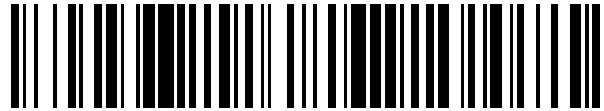


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 048**

51 Int. Cl.:

C07C 2/66

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2010 E 10836586 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2014 EP 2509934**

54 Título: **Proceso de alquilación aromática**

30 Prioridad:

08.12.2009 US 653043

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.05.2014

73 Titular/es:

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION

(100.0%)

P.O. Box 5101

11422 Riyadh, SA

72 Inventor/es:

GHOSH, ASHIM KUMAR;

HARVEY, PAMELA y

KULKARNI, NEETA

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 464 048 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

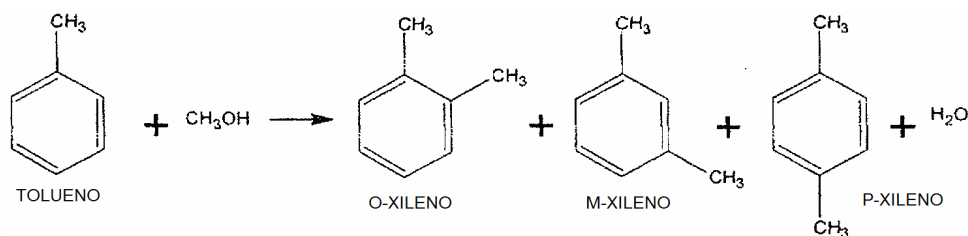
Proceso de alquilación aromática

5 **Antecedentes de la invención**Campo de la invención

10 La invención se refiere generalmente a un proceso para la alquilación de compuestos aromáticos, por ejemplo la metilación de tolueno, con un catalizador de zeolita, por ejemplo zeolita de aluminosilicato, que ha sido modificado para que sea un catalizador selectivo en cuanto a la forma, en presencia de hidrógeno y vapor de agua, refiriéndose dicho proceso a la introducción al agente de alquilación e hidrógeno en cierto orden de introducción y en un cierto intervalo de temperaturas.

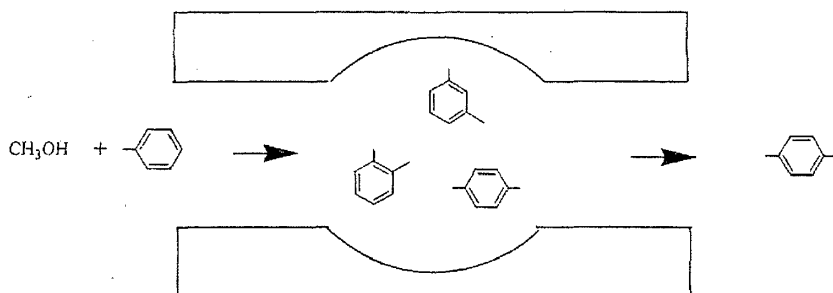
15 Descripción de la técnica anterior

La metilación de tolueno (TN) es una reacción catalítica de tolueno con metanol para producir xilenos, como se muestra a continuación:



25 La metilación de tolueno es una reacción equimolar, es decir, un mol de tolueno reacciona con un mol de metanol. Además de la metilación de tolueno, se pueden producir muchas reacciones secundarias competitivas. El metanol puede reaccionar consigo mismo para formar olefinas. El tolueno puede ser sobre-alquilado para formar compuestos aromáticos de C₉+. Para reducir estas reacciones secundarias, la relación en moles de tolueno: metanol debe ser mayor que 1:1 o estar en el intervalo de 2:1 a 20:1.

30 Las zeolitas son sólidos cristalinos constituidos por unidades tetraédricas de SiO₄ sustituidas con aluminio conjuntamente unidas para formar estructuras diferentes de anillos y jaulas en forma de un marco cristalino que pueden ser usadas como catalizador para la metilación de tolueno. La estructura física de las zeolitas es muy porosa con un gran área superficial interna y externa. Las zeolitas pueden ser catalizadores selectivos en cuanto a la forma debido a efectos estéricos y electrónicos. Las propiedades selectivas en cuanto a la forma pueden ser obtenidas modificando la zeolita, por ejemplo, estrechando el tamaño de las aberturas de poros de la zeolita, mediante inactivación de la superficie externa de la zeolita o alterando la acidez de la zeolita. El depósito de ciertos compuestos o elementos sobre la zeolita puede hacerla más selectiva en cuanto a la forma, por ejemplo, compuestos que contengan hierro, zinc, fósforo, óxidos de metales de tierras raras, etc.



40 En la síntesis de p-xileno mediante metilación de tolueno, la conversión de tolueno y la selectividad de p-xileno, es decir, la concentración de p-xileno en los isómeros de xileno, son de importancia comercial. El para-xileno (PX) es de valor particular como un intermedio químico de volumen grande en un cierto número de aplicaciones que son útiles en la fabricación de tereftalatos que son intermedios para la fabricación de PET. Sería ventajoso para un proceso producir p-xileno a concentraciones de al menos 85% o al menos 90%.

45 La patente de EE.UU. n^o 4.152.364 describe un proceso para la producción selectiva de para-xileno mediante metilación de tolueno en presencia de un catalizador de zeolita que ha sido modificado o tratado con un compuesto de fósforo. La metilación de tolueno se hace poniendo en contacto tolueno con metanol a una temperatura entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 750°C, preferentemente entre aproximadamente 400°C y

aproximadamente 700°C. No hay ninguna descripción de que el tolueno y el metanol se introduzcan en el reactor separadamente o a temperaturas diferentes.

La patente de EE.UU. n° 4.250.345 describe un proceso para la producción selectiva de para-xileno mediante metilación de tolueno en presencia de un catalizador de zeolita que ha sido modificado o tratado con un compuesto de fósforo. La metilación de tolueno se hace poniendo en contacto tolueno con metanol a una temperatura entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 750°C, preferentemente entre aproximadamente 500°C y aproximadamente 700°C. No hay ninguna descripción de que el tolueno y el metanol se introduzcan en el reactor separadamente o a temperaturas diferentes.

La patente de EE.UU. n° 7.084.318 describe un método para preparar un compuesto de xileno con catalizador ZSM-5 tratado con fósforo que tiene un procedimiento de puesta en marcha introduciendo tolueno, metanol e hidrógeno a una velocidad espacial horaria líquida (LHSV) de más de 5 h⁻¹ a una temperatura de 200°C o más, actuando a estas condiciones durante media hora hasta 20 horas y reduciendo seguidamente la LHSV y aumentando la temperatura a 500°C- 700°C. No hay ninguna descripción de que el tolueno y el metanol se introduzcan en el reactor separadamente o a temperaturas diferentes.

Sería ventajoso un proceso que aumentara la concentración de p-xileno en la corriente de productos mixtos de xileno y que disminuyera la desactivación del catalizador y mantuviera la conversión de tolueno para aumentar el tiempo en la corriente.

Sumario de la invención

La presente invención es un método de alquilación de un compuesto aromático, que comprende:

a) poner en contacto un compuesto aromático, un agente de alquilación, hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos y agua con un catalizador de zeolitas selectivo en cuanto a la forma en un reactor, en las etapas de:

1) introducir hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos en el reactor, a una temperatura del reactor de aproximadamente 200°C a menos de aproximadamente 400°C; y

2) introducir un agente de alquilación en el reactor a una temperatura del reactor de más aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C;

b) retirar un compuesto aromático alquilado del reactor.

Poner en contacto el compuesto aromático, el agente de alquilación, hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos y agua con un catalizador de zeolita selectivo cuanto a la forma en un reactor puede comprender las etapas de:

1) calentar el reactor a una temperatura de aproximadamente 200°C a menos de aproximadamente 400°C;

2) introducir hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos en el reactor a una temperatura del reactor de aproximadamente 200°C a menos de aproximadamente 400°C;

3) calentar el reactor a una temperatura de más de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C; y

4) introducir un agente de alquilación en el reactor a una temperatura del reactor de más de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C; en que el compuesto aromático es introducido en el reactor en la etapa 2) etapa 3) o etapa 4) y el agua es introducida en el reactor en la etapa 2), etapa 3) o etapa 4).

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un gráfico de horas de corriente frente a porcentaje de conversión de tolueno para los ejemplos 1-7 con hidrógeno, vapor de agua, tolueno y metanol, siendo introducido cada uno en el reactor a una temperatura de 200°C o de 480°C.

Descripción de realizaciones de la invención

La metilación de tolueno se conoce que se produce sobre catalizadores de zeolita o de tipo zeolita, en particular catalizadores de zeolita de tipo ZSM-5. Generalmente, se forma una mezcla de equilibrio termodinámico de orto (o)-, meta(m-) y para (p)-xileno a partir de la metilación de tolueno. Las composiciones en equilibrio termodinámico de o-, m- y p-xileno pueden ser de aproximadamente 25, 50 y 25% en moles, respectivamente, a una temperatura de la reacción de aproximadamente 500°C. Sin embargo, esta metilación del tolueno se puede producir en una amplia gama de temperaturas.

Es deseable un grado de pureza elevado (99 + %) de p-xileno para su oxidación en un proceso de ácido tereftálico. Por tanto, es deseable una concentración aumentada de p-xileno sobre el equilibrio.

La zeolita es un aluminosilicato hidratado cristalino que puede contener también otros metales como sodio, calcio, bario y potasio y que tiene propiedades de intercambio iónico (Encarta® World English Dictionary [North American Edition] © & (P) 2001 Microsoft Corporation). Ejemplos de zeolitas son ZSM-5, ZSM-11, intermedio de ZSM-5/ ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-50, MCM-22, zeolita L, zeolita beta y mordenita que son conocidas en la técnica. La presente invención incorpora la modificación de zeolitas para que sean catalizadores selectivos en cuanto a la forma.

La zeolita ZSM-5 es un material poroso que contiene una estructura de poros bidimensional en intersección con anillos de oxígeno de 10 miembros. Las zeolitas con estas estructuras de poros de anillos de oxígeno de 10 miembros son clasificadas a menudo como zeolitas de poros medios. Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "de tipo ZSM-5" está previsto que se refiera a zeolitas que son isoestructuralmente iguales que las zeolitas ZSM-5. Adicionalmente, los términos "ZSM-5" y "de tipo ZSM-5" pueden ser usados en la presente memoria descriptiva de forma intercambiable para que abarquen uno al otro y no deben ser concebidos en un sentido irritante.

Los catalizadores de zeolita ZSM-5 y su preparación se describen en la patente de EE.UU nº 3.702.886. En la presente invención, el catalizador de zeolita ZSM-5 puede incluir los que tienen una relación en moles de sílice/alumina de 200 o más, más preferentemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 antes de la modificación, el ZSM-5 de partida puede estar en una forma de NH_4^+ o H^+ y puede contener restos de otros cationes. La modificación de la zeolita de tipo ZSM-5 con compuestos que contienen fósforo se ha mostrado que proporciona propiedades selectivas en cuanto a la forma al catalizador, produciendo cantidades significativamente mayores de p-xileno que el valor de equilibrio termodinámico cuando se usa en metilación de tolueno en comparación con catalizadores sin modificar. Esta modificación se ha mostrado que proporciona selectividad para p-xilenos de más de 80%.

Los catalizadores de la presente invención son catalizadores de zeolitas selectivos en cuanto a la forma. Un ejemplo de un catalizador de zeolitas selectivo en cuanto a la forma es una zeolita modificada mediante tratamiento con compuestos que contienen fósforo que incluyen, pero sin limitación, ácidos fosfónicos, fosfínicos, fosforosos y fosfónicos, sales y ésteres de éstos ácidos y haluros fosforosos. En particular, el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el hidrógeno-fosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) pueden ser usados como el compuesto que contiene fósforo para proporcionar un catalizador para la metilación de tolueno con propiedades selectivas en cuanto a la forma para proporcionar una selectividad de p-xileno aumentada. Estos catalizadores modificados pueden contener fósforo (P) en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15 g P/g de zeolita, más particularmente de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,13 g de P/g de zeolita y más particularmente de aproximadamente 0,07 g de P/g de zeolita a aproximadamente 0,2 C de p/g de zeolita y todavía más particularmente, de aproximadamente 0,09 g de P/g de zeolita a aproximadamente 0,11 g de P/g de zeolita.

El catalizador ZSM-5 modificado con P se puede poner en contacto con una alimentación apropiada de un hidrocarburo aromático y un agente de alquilación bajo condiciones de reacción de alquilación para llevar a cabo un alquilación aromática. Una aplicación particular del catalizador es para ser usado en la metilación de tolueno utilizando una alimentación de tolueno/metanol.

El proceso de la presente invención puede tener también una alimentación gaseosa. El gas de alimentación puede incluir hidrógeno o un gas inerte. Ejemplos de gases inertes son nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y los gases nobles (helio, neón, argón, kriptón, xenón y radón). El gas de alimentación puede ser hidrógeno, un gas inerte o sus mezclas.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "alimentación de alquilación" está previsto que abarque el compuesto aromático y el agente de alquilación. Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "alimentación de metilación" está previsto que abarque la alimentación de tolueno y metanol.

Además de cualquier gas de alimentación, puede ser introducida también agua que puede estar en la forma de vapor para ser introducida en el reactor. El agua o vapor de agua usado para la reacción de alquilación puede ser introducido con o sin hidrógeno o gas inerte en forma de una alimentación conjunta con la alimentación de alquilación al reactor durante la puesta en marcha de la reacción de alquilación o puede ser introducida con posterioridad a la puesta en marcha inicial. En cualquier caso, puede ser añadida agua líquida y vaporizada antes de su mezcla con el gas de alimentación conjunta (si lo hay) y la alimentación de alquilación. El uso de alimentación conjunta de agua se describe en la patente de EE.UU. 7.060.864 otorgada el 13 de junio de 2006 titulada "Toluene Methylation Process" y en la patente de EE.UU. nº 7.186.876, otorgada el 6 de marzo de 2007, como una solicitud de continuación en parte titulada "Toluene Methylation Process with Increased Methanol Selectivity". Puede ser usado vapor de agua para calentar el reactor mientras se aplica vapor de agua al catalizador de aproximadamente 1 a aproximadamente 16 horas.

La presión del reactor para la metilación del tolueno u otra alquilación aromática puede variar, pero normalmente varía en el intervalo de aproximadamente 0,68 a aproximadamente 68 bares. Las temperaturas del reactor pueden variar, pero normalmente varían en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 700°C. Tras la introducción de la alimentación en el reactor, la temperatura del lecho catalítico puede ser ajustada para una temperatura de reacción seleccionada para efectuar la conversión deseada. La temperatura puede ser aumentada gradualmente a una velocidad de aproximadamente 1°C/minuto a aproximadamente 10°C/minuto para proporcionar la temperatura final del reactor deseado. Como se usa en los ejemplos, la temperatura del reactor se refiere a la temperatura medida a la entrada del hecho catalítico del reactor.

5 La reacción se puede llevar a cabo en una diversidad de reactores diferentes que son comúnmente usados para llevar a cabo reacciones de alquilación aromática. Los reactores únicos o múltiples en serie y/o en paralelo son adecuados para llevar a cabo la alquilación aromática. Pueden ser añadidos agente de alquilación, hidrógeno, agua y/o compuesto aromático a la corriente de productos que entra en el segundo reactor y posteriores cuando se usan múltiples reactores en serie.

15 El proceso de alquilación aromática de la presente invención implica introducir hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos en un reactor o zona de reacción a una temperatura menor que la temperatura de reacción. En una realización se introduce hidrógeno en un reactor o zona de reacción que ha sido calentado a una temperatura menor que la temperatura de reacción. En otra realización, se introduce hidrógeno en un reactor o zona de reacción mientras se calienta a una temperatura menor que la temperatura de reacción. Una temperatura menor que la temperatura de reacción puede ser una temperatura de aproximadamente 200°C a menos de aproximadamente 400°C. La temperatura puede estar en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 250°C. Un ejemplo específico de la temperatura es de aproximadamente 200°C. Opcionalmente, pueden ser introducidos agua, ya sea agua líquida o como vapor de agua y/o un compuesto aromático, como tolueno, en el reactor o zona de reacción a una temperatura menor que la temperatura de reacción. Se pueden mezclar hidrógeno y agua uno con otro o ser mezclados ambos con el compuesto aromático antes de su introducción en el reactor o zona de reacción o pueden ser introducidos hidrógeno, agua y compuesto aromático separadamente en el reactor o zona de reacción. No se introduce ninguna cantidad significativa de agente de alquilación en el reactor o zona de reacción cuando la temperatura es menor que la temperatura de reacción. En el contexto de esta invención, "ninguna cantidad significativa de agente de alquilación" está previsto que signifique más de 1% en peso.

35 El proceso de alquilación aromática de la presente invención implica también introducir agente de alquilación en el reactor o zona de reacción a una temperatura en el intervalo de la temperatura de reacción. En una realización, el agente de alquilación es introducido en un reactor o zona de reacción que ha sido calentado a una temperatura de más de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La temperatura puede estar en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 500°C. Un ejemplo específico de la temperatura es aproximadamente 480°C. Opcionalmente, se pueden introducir también agua, ya sea agua líquida o como vapor de agua y/o un compuesto aromático como tolueno, en el reactor o zona de reacción a una temperatura en el intervalo de la temperatura de reacción. El compuesto aromático y el agente de alquilación pueden ser mezclados uno con otro o pueden ser mezclados ambos con el agua antes de la introducción en el reactor o zona de reacción o se pueden introducir el agente de alquilación, agua y compuesto aromático separadamente en el reactor o zona de reacción.

45 En el proceso de alquilación aromática de la presente invención se introducen hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos en un reactor o zona de reacción a una temperatura menor que la temperatura de reacción, por ejemplo, de aproximadamente 200°C a menos de aproximadamente 400°C, después de lo cual es introducido un agente de alquilación en el reactor o zona de reacción a una temperatura en el intervalo de la temperatura de reacción, por ejemplo, más de aproximadamente 400 ° C a aproximadamente 700°C. El agua, ya sea como agua líquida o como vapor de agua y el compuesto aromático introducidos en el reactor o zona de reacción pueden estar a una temperatura menor que la temperatura de reacción o a una temperatura en el intervalo de la temperatura de reacción y pueden ser introducidos en el reactor antes o después de que se introduzcan el hidrógeno, gas inerte o mezcla de los mismos, antes o después que se introduzca el agente de alquilación o entre la introducción del hidrógeno, gas inerte o mezcla de los mismos y el agente de alquilación. En una realización de la presente invención, el agente de alquilación, agua, ya sea como agua líquida o como vapor de agua y el compuesto aromático son introducidos en el reactor o zona de reacción a una temperatura en el intervalo de la temperatura de reacción, por ejemplo, más de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. En otra realización de la presente invención, el hidrógeno y el agua, ya sea como agua líquida o como vapor de agua son introducidos en el reactor o zona de reacción a una temperatura menor que la temperatura de reacción, por ejemplo, aproximadamente 200°C a menos de aproximadamente 400°C y el agente de alquilación y el compuesto aromático on introducidos en el reactor o ona de reacción a una temperatura en el intervalo de la temperatura de reacción, por ejemplo, más de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. En otra realización de la presente invención, el hidrógeno, el compuesto aromático y al agua, ya sea como agua líquida o como vapor de agua, son introducidos en el reactor o zona de reacción a una temperatura menor que la temperatura de reacción, por ejemplo, aproximadamente 200°C a menos de aproximadamente 400°C.

65 Tras haber escrito la invención de forma general, se proporciona los siguientes ejemplos como realizaciones

particulares de la invención para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Debe entenderse que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no está previsto que limiten la invención, la memoria descriptiva o las reivindicaciones en modo alguno.

- 5 Como se usa en la presente memoria descriptiva, la actividad catalítica puede ser expresada como % en moles de tolueno convertido con respecto a los moles de tolueno alimentado y puede ser definida mediante las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ en moles de conversión de tolueno} = [(T_i - T_o)/T_i] \times 100 \quad (1)$$

- 10 en la que T_i es el número de moles de tolueno alimentado y T_o es el número de moles de tolueno no reaccionado.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la selectividad para xilenos mixtos puede ser expresada como:

$$\% \text{ en moles de selectividad de xilenos mixtos} = [X_{tx}(T_i - T_o)] \times 100 \quad (2)$$

- 15 en la que X_{tx} es el número de moles de xilenos mixtos (o-, m- o p-) en el producto.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la selectividad para p-xileno puede ser expresada como:

$$\% \text{ en moles de selectividad de p-xileno} = (X_p/X_{tx}) \times 100 \quad (3)$$

- 20 en la que X_p es el número de moles de p-xileno.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el rendimiento de para-xileno puede ser expresado como:

$$\% \text{ en moles de rendimiento de p-xileno} = (\% \text{ en moles de conversión de tolueno}) \times (\% \text{ en moles de selectividad de xilenos mixtos}) \times (\% \text{ en moles de selectividad de p-xileno}) \times 10^{-4} \quad (4)$$

- 25 Como se usa en la presente memoria descriptiva, la conversión del metanol puede ser expresada:

$$\% \text{ en moles de conversión de metanol} = [(M_i - M_o)/M_i] \times 100 \quad (5)$$

en la que M_i es el número de moles de metanol alimentado y M_o es el número de metanol no reaccionado.

- 30 Como se usa en la presente memoria descriptiva, la selectividad de metanol para la metilación de tolueno puede ser expresada como:

$$\% \text{ en moles de selectividad de metanol} = [X_{tx}(M_i - M_o)] \times 100 \quad (6)$$

- 35 en la que X_{tx} es el número de moles de xilenos mixtos (o-, m- o p-), M_i es el número de moles de metanol alimentado y M_o es el número de moles de metanol no reaccionado.

Ejemplos

Preparación del catalizador

- 40 Un polvo de zeolita NH₄-ZSM-5 que tiene una relación en moles de SiO₂/Al₂O₃ de aproximadamente 275 fue tratado con H₃PO₄ acuoso y seguidamente fue calcinado a una temperatura de 530°C. La zeolita ZSM-5 tratada con fósforo fue triturada en forma de polvo fino y seguidamente fue combinada con alúmina como aglutinante y extruida en productos extruidos de forma cilíndrica de 0,158 centímetros de diámetro. Los productos extruidos de zeolita unidos
45 fueron seguidamente calcinados o calentados a una temperatura de 530°C para formar el catalizador A que contenía aproximadamente 20% p de aglutinante de alúmina y aproximadamente 7,4% p de fósforo por peso total de catalizador.

- 50 El catalizador A fue usado en todos los ejemplos para demostrar la invención. Para llevar a cabo una reacción de tolueno con metanol en presencia de vapor de agua de alimentación conjunta e hidrógeno en cada ejemplo, se introdujo un contenido de catalizador de aproximadamente 5,4 ml (tamaño del catalizador: malla 20-40) introducido en un reactor tubular SS-316 (diámetro externo OD 1,9 cm, diámetro interno ID). El catalizador se secó elevando lentamente la temperatura del lecho catalítico (aproximadamente 5°C/minuto) hasta 200°C bajo un flujo de hidrógeno (50 cm³/minuto) durante al menos una hora. Seguidamente el catalizador tratado con vapor de agua introduciendo
55 vapor de agua (2,2 mmol/minuto) con un gas portador de H₂ (459 cm³/minuto) a 200°C durante una noche. En los

ejemplos 1-7, después de tratar con vapor de agua el catalizador, se introdujeron tolueno, metanol, agua e hidrógeno en el reactor en condiciones diferentes (temperatura y orden de introducción) para efectuar el rendimiento catalítico, particularmente la desactivación catalítica que da lugar al rendimiento de producto de p-xileno. Se alimentaron tolueno, metanol, agua e hidrógeno al reactor a través de un precalentador a 200°C de forma que el agua, metanol y tolueno se vaporizaron y mezclaron antes de entrar en la zona reacción.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Como se describió anteriormente, el catalizador fue tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche y seguidamente se introdujeron tolueno, metanol, agua e hidrógeno en el reactor a 200°C a las velocidades mostradas a continuación. La temperatura del reactor se aumentó seguidamente y la temperatura de entrada al lecho catalítico se ajustó a 485°C, que se mantuvo constante durante la realización del ensayo. Las corrientes del reactor fueron analizadas para calcular la conversión, selectividad y rendimiento de p-tolueno que se muestran en la tabla 1.

Catalizador introducido 5,40 ml (4,19 g)

Catalizador tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche

Introducción de la alimentación:

A 200°C, H₂ 420 cm³/minuto, H₂O 0,029 g/minuto, tolueno y metanol previamente mezclados (relación en moles 3,0) 0,16-0,17 g/minuto, presión de entrada al reactor 1,38 bares

Tabla 1

Tiempo en corriente (h)	Conversión de tolueno, % en moles	Selectividad de xilenos mixtos, % en moles	Selectividad de para-xileno, % en moles	Rendimiento de para-xileno, % en moles
23,52	14,26	97,06	95,59	13,23
31,08	13,25	96,56	94,63	12,11
47,27	11,53	96,39	94,17	10,47
54,85	11,54	96,20	93,87	10,42
71,92	10,68	96,19	93,41	9,60
78,77	11,02	96,27	93,27	9,89
143,82	9,39	95,62	92,31	8,29
150,65	8,60	95,40	92,09	7,56
167,63	8,35	95,60	91,94	7,34
175,02	8,38	95,37	91,87	7,34
191,40	7,96	95,34	91,87	6,97
199,05	8,00	95,36	91,69	6,99
215,13	7,73	95,37	91,42	6,74
239,05	7,53	95,29	91,43	6,56
246,02	7,36	95,33	91,38	6,41

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Como se describió con anterioridad, el catalizador fue tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche en presencia de vapor de agua e hidrógeno. Los flujos de hidrógeno y agua fueron interrumpidos después de tratar con vapor de agua el catalizador y la temperatura de la reacción se aumentó hasta aproximadamente 480°C, en cuyo momento se introdujeron hidrógeno, agua y tolueno previamente mezclados en el reactor a las velocidades mostradas a continuación. La temperatura de entrada al lecho catalítico se ajustó a 480°C y se mantuvo constante durante la realización del ensayo. Las corrientes del reactor fueron analizadas para calcular la conversión, selectividad y rendimiento de p-xileno mostrados en la tabla 2.

Catalizador introducido 5,40 ml (4,19 g)

Catalizador tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche

Introducción de la alimentación:

A 480°C, H₂ 420 cm³/minuto, H₂O 0,029 g/minuto, tolueno y metanol preferentemente mezclados (relación en moles 3,0), 0,16 - 0,17 g/minuto, presión de entrada al reactor 1,38 bares

5

Tabla 2

Tiempo en corriente (h)	Conversión de tolueno, % en moles	Selectividad de xilenos mixtos, % en moles	Selectividad de para-xileno, % en moles	Rendimiento de para-xileno, % en moles
2,42	14,72	97,37	95,69	13,72
18,45	12,72	96,43	94,57	11,60
26,42	11,15	96,13	93,61	10,03
42,83	10,90	96,25	93,49	9,81
49,62	10,56	95,92	92,71	9,39
66,35	9,80	96,01	92,73	8,72
71,40	10,39	96,03	92,69	9,25
162,57	7,76	95,16	90,60	6,69
170,12	7,32	95,13	90,31	6,29
186,63	7,09	95,08	89,97	6,07
194,35	7,08	95,17	90,01	6,06
210,63	7,31	95,22	90,19	6,28
218,02	7,08	95,12	90,08	6,07
234,57	6,99	95,08	90,05	5,98
241,35	6,94	94,86	89,65	5,90

EJEMPLO COMPARATIVO 3

- 10 Después de tratar con vapor de agua, el catalizador, se introdujeron hidrógeno, agua y metanol en el reactor a 200°C a las velocidades mostradas a continuación. La temperatura del reactor se aumentó hasta 480°C, momento en el cual se introdujo tolueno en el reactor (es decir, se interrumpió el metanol y se comenzó con tolueno y metanol previamente mezclados) y la temperatura de entrada al lecho catalítico se ajustó a 485°C, que se mantuvo constante durante la realización del ensayo y las corrientes del reactor se analizaron para calcular conversión, selectividad y
- 15 rendimiento de p-xileno mostrados en la tabla 3.

Catalizador introducido 5,40 ml (4,19 g)

Catalizador tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche

20

Introducción de la alimentación:

A 200°C, H₂ 420 cm³/minuto, H₂O, 0,029 g/minuto, metanol 0,16 - 0,17 g/minuto

25

Presión de entrada al reactor 1,38 bares

A 480°C, el flujo de metanol fue sustituido por tolueno y metanol previamente mezclados (relación en moles 3:0) 0,16-0,17 g/minuto

30

Tabla 3

Tiempo en corriente (h)	Conversión de tolueno, % en moles	Selectividad de xilenos mixtos, % en moles	Selectividad de para-xileno, % en moles	Rendimiento de para-xileno, % en moles
29,58	16,71	95,88	92,79	14,87
46,75	14,34	95,98	92,58	12,74
53,25	13,51	95,76	92,26	11,94
71,00	12,89	95,48	92,12	11,34

ES 2 464 048 T3

77,42	12,88	95,45	92,09	11,32
142,52	11,67	95,56	91,69	10,23
149,67	10,98	95,45	91,39	9,58
166,67	10,53	95,32	91,25	9,16
173,35	10,32	95,38	91,05	8,96
191,17	9,97	94,69	90,88	8,58
197,52	10,04	95,23	90,84	8,69

EJEMPLO COMPARATIVO 4

5 Después de tratar con vapor de agua el catalizador, se interrumpió el flujo de hidrógeno pero se mantuvo el flujo de agua (velocidad mostrada a continuación) a través del lecho catalítico y la temperatura del reactor se aumentó seguidamente hasta 480°C. Se introdujeron hidrógeno y tolueno y metanol previamente mezclados en el reactor a 480°C y la temperatura de entrada al lecho catalítico se ajustó a 485°C y se mantuvo constante durante la realización del ensayo y las corrientes del reactor fueron analizadas para calcular la conversión, selectividad y p-xileno mostrados en la tabla 4.

10 Catalizador introducido 5,40 ml (4,19 g)

Catalizador tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche

15 Introducción de la alimentación:

A 200°C, H₂O 0,03 g/minuto

20 A 480°C, se introdujeron tolueno y metanol en el reactor a las velocidades siguientes

H₂ 420 cm³/minuto

Tolueno y metanol previamente mezclados (relación en moles 3,0), 0,16-0,17 g/minuto

25 Presión de entrada al reactor 1,38 bares

Tabla 4

Tiempo en corriente (h)	Conversión de tolueno, % en moles	Selectividad de xilenos mixtos, % en moles	Selectividad de para-xileno, % en moles	Rendimiento de para-xileno, % en moles
19,25	13,80	97,12	95,59	12,81
26,82	13,16	96,88	95,22	12,14
43,43	12,55	96,85	94,97	11,54
50,70	12,94	96,97	95,00	11,92
67,20	12,41	96,72	94,89	11,39
73,73	12,27	96,88	94,85	11,27
139,47	12,43	96,86	94,83	11,42
146,45	11,81	96,42	94,64	10,78
163,10	11,61	96,74	94,57	10,62
170,75	11,11	96,26	94,23	10,08
187,17	10,03	96,77	94,36	9,16

EJEMPLO 5

30 Después de tratar con vapor de agua, el catalizador, se introdujeron hidrógeno, vapor de agua y tolueno en el reactor a 200°C a las velocidades mostradas a continuación. La temperatura del reactor se aumentó a 480°C, momento en el cual se introdujo metanol en el reactor (es decir, el flujo de tolueno se interrumpió y se comenzó el tolueno y metanol previamente mezclados y la temperatura de entrada al lecho catalítico se ajustó a 485°C que se

ES 2 464 048 T3

mantuvo constante durante la realización del ensayo y las corrientes del reactor se analizaron para calcular la conversión, selectividad y rendimiento de p-xileno mostrados en la tabla 5.

Catalizador introducido 5,40 ml (4,19 g)

5 Catalizador tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche

Introducción de la alimentación:

10 A 200°C, H₂ 420/minuto, H₂O 0,029 g/minuto, tolueno 0,16- 0,17 g/minuto

Presión de entrada al reactor 1,38 bares

15 A 480°C, el flujo de tolueno se sustituyó por tolueno y metanol previamente mezclados (relación en moles 3:0) 0,16-0,17 g/minuto

Tabla 5

Tiempo en corriente (h)	Conversión de tolueno, % en moles	Selectividad de toluenos mixtos, % en moles	Selectividad de para-xileno, % en moles	Rendimiento de para-xileno, % en moles
23,53	16,52	97,52	96,49	15,54
43,25	15,81	97,32	95,94	14,76
50,55	14,63	97,04	95,31	13,53
67,25	14,10	96,88	95,09	12,99
74,38	14,20	96,96	95,01	13,08
139,40	13,18	96,71	94,73	12,07
146,80	12,74	96,51	94,49	11,62
163,23	12,40	96,52	94,37	11,29
170,47	12,79	96,63	94,44	11,67
186,95	12,09	96,48	94,22	10,99
194,75	12,09	96,39	94,30	10,99
211,13	11,66	96,38	94,09	10,57
218,77	11,49	96,42	93,96	10,41
235,17	11,60	96,39	93,88	10,50
242,43	11,21	96,31	93,81	10,13

EJEMPLO 6

20 Después de tratar con vapor de agua el catalizador a 200°C, solo se introdujo hidrógeno en el reactor a 200°C a la velocidad mostrada a continuación. La temperatura del reactor se aumentó hasta 480°C, momento en el cual se introdujeron H₂O y tolueno y metanol previamente mezclados en el reactor y la temperatura de entrada al lecho catalítico se ajustó a 485°C y se mantuvo constante durante la realización del ensayo y las corrientes del reactor

25 fueron analizadas para calcular la conversión, selectividad y rendimiento de p-xileno mostrados en la tabla 6.

Catalizador introducido 5,40 ml (4,19 g)

Catalizador tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche

30 Introducción de la alimentación:

A 200°C, H₂ 420 cm³/minuto

35 A 480°C, se introdujeron vapor de agua, tolueno y metanol en el reactor a las velocidades siguientes

H₂O, 0,029 g/minuto, tolueno y metanol previamente mezclados (relación en moles 3,0) 0,16-0,17 g/minuto

Presión de entrada al reactor 1,38 bares

Tabla 6

Tiempo en corriente (h)	Conversión de tolueno, % en moles	Selectividad de xilenos mixtos, % en moles	Selectividad de para-xileno, % en moles	Rendimiento de para-xileno, % en moles
23,25	16,53	96,81	93,91	15,03
40,25	16,17	95,82	93,61	14,50
65,42	15,17	96,08	93,22	13,59
71,33	14,48	96,13	93,04	12,95
136,67	13,75	95,61	92,66	12,18
160,42	12,75	95,25	92,22	11,20
166,00	12,96	96,02	92,27	11,48
184,83	13,34	95,53	92,42	11,78
191,73	12,68	95,83	92,26	11,21
209,07	12,09	95,13	91,93	10,57
215,93	12,18	95,84	91,96	10,73
232,47	11,93	95,68	91,89	10,49
239,65	11,76	94,55	91,52	10,18

EJEMPLO 7

5 Después de tratar con vapor de agua el catalizador a 200°C, se introdujeron hidrógeno y vapor de agua en el reactor a 200°C a la velocidad mostrada a continuación. La temperatura del reactor se aumentó seguidamente a 480°C, momento en el cual se introdujeron tolueno y metanol previamente mezclados en el reactor y la temperatura de entrada al lecho catalítico se ajustó a 480°C y se mantuvo constante durante la realización del ensayo y las corrientes del reactor fueron analizadas para calcular la conversión, selectividad y rendimiento de p-xileno mostrados en la tabla 7.

10 Catalizador introducido 5,40 ml (4,19 g)

15 Catalizador tratado con vapor de agua a 200°C durante una noche

Introducción de la alimentación:

20 A 200°C, H₂ 420 cm³/minuto, H₂O 0,029 g/minuto

Presión de entrada al reactor 1,38 bares

A 480°C, se introdujeron tolueno y metanol en el reactor a las velocidades mostradas a continuación. Tolueno y metanol previamente mezclados (relación en moles 3,0) 0,16-0,17 g/minuto

25 Temperatura de entrada al lecho catalítico ajustada y mantenida a 485°C

Tabla 7

Tiempo en corriente (h)	Conversión de tolueno, % en moles	Selectividad de xilenos mixtos, % en moles	Selectividad de para-xileno, % en moles	Rendimiento de para-xileno, % en moles
19,48	16,18	97,50	96,14	15,17
26,65	15,98	97,29	95,86	14,90
43,23	15,13	97,16	95,62	14,06
50,87	14,63	96,90	95,37	13,52
67,33	14,26	97,07	95,26	13,19
73,87	14,45	96,90	95,12	13,32
139,37	12,90	96,65	94,70	11,81

146,27	12,67	96,76	94,42	11,58
163,30	12,18	96,63	94,36	11,11
171,00	11,74	96,57	94,25	10,69
187,22	11,32	96,24	94,10	10,25
194,57	11,14	96,72	94,13	10,14
211,35	11,23	96,48	94,08	10,19
218,63	10,86	95,76	93,77	9,75
235,38	10,55	96,30	93,80	9,53
242,38	10,61	96,57	93,84	9,61

5 El catalizador ZSM-5 modificado con P usado en los ejemplos 1-7 se desactivó durante la reacción de metilación de tolueno. La desactivación del catalizador dio lugar a una disminución del rendimiento de p-xileno con el tiempo en la corriente, como se muestra en las tablas 1-7. Sin embargo, la disminución de p-xileno es dependiente de las condiciones en las que se introdujeron los componentes de la alimentación en el reactor. Para una comparación, los rendimientos de p-xileno a un tiempo de 166-171 horas son tomados para los ejemplos 1-7 (tablas 1-7) y se muestran en la tabla 8. Aparentemente, manteniendo el flujo de hidrógeno, opcionalmente con vapor de agua y tolueno, mientras se aumenta la temperatura del reactor a una temperatura elevada o de reacción e introduciendo seguidamente tolueno y metanol, se produce un rendimiento mejorado de p-xileno a un tiempo dado en la corriente (ejemplos 5-7).

Tabla 8

Ejemplo	Tiempo en corriente (h)	Conversión de tolueno, % en moles	Selectividad de xilenos mixtos, % en moles	Selectividad de para-xileno, % en moles	Rendimiento de para-xileno, % en moles
Comparativo 1	168	8,35	95,60	91,94	7,34
Comparativo 2	170	7,32	95,13	90,31	6,29
Comparativo 3	167	10,53	95,32	91,25	9,16
Comparativo 4	171	11,11	96,26	94,23	10,08
5	170	12,79	96,63	94,44	11,67
6	166	12,96	96,02	92,27	11,48
7	171	11,74	96,57	94,25	10,69

15 Obviamente, son posibles numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención considerando las enseñanzas que anteceden. Por lo tanto, debe entenderse que, dentro del alcance de las reivindicaciones anejas, la invención puede ser practicada de forma distinta a la específicamente descrita en la presente memoria descriptiva.

REIVINDICACIONES

1. Un método de alquilación de un compuesto aromático, que comprende:
 - 5 a) poner en contacto un compuesto aromático, un agente de alquilación, hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos y agua con un catalizador de zeolitas selectivo en cuanto a la forma en un reactor, en las etapas de:
 - 1) introducir hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos en el reactor, a una temperatura del reactor de 200°C a menos de 400°C; y
 - 10 2) introducir un agente de alquilación en el reactor a una temperatura del reactor de más 400°C a 700°C;
 - b) retirar un compuesto aromático alquilado del reactor.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el hidrógeno, el gas inerte o mezcla de los mismos son introducidos en el reactor a una temperatura del reactor en el intervalo de 200°C a 250°C.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el agente de alquilación es introducido en el reactor a una temperatura del reactor en el intervalo de 400°C a 500°C.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, que comprende:

poner en contacto el compuesto aromático, el agente de alquilación, hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos y agua con el catalizador de zeolita selectivo cuanto a la forma en un reactor en las etapas de:

 - 25 1) calentar el reactor a una temperatura de 200°C a menos de 400°C;
 - 2) introducir hidrógeno, un gas inerte o una mezcla de los mismos en el reactor a una temperatura del reactor de 200°C a menos de 400°C;
 - 30 3) calentar el reactor a una temperatura de más de 400°C a 700°C; y
 - 4) introducir un agente de alquilación en el reactor a una temperatura del reactor de más de 400°C a 700°C;

en que el compuesto aromático es introducido en el reactor en la etapa 2), etapa 3) o etapa 4) y el agua es introducida en el reactor en la etapa 2), etapa 3) o etapa 4).
- 35 5. El método de la reivindicación 4, en el que el calentamiento del reactor en la etapa 1) es a una temperatura en el intervalo de 200°C a 250°C.
- 40 6. El método de la reivindicación 5, en el que el calentamiento del reactor es tratando con vapor de agua el catalizador durante 1 a 16 horas.
- 45 7. El método de la reivindicación 4, en el que es introducido hidrógeno en el reactor en la etapa 1) mientras el reactor está siendo calentado a una temperatura de 200°C hasta menos de 400°C.
8. El método de la reivindicación 4, en el que el compuesto aromático y el agente de alquilación son mezclados antes de ser introducidos en el reactor en la etapa 4).
- 50 9. El método de la reivindicación 4, en el que el calentamiento del reactor en la etapa 3) es a una temperatura en el intervalo de 400°C a 500°C.
10. El método de la reivindicación 1 ó 4, en el que la zeolita es una zeolita ZSM-5.
- 55 11. El método de la reivindicación 1 ó 4, en el que el compuesto aromático es tolueno.
12. El método de la reivindicación 1 ó 4, en el que el compuesto aromático es tolueno y el agente de alquilación es metanol.
- 60 13. El método de la reivindicación 12, en el que la relación en moles de tolueno:metanol es mayor que 1:1, preferentemente, en el que la relación en moles de tolueno:metanol está en el intervalo de 2:1 a 20:1.
14. El método de la reivindicación 1 ó 4, en el que el catalizador de zeolita comprende una zeolita tratada con fósforo que tiene un contenido de fósforo de 0,01 a 0,15 gramos de fósforo por gramo de zeolita.
- 65 15. El método de la reivindicación 4, en el que el agua y el compuesto aromático son introducidos en el reactor en la

etapa 4); o en el que el agua introducida en el reactor en la etapa 2) y el compuesto aromático es introducido en el reactor en la etapa 4); o en el que el compuesto aromático y el agua son introducidos en el reactor en la etapa 2).

