



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 498**

51 Int. Cl.:

C07C 2/68 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

C07C 15/12 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06759065 .3**

96 Fecha de presentación : **05.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1877184**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2008**

54

Título: **Tratamiento hidrotérmico de catalizadores zeolíticos modificados con fósforo.**

30

Prioridad: **05.05.2005 US 122919**

73

Titular/es:
Saudi Basic Industries Corporation (SABIC)
P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.04.2011

72

Inventor/es: **Ghosh, Ashim, Kumar;**
Kulkarni, Neeta;
Harvey, Pamela y
Twomey, Roncalli, J.

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.04.2011

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 356 498 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

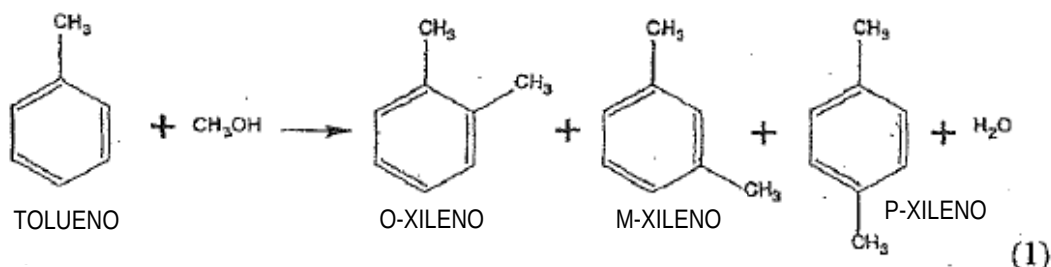
CAMPO TECNICO

La invención se refiere en general a la alquilación de compuestos aromáticos y catalizadores utilizados para dicha alquilación.

5 ANTECEDENTES

El para-xileno es un compuesto aromático sustituido valioso debido a su gran demanda para su oxidación a ácido tereftálico, un componente principal en la formación de fibras y resinas poliéster. El mismo puede producirse comercialmente por hidrotratamiento de nafta (reformación catalítica), craqueo con vapor de nafta o gasóleo, y desproporciónación de tolueno.

10 La alquilación del tolueno con metanol, que se conoce también como metilación de tolueno, ha sido utilizada en estudios de laboratorio para producir para-xileno. Se sabe que la metilación de tolueno tiene lugar sobre catalizadores ácidos, particularmente sobre zeolitas o catalizadores de tipo zeolita. En particular, se han utilizado para este proceso zeolita de tipo ZSM-5, zeolita Beta y catalizadores de silicoaluminofosfato (SAPO). Generalmente, se puede formar una mezcla en equilibrio termodinámico de orto (o-), meta (m-) y para (p)-xileno por metilación de tolueno, como se ilustra por la reacción siguiente:



Las composiciones de equilibrio termodinámico de o-, m- y p-xilenos pueden SER aproximadamente 25, 50 y 25% molar, respectivamente, a una temperatura de reacción de aproximadamente 500°C. Sin embargo, dicha metilación del tolueno puede ocurrir en una extensa gama de temperaturas. Subproductos tales como C9+ y otros productos aromáticos pueden producirse por alquilación secundaria del producto xileno.

El para-xileno puede separarse de los xilenos mixtos por un ciclo de adsorción e isomerización. Dicho ciclo puede tener que repetirse varias veces debido a la baja concentración del isómero en la mezcla de equilibrio. Es deseable un grado de alta pureza (99+%) de p-xileno para su oxidación a ácido tereftálico. El coste de producción de dicho p-xileno de un grado de pureza tan alto puede ser muy elevado, sin embargo. Un método diferente que emplea técnicas de cristalización puede utilizarse y puede ser menos costoso cuando la concentración de p-xileno es alrededor de 80% o mayor en el producto de xileno inicial. Así pues, pueden ser deseables concentraciones de p-xileno mayores que las de equilibrio.

30 Puede obtenerse una cantidad de p-xileno significativamente mayor en la reacción de metilación del tolueno si el catalizador tiene propiedades selectivas de forma. Pueden obtenerse propiedades selectivas de forma en catalizadores de zeolita modificados por estrechamiento del tamaño de abertura de poro de la zeolita, desactivación de la superficie externa de la zeolita o control de la acidez de la zeolita. La metilación del tolueno puede tener lugar sobre catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados o de tipo ZSM-5, dando lugar a productos de xileno que contienen cantidades significativamente mayores de p-xileno que la concentración termodinámica.

En Kaeding, et al, *Selective Alkylation of Toluene with Methanol to Produce para-Xylene*, Journal of Catalysis, Vol. 67, pp. 159-174 (1981), se describió un procedimiento de fabricación de un catalizador ZSM-5 por incorporación de 5% de fósforo en el cual el catalizador se impregnaba con una solución de ácido difenilfosfinoso en tolueno. El catalizador ZSM-5 así modificado presentaba una actividad de metilación del tolueno con 84-90% de isómero para en el producto xileno. En otro procedimiento, se modificó un catalizador por incorporación de 8,51% de fósforo a partir de un reactivo de ácido fosfórico acuoso. El catalizador exhibía una selectividad en p-xileno tan alta como 97%; sin embargo, el catalizador exhibía una actividad decreciente en el transcurso de horas debido a deposición de coque.

45 La Patente US 2005/0070749 describe un proceso para producción de xileno por alquilación de tolueno y un método de tratamiento de un catalizador de zeolita ZSM-5 que comprende un tratamiento del catalizador de zeolita que tiene una relación sílice/alúmina de 280 con un compuesto de fósforo, y

calcinación del catalizador ZSM-5 tratado con fósforo a 510-530°C. Los catalizadores descritos en US 2005/0070749 no están tratados con vapor.

Lamentablemente, existen numerosas dificultades técnicas para que la metilación del tolueno alcance éxito comercial, y son necesarias mejoras.

5 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Para una comprensión más completa de la presente invención, se hace referencia a continuación a las descripciones siguientes tomadas en asociación con las figuras adjuntas, en las cuales:

10 la FIGURA 1 muestra los espectros ^{27}Al MAS NMR de una ZSM-5 modificada con P antes del tratamiento con vapor (espectro a) y después del tratamiento con vapor a 610°C durante 13 días (espectro b).

DESCRIPCIÓN DETALLADA

15 Se ha demostrado que la modificación de los catalizadores de zeolita de tipo ZSM-5 con compuestos que contienen fósforo produce cantidades significativamente mayores de p-xileno que el valor del equilibrio termodinámico en la metilación del tolueno utilizando catalizadores sin modificar. Se ha demostrado que dicha modificación proporciona selectividad para p-xilenos mayor que 80%. Aunque tales catalizadores ZSM-5 tratados con fósforo pueden tener una selectividad alta para p-xileno, los mismos tienden a desactivarse a una velocidad muy rápida, pudiendo perder por ejemplo el catalizador más del 50% de su actividad inicial en el transcurso de un día. Esto puede ser debido posiblemente a deposición de coque sobre el catalizador.

20 Como se utiliza en esta memoria, la expresión "tipo ZSM-5" debe entenderse que se refiere a aquellas zeolitas que son isoestructuralmente iguales que las zeolitas ZSM-5. Adicionalmente, las expresiones "ZSM-5" y "tipo ZSM-5" pueden utilizarse también intercambiamente en esta memoria para abarcar una u otra y no deben interpretarse en sentido limitante. Como se utiliza en esta memoria, la actividad catalítica puede expresarse como los % molares de tolueno convertidos con respecto a los moles de tolueno en la alimentación, y puede definirse como:

$$\text{Conversión de tolueno, moles \%} = [(T_i - T_o)/T_i] \times 100 \quad (2)$$

donde T_i es el número de moles de tolueno en la alimentación y T_o es el número de moles de tolueno sin reaccionar. Como se utiliza en esta memoria, la selectividad para xilenos mixtos puede expresarse como:

$$\text{Selectividad para xilenos mixtos, moles \%} = [X_{mx}/(T_i - T_o)] \times 100 \quad (3)$$

30 donde X_{mx} es el número de moles de xilenos totales (o-, m- o p-) en el producto.

Como se utiliza en esta memoria, la selectividad para p-xileno puede expresarse como:

$$\text{Selectividad para p-xileno, moles \%} = (X_p/X_{mx}) \times 100 \quad (4)$$

donde X_p es el número de moles de p-xileno.

Como se utiliza en esta memoria, la selectividad para metanol puede expresarse como:

$$\text{Selectividad para metanol, moles \%} = [X_{mx}/(M_i - M_o)] \times 100 \quad (5)$$

donde X_{mx} es el número de moles de xilenos mixtos, M_i es el número de moles de metanol en la alimentación y M_o es el número de moles de metanol sin reaccionar.

40 Los catalizadores de zeolita ZSM-5 y su preparación se describen en la Patente U.S. No. 3.702.886. En la presente invención, el catalizador de zeolita ZSM-5 puede incluir aquéllos que tienen una relación molar sílice/alúmina de 200 o más, de modo más particular aproximadamente 250 o más, y de modo todavía más particular aproximadamente 280 a aproximadamente 1000 o más, antes de la modificación. La zeolita puede tener un tamaño de partícula de cristal de 0,5 micrómetros o más, de modo más particular desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5,0 micrómetros, y de modo todavía más particular desde aproximadamente 0,5 a 1,0 micrómetros. La zeolita ZSM-5 de partida puede ser una zeolita NH_4 -ZSM-5 o una zeolita H-ZSM-5, o una zeolita ZSM-5 intercambiada con otro catión.

45 La zeolita ZSM-5 puede modificarse por tratamiento con compuestos que contienen fósforo (P). Tales catalizadores modificados pueden tratarse para proporcionar un contenido de fósforo en una cantidad de aproximadamente 0,01 g P/g zeolita o mayor, de modo más particular desde aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,15 g P/g zeolita, y de modo todavía más particular desde aproximadamente 0,09 a aproximadamente 0,13 g P/g zeolita. Dichos compuestos que contienen fósforo pueden incluir, por ejemplo, ácidos fosfónicos, fosfinosos, fosforosos y fosfóricos, sales y ésteres de dichos ácidos y haluros de fósforo. En particular, son particularmente adecuados ácido fosfórico (H_3PO_4) e

hidrogenofosfato de amonio ((NH₄)₂HPO₄) para uso como el compuesto que contiene fósforo a fin de proporcionar un catalizador para metilación del tolueno con propiedades selectivas de forma para obtener una concentración elevada de p-xileno.

El tratamiento con fósforo puede llevarse a cabo por diversas técnicas. Este tratamiento puede incluir métodos de evaporación de lodo y métodos de humedad incipiente. En la evaporación de lodo, el fósforo puede incorporarse en el catalizador por preparación de un lodo acuoso de la zeolita y una solución acuosa del compuesto de fósforo. Puede utilizarse calentamiento del lodo para facilitar el tratamiento de la zeolita y la evaporación de los líquidos. El calentamiento del lodo a temperaturas de 70°C y mayores es adecuado. El lodo puede también batirse o agitarse durante este paso a fin de asegurar un tratamiento uniforme. El calentamiento del lodo de zeolita hasta conseguir una evaporación cuasi-completa del líquido causa la formación de una pasta que puede secarse o calcinarse para formar polvo o trozos.

En el método de humedad incipiente, se añade una solución acuosa del compuesto de fósforo, por ejemplo por pulverización, a fin de secar la zeolita sin formación de un lodo. La zeolita seca, que puede encontrarse inicialmente en la forma de un polvo, puede mezclarse con el compuesto de fósforo para formar una pasta. En caso necesario, puede añadirse agua a la mezcla para facilitar la formación de la pasta de zeolita. La pasta puede secarse o calcinarse luego para obtener el polvo o las partículas de la zeolita modificada con fósforo.

Debe indicarse que la zeolita ZSM-5 contiene estructuralmente Al, Si y O, y puede no contener o contener únicamente trazas de cualquier otro metal (p.ej. B, Be, Ca, Cd, Co, Fe, Mg, etc.), con inclusión de cualesquiera metales de los Grupos IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB o VB de la Tabla Periódica de los Elementos que sirven para mejorar las propiedades de para-selectividad del catalizador. La zeolita ZSM-5 puede no sufrir tratamiento alguno para proporcionar cualesquiera de dichos otros metales a fin de mejorar las propiedades para-selectivas del catalizador. Si se proporciona un metal por cualquier tratamiento de este tipo, la zeolita ZSM-5 puede contener menos de 0,05% en peso del catalizador de dicho metal, más particularmente, menos de 0,01% en peso del catalizador de dicho metal, y todavía más particularmente menos de 0,001% en peso del catalizador de dicho metal.

El catalizador puede estar aglomerado o no aglomerado. Ejemplos de aglomerantes adecuados incluyen materiales tales como alúmina, arcilla, y sílice. Los métodos utilizados para preparar el catalizador aglomerado son bien conocidos en la técnica. El catalizador de zeolita modificado con fósforo, aglomerado o no aglomerado, puede calcinarse a una temperatura de 400°C o mayor en un ambiente que contenga oxígeno, típicamente aire. La calcinación puede tener lugar a lo largo de un tiempo comprendido típicamente entre varios minutos y 1 hora o más. La calcinación puede tener lugar también por aumento gradual de la temperatura a lo largo del tiempo.

La zeolita ZSM-5 modificada con P y calcinada puede tener una superficie específica BET de 150-200 m²/g determinada por técnicas de adsorción de N₂. El volumen total de poros puede estar comprendido en el intervalo de 0,10-0,18 ml/g de catalizador. El catalizador puede tener una acidez que exhiba uno o más picos anchos con máximos de pico entre 250°C y 350°C, como se caracterizan por la técnica de desorción de amoniaco con temperatura programada (NH₃-TPD).

El catalizador de zeolita ZSM-5 tratada con fósforo se trata con vapor a temperaturas bajas o moderadas. El tratamiento con vapor puede realizarse poniendo en contacto el catalizador de zeolita con vapor en presencia de hidrógeno gaseoso o aire, u otro gas inerte. Las temperaturas de tratamiento con vapor pueden estar comprendidas entre 150°C y 250°C, 300°C o 250°C. Esto puede realizarse por separado o in situ en el reactor, antes de cualquier reacción de alquilación de los aromáticos o de la introducción de cualquier alimentación de reacción. El tratamiento con vapor puede llevarse a cabo por contacto del catalizador en presencia de hidrógeno o aire u otro gas inerte. El tratamiento con vapor puede conducirse durante unos cuantos minutos hasta varias horas. Dicho tratamiento con vapor de la zeolita ZSM-5 tratada con fósforo no causa separación alguna de aluminio (Al) del entramado de la zeolita, como se evidencia por el estudio ²⁷Al MAS NMR.

En los casos en que se han tratado con vapor catalizadores de zeolita ZSM-5 tratados con fósforo de acuerdo con la presente invención, se han observado actividad y selectividad catalíticas incrementadas del catalizador en las reacciones de alquilación de aromáticos. Esto se compara con el mismo catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo utilizado en las mismas o similares condiciones de reacción que no ha sido tratado con vapor o cuando el tratamiento con vapor se ha conducido a temperaturas más altas. Se han observado aumentos en para-selectividad, así como aumentos en selectividad del agente alquilante. En particular, se han observado en el catalizador aumentos significativos de selectividad para metanol, cuando se utiliza en reacciones de metilación de tolueno.

Aumentos adicionales en selectividad y actividad del catalizador de la zeolita ZSM-5 modificado con fósforo y tratado con vapor en condiciones moderadas pueden conseguirse también por introducción adicional de agua o vapor en el reactor como coalimentación durante la reacción de alquilación. Dicha introducción de vapor durante la reacción ha sido descrita en la Solicitud de Patente US No. de Serie

10/65.780, también en tramitación, presentada el 30 de septiembre de 2003. El agua introducida en el reactor puede alimentarse al reactor en una relación de aproximadamente 0,1 o más y puede ser menor que aproximadamente 10 moles de agua por mol de hidrocarburo aromático y agente alquilante; más particularmente, desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5, 6 ó 7 moles de agua por mol de hidrocarburo aromático y agente alquilante. En ciertos casos, el agua puede alimentarse en una relación de aproximadamente 0,2 a 1,2 moles de agua por mol de hidrocarburo aromático y agente alquilante, y de modo más particular desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,9 moles de agua por mol de hidrocarburo aromático y agente alquilante. La adición de agua (o vapor) como coalimentación puede hacerse en combinación con o sin coalimentación de hidrógeno o con la introducción de cualquier gas inerte. El coalimentación de agua puede alimentarse al reactor, siendo las condiciones tales que sustancialmente no resulta pérdida alguna de aluminio estructural del catalizador debido a la presencia de dicha agua adicional en el reactor.

En la realización de las reacciones de alquilación de aromáticos con el catalizador ZSM-5 modificado con P, con o sin tratamiento del catalizador con vapor y con o sin coalimentación de agua, la alimentación de tolueno y metanol puede mezclarse previamente antes de la introducción en el reactor como una sola corriente de alimentación mixta. La alimentación puede contener también pequeñas cantidades de agua, aromáticos C9+ y otros compuestos. Sin embargo, las velocidades espaciales horarias del líquido que se presentan en esta memoria están basadas en una alimentación tolueno/metanol sin inclusión de ningún otro componente. La relación molar tolueno/metanol en la alimentación puede estar comprendida entre 0,5 y 10,0, más particularmente entre 1,0 y 5,0. Opcionalmente, puede añadirse un gas de coalimentación con el tolueno/metanol y el vapor. El gas de coalimentación puede incluir hidrógeno, nitrógeno, helio u otro gas inerte. El gas de coalimentación puede proporcionarse en una relación molar inferior a aproximadamente 10 con respecto a tolueno y metanol. El término temperatura del reactor utilizado en esta memoria hace referencia a la temperatura de entrada en el lecho de catalizador y se estipula temperatura del reactor entre 400°C y 700°C.

La presión de entrada en el reactor puede mantenerse constante en general durante la operación del test del catalizador. La presión de entrada en el reactor puede ser aproximadamente 10 psig (69 kPa) o más.

La reacción puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fijo de tipo de flujo continuo en un modo de flujo descendente. Son adecuados reactores simples o múltiples en serie y/o paralelo para la realización de la reacción. La temperatura del reactor puede aumentarse gradualmente. Inicialmente, después de la introducción de la alimentación en el reactor, la temperatura del reactor puede ser aproximadamente 200°C o superior. La temperatura puede aumentarse luego hasta la temperatura deseada. Esta temperatura puede elevarse gradualmente a una tasa de aproximadamente 0,1°C/min hasta aproximadamente 10°C/min a fin de proporcionar una temperatura de aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 700°C.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar mejor la invención.

EJEMPLOS

Utilizando el procedimiento descrito a continuación, se prepararon catalizadores de zeolita A, B, y C tratados con fósforo utilizando polvo de zeolita ZSM-5 como materia prima. Se utilizó ácido fosfórico para tratar la zeolita. El polvo de zeolita de partida era un polvo de zeolita NH₄-ZSM-5 que tenía una relación molar SiO₂/Al₂O₃ de aproximadamente 280. El tamaño de partícula de los cristales del polvo de zeolita de partida era de aproximadamente 0,5 a 1,0 micrómetros.

Catalizador A

Se preparó un catalizador ZSM-5 modificado con fósforo por el método del lodo como sigue. Se preparó un lodo que contenía 450,0 g de zeolita NH₄-ZSM-5 y 900 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de 2000 ml. Se puso el vaso sobre una plancha caliente y se agitó la suspensión de zeolita utilizando un agitador mecánico (en cabeza) a 250-300 rpm. La temperatura de la suspensión se elevó lentamente hasta aproximadamente 80-85°C, en cuyo momento se añadió lentamente ácido fosfórico. El ácido fosfórico se añadió al lodo en una cantidad de 205,2 g (85% p en medio acuoso). La temperatura del lodo se aumentó ulteriormente hasta un valor comprendido entre 95 y 100°C y se continuó el calentamiento hasta que todo el líquido se hubo evaporado para formar una pasta. La zeolita modificada con ácido fosfórico se calcinó en un horno de convección en aire de acuerdo con el programa de temperatura siguiente: 90°C hasta 120°C durante 4 horas; a 340°C hasta 360°C durante 3 horas; y 520°C a 530°C en aire durante 10 horas. La zeolita calcinada se trituro luego y se clasificó utilizando tamices de mallas 20 y 40.

Catalizador B

Se preparó un catalizador ZSM-5 modificado con fósforo por el método de impregnación como sigue. Se puso polvo de zeolita en una cantidad de 50,01 g en un vaso de precipitados de 500 ml. Se

añadieron lentamente a éste 22,68 g de ácido H_3PO_4 (85% en medio acuoso) mientras se mezclaba enérgicamente. Se pulverizó agua para humedecer el polvo de zeolita y formar una pasta. La pasta de catalizador se transfirió a una bandeja cerámica y se calcinó en un horno de convección en aire de acuerdo con el programa de temperatura siguiente: 90°C hasta 120°C durante 4 horas, a 340°C hasta 360°C durante 3 horas; y 510°C hasta 530°C en aire durante 10 horas. La zeolita calcinada se trituro y clasificó luego utilizando tamices de mallas 20 y 40.

Catalizador C

Se preparó como sigue un catalizador aglomerado ZSM-5 modificado con fósforo. Se preparó un lodo que contenía 450,0 g de zeolita $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ y 900 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de 2000 ml. Se puso el vaso sobre una plancha caliente y la suspensión de la zeolita se agitó utilizando un agitador mecánico (en cabeza) a 250-300 rpm. La temperatura de la suspensión se elevó con lentitud hasta aproximadamente 80-85°C, llegado cuyo momento se añadió lentamente ácido fosfórico. Se añadió al lodo una cantidad pesada de 205,2 g de ácido fosfórico (85% en peso en medio acuoso). Se elevó luego adicionalmente la temperatura del lodo hasta un valor comprendido entre 95 y 100°C, y se continuó el calentamiento hasta que se evaporó todo el líquido para formar una pasta. La zeolita modificada con ácido fosfórico se calcinó en un horno de convección en aire de acuerdo con el programa de temperatura siguiente: 90°C a 120°C durante 4 horas; 340°C a 360°C durante 3 horas; y 510°C a 520°C en aire durante 10 horas. Una parte de la zeolita calcinada se trituro luego y se tamizó utilizando un tamiz de malla 80. El catalizador P/ZSM-5 contenía 9,36 g P/g zeolita. El polvo de P/ZSM-5 se aglomeró con 10% en peso de alúmina (alúmina de grado comercial, Alcoa, HiQ-40, alúmina de tipo pseudoboehmita). La alúmina se peptizó inicialmente con ácido nítrico (relación en peso 3:1), se mezcló luego con el polvo de P/ZSM-5, se mezcló enérgicamente y se pulverizó con agua para formar una pasta. La pasta se calcinó utilizando el mismo perfil de temperaturas de calcinación utilizado para la P/ZSM-5. La zeolita calcinada se trituro y clasificó luego utilizando tamices de mallas 20 y 40 para testar las reacciones.

Ejemplo 1-4

Se utilizó el Catalizador A en metilación de tolueno. Se puso una carga de catalizador de 5,4 ml del Catalizador A en un reactor tubular de 1/2 pulgada (12,7 mm) aproximadamente en su punto medio. Se añadieron capas de carburo de silicio (SiC) en ambos extremos del lecho catalítico. El reactor se testó respecto a fugas en el sistema a 60-80 psig (414-552 kPa). Se secó luego el catalizador a 200°C en corriente de H_2 durante al menos 1 hora antes de utilizarlo. En los Ejemplos 1 y 3, la alimentación al reactor se introdujo sin pretratamiento adicional alguno del catalizador, es decir, sin pretratamiento del catalizador con vapor. En los Ejemplos 2 y 4, en cambio, con objeto de examinar el efecto del tratamiento del catalizador con vapor, el catalizador se secó primeramente y se trató luego con vapor haciendo pasar hidrógeno gaseoso que contenía agua (10-12% molar) a 200°C durante una noche. La alimentación se realizó mezclando tolueno y metanol en una relación molar de 4,5. La alimentación líquida tolueno/metanol pre-mezclada se introdujo a una LHSV de 2,0-2,1 h^{-1} . En los casos en que se añadió opcionalmente agua a la alimentación al reactor, el agua se introdujo en una relación molar $\text{H}_2\text{O}/(\text{tolueno}+\text{metanol})$ de 0,8 (véase los Ejemplos 2 y 4). Se añadió hidrógeno gaseoso a la alimentación a una tasa predeterminada para mantener una relación molar $\text{H}_2/(\text{tolueno}+\text{metanol})$ seleccionada de 7-8. La temperatura de entrada en el lecho catalítico se elevó hasta aproximadamente 550°C. Cuando el comportamiento del catalizador alcanzó condiciones estacionarias, se calcularon la conversión y la selectividad utilizando las ecuaciones 2-4. La conversión y la selectividad obtenidas en los Ejemplos 1-4 se presentan a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1

Conversión/ selectividad, % molar	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
	Catalizador A, sin tratar con vapor, sin coalimentación de H_2O	Catalizador A, sin tratar con vapor, con coalimentación de H_2O	Catalizador A, tratado con vapor a 200°C, sin coalimentación de H_2O	Catalizador A, tratado con vapor a 200°C, con coalimentación de H_2O
X_{tolueno}	3,0	11,4	10,4	13,6
$S_{\text{Xileno mixtos}}$	95,0	96,6	94,9	96,6
$S_{\text{p-Xileno}}$	80,4	90,3	84,2	89,8

S_{Metanol}	33,7	60,8	56,7	67,4
----------------------	------	------	------	------

Ejemplos 5-6

- 5 Se examinó el efecto de la temperatura de tratamiento del catalizador con vapor sobre el Catalizador A. En todos los casos, el catalizador se secó primeramente a 200°C durante 1 hora en corriente de hidrógeno gaseoso. Se trató luego con vapor el catalizador durante una noche haciendo pasar hidrógeno gaseoso que contenía de 10 a 12% molar de H₂O a 200°C, 300°C o 500°C. Se utilizaron las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 4. Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Conversión/ selectividad, % molar	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
	Catalizador A, tratado con vapor a 200°C (coalimentación de H ₂ O)	Catalizador A, tratado con vapor a 350°C (coalimentación de H ₂ O)	Catalizador A, tratado con vapor a 500°C (coalimentación de H ₂ O)
X_{Tolueno}	13,6	12,8	9,5
$S_{\text{Xilenos mixtos}}$	96,6	96,5	96,8
$S_{\text{p-Xileno}}$	89,8	89,7	88,0
S_{Metanol}	67,4	66,5	59,9

10

Ejemplos 7-8

- 15 Se examinó el efecto del tratamiento del catalizador con vapor sobre el Catalizador B. En todos los casos, el catalizador se secó primeramente a 200°C durante 1 hora en corriente de hidrógeno gaseoso. En el Ejemplo 7, el catalizador no se trató previamente con vapor. En el Ejemplo 8, después de secar el catalizador, se trató luego el mismo con vapor durante una noche haciendo pasar hidrógeno gaseoso que contenía de 10 a 12% molar de agua a 200°C. Se utilizaron las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 4. Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 3.

TABLA 3

Conversión/ selectividad, % molar	Ejemplo 7	Ejemplo 8
	Catalizador B, sin tratar con vapor (coalimentación de H ₂ O)	Catalizador B, tratado con vapor a 200°C (coalimentación de H ₂ O)
X_{Tolueno}	12,1	15,0
$S_{\text{Xilenos mixtos}}$	97,0	97,0
$S_{\text{p-Xileno}}$	91,4	90,0
S_{Metanol}	62,7	73,1

20 **Ejemplos 9-10**

- 25 Se examinó también el efecto del tratamiento del catalizador con vapor sobre el Catalizador C. En todos los casos, el catalizador se secó primeramente a 200°C durante 1 hora en corriente de hidrógeno gaseoso. En el Ejemplo 9, el catalizador no se trató previamente con vapor, mientras que en el Ejemplo 10, después de secar el catalizador, se trató luego el mismo con vapor durante una noche haciendo pasar hidrógeno gaseoso que contenía de 10 a 12% molar de H₂O a 200°C. Se utilizaron las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 4 empleando una coalimentación de agua. Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 4.

TABLA 4

Conversión /selectividad	Ejemplo 9	Ejemplo 10
	Catalizador C, sin tratar con vapor (coalimentación de H ₂ O)	Catalizador C, pretratado con vapor a 200°C (coalimentación de H ₂ O)
X _{Tolueno}	13,4	14,2
S _{Xilenos mixtos}	98,2	98,2
S _{p-Xileno}	96,3	95,8
S _{Metanol}	64,8	66,0

Ejemplo 11

- 5 Se registraron los espectros ²⁷Al MAS NMR para un catalizador ZSM-5 modificado con P (v.g., el Catalizador A). Se llevó a cabo el tratamiento con vapor poniendo aproximadamente 5,4 ml de catalizador calibrado (mallas 20-40) en un reactor de acero inoxidable. El catalizador se secó a 200°C en corriente de H₂ o N₂ a 50 cc/min durante al menos 1 hora. Se aumentó el flujo de gas hasta 459 cc/min, y se introdujo agua líquida a 0,04 ml/min a través de un vaporizador a 200°C. La temperatura del reactor se aumentó
- 10 luego hasta la temperatura deseada de tratamiento con vapor y se continuó el tratamiento con vapor usualmente durante una noche. Haciendo referencia a la Figura 1, el espectro ²⁷Al MAS-NMR del catalizador sin tratar con vapor exhibía un pico débil a 50-55 ppm atribuido al aluminio del entramado de la zeolita. Se observó un pico intenso a aproximadamente -12 ppm, asignado al aluminio exterior al entramado (EFAI). El ²⁷Al MAS NMR del Catalizador A después del tratamiento con vapor a 610°C (durante 13 días), no acusó cambio alguno o sólo un pequeño cambio en el Al del entramado o el EFAI.

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de un catalizador de zeolita tipo ZSM-5 que comprende:
 tratar un catalizador de zeolita ZSM-5 que tiene una relación molar sílice/alúmina de al menos aproximadamente 200 con un compuesto de fósforo;
 calcinar el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo; y
- 5 5 tratar con vapor el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo con vapor de agua a una temperatura inferior a 300°C, y en donde el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo tiene menos de 0,05% en peso del catalizador de cualquier otro metal proporcionado por cualquier tratamiento de la zeolita ZSM-5 con un compuesto que contenga dicho otro metal.
2. El método de la reivindicación 1, en donde:
- 10 10 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo tiene un contenido de fósforo de al menos aproximadamente 0,08 g P/g zeolita.
3. El método de la reivindicación 1, en donde:
 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo tiene un contenido de fósforo desde al menos aproximadamente 0,08 g P/g zeolita hasta aproximadamente 0,15 g P/g zeolita.
- 15 15 4. El método de la reivindicación 1, en donde:
 el catalizador de zeolita ZSM-5 tiene una relación molar sílice/alúmina de al menos aproximadamente 250.
5. El método de la reivindicación 1, en donde:
 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo se trata con vapor a una temperatura inferior a 250°C.
- 20 20 6. El método de la reivindicación 1, en donde:
 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo se trata con vapor a una temperatura comprendida entre 150°C y 250°C.
7. El método de la reivindicación 1, en donde:
- 25 25 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo se calcina a una temperatura de al menos aproximadamente 300°C.
8. Un método de preparación de un producto alquil-aromático que comprende:
 tratar un catalizador de zeolita ZSM-5 que tiene una relación molar sílice/alúmina de al menos aproximadamente 200 con un compuesto de fósforo;
 calcinar el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo; y
- 30 30 tratar con vapor el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo con vapor de agua a una temperatura inferior a 300°C, y en donde el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo tiene menos de 0,05% en peso del catalizador de cualquier otro metal proporcionado por cualquier tratamiento de la zeolita ZSM-5 con un compuesto que contenga dicho otro metal;
- 35 35 poner en contacto el catalizador con alimentación de un hidrocarburo aromático y un agente alquilante en un reactor, en condiciones de reactor adecuadas para alquilación de aromáticos; e introducir coalimentación de agua en el reactor durante la reacción de alquilación de aromáticos.
9. El método de la realización 8, en donde:
 el hidrocarburo aromático es tolueno y el agente alquilante es metanol.
10. El método de la reivindicación 8, en donde:
- 40 40 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo tiene un contenido de fósforo de al menos aproximadamente 0,08 g P/g zeolita.
11. El método de la reivindicación 8, en donde:
 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo tiene un contenido de fósforo desde al menos aproximadamente 0,08 g P/g zeolita a aproximadamente 0,15 g P/g zeolita.

12. El método de la reivindicación 8, en donde:
el catalizador de zeolita ZSM-5 tiene una relación molar sílice/alúmina de al menos aproximadamente 250.
13. El método de la reivindicación 8, en donde:
5 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo se trata con vapor a una temperatura inferior a 250°C.
14. El método de la reivindicación 8, en donde:
el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo se trata con vapor a una temperatura de 150°C a 250°C.
15. El método de la reivindicación 8, en donde:
10 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo se calcina a una temperatura de al menos aproximadamente 300°C.
16. El método de la reivindicación 9, en donde:
el catalizador de zeolita ZSM-5 tiene una relación molar sílice/alúmina de al menos aproximadamente 250 antes de tratamiento con un compuesto de fósforo;
- 15 el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo tiene un contenido de fósforo desde aproximadamente 0,08 g P/g zeolita a aproximadamente 0,15 g P/g zeolita;
el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo se calcina a una temperatura de aproximadamente 300°C y superiores; y el catalizador de zeolita ZSM-5 tratado con fósforo se trata con vapor a una temperatura de 150°C a 250°C.
- 20 17. El método de la reivindicación 16, en donde:
la coalimentación de agua se alimenta al reactor a una tasa de aproximadamente 0,2 moles hasta menos de aproximadamente 10 moles de agua por mol de alimentación de tolueno y metanol.
18. El método de la reivindicación 16, en donde:
la coalimentación de agua se alimenta al reactor a una tasa de 0,3 moles hasta aproximadamente 7 moles
25 de agua por mol de alimentación de tolueno y metanol.
19. El método de la reivindicación 16, en donde:
el reactor tiene una temperatura de entrada en el lecho catalítico mantenida a menos de 700°C.
20. El método de la reivindicación 16, en donde:
la alimentación tolueno/metanol tiene una relación molar tolueno/metanol de aproximadamente 1:2 a
30 aproximadamente 10:1.

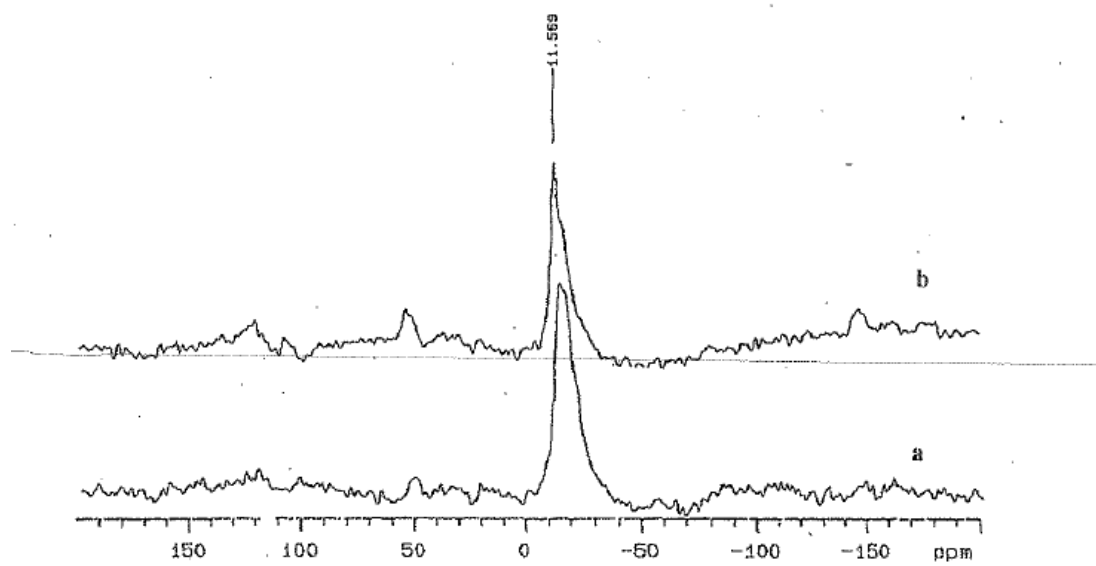


FIGURA 1