



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 10 598 T2 2004.06.24

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 119 532 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 10 598.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/22414

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 948 489.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/20360

(86) PCT-Anmeldetag: 27.09.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.04.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 01.08.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 20.08.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.06.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07C 2/64

A01K 31/00, C07C 15/08

(30) Unionspriorität:

166188 05.10.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Oil Corp., Fairfax, Va., US

(72) Erfinder:

JOHNSON, Lee, David, Glen Mills, US; TINGER,  
Gerard, Robert, Friendswood, US; WARE, Adams,  
Robert, Wyndmoor, US; YURCHAK, Sergei, Media,  
US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: AROMATISCHE ALKYLIERUNG IN DE WIRBELSCHICHT

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Alkylierung von Aromaten unter Verwendung eines Wirbelschichtreaktors.

[0002] Das erfindungsgemäße Verfahren kann für jede geeignete aromatische Alkylierungsreaktion verwendet werden, ist aber besonders gut für die Herstellung von Xylol (vorzugsweise p-Xylol) aus Toluol und Methanol geeignet. Wenn die Erfindung in dieser Weise verwendet wird, kann eine wesentliche Verbesserung von Toluolumwandlung, Methanolselektivität und Selektivität für p-Xylol erreicht werden. Die Erfindung kann außerdem z. B. bei der Herstellung von anderen Alkylaromaten einschließlich von z. B. Ethylbenzol, Cumol, Diethylbenzol, Diisopropylbenzol, p-Ethyltoluol, p-Cymol und Pseudocumol, und für die Verminderung von Benzol in Motorölen verwendet werden.

[0003] Aromatische Alkylierung ist eine wichtiges Verfahren zur Herstellung vieler nützlicher chemischer Produkte. Zum Beispiel stellt p-Xylol, das durch Alkylierung von Toluol mit Methanol hergestellt werden kann, ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von Terephthalsäure dar, die ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von synthetischen Polyester-Fasern, -Folien oder -Harzen ist. Diese Polyestermaterialien haben viele praktische wohl bekannte Anwendungen, wie in Geweben, Teppichen und Kleidung. Ethylbenzol, das durch Alkylierung von Benzol mit Ethylen hergestellt werden kann, wird hauptsächlich als Vorprodukt bei der Styrolherstellung verwendet. Styrole und Polystyrole sind wohl bekannt für viele Anwendungen und Produkte, einschließlich: Verpackungs- und Wegwerfware im Zusammenhang mit der Lebensmittelindustrie; Audio- und Videokassetten; medizinische und dentale Formprodukte; synthetische Kunststoffen, Kautschuk und Schäume.

[0004] Wegen der Wichtigkeit von alkylierten aromatischen Produkten als Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukten für die Herstellung vieler üblicher Konsum- und Industrieprodukte, ist eine effiziente Herstellung und Verwendung von alkylierten Aromaten von großer Wichtigkeit. Zusätzlich werden die meisten aromatischen Ausgangsmaterialien, wie Toluol und Benzol, während der Öl- und Gasherstellung erhalten. Daher ist die effiziente Alkylierung dieser aromatischen Materialien entscheidend, um Abfälle zu eliminieren und wertvolle natürliche Ressourcen zu erhalten.

[0005] Ein konventioneller Ansatz für die Toluol-Alkylierung schließt das Mischen von Toluol und Methanol stromaufwärts von einem Reaktor und dann das Einbringen der Mischung zusammen in den Boden des Reaktors ein. Der Reaktor enthält einen Alkylierungskatalysator in einem oder mehreren Festbetten, und dieser Katalysator beschleunigt die Alkylierungsreaktion zwischen dem Toluol und Methanol, um Xylol zu ergeben. Obwohl dieser Ansatz erfolgreich verwendet worden ist, lassen seine Charakteristik hinsichtlich Ausbeute und Reaktantausnutzung Platz für Verbesserung.

[0006] Zur Verbesserung der Ausbeuten bei verschiedenen Reaktionsweisen, wurde die stufenweise Injektion von Reagenzien bei verschiedenen Festbettverfahren verwendet. Zum Beispiel beschreiben die US-Patente Nrn. 4,377,718 und 4,761,513 Toluol-Alkylierungsverfahren, bei denen das Alkylierungsreagenz in verschiedenen Stufen zwischen den Festbetten eingebracht wird. Desgleichen offenbart US-Patent Nr. 3,751,504 ein ähnliches Verfahren, das zur Herstellung von Ethylbenzol unter Verwendung eines Festbettkatalysatorreaktors mehrfache Injektionsstellen verwendet. US-Patent Nr. 5,120,890 offenbart bei einem Verfahren zur Verringerung des Benzol- und Toluolgehalts in Leichtbenzinströmen mehrfache Reaktantinjektionsstellen in getrennte Festbetten. US 4,100,217 offenbart die Verwendung eines Reaktors mit bewegten Wirbelschicht.

[0007] Bei diesen Festbettverfahren ist es einfach möglich, die Katalysatorbeladung in mehrere verschiedene und getrennte Zonen aufzuteilen. Während der Verwendung wird Produkt aus einer Zone mit zusätzlichem Alkylierungsreagenz gemischt, und diese Mischung wird in die nachfolgende Zone eingebracht. Ein Weg diese getrennten und einzelnen Zonen bereitzustellen, schließt das Plazieren jeder Zone in einem getrennten Reaktorgefäß ein, wobei zusätzliches/e Reagenzien) zwischen benachbarten Zonen injiziert wird (werden). Diese Verfahrensweise leidet unter dem Nachteil, dass wesentliche Kosten mit der Bereitstellung einzelner Reaktorgefäße und der damit verbundenen Ausstattung zum Betreiben dieses Typs von System verbunden sind.

[0008] Außerdem sind Festbettreaktoren für exotherme Reaktionen wegen des möglichen negativen Einflusses von Exothermen auf die Produktselektivität, nachteilig. Ebenso erfordern Reaktorstabilitätsbedenken bei Festbetten, dass der Temperaturanstieg pro Katalysatorbett limitiert ist. Dies könnte eine große Zahl von Bettten zur Anpassung an die Reaktionshitze nötig machen. Entsprechend würden endotherme Reaktionen zu verringerten Reaktionsraten und übermäßigen Katalysatoranforderungen führen.

[0009] Es ist eine Aufgabe dieser Erfindung, ein Verfahren zur Alkylierung aromatischer Reaktanten mit hoher Umwandlung und Selektivität, z. B. zur Herstellung von p-Xylol durch eine Alkylierungsreaktion zwischen Toluol und Methanol, bereitzustellen.

[0010] Demgemäß betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Alkylierung eines aromatischen Reaktanten, um ein alkyliertes aromatisches Produkt (z. B. Methylierung von Toluol, um Xylol zu ergeben) zu produzieren, bei dem: der aromatische Reaktant (z. B. Toluol) in eine Wirbelschichtreaktionszone an einer ersten Stelle in der wirbelschichtreaktionszone eingebracht wird;

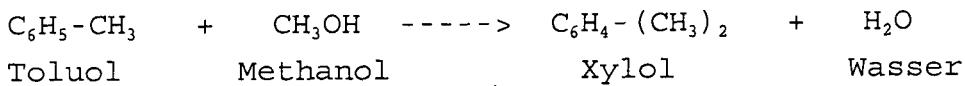
ein Alkylierungsreagenz (z. B. Methanol) in die Wirbelschichtreaktionszone an einer zweiten Stelle stromabwärts der ersten Stelle eingebracht wird; und

das alkylierte aromatische Produkt, das durch Reaktion des aromatischen Reaktanten und des Alkylierungsreagenzes hergestellt worden ist, aus der Wirbelschichtreaktionszone gewonnen wird.

[0011] Zusätzlich zum Einbringen des Alkylierungsreagenzes in die Wirbelschichtreaktionszone an der zweiten Stelle, kann Alkylierungsreagenz auch an der ersten Stelle in die Wirbelschichtreaktionszone eingebracht werden. Dieses zusätzliche Alkylierungsreagenz kann in einem gemeinsamen Einsatzmaterialstrom mit dem aromatischen Reaktanten eingebracht werden, oder es kann getrennt in die Wirbelschichtreaktionszone eingebracht werden.

[0012] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens schließt das direkte Einbringen des Alkylierungsreagenzes in die Wirbelschichtreaktionszone an einer oder mehreren weiteren Stellen stromabwärts der ersten Stelle und der zweiten Stelle ein. Diese weiteren Stellen sind bevorzugt mit schrittweise ansteigenden Abständen von der ersten Stelle angebracht. Auch das Alkylierungsreagenz kann an einer Vielzahl verschiedener Stellen in einer Ebene senkrecht oder im Wesentlichen senkrecht zu der Axialrichtung des Reaktorgefäßes (d. h. an einer Vielzahl von Stellen an jeder Stufe seiner Einbringung) eingebracht werden.

[0013] Während aromatischer Alkylierungsreaktionen, wie der Methylierung von Toluol, reagiert ein aromatischer Reaktant mit einem Alkylierungsreagenz, um das gewünschte alkylierte aromatische Produkt zu bilden. Bei der Toluolmethylierung läuft die folgende gewünschte Reaktion ab:



[0014] Allerdings können viele Konkurrenzreaktionen ebenso auftreten. Zum Beispiel kann das Methanol mit sich selbst reagieren, z. B. um Olefine zu bilden. Da die Kosten für Methanol ein wesentlicher Teil der Kosten bei der Xylolherstellung sind, ist es wichtig, diese unerwünschten Nebenreaktionen zu minimieren oder zu eliminieren. Andere ungewünschte Nebenreaktionen, die während der Methylierung von Toluol auftreten können, sind die Überalkylierung von Toluol, um C<sub>9</sub>-+Aromaten zu ergeben.

[0015] Solche ungewünschten Nebenreaktionen während der Toluol-methylierung können durch Verwendung eines großen Überschusses an Toluol während des Reaktionsverfahrens reduziert werden. Die Verwendung von überschüssigem Toluol erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass ein Methanolmolekül mit einem Toluolmolekül reagiert wird, um Xylol zu ergeben, und es reduziert die Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehr Methanolmoleküle mit demselben Toluolmolekül oder miteinander reagieren. Daher führt die Verwendung von überschüssigem Toluol zu einer effizienten Verwendung von Methanol während der Reaktion. "Methanolausnutzung", die ein Maß der Methanolselektivität für die Herstellung von Xylol liefert, ist definiert als:

$$\frac{\text{Anzahl der Mole an hergestelltem Xylol} \times 100}{\text{Anzahl der Mole an verbrauchtem Methanol}} = \% \text{ Methanolausnutzung}$$

[0016] Ein Xylolherstellungsverfahren, das hohe Toluolumwandlung und hohe Methanolausnutzung liefert, stellt Xylol in einer effizienten, wünschenswerten Weise dar. Bevorzugt sind die Produktxylole reich an p-Isomer und zeigen hohe p-Xyloselektivität, die als:

$$\frac{\text{Masse p-Xylol} \times 100}{\text{Masse o-Xylol} + \text{Masse p-Xylol} + \text{Masse m-Xylol}} = \% \text{ p-Xyloselektivität}$$

definiert ist.

[0017] Diese Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Verbesserung der Umwandlung, der Alkylierungsreagenzausnutzung und der Selektivität während der Alkylierung von Aromaten in einem wirbelschichtreaktor, z. B. während der Toluol-Alkylierung, um Xylol zu ergeben. Das Verfahren liefert diese verbesserten Ergebnisse durch Einbringen des Alkylierungsreagenzes (z. B. Methanol) in ein Wirbelschichtreaktorsystem an einer oder mehreren Stellen stromabwärts in dem Reaktorsystem von der Stelle, an der der aromatische Reaktant (z. B. Toluol) eingebracht wird, d. h. in einer "stufenweisen Art". Jede Anzahl an stromabwärts gelegenen "Stufen" kann für die Einbringung des Alkylierungsreagenzes verwendet werden, z. B. zwei bis vier stromabwärts gelegene Stufen.

[0018] Insbesondere wird das Alkylierungsreagenz direkt in das Wirbelkatalysatorbett an einer Stelle stromabwärts von der Stelle, an der der aromatische Reaktant eingebracht wird, injiziert. Dieses Alkylierungsreagenz wird bevorzugt direkt in das Katalysatorbett eingebracht, ohne dass es vorher mit den stromaufwärtigen Dämpfen gemischt wird, die den aromatischen Reaktanten enthalten. In Anbetracht des Potentials für Metha-

noleigenreaktionen während der Toluolmethylierung, wie oben beschrieben, ist es überraschend, dass diese direkte Einbringung von Methanol in dem erfindungsgemäßen Verfahren gut funktioniert, ohne die Methanolausnutzung und die Xylolausbeute negativ zu beeinflussen. Dies ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere überraschend, da die verwendeten Wirbelbetten relativ dicht sind, wie turbulente Untertransport-wirbelbetten mit einer Arbeitsdichte von 100 bis 600 kg/m<sup>3</sup>, bevorzugt 300 bis 500 kg/m<sup>3</sup>, und die Verwendung dieser dichten Betten steigert die Katalysatorkonzentration und die Methanolkonzentration in dem Bereich der Methanolinjektion. Wie unten allerdings gezeigt werden wird, ergibt diese direkte Methanoleinbringsprozedur effektiv Xylol mit verbesserter Toluolumwandlung und Methanolausnutzung.

[0019] Um die Wahrscheinlichkeit von ungünstigen Methanoleigenreaktionen weiter zu senken, kann das Alkylierungsreagenz gegebenenfalls mit mindestens einem Teil der stromaufwärtigen Reaktordämpfe und/oder frischem aromatischen Einsatzmaterial außerhalb der Gegenwart des Katalysators vorgemischt werden. Diese Mischung wird dann an einer Stelle in dem Zwischenteil des Wirbelbetts, der den Alkylierungskatalysator enthält, in das Wirbelbett eingebracht. Die stromaufwärtigen Reaktordämpfe können nicht-reagierte aromatische und Alkylierungsreagenzen und etwas alkyliertes aromatisches Produkt enthalten. Während diese Möglichkeit die Wahrscheinlichkeit von ungünstigen Methanol/Methanol-Nebenreaktionen verringert, erhöht es die Kosten und die Reaktorkomplexität.

[0020] Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren primär dazu gedacht ist, Xylol aus Toluol und Methanol herzustellen, kann es verwendet werden, um andere aromatische Alkylierungsreaktionen zu bewirken, z. B. Ethylierung von Benzol, um Ethylbenzol zu ergeben, Propylierung von Benzol, um Cumol herzustellen, Ethylierung von Ethylbenzol, um Diethylbenzol herzustellen, Propylierung von Cumol, um Diisopropylbenzol herzustellen, Ethylierung von Toluol, um p-Ethyltoluol herzustellen, Propylierung von Toluol, um p-Cymol herzustellen und die Methylierung von Xylol, um Pseudocumol [1,2,4-trimethylbenzol] herzustellen, und um den Benzolgehalt in Motorölen zu verringern.

[0021] Die Erfindung wird nun mit Bezug auf die beigefügte Figur näher beschrieben, die einen schematischen Blick auf ein Wirbelbettreaktorsystem für die Durchführung eines Verfahrens gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist.

[0022] Bezogen auf die Zeichnung ist ein Wirbelschichtreaktorsystem **10** gezeigt, das ein Reaktorgefäß **12** aufweist, welches eine Wirbelschichtreaktionszone **14** enthält. Diese Reaktionszone **14** weist einen oberen Teil **16**, einen unteren Teil **18** und einen Zwischenteil **20** auf, der sich zwischen dem oberen Teil **16** und dem unteren Teil **18** erstreckt.

[0023] Eine Wirbelschichtreaktionszone **14**, wie dem Fachmann bekannt, enthält ein Volumen von Teilchen kleiner Größe, die üblicherweise fließend ("gewirbelt") gehalten werden, indem Gas fließt, das während des Reaktorbetriebs durch das Reaktorgefäß **12** aufwärts passiert. Konventionelle Einrichtungen, wie Zyklon **22**, können verwendet werden, um eine erste Abtrennung und Wiedergewinnung von herausgeschlepptem Katalysator von dem Gas zu liefern und die Feststoffe in das Bett zurückzuführen, um einiges oder alles des Gases, das notwendig ist, um die verschiedenen Reaktanten und den Katalysator zu mischen und in Kontakt zu bringen, wiederzugewinnen und das Wirbelbett **14** unter geeigneten Betriebsbedingungen zu halten. Durch diesen Gasfluss gelangen Reaktanten in und/oder durch die Reaktionszone **14**, und die kleinen Teilchen liefern eine große Oberfläche, die unter den Alkylierungsbedingungen guten Kontakt zwischen den Reaktanten liefert.

[0024] Bevorzugt enthält die Wirbelschicht **14** einen Katalysator, der die Alkylierungsreaktion beschleunigt, und tatsächlich kann, wenn gewünscht, das gesamte Volumen der Wirbelschicht **14** aus Katalysatorteilchen bestehen. Jeglicher geeigneter Alkylierungskatalysator kann verwendet werden, ohne von der Erfindung abzuweichen. Zum Beispiel ist der in WO 98/14415 beschriebene ZSM-5 Zeolith-Alkylierungskatalysator für die Verwendung bei der Methylierung von Toluol in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

[0025] Damit die Reaktion fortschreitet, müssen die verschiedenen Reaktanten in die Wirbelschichtreaktionszone **14** eingebracht werden. Obwohl die spezielle Stelle nicht kritisch für das Verfahren und das erfindungsgemäße System ist, wird in der gezeigten Ausführungsform der aromatische Reaktant (z. B. Toluol in diesem System) in dem unteren Teil **18** der Wirbelschichtreaktionszone **14** eingebracht. Dieser Reaktant kann unter Verwendung jeglicher geeigneter Einbringungseinrichtung **24**, einschließlich konventioneller Einrichtungen, die dem Fachmann bekannt sind (z. B. Injektionsdüsen, perforierte Gitter, Rohrgitter, usw.) eingebracht werden. Der aromatische Reaktant kann an einer oder mehreren Stellen in die Wirbelbettreaktionszone **14** eingebracht werden, aber bevorzugt sind diese Stellen bei oder nahe bei dem unteren Teil **18** angeordnet. Der aromatische Reaktant wird bevorzugt in gasförmiger Form eingebracht und stellt mindestens einen Teil des zum Erhalten der Reaktionszone **14** in fluidisierter Form nötigen Gasstroms dar.

[0026] Das Alkylierungsreagenz wird direkt in die Wirbelschichtreaktionszone **14** an einer oder mehreren Stellen entlang ihrer axialen Richtung, stromabwärts von der Stelle, an der der aromatische Reaktant eingebracht wird (über Einbringungseinrichtung **24**) eingebracht. Das abgebildete Reaktorsystem enthält vier stromabwärts gelegene axiale Einbringungseinrichtungen **26a**, **26b**, **26c** und **26d** zur Einbringung des Alkylierungsreagenzes in verschiedenen "Stufen". Diese Einrichtungen **26a**, **26b**, **26c** und **26d** können in jeglicher geeigneten Weise angeordnet sein, um das Alkylierungsreagenz einzubringen. Zum Beispiel kann jede Einrichtung

**26a, 26b, 26c und 26d** einen oder bevorzugt mehrere Injektionsdüsen aufweisen, die um die Peripherie des Reaktorgefäßes **12** zur Einbringung des Alkylierungsreagenzes lokalisiert sind. Als eine andere Alternative kann jede Einrichtung **26a, 26b, 26c** und **26d** eine Vielzahl von Rohrgitteranordnungen **28a, 28b, 28c** und **28d**, wie in **Fig. 1** gezeigt, zur Einbringung des Alkylierungsreagenzes an einer Vielzahl von Stellen in das Innere der Wirbelbettreaktionszone **14** umfassen. Bevorzugt umfasst jede axiale Stufe geeignete Einrichtungen zur Einführung des Alkylierungsreagenzes an mehreren Stellen innerhalb der Stufe. Diese stufenweise Einführung von Methanol an verschiedenen vielen Stellen erhöht die Methanolausnutzung, den Toluol-Umwandlungsprozentsatz und die Selektivität für das gewünschten Xylol-produkts.

[0027] Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung schließt das Einbringen zusätzlichen Alkylierungsreagenzes an oder nahe bei der Stelle ein, an der der ursprüngliche aromatische Reaktant eingebracht wird. **Fig. 1** zeigt die Einbringungseinrichtung **30** am Boden des Reaktorgefäßes **12** zur Einbringung dieses zusätzlichen Alkylierungsreagenzes. Wenn gewünscht, kann dieses zusätzliche Alkylierungsreagenz und der aromatische Reaktant vor der Einbringung des Materials in den unteren Teil **18** der Wirbelschichtreaktionszone **14** zusammen-gemischt werden, so dass diese Materialien in einem gemeinsamen Einsatzmaterialzustrom eingebracht werden. Alternativ können diese Materialien getrennt in die Wirbelschichtreaktionszone **14** eingebracht werden und nach ihrer Einbringung miteinander in Kontakt gebracht werden, oder die Materialien können erst in einer Düse oder anderen Einrichtung, die beide gleichzeitig in die Wirbelschichtreaktionszone **14** einbringt, miteinander gemischt werden. Jede geeignete Mischungseinrichtung und Methode kann für diese Einbringung verwendet werden, ohne von der Erfindung abzuweichen.

[0028] Wenn nötig, können die Einrichtungen **24, 26, 28** und **30** zur Einbringung der verschiedenen Reagenzien und Reaktanten unter solchen Bedingungen gehalten werden, dass die Integrität dieser Materialien durch die mechanische Einrichtung sichergestellt ist, bis die Reaktanten oder Reagenzien das Katalysatorbett erreichen (d. h., um ungewünschten Nebenreaktionen, Umwandlungen und/oder der Zersetzung der Reaktanten oder Reagenzien, vorzubeugen). Dies kann in jeglicher geeigneten Weise erreicht werden, wie durch Begrenzung der Verweilzeit der Materialien in der Einbringungseinrichtung oder durch Kühlung der Einbringungseinrichtung auf eine Temperatur, die das Reagenz oder den Reaktanten unter stabilen Bedingungen hält.

[0029] Das Reaktorgefäß **12** und die Reaktanteinbringungsraten werden unter geeigneten Bedingungen gehalten, um eine chemische Reaktion zwischen dem aromatischen Reaktanten und dem Alkylierungsreagenz zu unterstützen, um das gewünschte alkylierte aromatische Produkt herzustellen. Dieses Reaktionsprodukt wird bevorzugt in gasförmiger Form hergestellt, und es kann aus dem Reaktorauslassstrom **40** in jeglicher geeigneten Weise, wie durch Kondensation und anschließende Fraktionierung der Kohlenwasserstoffflüssigkeit unter Verwendung konventioneller Destillations- und Gewinnungsausrüstung, gesammelt und gewonnen werden. Weitere Reinigung des Produkts kann in einer geeigneten weise, z. B. durch Kristallisation oder Feststoff-adsorption, erreicht werden.

[0030] Nicht-reagierte Einsatzmaterialien können zur Wirbelschichtreaktionszone **14** zurückgeführt werden. Es ist im allgemeinen nicht nötig, das im Kreis geführte Methanol und Toluol vollständig zu reinigen, obwohl dies, wenn gewünscht, getan werden kann.

[0031] Geeignete Reaktionsbedingungen, insbesondere für die Methylierung von Toluol mit Methanol, um p-Xylol zu ergeben, schließen die folgenden Bereiche ein:

- (a) Temperatur – 500 bis 700°C und bevorzugt zwischen 500 und 600°C;
- (b) Druck – 1 Atmosphäre bis 1.000 psig (100 bis 7.000 kPa) und bevorzugt 10 psig bis 200 psig;
- (c) Mole Toluol/Mole Methanol (in der Reaktorbeladung) – mindestens 0,2 und bevorzugt von 0,2 bis 20; und
- (d) eine Gewichtsstundenraumgeschwindigkeit ("WHSV") für das Gesamtkohlenwasserstoffeinsatzmaterial in den/die Reaktoren) von 0,2 bis 1.000, bevorzugt 0,5 bis 500, für den aromatischen Reaktanten und 0,01 bis 100 für die kombinierten Alkylierungsreagenzstufenflüsse, bezogen auf den Gesamtkatalysator in dem/n Reaktor(en).

[0032] Das Verfahren wird in der Dampf- oder Gasphase und bevorzugt in der Gegenwart von zugesetztem Wasserstoff und/oder zugesetztem Wasser durchgeführt, so dass das molare Verhältnis von Wasserstoff und/oder Wasser zu Toluol plus Methanol in dem Einsatzmaterial zum Reaktor zwischen 0,01 und 10 ist. Der Fachmann wird in der Lage sein, die verschiedenen Reaktionsparameter und -bedingungen unter Verwendung von Routineexperimenten so einzustellen, dass sich optimale Umwandlung, Ausbeute und Selektivität ergeben.

#### BEISPIEL 1

[0033] Für dieses Beispiel wurde eine Wirbelschichtpilotanlage, entsprechend der in **Fig. 1** gezeigten, verwendet, um Xylol aus Toluol und Methanol herzustellen. Das Reaktorgefäß **12** war 10,2 cm (4 Inches) im Durchmesser und 8,2 m (27 feet) hoch. Methanol wurde in einer stufenweisen Art eingebracht, aufgeteilt zwischen den verschiedenen Stufen, wie in der folgenden Tabelle gezeigt. Bei Stufe 1 (am Boden des Reaktors

befindlich) wurde das Methanol mit dem Toluoleinsatzmaterial vor der Einführung in das Wirbelbett vorgemischt. Methanoleinbringung in jedem der nachfolgenden stromabwärtigen Stufen schloss das Vormischen mit Toluol nicht ein. Vielmehr wurde in diesen späteren Stufen Methanol direkt in das Wirbelbett injiziert.

[0034] Der verwendete Wirbelschichtkatalysator enthielt 4 Gew.-% Phosphor und 10 Gew.-% eines 450/1 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ZSM-5 Zeoliths in einem Bindemittel, das Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Ton umfasste. Der Katalysator wurde bei 14,7 psi Partialdruck und 1.000°C für 45 Minuten vor der Verwendung Dampf ausgesetzt. Er hatte eine Teilchendichte von 1,4 g/cm<sup>3</sup> und einen Teilchengrößenbereich von 20 bis 300 Mikrons.

[0035] Wenn die Pilotanlage unter den unten beschriebenen Bedingungen betrieben wurde, wurden die folgenden Testergebnisse erhalten:

TABELLE 1

Anzahl der Stufen	1	2	3	4
<b>Bedingungen</b>				
Reaktormaximaldruck (psig)	21	21	22	22
Reaktortemperatur (°F)	1105	1095	1104	1108
Kohlenwasserstoff WHSV (h <sup>-1</sup> )	1,9	1,6	1,6	1,6
Methanol gesamt WHSV (h <sup>-1</sup> )	0,3	0,2	0,2	0,2
% Methanol zu Stufe 1 (Boden)	100	50	33	35
% Methanol zu Stufe 2	0	50	33	26
% Methanol zu Stufe 3	0	0	33	26
% Methanol zu Stufe 4	0	0	0	13
Stufe 2 Erhöhung (in feet)	---	10,8	3,8	3,8
Stufe 3 Erhöhung (in feet)	---	---	10,8	10,8
Stufe 4 Erhöhung (in feet)	---	---	---	18,0
Gesamtverhältnis von Toluol zu Methanol	2,0	2,0	2,0	2,0
Wasser zu Kohlenwasserstoff-Verhältnis	0,5	0,5	0,5	0,5
Reaktoreinlassgeschwindigkeit (ft/s)	2,8	2,2	2,0	2,0
Rektorauslassgeschwindigkeit (ft/s)	3,2	3,1	3,0	3,0
Durchschnittliche Reaktorbettdichte (lb/ft <sup>3</sup> )	23	25	25	25
<b>Ergebnisse</b>				
Methanolumwandlung (%)	88,7	91,9	91,9	92,9
Toluolumwandlung (%)	21,7	26,4	27,4	28,2
Xylolausbeute bezogen auf Toluol (Gew.-%)	24,7	30,2	30,9	31,9
p-Xylolselektivität (%)	89,9	89,9	89,7	89,3
Methanolausnutzung (%)	48,4	57,0	58,2	59,3

[0036] Die obigen Probelaufe demonstrieren das verbesserte Verhalten, das durch das erfindungsgemäße Verfahren verwirklicht wurde. Probelauf 1 lag außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung, weil er nicht die Einbringung des Alkylierungsreagenzes (Methanol) stromabwärts von der Stelle, an der der aromatische Reaktant (Toluol) eingebracht worden ist, umfasste. Vielmehr wurden in Probenlauf 1 100% des Methanols am Boden des Wirbelbetts mit dem Toluoleinsatzmaterial eingebracht. Probelaufe 2 bis 4 wurden gemäß dem er-

findungsgemäßen Verfahren durchgeführt und lieferten verbesserte Methanol- und Toluolumwandlung, verbesserte Xylolausbeute und verbesserte Methanolausnutzung gegenüber Probelauf Nr. 1. All diese verbesserten Ergebnisse wurden unter unwesentlicher oder keiner Verringerung der p-Xylolselektivität erreicht.

## BEISPIEL 2

[0037] Dieses Beispiel demonstriert, dass allgemein die Erhöhung der Zahl von Alkylierungsreagenzeinbringungsstufen die Leistung der Erfindung für die Toluolumwandlung und die Methanolausnutzung verbessern kann. Die unten beschriebenen Probenläufe, die beide gemäß einem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wurden, wurden in der Pilotanlage, die in Beispiel 1 verwendet wurde, durchgeführt. Die Betriebsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Anzahl der Stufen	2	4
Bedingungen		
Reaktormaximaldruck (psig)	20	20
Reaktortemperatur (°F)	1104	1102
Kohlenwasserstoff WHSV (h <sup>-1</sup> )	1,5	1,5
Methanol gesamt WHSV (h <sup>-1</sup> )	0,2	0,2
% Methanol zu Stufe 1 (Boden)	49	27
% Methanol zu Stufe 2	51	24
% Methanol zu Stufe 3	0	24
% Methanol zu Stufe 4	0	25
Stufe 2 Erhöhung (feet)	10,8	3,8
Stufe 3 Erhöhung (feet)	---	10,8
Stufe 4 Erhöhung (feet)	---	18,0
Gesamtverhältnis von Toluol zu Methanol	1,8	1,8
Wasser zu Kohlenwasserstoff-Verhältnis	0,5	0,5
Reaktoreinlassgeschwindigkeit (ft/s)	2,1	1,9
Reaktorauslassgeschwindigkeit (ft/s)	3,1	3,2
Durchschnittliche Reaktorbettdichte (lb/ft <sup>3</sup> )	27	27
Ergebnisse		
Methanolumwandlung (%)	99,3	97,9
Toluolumwandlung (%)	33,2	35,4
Xylolausbeute bezogen auf Toluol (Gew.-%)	37,3	38,7
p-Xylolselektivität (%)	88,7	89,7
Methanolausnutzung (%)	58,8	61,8

[0038] Wie aus diesen Leistungsdaten klar wird, produzieren beide erfindungsgemäßen Verfahren exzellente Ergebnisse. Wenn die Zahl der Methanoleinbringungsstufen von 2 auf 4 erhöht wird, wurden allerdings Erhöhungen in der Toluolumwandlung und der Methanolausnutzung realisiert. Dieses Ergebnis entspricht dem in

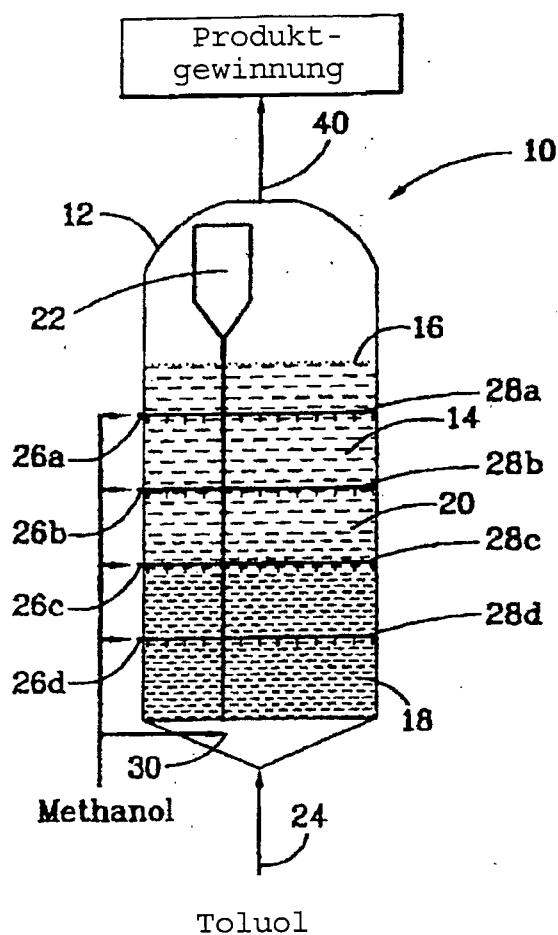
Beispiel 1 gezeigten. Zusätzlich zeigte das Vierstufeneinbringungsverfahren Verbesserungen in der Xylolausbeute und der p-Xyloselektivität.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Alkylierung eines aromatischen Reaktanten zur Herstellung eines alkylierten aromatischen Produkts, bei dem:  
der aromatische Reaktant in eine Wirbelschichtreaktionszone an einer ersten Stelle in der Wirbelschichtreaktionszone eingebracht wird;  
ein Alkylierungsreagenz in die Wirbelschichtreaktionszone an einer zweiten Stelle stromabwärts der ersten Stelle eingebracht wird; und  
das alkylierte aromatische Produkt, das durch Reaktion des aromatischen Reaktanten und des Alkylierungsreagenzes hergestellt worden ist, aus der Wirbelschichtreaktionszone gewonnen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkylierungsreagenz an einer oder mehreren weiteren Stellen stromabwärts der ersten Stelle und der zweiten Stelle in die Wirbelschichtreaktionszone eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkylierungsreagenz auch an oder nahe der ersten Stelle in die Wirbelschichtreaktionszone eingebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das zusätzliche Alkylierungsreagenz in einem gemeinsamen Einsatzmaterialstrom mit dem aromatischen Reaktanten eingebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkylierungsreagenz und das aromatische Reagenz in der Dampfphase gehalten werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der aromatische Reaktant Toluol umfasst, das Alkylierungsreagenz Methanol umfasst und das alkylierte aromatische Produkt Xylool umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Toluol

*FIGUR*