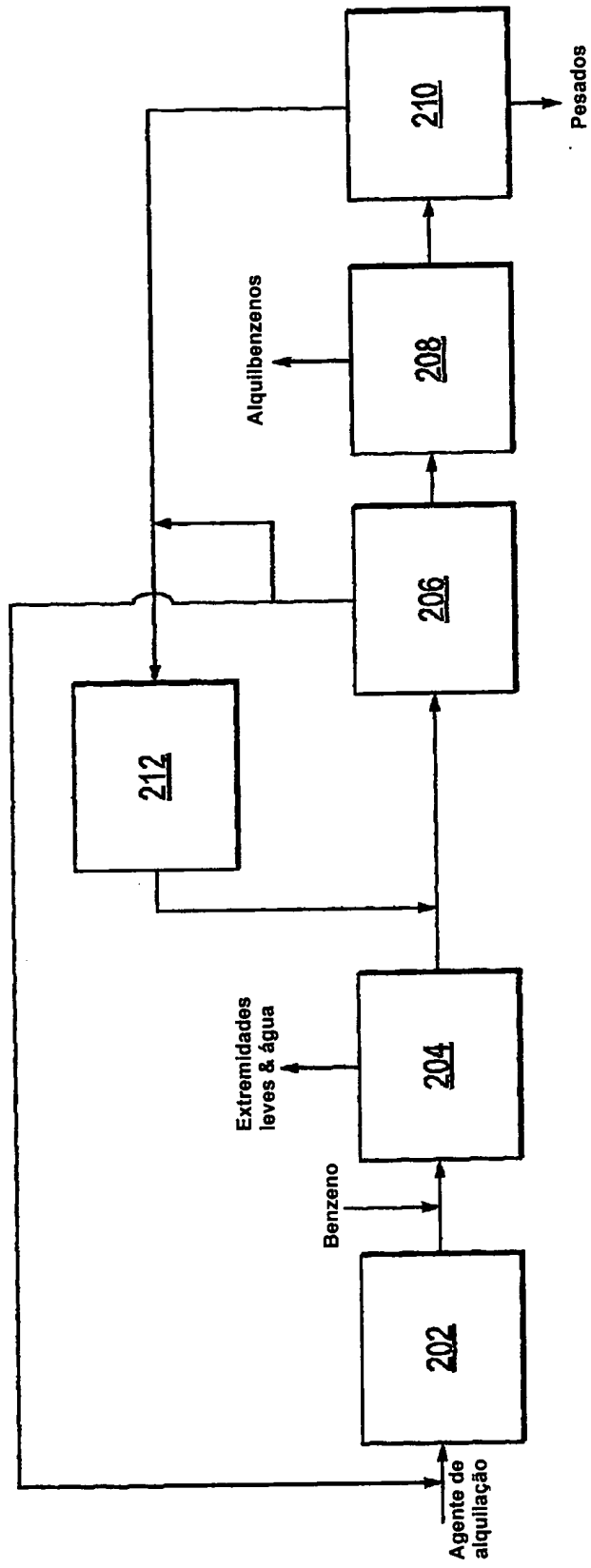


FIG. 2

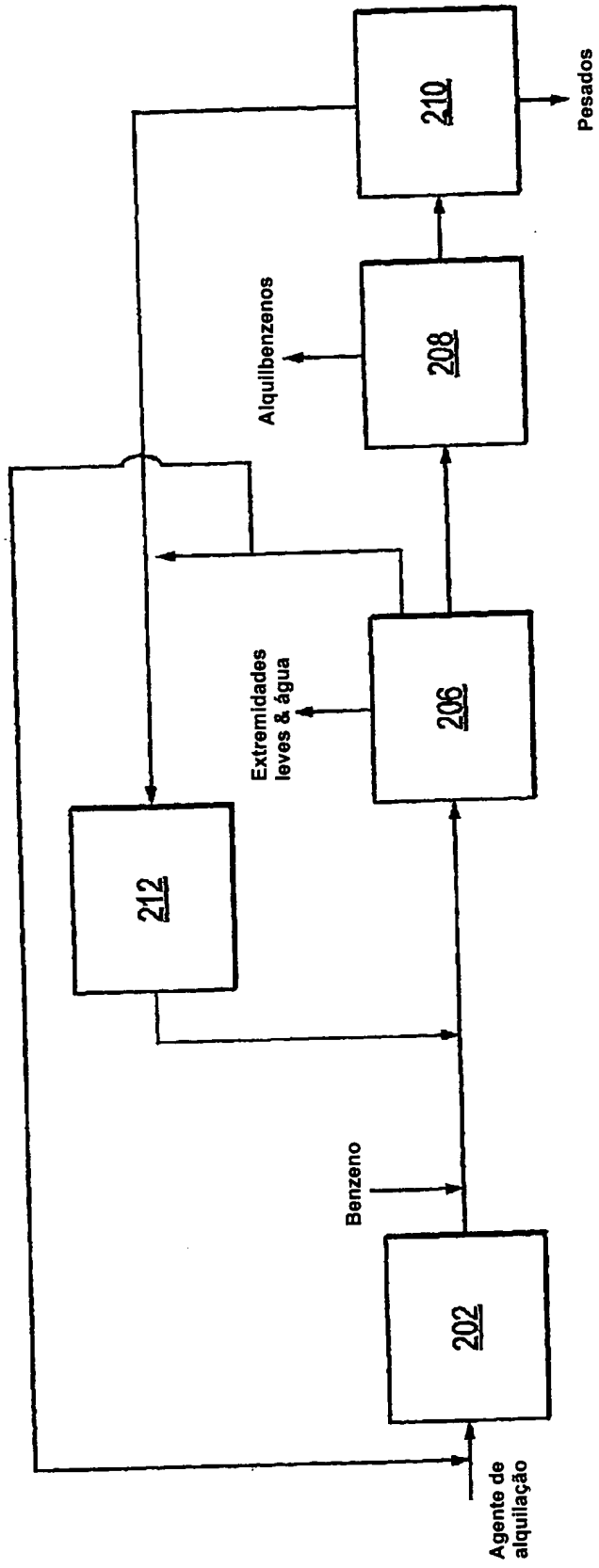


FIG. 3

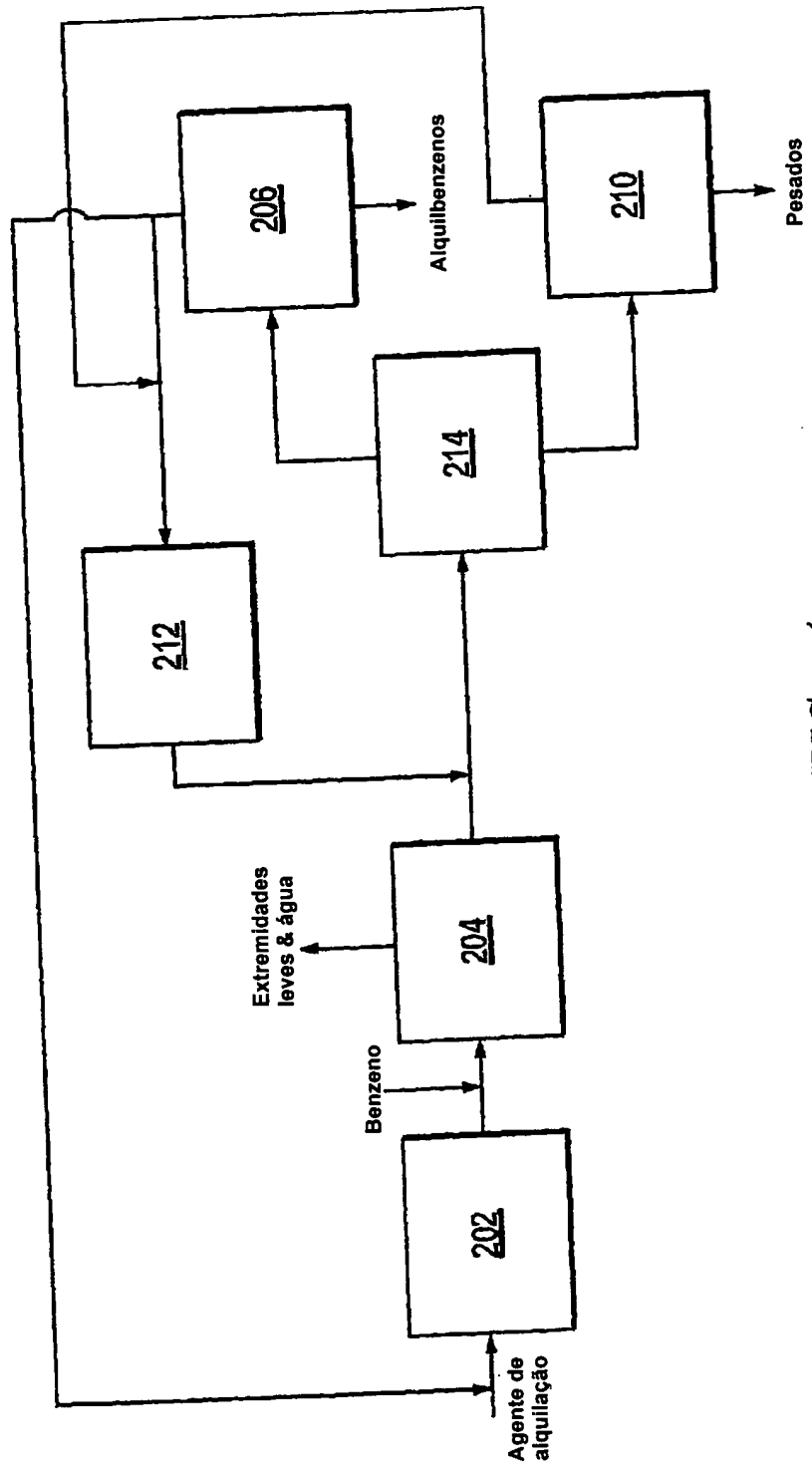


FIG. 4

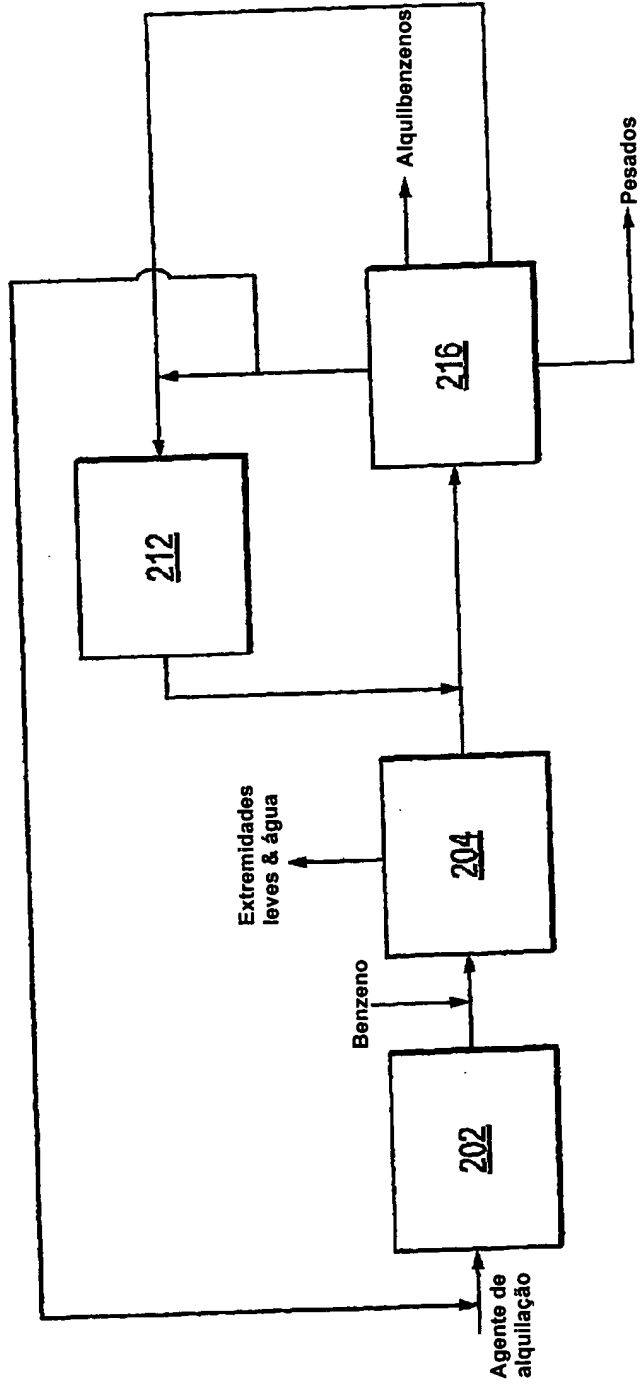


FIG. 5

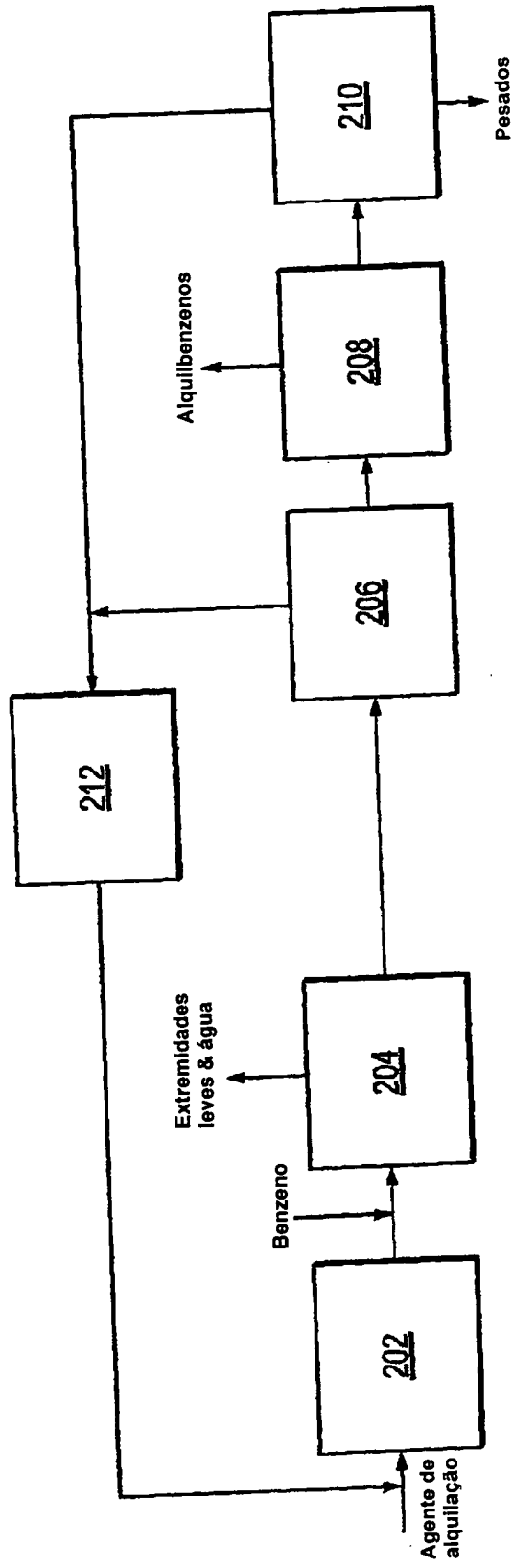


FIG. 6

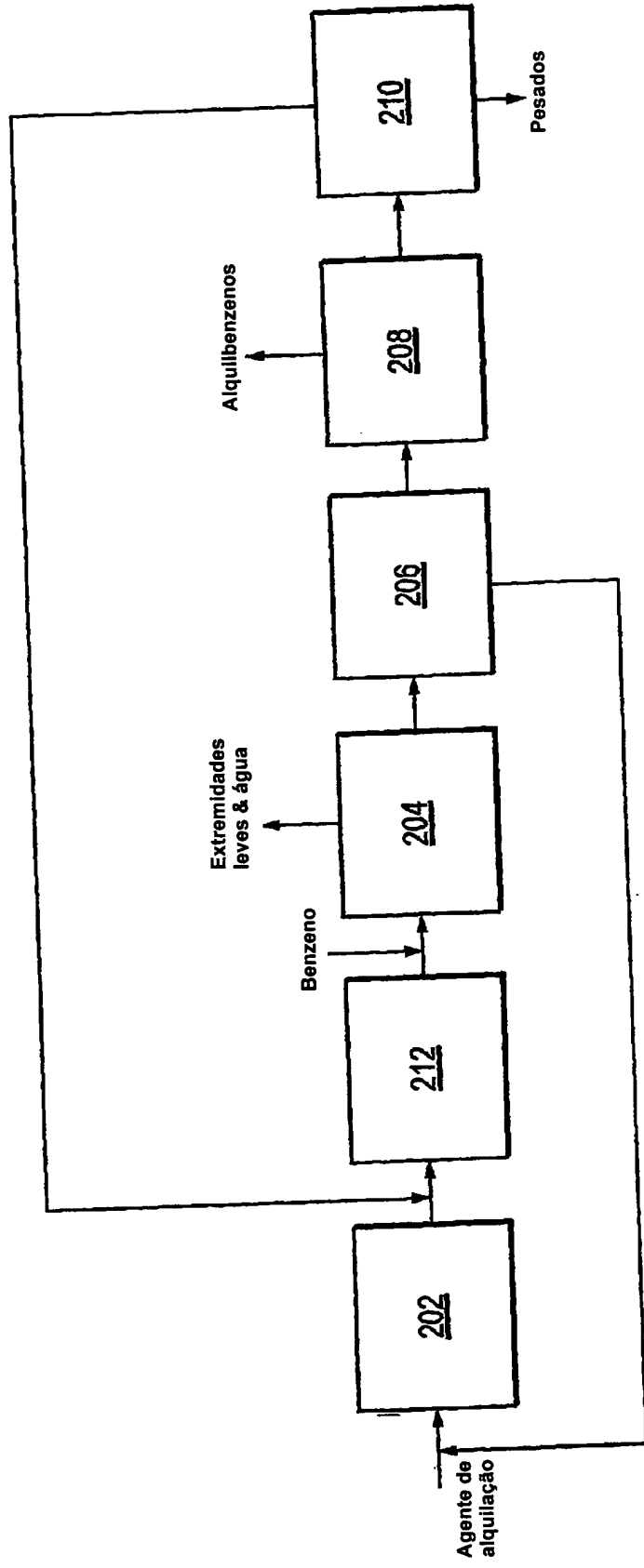


FIG. 7

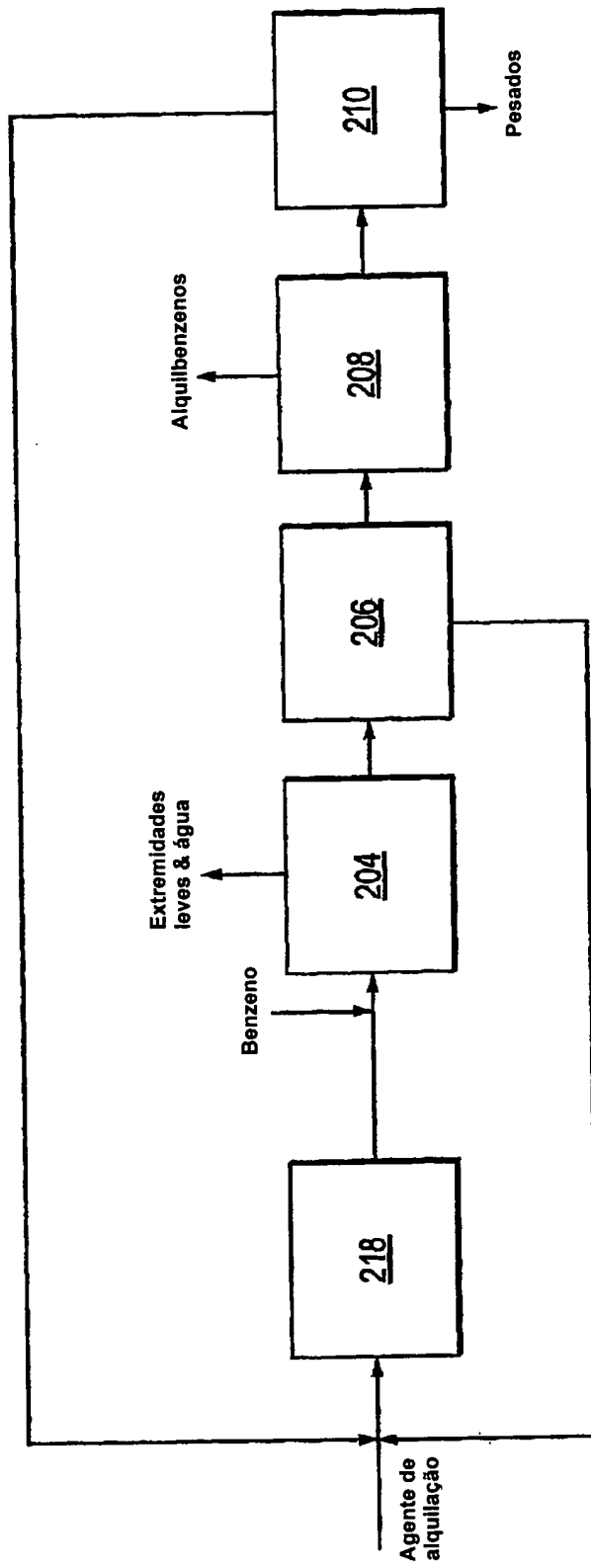


FIG. 8

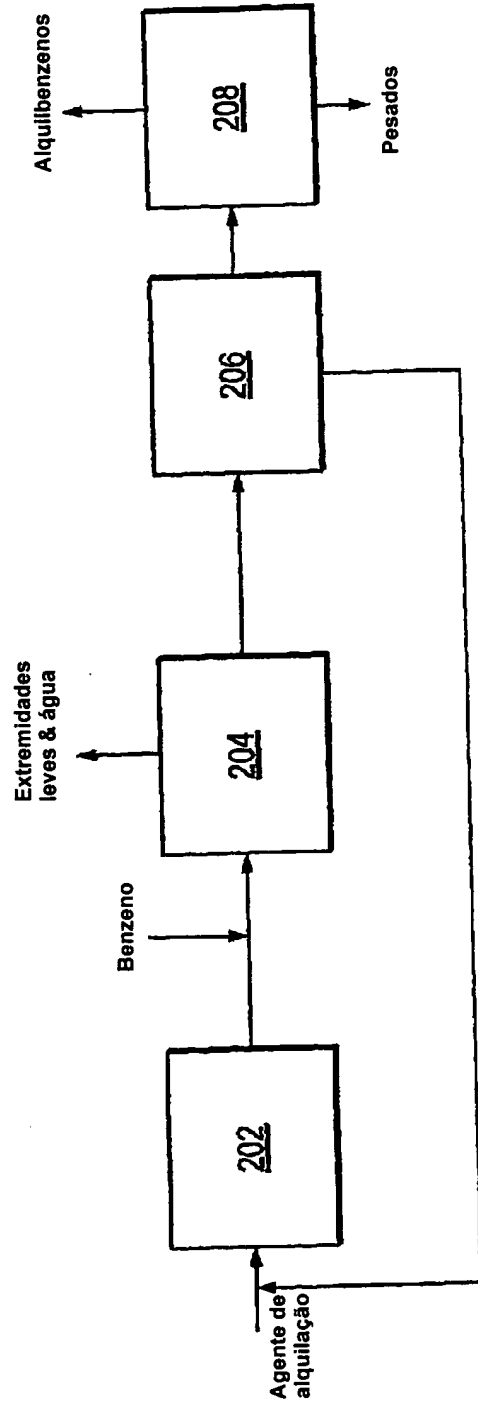


FIG. 9

RESUMO“MÉTODO PARA AUMENTAR A SELETIVIDADE DA ALQUILAÇÃO AROMÁTICA PARA MONOALQUILAÇÃO”

Um método para aumentar a seletividade de alquilação para monoalquilação que compreende: fornecer uma corrente de alimentação consistindo essencialmente de agente de alquilação e um excesso estequiométrico de benzeno, o agente de alquilação consistindo essencialmente de uma mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es); e, colocar em contato a corrente de alimentação com uma quantidade cataliticamente eficaz de zeólito beta sob condições de reação de alquilação que aumenta a seletividade da alquilação para monoalquilação comparado com a seletividade predita para a monoalquilação baseada na concentração do agente de alquilação e sobre a mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es).

A requerente apresenta novas vias das páginas 2 e 3 do quadro reivindicatório para conformar o pedido com o Relatório Preliminar Internacional sobre Patenteabilidade.

de produto predito com base na concentração de agente de alquilação e da mistura molar de propileno e um ou mais butenos lineares.

4. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que ditas condições compreendem:

5 uma temperatura de reação de 100 °C a 150 °C; e,
 uma pressão de reação de 1720 - 2410 kPa (250 psig a 350 psig).

5. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que ditas condições compreendem:

10 uma temperatura de reação de 110 °C a 145 °C; e,
 uma pressão de reação de 1860 – 2240 kPa (270 psig a 325 psig); e

 uma taxa de alimentação líquida total de 40 g/h a 200 g/h para 25 g de peso total do catalisador, com base no peso combinado de pó de catalisador de zeólito beta e aglutinante.

6. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que ditas condições produzem:

 conversão de 99% ou mais de dita concentração de um ou mais butenos lineares; e,
20 conversão de 99% ou mais de dita concentração de propileno.

7. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a produção de

 seletividade ao sec-butilbenzeno de 98% ou mais; e,
 seletividade ao cumeno de 95% ou mais.

25 8. Método para aumentar a seletividade da alquilação aromática para monoalquilação, caracterizado pelo fato de que compreende:

 fornecer uma corrente de alimentação consistindo essencialmente de uma concentração de agente de alquilação e um excesso estequiométrico de benzeno, dito agente de alquilação consistindo

essencialmente de uma mistura molar de propileno e um ou mais buteno(s) linear(es); e,

colocar em contato dita corrente de alimentação com uma quantidade cataliticamente eficaz de zeólito beta sob as condições de reação de alquilação que produzem moles totais efetivos de compostos aromáticos di- e tri-alquilados per 100 g de produto em relações molares de propileno:buteno(s) linear(es) de 1:4 a 4:1, ditos moles totais efetivos sendo pelo menos 10% menor do que os moles totais projetados de di- e tri-alkil benzenos per 100 g de produto predito com base na concentração de agente de alquilação e a mistura molar.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de produzir moles totais efetivos de compostos aromáticos di- e tri-alkilados per 100 g de produto em relações molares de propileno:buteno(s) linear(es) de 1:4 a 4:1, ditos moles totais efetivos sendo pelo menos 30% menor do que os moles totais projetados de di- e tri-alkil benzenos per 100 g de produto predito com base na concentração de agente de alquilação e da mistura molar.

10. Método de acordo com as reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que ainda compreende:

fornecer dita concentração compreendendo de 1 a 4 por cento molar de agente de alquilação, dito agente de alquilação compreendendo 200 ppm ou menos de isobutileno;

fornecer de uma mistura molar de 1:4 a 4:1 de propileno a um ou mais buteno(s) linear(es);

manter uma temperatura de reação de 100 °C a 150 °C; e
manter uma pressão de reação de 1720 – 2410 kPa (250 psig a 350 psig).

11. Método para aumentar a seletividade da alquilação aromática para monoalquilação, caracterizado pelo fato de que compreende: