

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6466325号
(P6466325)

(45) 発行日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月18日(2019.1.18)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 29/40 (2006.01)

B O 1 J 29/40 M

B O 1 J 37/02 (2006.01)

B O 1 J 37/02 3 O 1 D

C 1 O G 3/00 (2006.01)

C 1 O G 3/00 B

C O 7 C 11/06 (2006.01)

C 1 O G 3/00 Z

C O 7 C 11/06 (2006.01)

C O 7 C 11/06

請求項の数 24 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-519079 (P2015-519079)
 (86) (22) 出願日 平成25年6月26日 (2013.6.26)
 (65) 公表番号 特表2015-522408 (P2015-522408A)
 (43) 公表日 平成27年8月6日 (2015.8.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/063436
 (87) 国際公開番号 W02014/001412
 (87) 国際公開日 平成26年1月3日 (2014.1.3)
 審査請求日 平成28年6月27日 (2016.6.27)
 (31) 優先権主張番号 12174293.6
 (32) 優先日 平成24年6月29日 (2012.6.29)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38
 Carl-Bosch-Strasse
 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒コーティングおよび方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒であって、

- 支持体基材と、
- 基材に塗布された層と

を含み、層はM F I 構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを含み、1つまたは複数のゼオライトは1つまたは複数のアルカリ土類金属を含み、

基材に塗布された層は結合剤をさらに含み、

アルカリ土類金属はM gであり、

1つまたは複数のゼオライトはM F I 構造タイプであり、1つまたは複数のアルカリ土類金属を、いずれの場合にもM F I 構造タイプの1つまたは複数のゼオライトの全量に対して、金属として算出して全量が0.1～5質量%の範囲で含み、

触媒はM F I 構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを、コーティングされた支持体基材の体積に対して総ロード量0.005～1g/cm³で含み、及び

前記基材に塗布された層は、結合剤としてS i O₂を含むことを特徴とする触媒。

【請求項 2】

支持体基材の形が顆粒、ペレット、網目、環、球、円柱、円筒、モノリス、ならびにそれらの2つ以上の混合物および/または組合せからなる群から選択される、請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

10

20

1つまたは複数のモノリスがハニカム、組紐、発泡体およびそれらの2つ以上の組合せからなる群から選択される、請求項2に記載の触媒。

【請求項4】

支持体基材がセラミックおよび/または金属性物質を含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項5】

請求項1から4のいずれか一項に記載の触媒を製造する方法であって、

(i) 支持体基材ならびにMFI構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを用意する工程と、

(ii) MFI構造タイプの1つまたは複数のゼオライトに、1つまたは複数のアルカリ土類金属を含む溶液を含浸させる工程と、

(iii) (ii)で得られた1つまたは複数の含浸ゼオライトを乾燥する工程と、

(iv) (ii)または(iii)で得られた1つまたは複数の含浸ゼオライトをか焼する工程と、

(v) 含浸させ、乾燥し、かつ/またはか焼した、MFI構造タイプの1つまたは複数のゼオライトおよび1つまたは複数の溶媒を含む混合物を製造する工程と、

(vi) (v)で得られた混合物を均質化し、結合剤を添加する工程と、

(vii) 支持体基材を(vi)で得られた均質化された混合物でコーティングする工程と、

(viii) (vii)で得られたコーティングされた支持体基材を乾燥する工程と、

(ix) (vii)または(viii)で得られたコーティングされた支持体基材をか焼する工程と

を含む方法。

【請求項6】

工程(ii)における含浸または工程(v)における混合物の製造の後、MFI構造タイプの1つまたは複数の含浸ゼオライトを0.01~200 μ mの範囲の粒径D₅₀にする、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

工程(ii)における含浸または工程(v)における混合物の製造の後、MFI構造タイプの1つまたは複数の含浸ゼオライトを0.5~50 μ mの範囲の粒径D₉₀にする、請求項5または6に記載の方法。

【請求項8】

(iii)および/または(viii)における乾燥が50~220の範囲の温度で行われる、請求項5か7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

(iv)および/または(ix)におけるか焼が300~850の範囲の温度で行われる、請求項5から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

(ii)で使用される溶液および/または(v)で製造された混合物が、アルコール、水、2つ以上のアルコールの混合物、および水と1つまたは複数のアルコールとの混合物からなる群から選択される1つまたは複数の溶媒を含む、請求項5から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

(v)で製造された混合物の固形物濃度が5~50質量%の範囲である、請求項5から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

(vi)における均質化が攪拌、混練、アジテーション、振動またはそれらの2つ以上の組合せによって行われる、請求項5から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

(vii)におけるコーティングがスプレーコーティングおよび/またはウォッシュコ

10

20

30

40

50

ーティングで行われる、請求項 5 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

工程 (v i i) が 1 回または複数回繰り返される、請求項 5 から 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

オキシジェネートをオレフィンに転化する方法であって、

(1) 1 つまたは複数のオキシジェネートを含むガス流を用意する工程と、

(2) ガス流と請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の触媒を接触させる工程とを含む方法。

【請求項 1 6】

(1) によるガス流が脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物およびそれらの 2 つ以上の混合物からなる群から選択される 1 つまたは複数のオキシジェネートを含む、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

(1) によるガス流中のオキシジェネートの含有量が全体積に対して 3 0 ~ 1 0 0 体積 % の範囲である、請求項 1 5 または 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

(1) によるガス流中の含水量が全体積に対して 5 ~ 6 0 体積 % の範囲である、請求項 1 5 から 1 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

(2) による接触が 2 0 0 ~ 7 0 0 の範囲の温度で行われる、請求項 1 5 から 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

(2) による接触が 0 . 1 ~ 1 0 バールの範囲の圧力で行われる、請求項 1 5 から 1 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 1】

連続法である、請求項 1 5 から 2 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 2】

(2) での接触における空間速度が 0 . 5 ~ 5 0 h ⁻¹ の範囲である、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

連続法が中断なしに行われるコーティングされた支持体基材の触媒としての実用寿命が 1 5 ~ 4 0 0 時間の範囲である、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の触媒を、メタノールからオレフィンを製造する方法 (M T O 方法) で使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、オキシジェネートからオレフィンへの転化のためのコーティングされた支持体基材の形態の触媒およびその製造方法に関する。本発明はさらに、特に本発明のコーティングされた支持体基材を触媒として使用するオキシジェネートからオレフィンへの転化方法、および特定の接触方法で本発明による触媒を使用する方法にも関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2】

序論

低級炭化水素およびそれらの誘導体を製造するための出発材料となる鉱油埋蔵層の不足が増加していることを考えると、そのような汎用化学物質の代替製造方法がますます重要になっている。低級炭化水素およびそれらの誘導体を得るための代替方法において、とりわけ不飽和低級炭化水素などの低級炭化水素およびそれらの誘導体を他の原材料および /

10

20

30

40

50

または化学物質から最高の選択性で得るために、特定の触媒が頻繁に使用されている。この文脈では、重要な方法としては、出発化学物質であるメタノールを接触転化に付し、通常オレフィン、パラフィンおよび芳香族化合物の混合物を生じる方法が挙げられる。

【0003】

そのような接触転化の場合は、接触転化において使用される触媒を改良し、また方法様式およびそのパラメータを接触転化において極めて特定の少数の生成物が最高の選択性で生成するように改良することが特有の課題である。したがって、これらの方法は特に主として得られる生成物に従って命名されている。ここ数十年に、メタノールからオレフィンへの転化を可能にし、それに応じてメタノールからオレフィンを製造する方法（メタノールからオレフィンを製造するMTO方法）とみなされる方法は特別な意義を獲得してきた。このためには、特にメタノールをジメチルエーテル中間体経由でエテンとプロペンを主成分とする混合物に転化する触媒および方法の開発があった。

10

【0004】

Antiaら、Ind. Eng. Chem. Res., 1995年、34巻、140～147頁には、支持体基材のZSM-5によるコーティング、およびそれをメタノールからガソリンを製造する方法（MTG方法）で使用する方法が記載されている。

【0005】

US 4,692,423は、重合性溶媒、例えばテトラヒドロフラン中ゼオライトの混合物を有機材料からなるものでも無機材料からなるものでもよい多孔質支持体基材に塗布することによって担持ゼオライト系触媒を製造する方法に関する。

20

【0006】

Ivanovaら、J. Phys. Chem. C、2007年、111巻、4368～4374頁は、炭化ケイ素から構成され、各々ZSM-5コーティングが塗布されている発泡成形品および押出物、ならびにそのようなコーティングされた発泡体および押出物をメタノールからオレフィンを製造する方法（MTO方法）で使用する方法に関する。粉状ゼオライト自体を使用する方法に比べて、この場合には触媒活性/選択性の改善が認められ、コーティングされた触媒ではコーキングによる失活に対する安定性が高められている。

【0007】

Patcas, F. C., Journal of Catalysis、2005年、231巻、194～200頁には、ZSM-5ゼオライトでコーティングされたセラミック発泡体、およびそれをメタノールからオレフィンを製造する方法で使用する方法が記載されている。さらに詳細には、ゼオライト系ペレットと比べて、そのようなコーティングされたセラミック発泡体は活性および選択性における改善を示すはずであると述べられている。しかし、比較的低い温度および比較的大きい空間速度では、空時収量がゼオライト系ペレットと比べて低いことが記載されている。

30

【0008】

WO 98/29519 A1には、非ゼオライト系モレキュラーシーブ、特に無機材料に担持させたSAPO、およびそれらをメタノールからオレフィンを製造する方法で使用する方法が記載されている。

40

【0009】

WO 94/25151 A1には、ゼオライト、特にモノリスに担持させたZSM-5、およびそれをモレキュラーシーブとして分離方法で使用する方法が記載されている。

【0010】

Hammonら、Applied Catalysis、1988年、37巻、155～174頁は、結合剤を少ししか～全く使用しないでゼオライト押出物を生成する方法、およびそれらのゼオライト押出物をメタノールからオレフィンを製造する方法で使用する方法に関する。しかし、Hammonらは、モノリスに形成された押出物を触媒として使用する方法が急速なコーキングとそれに対応して短い実用寿命のため特に不利であると記載している。

50

【0011】

Liら、Catal. Lett.、2009年、129巻、408～415頁は、発泡ZSM-5モノリス、およびそれをメタノールからオレフィンを製造する方法で使用する方法に関する。

【0012】

DD238733 A1は、例えばマグネシウムでドーブされたゼオライト、およびそれをメタノールから具体的に炭素数が3の範囲である低級オレフィンに転化する方法で使用する方法に関する。McIntoshら、Applied Catalysis、1983年、6巻、307～314頁には、具体的にZSM-5触媒、それをメタノールからオレフィンを製造する方法で使用する方法、様々な金属および非金属、例えばマグネシウムまたはリンによるそのドーピング、ならびにメタノールの接触転化の収率および生成物分布に及ぼすその影響が記載されている。

10

【0013】

US 4,049,573は、低級アルコールおよびそれらのエーテル、特にメタノールおよびジメチルエーテルからC2～C3オレフィンおよび単環式芳香族化合物、特にパラ-キシレンの割合が高い炭化水素混合物に選択的に転化させるための接触方法であって、そこで使用される触媒はホウ素、マグネシウムおよび/またはリンでドーブされている接触方法に関する。

【0014】

Goryainovaら、Petroleum Chemistry、2011年、51巻、3号、169～173頁には、マグネシウム含有ゼオライトを使用する、ジメチルエーテルから低級オレフィンへの接触転化が記載されている。

20

【0015】

Ciambelliら、「Acid-base catalysis in the conversion of methanol to olefins over Mg-modified ZSM-5 zeolite」、Successful Design of Catalysts、Elsevier Science Publishers B.V.社、Amsterdam、1988年、239～246頁では、MTO方法における、特に触媒としてZSM-5ゼオライトと組み合わせたマグネシウムの影響が検討されている。

30

【0016】

Okadoら、Applied Catalysis、1988年、41巻、121～135頁は、ZSM-5触媒を使用した、メタノールからオレフィンを製造する方法に関するものであり、触媒の実用寿命中における様々なアルカリ土類金属の触媒失活に対する影響が検討されている。

【0017】

先行技術において、触媒の組成および/または立体配置の変更によって触媒の選択率および/または活性に関していくつかの進歩が実現されてきたが、特にメタノールからオレフィンを製造する方法においても、新しい選択性および/または改善された選択性を有するだけでなく、そのような方法におけるいかなる失活に対してもよりよい耐性を有する新しい触媒および方法が依然としてかなり求められている。これは、とりわけ触媒のコーキングの低減を導くことができ、既存および新規の方法の効率の上昇を可能にすることができる改善について当てはまる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】US 4,692,423

【特許文献2】WO 98/29519

【特許文献3】WO 94/25151

【特許文献4】DD 238733

50

【特許文献5】US 4,049,573

【非特許文献】

【0019】

【非特許文献1】Antiaら、Ind. Eng. Chem. Res., 1995年、34巻、140～147頁

【非特許文献2】Ivanovaら、J. Phys. Chem. C、2007年、111巻、4368～4374頁

【非特許文献3】Patcas, F. C., Journal of Catalysis、2005年、231巻、194～200頁

【非特許文献4】Hammonら、Applied Catalysis、1988年、37巻、155～174頁 10

【非特許文献5】Liら、Catal. Lett., 2009年、129巻、408～415頁

【非特許文献6】McIntoshら、Applied Catalysis、1983年、6巻、307～314頁

【非特許文献7】Goryainovaら、Petroleum Chemistry、2011年、51巻、3号、169～173頁

【非特許文献8】Ciambelliら、「Acid-base catalysis in the conversion of methanol to olefins over Mg-modified ZSM-5 zeolite」、Successful Design of Catalysts、Elsevier Science Publishers B. V. 社、Amsterdam、1988年、239～246頁 20

【非特許文献9】Okadoら、Applied Catalysis、1988年、41巻、121～135頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

詳細な説明

したがって、本発明の目的は、特にオキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の改良であって、オキシジェネートの空間速度および転化率が同等である触媒の実用寿命を延ばすことができる触媒を提供することである。この文脈では、本発明の特定の目的は、所望の選択性および/または十分な空時収量を実現するために、例えばメタノールからオレフィンを製造する方法において、触媒の再生が必要とされる前に触媒の実用寿命を決定する触媒のコーキングに関して改善をもたらすことであつた。 30

【0021】

驚くべきことに、支持体基材とその基材に塗布された層とを含み、その触媒活性層がMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを含み、それらのゼオライトがそれぞれ1つまたは複数のアルカリ土類金属を含む、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒は、実用寿命がかなり改善されているだけでなく、C₃-およびC₄-オレフィンに対する選択性が驚くほど高いことが明らかになった。さらに詳細には、予想外なことに、1つまたは複数のゼオライトでコーティングされた支持体基材である触媒の立体配置と共に、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトの1つまたは複数のアルカリ土類金属によるドーピングの特定の組合せによって、接触方法で触媒使用時における触媒の失活に対する耐性が予想外に改善され、かつオキシジェネートの転化のための触媒を使用する場合のオレフィン選択性が驚くほど高いことも明らかになった。 40

【課題を解決するための手段】

【0022】

したがって、本発明は、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒であつ 50

て、

- 支持体基材と、
- 基材に塗布された層と

を含み、層はMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを含み、1つまたは複数のゼオライトは1つまたは複数のアルカリ土類金属を含む触媒に関する。

【0023】

本発明の触媒で使用される支持体基材に関しては、その形に関して原則的にはいかなる制限もない。したがって、支持体基材について考え得る利用可能な形であればいずれでも選択することが原則的には可能である。ただし、支持体基材が、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトの層で少なくとも部分コーティングされるのに適していることを条件とする。しかし、本発明によれば、支持体基材の形は、顆粒、ペレット、網目、環、球、円柱、円筒、ならびにそれらの2つ以上の混合物および/または組合せからなる群から選択されることが好ましい。好ましい混合物に関して、これらは好ましくは床の生成によく使用される支持体基材の形に関し、これは特に顆粒、ペレット、網目、環、球、円柱、および円筒の群から選択される、支持体基材の好ましい形に関する。一方、本発明による支持体基材の形の組合せに関しては、床およびモノリスの組合せが好ましく、床は顆粒、ペレット、網目、環、球、円柱、円筒、ならびにそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される支持体基材を含むことが好ましい。さらに詳細には、そのような床およびモノリスの組合せは、一続きの1つまたは複数のモノリスおよび1つまたは複数の床が存在し、床(単数または複数)およびモノリス(単数または複数)が触媒の個々の区域を形成する、触媒の好ましい形に関する。しかし、あるいは支持体基材の形としてモノリスの組合せ、特に本出願に記載される特定のまたは好ましい実施形態によるモノリスの組合せを含む本発明の触媒の実施形態も好ましい。本発明の特に好ましい実施形態において、支持体基材は1つまたは複数のモノリスからなり、複数のモノリスを使用する場合は、少なくとも対になって互いに並んで配置された個々のモノリスまたは複数のモノリスの一続きおよび/または連続が触媒中に存在することが好ましい。

【0024】

したがって、本発明によれば、支持体基材の形が顆粒、ペレット、網目、環、球、円柱、円筒、モノリス、ならびにそれらの2つ以上の混合物および/または組合せからなる群から選択され、支持体基材が好ましくは1つまたは複数のモノリスである、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の実施形態が好ましい。

【0025】

本発明の触媒の支持体基材として好ましくは存在する1つまたは複数のモノリスに関しては、1つまたは複数のモノリスがとり得る形に関してやはり原則的には制限はない。本発明によれば、ハニカム、組紐、発泡体、およびそれらの2つ以上の組合せからなる群から選択されるモノリスが好ましく、1つまたは複数のモノリスが1つまたは複数のハニカムおよび/または組紐を含むことがさらに好ましい。より好ましくは、本発明によれば、支持体基材として使用されることが好ましい1つまたは複数のモノリスはハニカムの形である。

【0026】

したがって、本発明によれば、さらに、好ましい支持体基材である1つまたは複数のモノリスがハニカム、組紐、発泡体およびそれらの2つ以上の組合せからなる群から選択され、1つまたは複数のモノリスが好ましくはハニカムの形である、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の実施形態が好ましい。

【0027】

ハニカムの形態の1つまたは複数のモノリスを含む好ましい実施形態において、ハニカムの形に関してはMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトで少なくとも部分コーティングされるのに適していることを条件としていかなる特定の制限もない。特に好ましい実施形態において、ハニカムは、互いに平行し、モノリ

10

20

30

40

50

スの壁によって互いに隔てられている多数のチャンネルからなり、チャンネルの形状および／または好ましくはチャンネルを互いに隔てるモノリス壁のある許容差までの厚さは、チャンネルの形状の点からと壁厚に関してとの両方で同じであることが好ましく、壁厚は典型的にはモノリスの生成に使用される材料またはハニカムの生成の様式またはハニカムの形によって生ずる。例えば、角張った形状、好ましくは3つ以上の頂点、好ましくは3、4または6つの頂点、より好ましくは4つの頂点を有する正多面体の形状を有するチャンネルが好ましい。ハニカムの形態のモノリスの好ましい実施形態におけるチャンネルの寸法に関しては、選択された寸法によって、本発明の触媒の支持体基材であるハニカムの形態のモノリスをMFI、MELおよび／またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトで少なくとも部分コーティングすることが可能になることを条件として、原則的には制限はない。

10

【0028】

したがって、本発明によれば、例えば1平方センチメートル当たり62～186チャンネル(400～1200 cpsi = 1平方インチ当たりのセル数)を有するハニカムの形態のモノリスを使用することが可能であり、1平方センチメートル当たり78～171チャンネル(500～1100 cpsi)を有するハニカムの形態のモノリスが好ましく、1平方センチメートル当たり93～163チャンネル(600～1050 cpsi)を有するものがさらに好ましく、1平方センチメートル当たり109～155チャンネル(700～1000 cpsi)を有するものがさらに好ましく、1平方センチメートル当たり124～147チャンネル(800～950 cpsi)を有するものがさらに好ましく、1平方センチメートル当たり132～144チャンネル(850～930 cpsi)を有するものがさらに好ましい。本発明の特に好ましい実施形態において、本発明によれば、支持体基材は1つまたは複数のハニカムの形態のモノリスを含み、1平方センチメートル当たり136～141チャンネル(880～910 cpsi)を有するものが使用される。本発明の代替実施形態、特に本発明の触媒の基材に塗布された層が結合剤をさらに含む好ましい実施形態において、1平方センチメートル当たり8～124チャンネル(50～800 cpsi)を有する、ハニカムをしたモノリスが使用され、1平方センチメートル当たり23～109チャンネル(150～700 cpsi)を有する、ハニカムの形態のモノリスが好ましく、1平方センチメートル当たり31～93チャンネル(200～600 cpsi)を有するものがさらに好ましく、1平方センチメートル当たり39～85チャンネル(250～550 cpsi)を有するものがさらに好ましく、1平方センチメートル当たり47～78チャンネル(300～500 cpsi)を有するものがさらに好ましい。本発明の代替実施形態において、1つまたは複数のハニカムの形態のモノリスが1平方センチメートル当たり54～70チャンネル(350～450 cpsi)を有する実施形態が特に好ましい。

20

30

【0029】

1つまたは複数のモノリスを触媒の支持体基材として使用する本発明の代替実施形態において、基材発泡体はそこに存在しない。したがって、支持体基材がいかなる発泡体も含まず、さらに詳細にはモノリスとしていかなる発泡体も含まない触媒の実施形態が同様に好ましい。

40

【0030】

支持体基材を構成する物質、特にそこに存在する床および／またはモノリスに関しては、本発明によれば、その物質がMFI、MELおよび／またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトで少なくとも部分コーティングされるのに適していることを条件としてこの点でいかなる制限もない。したがって、適切であればいずれの材料および／またはいずれの材料複合体でも支持体基材用の物質として使用することが原則的には可能であり、熱安定性が高くかつ／または化学反応性に関しては高度に不活性である材料が好ましい。したがって、セラミックおよび／または金属性物質ならびにセラミックおよび／または金属性物質の複合材料を本発明の触媒の支持体基材として使用することが好ましく、セラミック物質を支持体基材として使用することが好ましい。好ましいセラミック物質に関

50

しては、アルミナ、シリカ、シリカート、アルミノシリカート、炭化ケイ素、コーゼライト、ムライト、ジルコニウム、尖晶石、マグネシア、チタニアおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択されるこれらの物質のうちの1つまたは複数を使用することが好ましい。本発明の特に好ましい実施形態において、支持体基材に使用されることが好ましいセラミック物質は - アルミナ、炭化ケイ素、コーゼライトおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される。特に好ましい実施形態において、支持体基材はコーゼライトを含み、さらに好ましくはコーゼライト基材である。

【0031】

したがって、本発明によれば、支持体基材がセラミックおよび/または金属性物質、好ましくはセラミック物質、さらに好ましくはアルミナ、シリカ、シリカート、アルミノシリカート、炭化ケイ素、コーゼライト、ムライト、ジルコニウム、尖晶石、マグネシア、チタニアおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群、好ましくは - アルミナ、炭化ケイ素、コーゼライトおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される1つまたは複数の物質を含み、より好ましくはコーゼライト基材である、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の実施形態が好ましい。

【0032】

触媒に存在する1つまたは複数のゼオライトに関しては、本発明によれば、ゼオライトがMFI、MELおよびMWW構造タイプのうちの1つまたは複数のゼオライトであることを条件として、本明細書において使用することができるゼオライトのタイプに関してもまたは数に関してもいかなる制限もない。触媒に存在するゼオライトのうちの1つまたは複数のMWW構造タイプである場合、本発明に従って使用することができるMWWゼオライトのタイプおよび/または数に関してやはりいかなる制限もない。したがって、これらは、例えばMCM-22、MCM-36、[Ga-Si-O]-MWW、[Ti-Si-O]-MWW、ERB-1、ITQ-1、PSH-3、SSZ-25およびそれらの2つ以上の混合物からなるMWW構造タイプのゼオライト群から選択することができ、オキシジェネートからオレフィンへの転化に適したMWW構造タイプ、特にMCM-22および/またはMCM-36のゼオライトを使用することが好ましい。

【0033】

同じことが、触媒において本発明に従って使用することができるMEL構造タイプのゼオライトにも同様に当てはまり、これらは、例えばZSM-11、[Si-B-O]-MEL、ホウ素-D(MFI/MEL混晶)、ボラライトD、SSZ-46、シリカライト2、TS-2およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される。この場合においても、オキシジェネートからオレフィンへの転化に適したMEL構造タイプ、特に[Si-B-O]-MELのゼオライトを使用することが好ましい。

【0034】

しかし、本発明によれば、特にMFI構造タイプのゼオライトがオキシジェネートからオレフィンへの転化のための本発明の触媒で使用される。本発明のこれらの好ましい実施形態に関しては、使用されるこの構造タイプのゼオライトのタイプおよび/または数に関して同様に制限はなく、本発明の触媒で使用されるMFI構造タイプの1つまたは複数のゼオライトは、好ましくはZSM-5、ZBM-10、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、ホウ素-C、ボラライトC、エンシライト、FZ-1、LZ-105、単斜晶系H-ZSM-5、ムティーナ沸石、NU-4、NU-5、シリカライト、TS-1、TSZ、TSZ-II、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TBおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される。さらに好ましくは、本発明によれば、触媒はMFI構造タイプのゼオライトとしてZSM-5および/またはZBM-10を含み、特にゼオライトとしてZSM-5を使用することが好ましい。ゼオライト系材料ZBM-10およびその製造方法に関しては、例えばEP 0 007 081 A1およびEP 0 034 727 A2に記載があり、それらの内容は、特に材料の製造方法およびキャラクタリゼーションに関して、これをもって本発明に組み込まれ

10

20

30

40

50

る。

【0035】

したがって、本発明によれば、1つまたは複数のゼオライトがMFI構造タイプであり、好ましくはZSM-5、ZBM-10、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、ホウ素-C、ボラライトC、エンシライト、FZ-1、LZ-105、単斜晶系H-ZSM-5、ムティナー沸石、NU-4、NU-5、シリカライト、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TBおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群、さらに好ましくはZSM-5、ZBM-10およびそれらの混合物からなる群から選択され、MFI構造タイプのゼオライトが好ましくはZSM-5である、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の実施形態が好ましい。

10

【0036】

本発明の好ましい実施形態において、触媒は有意な量の1つまたは複数の非ゼオライト系材料を含まず、特に有意な量の1つまたは複数のアルミノシリコホスファート(SAPO)を含まない。本発明の文脈において、特定の材料が、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトの全量の100質量%に対して0.1質量%以下、好ましくは0.05質量%以下、さらに好ましくは0.001質量%以下、さらに好ましくは0.0005質量%以下、さらに好ましくは0.0001質量%以下の量で触媒に存在する場合、触媒は本質的にこの特定の材料を含まず、または有意な量のこの特定の材料を含まない。本発明の文脈において特定の材料は、特に特定の元素または元素の特定の組合せ、特定の物質または特定の物質混合物、ならびにそれらの2つ以上の組合せおよび/または混合物も表す。

20

【0037】

本発明の文脈においてアルミノシリコホスファート(SAPO)としては、特にSAPO材料であるSAPO-11、SAPO-47、SAPO-40、SAPO-43、SAPO-5、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-37、SAPO-35、SAPO-42、SAPO-56、SAPO-18、SAPO-41、SAPO-39およびCFSAPO-1Aが挙げられる。

【0038】

本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトは1つまたは複数のアルカリ土類金属を含む。一般に、本発明によれば、1つまたは複数のゼオライトに存在するアルカリ土類金属のタイプおよび/または数に関してもあるいはアルカリ土類金属が1つまたは複数のゼオライトに存在する様式に関しても、いかなる制限もない。したがって、1つまたは複数のゼオライトは、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびそれらの2つ以上の組合せからなる群から選択された1つまたは複数のアルカリ土類金属を含むことができる。しかし、本発明によれば、1つまたは複数のアルカリ土類金属は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびそれらの2つ以上の組合せからなる群から選択されることが好ましく、本発明の触媒の特に好ましい実施形態において、アルカリ土類金属はマグネシウムである。本発明の好ましい代替実施形態において、触媒はカルシウムおよび/またはストロンチウムを含まず、あるいは有意な量のカルシウムおよび/またはストロンチウムを含まない。

30

40

【0039】

したがって、本発明によれば、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトに存在するアルカリ土類金属がMg、Ca、Sr、Baおよびそれらの2つ以上の組合せからなる群、好ましくはMg、Ca、Srおよびそれらの2つ以上の組合せからなる群から選択され、アルカリ土類金属がより好ましくはMgである、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の実施形態が好ましい。

【0040】

1つまたは複数のアルカリ土類金属が触媒中の1つまたは複数のゼオライトに存在する

50

様式に関して、これらの１つまたは複数のアルカリ土類金属は原則的には１つまたは複数のゼオライトのミクロ孔に存在することができ、かつ／または特に少なくとも一部分がゼオライト骨格の元素、好ましくはゼオライト骨格の構成要素のケイ素および／もしくはアルミニウム、より好ましくはアルミニウムの同形置換でゼオライト系骨格の構成要素として存在することができる。１つまたは複数のアルカリ土類金属が１つまたは複数のゼオライトのミクロ孔に存在することに関して、これらの１つまたは複数のアルカリ土類金属は、それらの中に別個の化合物、例えば塩および／もしくは酸化物として、ならびに／またはゼオライト骨格に対する正の対イオンとして存在することができる。本発明によれば、例えば１つまたは複数のアルカリ土類金属の存在下における１つまたは複数のゼオライトの生成の過程において起こり得るように、かつ／またはすでに生成されたゼオライトにおける１つまたは複数のアルカリ土類金属とのイオン交換の実行によってもたらされるように、１つまたは複数のアルカリ土類金属は少なくとも一部分が１つまたは複数のゼオライトの細孔、好ましくはミクロ孔に存在し、さらに好ましくは１つまたは複数のアルカリ土類金属は少なくとも一部分がそこにゼオライト骨格の対イオンとして存在する。

【 0 0 4 1 】

１つまたは複数のアルカリ土類金属の量に関しては、既に上記に示すように、本発明によれば１つまたは複数のゼオライトに存在する量に関して特定の制限はない。したがって、考え得る任意の量の１つまたは複数のアルカリ土類金属が１つまたは複数のゼオライトに、例えば１つまたは複数のゼオライトの全量に対して１つまたは複数のアルカリ土類金属の全量 0 . 1 ~ 2 0 質量% で存在することが原則的には可能である。しかし、本発明によれば、１つまたは複数のアルカリ土類金属は全量が１つまたは複数のゼオライトの全量 1 0 0 質量% に対して 0 . 5 ~ 1 5 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 質量%、さらに好ましくは 2 ~ 7 質量%、さらに好ましくは 3 ~ 5 質量%、さらに好ましくは 3 . 5 ~ 4 . 5 質量% の範囲で存在することが好ましい。本発明の特に好ましい実施形態において、１つまたは複数のアルカリ土類金属は全量が 3 . 8 ~ 4 . 2 質量% で１つまたは複数のゼオライトに存在する。１つまたは複数のゼオライト中のアルカリ土類金属に関する上記の質量百分率すべてについて、これらは金属としての１つまたは複数のアルカリ土類金属に由来して算出されている。

【 0 0 4 2 】

したがって、本発明によれば、M F I、M E L および／または M W W 構造タイプの１つまたは複数のゼオライトが、１つまたは複数のアルカリ土類金属を、いずれの場合にも M F I、M E L および／または M W W 構造タイプの１つまたは複数のゼオライトの全量に対して、金属として算出して全量が 0 . 1 ~ 2 0 質量%、好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 質量%、さらに好ましくは 2 ~ 7 質量%、さらに好ましくは 3 ~ 5 質量%、さらに好ましくは 3 . 5 ~ 4 . 5 質量%、さらに好ましくは 3 . 8 ~ 4 . 2 質量% の範囲で含む、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の実施形態が好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明の触媒の基材に塗布された層に存在することができる成分に関しては、触媒が少なくとも１つのオキシジェネートから少なくとも１つのオレフィンへの転化に適していることを条件として制限はない。したがって、特定の実施形態において、基材に塗布された層は１つまたは複数のアルカリ土類金属を含む M F I、M E L および／または M W W 構造タイプの１つまたは複数のゼオライトからなることができる。本発明の触媒の別の実施形態において、基材に塗布された層は、記載されたゼオライトに対して１つまたは複数の別の成分を含む。M F I、M E L および／または M W W 構造タイプの１つまたは複数のゼオライトへの追加の成分に関してはいかなる制限もなく、したがって基材に塗布された層は、例えば別の触媒活性成分、助触媒、充填剤、支持体物質および／または結合剤、ならびにそれらの２つ以上の組合せを含むことができる。好ましい実施形態において、基材に塗布された層は結合剤をさらに含む。これらの好ましい実施形態において、適切であればいずれの結合剤でも層に存在することができ、したがって塗布された層に存在することがで

きる1つまたは複数の追加の成分が結合剤として働き、特に別の成分、特に1つまたは複数のゼオライトの密着性を改善する。したがって、例えば1つまたは複数の成分は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、粘土鉱物およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される結合剤として層に存在することができ、特に好ましい実施形態における層は、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトに加えて、結合剤として SiO_2 を含む。

【0044】

MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトが本発明による触媒の支持体基材に塗布された量に関しては、1つまたは複数のゼオライトを含む層を支持体基材上に少なくとも部分形成できることを条件として、原則的にはいかなる制限もない。したがって、本発明の触媒は、例えばMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを総ロード量 $0.005 \sim 1 \text{ g/cm}^3$ で含む。本発明によれば、「ロード量」という用語は、層の塗布された成分の量を支持体基材の1単位総体積当たりの乾燥物質のグラム数の単位で表す。体積はここではコーティングされた支持体基材の体積に関し、中空体および/または凹部を含む物体および形態の場合の体積には空洞および凹部も含まれる。本発明による代替の定義では、床を含む実施形態において、支持体基材のロード量の場合の体積は、その中に存在する中間領域および空洞を含めて床の各体積に基づいている。本発明の好ましい実施形態において、触媒はMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを、コーティングされた支持体基材の体積、特に上記の特定の好ましい定義によるその体積に対して総ロード量 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.04 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.055 \sim 0.08 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.065 \sim 0.075 \text{ g/cm}^3$ で含む。本発明の特に好ましい実施形態において、触媒はMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを本出願の特定の好ましい定義によるコーティングされた支持体基材の体積に対して総ロード量 $0.07 \sim 0.072 \text{ g/cm}^3$ で含む。

【0045】

したがって、本発明によれば、触媒がMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを、コーティングされた支持体基材の体積に対して総ロード量 $0.005 \sim 1 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.04 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.055 \sim 0.08 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.065 \sim 0.075 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.07 \sim 0.072 \text{ g/cm}^3$ で含む、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の実施形態が好ましい。

【0046】

さらに好ましい本発明の代替実施形態、特に本発明の触媒の基材に塗布された層が結合剤をさらに含む好ましい実施形態において、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒はMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを、コーティングされた支持体基材の体積に対して総ロード量 $0.01 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.08 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.12 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.15 \sim 0.23 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.17 \sim 0.21 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.18 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ で含む。

【0047】

本発明による触媒は、本発明、特に本出願に記載される本発明の特定の好ましい実施形態の1つによる支持体基材に塗布された層に存在するMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを含むことを条件として、適切な任意の方式で製造することができる。

【0048】

したがって、本発明はまた、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形

10

20

30

40

50

態の1つによる触媒を製造する方法であって、

(i) 支持体基材ならびにMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを用意する工程と、

(ii) MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトに、1つまたは複数のアルカリ土類金属を含む溶液を好ましくはスプレー含浸によって含浸させる工程と、

(iii) (ii) で得られた1つまたは複数の含浸ゼオライトを場合によっては乾燥する工程と、

(iv) (ii) または (iii) で得られた1つまたは複数の含浸ゼオライトを場合によっては焼する工程と、

(v) 含浸させ、場合によっては乾燥し、かつ/または焼した、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトおよび1つまたは複数の溶媒を含む混合物を製造する工程と、

(vi) (v) で得られた混合物を均質化する工程と、

(vii) 支持体基材を(vi) で得られた均質化された混合物でコーティングする工程と、

(viii) (vii) で得られたコーティングされた支持体基材を場合によっては乾燥する工程と、

(ix) (vii) または (viii) で得られたコーティングされた支持体基材を場合によっては焼する工程と
を含む方法にも関する。

【0049】

本発明による方法の工程(ii)における含浸方式に関しては、含浸を適切な任意の方法、例えば浸漬による含浸、スプレー含浸および/またはキャピラリー含浸で行うことができる。しかし、本発明による方法の特に好ましい実施形態において、工程(ii)における含浸はスプレー含浸で実現される。

【0050】

本発明の触媒を製造する本発明による方法において、特に本出願に記載される特定の好ましい実施形態において、工程(i)で用意されたMFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトの特性、特に粒径および/または形態に関して原則的にはいかなる制限もない。しかし、工程(i)で用意されたゼオライトの粒径次第で、1つまたは複数のゼオライトを好ましい粒径にするために、1つまたは複数の工程が本発明による方法において、好ましくは工程(ii)における含浸の後または工程(v)における混合物の製造の後に場合によっては行われる。この文脈では、1つまたは複数のゼオライトの粒径に関しては、粒径が本発明、特に本発明の特定の好ましい実施形態による方法における別の工程の実行に適していることを条件として最初は特定の制限がなく、粒径は、さらに詳細には本発明、特に本出願に記載される支持体基材の特定のまたは好ましい実施形態に従って使用される支持体基材の性質および形態に応じて、特に工程(vii)におけるコーティングの実行に適しているべきである。したがって、本発明による方法の特定の実施形態において、含浸させ、場合によっては乾燥し、かつ/または焼した、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトを0.01~200 μm の範囲の粒径 D_{50} にするために、1つまたは複数の工程が、工程(ii)における含浸の後または工程(v)における混合物の製造の後、好ましくは工程(v)における混合物の製造の後、より好ましくは(v)で得られた混合物を均質化する工程(vi)において行われる。本発明による方法のさらに好ましい実施形態において、上記の工程の1つまたは複数の後、1つまたは複数のゼオライトを1つまたは複数の工程で0.03~150 μm 、さらに好ましくは0.05~100 μm 、さらに好ましくは0.1~50 μm 、さらに好ましくは0.3~30 μm 、さらに好ましくは0.4~20 μm の範囲の粒径 D_{50} にする。本発明による方法のさらに別の好ましい実施形態において、工程(v)における混合物の製造の後、好ましくは(v)で得られた混合物を均質化す

10

20

30

40

50

る工程 (v i) において、含浸させ、場合によっては乾燥し、かつ / またはか焼した 1 つまたは複数のゼオライトを 1 つまたは複数の工程で $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の粒径 D_{50} にする。

【0051】

本発明による方法の好ましい別の実施形態、特に結合剤が本発明による方法で使用される好ましい実施形態において、含浸させ、場合によっては乾燥し、かつ / またはか焼した、MFI、MEL および / または MWW 構造タイプの 1 つまたは複数のゼオライトを $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の粒径 D_{90} にするために、1 つまたは複数の工程が、工程 (i i) における含浸の後または工程 (v) における混合物の製造の後、好ましくは工程 (v) における混合物の製造の後、より好ましくは工程 (v) で得られた混合物を均質化する工程 (v i) において行われる。本発明による方法のさらに好ましい実施形態において、上記の工程の 1 つまたは複数の後、1 つまたは複数のゼオライトを 1 つまたは複数の工程で $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $9 \sim 11 \mu\text{m}$ の範囲の粒径 D_{90} にする。本発明による方法のさらに別の好ましい実施形態において、工程 (v) における混合物の製造の後、好ましくは (v) で得られた混合物を均質化する工程 (v i) において、含浸させ、場合によっては乾燥し、かつ / またはか焼した 1 つまたは複数のゼオライトを 1 つまたは複数の工程で $7 \sim 13 \mu\text{m}$ の範囲の粒径 D_{90} にする。

10

【0052】

本発明によれば、1 つまたは複数のゼオライトを特定のまたは好ましい粒径 D_{50} および / または D_{90} にする工程数および方式に関してはいかなる制限もなく、したがってこのために適切であればいずれの方法でも使用することが原則的には可能である。しかし、本発明によれば、1 つまたは複数のゼオライトを工程 (i i) および (v) の 1 つまたは複数の後に 1 つまたは複数の粉碎工程にかけることが好ましく、1 つまたは複数のゼオライトを、特に本発明の特定の好ましい実施形態に従って工程 (v i) における均質化の操作により特定のまたは好ましい粒径 D_{50} の 1 つにすることがより好ましい。

20

【0053】

したがって、本発明によれば、工程 (i i) における含浸または工程 (v) における混合物の製造の後、好ましくは工程 (v) における混合物の製造の後、より好ましくは (v) で得られた混合物を均質化する工程 (v i) において、MFI、MEL および / または MWW 構造タイプの 1 つまたは複数の含浸ゼオライトを $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.03 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.4 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の粒径 D_{50} にする、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の 1 つによる触媒を製造する方法の実施形態が好ましい。したがって、本発明に従って、工程 (i i) における含浸の後または工程 (v) における混合物の製造の後、好ましくは工程 (v) における混合物の製造の後、より好ましくは (v) で得られた混合物を均質化する工程 (v i) において、MFI、MEL および / または MWW 構造タイプの 1 つまたは複数の含浸ゼオライトを $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $9 \sim 11 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $7 \sim 13 \mu\text{m}$ の範囲の粒径 D_{90} にする、触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の 1 つによる触媒を製造する方法の実施形態が同様に好ましい。

30

40

【0054】

本発明によれば、本発明による方法において、乾燥工程は工程 (i i i) および / または (v i i i) に従って行われる。これらの工程の 1 つまたは複数で場合による乾燥を実現する方式に関しては原則的には制限はなく、したがって乾燥を適切な任意の温度および適切な任意の雰囲気で行うことができる。したがって、場合による乾燥は保護ガス雰囲気下または空気中で行うことができ、場合による乾燥を空気中で行うことが好ましい。乾燥が行われる温度に関しては、例えば $50 \sim 220$ の範囲の温度を選択することが可能で

50

ある。本発明によれば、工程 (i i i) および / または (v i i i) による場合による乾燥は 70 ~ 180 、さらに好ましくは 80 ~ 150 、さらに好ましくは 90 ~ 130 、さらに好ましくは 100 ~ 125 の範囲の温度で行われる。本発明による方法の特に好ましい実施形態において、工程 (i i i) および / または (v i i i) による乾燥は 110 ~ 120 の範囲の温度で行われる。特に本発明による方法の特定の好ましい実施形態における 1 つまたは複数の場合による乾燥工程の時間に関しては、さらなるプロセス工程に適した乾燥を例えば 1 ~ 50 時間の乾燥工程の後に実現できることを条件として特定の制限はない。本発明による方法の特定の実施形態において、場合による乾燥は 5 ~ 40 時間、さらに好ましくは 8 ~ 30 時間、さらに好ましくは 10 ~ 25 時間、さらに好ましくは 12 ~ 20 時間、さらに一層好ましくは 14 ~ 18 時間行われる。

10

【 0055 】

したがって、本発明によれば、(i i i) および / または (v i i i) における乾燥が 50 ~ 220 、好ましくは 70 ~ 180 、さらに好ましくは 80 ~ 150 、さらに好ましくは 90 ~ 130 、さらに好ましくは 100 ~ 125 、さらに好ましくは 110 ~ 120 の範囲の温度で行われる、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の 1 つによる触媒を製造する方法の実施形態が好ましい。

【 0056 】

本発明による場合によるか焼工程に関しては、場合による乾燥工程に関してと同じことが原則的には当てはまり、したがって本発明の特定の好ましい実施形態によるか焼が行われる温度に関してもまたは雰囲気に関しても、最終的にはか焼の時間に関しても、か焼の生成物が本発明による方法のさらなる工程において処理されて、本発明による触媒をもたらすのに適した中間体であることを条件として特定の制限はない。したがって、例えば工程 (i v) および / または (i x) における場合によるか焼の温度に関して、300 ~ 850 の範囲の温度を選択することができ、350 ~ 750 、さらに好ましくは 400 ~ 700 、さらに好ましくは 450 ~ 650 、さらにより好ましくは 480 ~ 600

20

の範囲の温度を選択することが好ましい。本発明のさらに別の好ましい実施形態において、場合による工程 (i v) および / または (i x) におけるか焼は 500 ~ 550 の温度で行われる。本発明による方法の上記の工程の 1 つまたは複数による場合によるか焼が行われる雰囲気に関しては、不活性雰囲気でも、空気でもよく、工程 (i v) および / または (i x) における場合によるか焼は空気中で行われることが好ましい。最後に、場合による工程 (i v) および / または (i x) におけるか焼工程の時間に関しても、か焼の生成物が特に触媒、特に本出願の特定のまたは好ましい実施形態の 1 つによる触媒を製造するための本発明による方法において場合による工程 (i v) による中間体としてさらなる使用に適していることを条件としていかなる制限もない。したがって、(i v) および / または (i x) における場合によるか焼工程の 1 つまたは複数によるか焼の時間は例えば 0.5 ~ 20 時間とすることができ、1 ~ 15 時間、さらに好ましくは 2 ~ 10 時間、さらに好ましくは 3 ~ 7 時間が好ましく、4 ~ 5 時間が特に好ましい。

30

【 0057 】

したがって、本発明によれば、(i v) および / または (i x) におけるか焼が 300 ~ 850 、好ましくは 350 ~ 750 、さらに好ましくは 400 ~ 700 、さらに好ましくは 450 ~ 650 、さらに好ましくは 480 ~ 600 、さらに好ましくは 500 ~ 550 の範囲の温度で行われる、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の 1 つによる触媒を製造する方法の実施形態が好ましい。

40

【 0058 】

本発明による方法の工程 (i i) において、MFI、MEL および / または MWW 構造タイプの 1 つまたは複数のゼオライトに、最初に 1 つまたは複数のアルカリ土類金属を含む溶液を含浸させる。本発明によれば、工程 (i i) においてはこの目的に使用される溶媒のタイプおよび / または数に関していかなる制限もない。したがって、工程 (i i) において適切であればいずれの溶媒でもまたは溶媒混合物でも使用することが原則的には可能である。ただし、その溶媒または溶媒混合物が、工程 (i i) に定義された材料の対応

50

する含浸を特に本発明の特定の好ましい実施形態の1つに従ってもたすのに適していることを条件とする。これは、工程(v)に定義された混合物を製造する工程(v)で使用する1つまたは複数の溶媒についても同様に当てはまる。ただし、この目的に使用される1つまたは複数の溶媒が工程(vi)における均質化および工程(vii)におけるコーティングを可能にするのに適していることを条件とする。例えば、工程(ii)および/または(v)においてアルコール、水、2つ以上のアルコールの混合物、および水と1つまたは複数のアルコールとの混合物からなる群から選択される1つまたは複数の溶媒を使用することが可能である。本発明の好ましい実施形態において、(ii)および/または(v)で使用する1つまたは複数の溶媒は、(C₁ ~ C₆) - アルコール、水、2つ以上の(C₁ ~ C₆) - アルコールの混合物、および水と1つまたは複数の(C₁ ~ C₆) - アルコールとの混合物からなる群から選択され、さらに好ましくは(C₁ ~ C₄) - アルコール、水、2つ以上の(C₁ ~ C₄) - アルコールの混合物、および水と1つまたは複数の(C₁ ~ C₄) - アルコールとの混合物からなる群から選択される。さらに好ましい実施形態において、工程(ii)および/または(v)における1つまたは複数の溶媒はメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、水、およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択され、さらに好ましくはメタノール、エタノール、水、およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択され、さらに好ましくは溶媒は水であり、好ましくは蒸留水である。

【0059】

したがって、本発明によれば、(ii)で使用する溶液および/または(v)で製造された混合物が、アルコール、水、2つ以上のアルコールの混合物、および水と1つまたは複数のアルコールとの混合物からなる群から、好ましくは(C₁ ~ C₆) アルコール、水、2つ以上の(C₁ ~ C₆) アルコールの混合物、および水と1つまたは複数の(C₁ ~ C₆) アルコールとの混合物からなる群から、さらに好ましくは(C₁ ~ C₄) アルコール、水、2つ以上の(C₁ ~ C₄) アルコールの混合物、および水と1つまたは複数の(C₁ ~ C₄) アルコールとの混合物からなる群から、さらに好ましくはメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、水およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から、さらに好ましくはメタノール、エタノール、水およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される1つまたは複数の溶媒を含み、さらに好ましくは溶媒が水であり、好ましくは蒸留水である、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の1つによる触媒を製造する方法の実施形態が好ましい。

【0060】

(v)で用意された混合物の固形物濃度に関しては、本発明によれば、工程(vi)における混合物の均質化および(vii)で得られた均質化された混合物の(vii)におけるコーティングでの使用が可能であることを条件としていかなる特定の制限もない。したがって、(v)で用意された混合物の固形物濃度は、例えば5 ~ 50質量%の範囲とすることができ、本発明による固形物濃度は好ましくは10 ~ 30質量%の範囲であり、さらに好ましくは15 ~ 25質量%の範囲である。触媒を製造する本発明による方法の特に好ましい実施形態において、(v)で用意された混合物の固形物濃度は18 ~ 22質量%の範囲である。

【0061】

したがって、本発明によれば、(v)で製造された混合物の固形物濃度が5 ~ 50質量%、好ましくは10 ~ 30質量%、さらに好ましくは15 ~ 25質量%、さらに好ましくは18 ~ 22質量%の範囲である、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の1つによる触媒を製造する方法の実施形態が好ましい。

【0062】

代替として好ましい別の実施形態、特に結合剤が本発明による方法で使用する好ましい実施形態において、(v)で用意された混合物の固形物濃度は10 ~ 70質量%の範囲であり、本発明による固形物濃度は好ましくは20 ~ 50質量%の範囲、さらに好ましくは30 ~ 40質量%の範囲である。触媒を製造する本発明による方法の特に好ましい実施

形態において、(v)で用意された混合物の固形物濃度は32～36質量%の範囲である。

【0063】

本発明によれば、工程(vi)における均質化に関してもいかなる特定の制限もなく、したがって工程(v)で製造された混合物の均質な混合物を得るために考え得る任意の手順を選択することが可能であり、そのためには攪拌、混練、アジテーション、振動、またはそれらの2つ以上の組合せからなる群から選択される、例えば1つまたは複数のプロセスを使用することが可能である。本発明によれば、工程(v)で製造された混合物は好ましくは工程(vi)における攪拌および/または振動によって均質化され、さらに好ましくは工程(vi)における均質化が振動、好ましくは超音波によって、例えば超音波洗浄機を使用し、均質化対象の混合物を導入することによって行われる。

10

【0064】

したがって、本発明によれば、(vi)における均質化が攪拌、混練、アジテーション、振動またはそれらの2つ以上の組合せ、好ましくは攪拌および/または振動、さらに好ましくは振動、さらに好ましくは超音波によって行われる、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の1つによる触媒を製造する方法の実施形態が好ましい。

【0065】

(v)で製造され、(vi)で均質化された混合物に存在することができる成分に関しては、コーティングされた支持体基材が(vi)で得られることを条件として、原則的にはいかなる制限もない。したがって、特定の実施形態において、(v)で製造され、かつ/または(vi)で均質化された混合物は、含浸させ、場合によっては乾燥し、かつ/または焼した、MFI、MELおよび/またはMWW構造タイプの1つまたは複数のゼオライトと1つまたは複数の溶媒からなり得る。本発明の触媒の別の実施形態において、(v)で製造され、かつ/または(vi)で均質化された混合物は、ゼオライトおよび溶媒に対して1つまたは複数の別の成分を含む。(v)で製造され、かつ/または(vi)で均質化された混合物に存在することができる追加の成分に関しては、原則的にはいかなる制限もなく、したがって(v)および/または(vi)における混合物は、例えば別の触媒成分、助触媒、充填剤、助剤、支持体物質、結合剤およびそれらの2つ以上の組合せを含むことができる。特に好ましい実施形態において、(v)および/または(vi)における混合物は結合剤を含み、その場合結合剤は、1つまたは複数の物質を含むことができる。原則的には、結合剤は(v)における混合物、(vi)における混合物、または(v)における混合物と(vi)における混合物との両方に添加することができるが、好ましい実施形態においては(vi)における混合物に添加される。

20

30

【0066】

結合剤が(vi)で添加される好ましい実施形態において、この結合剤は、均質化された混合物が(vi)で得られることを条件として、原則的には混合物の均質化の前または均質化中いつでも添加することができる。1つまたは複数のゼオライトを工程(vi)において特定の D_{50} および/または D_{90} 粒径にする好ましい実施形態に関して、1つまたは複数の別の成分がゼオライトおよび溶媒に添加される実施形態、特に粒径が確立して初めて助剤が添加される実施形態が特に好ましい。

40

【0067】

本方法で場合によっては添加される結合剤に関しては制限がなく、したがってこのために適切な任意の物質および適切な任意の混合物を使用することが、コーティングされた支持体基材の層の密着性を所望に増加させることを条件として、原則的には可能である。したがって、本発明によれば、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、粘土鉱物、およびそれらの2つ以上の混合物、ならびにそれらのそれぞれの前駆体化合物およびそれらの2つ以上の混合物、さらに前者の2つ以上とそれらの前駆体化合物の2つ以上との混合物を本発明の方法において結合剤として使用することができる。

【0068】

使用することができる Al_2O_3 結合剤およびそれらの前駆体化合物は、例えば粘土鉱

50

物； -、 -、 -、 -、 -、 -、 - または - アルミナなどの天然または合成アルミナ、ならびにギブス石、パイヤライト、ベーム石、擬ベーム石、またはアルミニウムトリイソプロポキシドなどのトリアルコキシアルミナートなどのそれらの無機および/または有機金属前駆体化合物である。

【0069】

本方法で使用することができる別の結合剤はモンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、ハロイサイト、ディッカイトまたはナクライトである。

【0070】

好ましい結合剤は、 SiO_2 および/またはその前駆体化合物の1つまたは複数、より好ましくは SiO_2 を含み、コロイド状 SiO_2 を使用することが好ましい。さらに好ましい実施形態において、コロイド状 SiO_2 が (v) および/または (v i)、好ましくは (v i) において結合剤として添加される。

【0071】

(v i) で得られた均質化された混合物中の結合剤の濃度に関しては制限がなく、したがって得られる触媒を少なくとも1つのオキシジェネートから少なくとも1つのオレフィンへの転化のために使用できることを条件として、適切な任意の量の結合剤を使用することが原則的に可能である。したがって、結合剤は (v i) で得られた均質化された混合物の全固形分に対して例えば0.1~50質量%の量で (v) および/または (v i)、好ましくは (v i) において得ることができる。さらに好ましい実施形態において、(v i) で得られた均質化された混合物の全固形分に対して0.5~35質量%、さらに好ましくは1~30質量%、さらに好ましくは5~25質量%、さらに好ましくは7~20質量%、さらに好ましくは9~17質量%、さらに好ましくは10~15質量%、さらに一層好ましくは11~13質量%の結合剤が (v) および/または (v i)、好ましくは (v i) において添加される。

【0072】

本発明による方法の工程 (v i i) における支持体基材のコーティングに関しては、その性能に関して、対応する層が支持体基材に少なくとも部分形成されることを条件として、原則的にはいかなる制限もない。したがって、適切な任意の形態のコーティングまたは層形成を、本発明の触媒を製造する本発明による方法において使用することができ、工程 (v i i) におけるコーティングはスプレーコーティングおよび/またはウォッシュコーティングで行われることが好ましい。本発明による方法の特に好ましい実施形態において、工程 (v i i) におけるコーティングはウォッシュコーティングで行われ、ウォッシュコーティングはディップコーティングで行われることが好ましい。そのような好ましいディップコーティング操作は、例えば支持体基材を工程 (v) で製造され、工程 (v i) で均質化された混合物中に1回または複数回浸漬することによって行われ、本発明によればディップコーティングに続いて、過剰の混合物を支持体基材から除去するための処理を行うことが好ましい。工程 (v) で製造され、工程 (v i) で均質化された混合物中に基材が繰り返し浸漬されるディップコーティングの好ましい実施形態において、過剰の混合物のさらに好ましい除去処理は原則的には浸漬を繰り返した後および/または2つ以上の浸漬工程の間に行うことができ、各浸漬工程に続いて、コーティングされた支持体基材の適切な処理によって過剰の混合物を除去することが好ましい。しかし、より好ましくは、本発明によれば、工程 (v) で製造され、工程 (v i) で均質化された混合物への浸漬工程を1回行い、続いて過剰の混合物の対応する除去処理を行う。工程 (v i i) においてディップコーティングが行われる本方法の特定の実施形態による過剰の混合物の特に好ましい除去に関しては、過剰の混合物が除去される方式に関して原則的にはいかなる制限もない。したがって、除去は、例えばコーティングされた支持体基材を適切に吊り下げることおよび/または立たせたままにしておくことによって、ならびに/あるいは直接的にまたは間接的に機械的または他の作用によって、例えば機械的ストリッピングによっておよび/または適切なガスパワーを用いる除去によっておよび/または向心力の適切な適用によって、例えば適切に向けられた遠心力によって実現することができる。しかし、本発明

によれば、過剰の混合物をガスブロワーによって、より好ましくは圧縮空気を用いて過剰の混合物の適切な抽出ブローイングにより除去することが特に好ましい。

【 0 0 7 3 】

したがって、本発明によれば、(v i i)におけるコーティングがスプレーコーティングおよび/またはウォッシュコーティング、好ましくはウォッシュコーティングで行われ、ウォッシュコーティングは好ましくはディップコーティング、好ましくは続いて過剰の混合物の除去処理で行われ、過剰の混合物の除去は好ましくは少なくとも一部分が圧縮空気で行われる、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の1つによる触媒を製造する方法の実施形態が好ましい。

【 0 0 7 4 】

本発明による方法において、本発明によれば、特にM F I、M E Lおよび/またはM W W構造タイプの1つまたは複数のゼオライトに関して同じおよび/または異なる組成を有する複数の層を備えた支持体基材を提供することが原則的に可能である。したがって、工程(v i i)が1回または複数回繰り返され、その繰り返しの間に工程(v i i i)および/または工程(i x)、好ましくは工程(v i i i)と工程(i x)の両方が実行されることが好ましい、本発明による触媒を製造する本発明による方法の実施形態が好ましい。特に1つまたは複数のゼオライトに関して異なる組成の2層以上が支持体基材に塗布されている、本発明による方法のそのような好ましい実施形態において、工程(v)において異なる組成の混合物の製造の場合は同様に工程(v)および(v i)も繰り返され、これは化学組成だけでなく、混合物の別の特性、例えばM F I、M E Lおよび/またはM W W構造タイプの1つまたは複数のゼオライトの平均粒度および/または場合による乾燥および/または場合によるか焼にも関連することがある。これらの好ましい実施形態において支持体基材に異なる層を生成するための工程(v)で製造された混合物の差が本発明による方法の工程(i i)におけるM F I、M E Lおよび/またはM W W構造タイプの1つまたは複数のゼオライトの含浸および/または場合による乾燥および/または場合によるか焼、さらには工程(i i)における含浸および/または工程(i i i)における乾燥および/または工程(i v)におけるか焼の様式にも関連する場合、これらの実施形態において工程(i i)および場合によっては(i i i)および/または(i v)も同様に繰り返される。本発明による方法の特に好ましい実施形態において、工程(v)で製造され、工程(v i)で均質化された混合物による支持体基材の複数コーティングを実現するために、工程(v i i)および(v i i i)および/または(i x)、好ましくは工程(v i i) ~ (i x)は1回または複数回繰り返される。

【 0 0 7 5 】

本発明による触媒を製造する本発明による方法の好ましい実施形態において行われる繰り返しの数に関しては原則的には制限はなく、本発明による方法の特定の好ましい実施形態の繰り返しの工程は好ましくは1回 ~ 5回、さらに好ましくは1回 ~ 4回、さらに好ましくは1回 ~ 3回、さらに好ましくは1回または2回繰り返される。

【 0 0 7 6 】

したがって、本発明によれば、工程(v i i)、好ましくは工程(v i i)および(v i i i)、さらに好ましくは工程(v i i) ~ (i x)が1回または複数回繰り返され、工程が好ましくは1回 ~ 5回、さらに好ましくは1回 ~ 4回、さらに好ましくは1回 ~ 3回、さらに好ましくは1回または2回、より好ましくは2回繰り返される、本発明による触媒、特にその特定のまたは好ましい実施形態の1つによる触媒を製造する方法の実施形態が好ましい。

【 0 0 7 7 】

(v i i)で得られたコーティングされた支持体基材を(v i i i)で乾燥する温度および乾燥時間に関しては原則的には制限はない。例えば、(v i i i)における場合による乾燥は50 ~ 220 の範囲の温度で行うことができ、乾燥は好ましくは80 ~ 200 の範囲、さらに好ましくは100 ~ 180 の範囲、さらに好ましくは110 ~ 170 の範囲、さらに好ましくは120 ~ 160 の範囲、さらに好ましくは130 ~ 150

10

20

30

40

50

の範囲、さらに好ましくは135～145の範囲の温度で行われる。乾燥時間に関しては同様にいかなる制限もなく、したがって乾燥は例えば0.1～5時間行うことができ、工程(viii)における乾燥は好ましくは0.2～2時間、さらに好ましくは0.3～1.5時間、さらに好ましくは0.4～1.2時間、さらに好ましくは0.5～1時間、さらに好ましくは0.6～0.9時間、さらに好ましくは0.7～0.8時間行われる。

【0078】

(vii)または(viii)で得られたコーティングされた支持体基材を(ix)でか焼する温度およびか焼時間に関しては原則的にはいかなる制限もない。例えば、(ix)における場合によるか焼は250～1100の範囲の温度で行うことができ、か焼は好ましくは350～900の範囲、さらに好ましくは400～800の範囲、さらに好ましくは450～750の範囲、さらに好ましくは500～700の範囲、さらに好ましくは550～650の範囲、さらに好ましくは580～600の範囲の温度で行われる。か焼時間に関しては同様にいかなる制限もなく、したがってか焼は例えば0.5～20時間行うことができ、工程(ix)におけるか焼は好ましくは0.75～15時間、さらに好ましくは1～10時間、さらに好ましくは1.5～5時間、さらに好ましくは2～4時間、さらに好ましくは2.5～3.5時間、さらに好ましくは2.8～3.2時間行われる。

【0079】

本発明による方法の特に好ましい実施形態において、(vii)で得られたコーティングされた基材を乾燥し、次いでか焼もする。

【0080】

本出願に記載される本発明、特にその特定の好ましい実施形態によるオキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒のほかに、本発明は同様に、本発明による製造方法で得られるオキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒に関し、すなわちこの方法で製造する必要が必ずしもない、本発明による製造方法で得ることができる触媒自体を含む。したがって、さらに詳細には、本発明はオキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒であって、本発明、特に本出願に記載されるその特定の好ましい実施形態による方法で製造することができるが、このために適切な別法で製造することができるまたは製造された触媒に関する。

【0081】

したがって、本発明によれば、触媒、特に本発明の特定のまたは好ましい実施形態の1つによる触媒が触媒を製造する本発明による方法、好ましくは本発明による方法の特定のまたは好ましい実施形態の1つで得られる、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒の実施形態が好ましい。

【0082】

オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒およびそのような触媒を製造する方法のほかに、本発明はまた、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法にも関する。さらに詳細には、本発明はそのような方法であって、

(1) 1つまたは複数のオキシジェネートを含むガス流を用意する工程と、

(2) ガス流と本発明による触媒を接触させる工程とを含む方法に関する。

【0083】

オキシジェネートをオレフィンに転化する本発明による方法で 사용할 ことができる触媒に関しては、例えば本発明による方法でも得られる本発明による触媒であることを条件とし、また少なくとも1つのオキシジェネートから少なくとも1つのオレフィンへの転化に適していることを条件として、原則的にはいかなる制限もない。これは、特に本発明の特定の好ましい実施形態による本発明の触媒の実施形態について当てはまる。

【0084】

同じことが、(1)によるガス流に存在する1つまたは複数のオキシジェネート(単数

10

20

30

40

50

または複数)にも同様に当てはまり、したがって(1)によるガス流に存在する1つまたは複数のオキシジェネートが(2)に従って接触すると、本発明、特にその特定の好ましい実施形態による触媒の1つによって少なくとも1つのオレフィンに転化できることを条件として、本発明による方法においては原則的にはこの点でいかなる制限もない。しかし、本発明によれば、(1)によるガス流に存在する1つまたは複数のオキシジェネートが脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物およびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択されると好ましい。さらに好ましくは、1つまたは複数のオキシジェネートは(C₁ ~ C₆) - アルコール、ジ(C₁ ~ C₃) アルキルエーテル、(C₁ ~ C₆) - アルデヒド、(C₂ ~ C₆) - ケトンおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群、さらに好ましくは(C₁ ~ C₄) - アルコール、ジ(C₁ ~ C₂) アルキルエーテル、(C₁ ~ C₄) - アルデヒド、(C₂ ~ C₄) - ケトンおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される。本発明のさらに別の好ましい実施形態において、(1)によるガス流は、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ホルムアルデヒド、ジメチルケトンおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される1つまたは複数のオキシジェネートを含み、1つまたは複数のオキシジェネートはメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテルおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択されることがさらに好ましい。オキシジェネートからオレフィンへの転化のための本発明による方法の特に好ましい実施形態において、(1)によるガス流はメタノールおよび/またはジメチルエーテルを1つまたは複数のオキシジェネートとして含み、ジメチルエーテルは(1)によるガス流に存在するオキシジェネートであることがより好ましい。

【0085】

したがって、本発明によれば、(1)によるガス流が、脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物およびそれらの2つ以上の混合物からなる群、好ましくは(C₁ ~ C₆) アルコール、ジ(C₁ ~ C₃) アルキルエーテル、(C₁ ~ C₆) アルデヒド、(C₂ ~ C₆) ケトンおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群、さらに好ましくは(C₁ ~ C₄) アルコール、ジ(C₁ ~ C₂) アルキルエーテル、(C₁ ~ C₄) アルデヒド、(C₂ ~ C₄) ケトンおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群、さらに好ましくはメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ホルムアルデヒド、ジメチルケトンおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群、さらに好ましくはメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテルおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される1つまたは複数のオキシジェネートを含み、ガス流がさらに好ましくはメタノールおよび/またはジメチルエーテルを含み、より好ましくはジメチルエーテルを含む、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態が好ましい。

【0086】

一方、オキシジェネートをオレフィンに転化する本発明による方法における(1)によるガス流中のオキシジェネート含有量に関しては、本発明によれば(2)においてガス流が本発明による触媒と接触すると少なくとも1つのオキシジェネートを少なくとも1つのオレフィンに転化できることを条件としてこの点でも制限がない。好ましい実施形態において、(1)によるガス流中のオキシジェネートの含有量は全体積に対して30 ~ 100 体積%の範囲であり、含有量は、特に200 ~ 700 の範囲の温度および圧力101 . 3 kPa、好ましくは250 ~ 650 、さらに好ましくは300 ~ 600 、さらに好ましくは350 ~ 560 、さらに好ましくは400 ~ 540 、さらに好ましくは430 ~ 520 の範囲の温度、さらに好ましくは450 ~ 500 の範囲および圧力101 . 3 kPaにおけるガス流に対するものである。本発明によれば、(1)によるガス流中のオキシジェネートの含有量は30 ~ 99 体積%、さらに好ましくは30 ~ 95 体積%、さらに好ましくは30 ~ 90 体積%、さらに好ましくは30 ~ 80 体積%、さらに好まし

くは30～70体積%、さらに好ましくは30～60体積%、さらに好ましくは30～50体積%の範囲であることがさらに好ましい。オキシジェネートをオレフィンに転化する本発明による方法の特に好ましい実施形態において、(1)によるガス流中のオキシジェネートの含有量は30～45体積%の範囲である。

【0087】

したがって、本発明によれば、(1)によるガス流中のオキシジェネートの含有量が全体積に対して30～100体積%、好ましくは30～99体積%、さらに好ましくは30～95体積%、さらに好ましくは30～90体積%、さらに好ましくは30～80体積%、さらに好ましくは30～70体積%、さらに好ましくは30～60体積%、さらに好ましくは30～50体積%、さらに好ましくは30～45体積%の範囲である、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態が好ましい。

10

【0088】

本発明による方法における(1)によるガス流中の他の成分に関しては、ガス流が本発明による触媒と接触すると工程(2)におけるオキシジェネートの少なくとも1つから少なくとも1つのオレフィンへの転化に総合的に適していることを条件として、原則的にはいかなる制限もない。さらに、例えば(1)によるガス流中の1つまたは複数のオキシジェネートのほかに、1つまたは複数の不活性ガス、例えば1つまたは複数の希ガス、窒素、水およびそれらの2つ以上の混合物もその中に存在してよい。本発明の特定の実施形態において、本発明による方法の(1)によるガス流は1つまたは複数のオキシジェネートに加えて水を含む。

20

【0089】

(1)によるガス流中に1つまたは複数のオキシジェネートに加えて水が存在する好ましい実施形態に関しては、ガス流の接触の工程(2)におけるガス流中の少なくとも1つのオキシジェネートから少なくとも1つのオレフィンへの転化が本発明による触媒を用いて行うことができることを条件として、その中に存在することができる含水量に関して原則的には制限はない。しかし、これらの好ましい実施形態において、ガス流の含水量は全体積に対して5～60体積%の範囲であることが好ましく、含水量はより好ましくは10～55体積%、さらに好ましくは20～50体積%、さらに好ましくは30～45体積%の範囲である。

【0090】

30

したがって、本発明によれば、水が好ましくは(1)によるガス流に全体積に対して5～60体積%、好ましくは10～55体積%、さらに好ましくは20～50体積%、さらに好ましくは30～45体積%の範囲で存在する、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態が好ましい。

【0091】

オキシジェネートをオレフィンに転化する本発明による方法の特に好ましい実施形態において、(1)で用意されたガス流は予備反応、好ましくは1つまたは複数のアルコールから1つまたは複数のエーテルへの転化、特にメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群、さらに好ましくはメタノール、エタノール、n-プロパノールおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される1つまたは複数のアルコールからの転化に由来し、より好ましくはメタノールおよび/またはエタノールの予備反応に由来し、さらに好ましくはメタノールは1つまたは複数のジ(C₁～C₂)アルキルエーテル、好ましくはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテルおよびそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される1つまたは複数のジ(C₁～C₂)アルキルエーテルに少なくとも部分転化される。例えば、(1)で用意されたガス流は、特に好ましい実施形態においてメタノールからジメチルエーテルへの転化の予備反応に由来する。

40

【0092】

(1)で用意されたガス流が1つまたは複数のアルコールの予備反応に由来する本発明による方法の特に好ましい実施形態において、1つまたは複数のアルコールの転化の反応

50

、したがって反応生成物に関して原則的にはいかなる特定の制限もない。ただし、この転化によって、1つまたは複数のオキシジェネートを含むガス流がもたらされ、(2)において本発明による触媒と接触するとオキシジェネートの少なくとも1つから少なくとも1つのオレフィンへの転化を可能にすることを条件とする。これらの特定の実施形態において、予備反応が少なくとも1つのアルコールから少なくとも1つのエーテル、特に少なくとも1つのジアルキルエーテルへの転化を導き、より好ましくは脱水反応であり、1つまたは複数のジアルキルエーテルに対する副産物として水が得られることがさらに好ましい。(1)で用意されたガス流が予備反応に由来する本発明の特定の好ましい実施形態において、予備反応に由来するそのようなガス流が直接にワークアップなしで本発明による方法に工程(1)で供給されることが本発明による方法において特に好ましい。

10

【0093】

オキシジェネートをオレフィンに転化する本発明による方法の工程(2)においてガス流と本発明による触媒を接触させる様式に関して、少なくとも1つのオキシジェネートから少なくとも1つのオレフィンへの転化を実行できることを条件として、原則的にはいかなる制限もない。これは、例えば接触(2)が行われる温度に当てはまる。したがって、例えば本発明による方法の工程(2)における接触は200~700の範囲の温度で行うことができ、250~650、さらに好ましくは300~600、さらに好ましくは350~560、さらに好ましくは400~540、さらに好ましくは430~520の範囲の温度を選択することが好ましい。本発明の特に好ましい実施形態において、本発明による方法の(2)による接触は450~500の範囲の温度で行われる。

20

【0094】

したがって、本発明によれば、(2)による接触が200~700、好ましくは250~650、さらに好ましくは300~600、さらに好ましくは350~560、さらに好ましくは400~540、さらに好ましくは430~520、さらに好ましくは450~500の範囲の温度で行われる、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態が好ましい。

【0095】

同じことが、本発明による方法の工程(2)においてガス流を本発明による触媒と接触させる圧力にも同様に当てはまる。したがって、接触を任意所望の圧力で原則的には行うことができる。ただし、この圧力が、ガス流と触媒の接触による少なくとも1つのオキシジェネートから少なくとも1つのオレフィンへの転化を可能にすることを条件とする。したがって、例えば工程(2)での接触における圧力は0.1~10バールの範囲とすることができ、本出願による圧力は、接触における圧力1バールがしたがって標準圧力1.03 kPaに対応するように絶対圧力を示す。本発明によれば、工程(2)における接触は好ましくは0.3~7バール、さらに好ましくは0.5~5バール、さらに好ましくは0.7~3バール、さらに好ましくは0.8~2.5バール、さらに好ましくは0.9~2.2バールの圧力で行われる。オキシジェネートをオレフィンに転化する本発明による方法の特に好ましい実施形態において、工程(2)における接触は圧力1~2バールで行われる。

30

【0096】

したがって、本発明によれば、(2)による接触が0.1~10バール、好ましくは0.3~7バール、さらに好ましくは0.5~5バール、さらに好ましくは0.7~3バール、さらに好ましくは0.8~2.5バール、さらに好ましくは0.9~2.2バール、さらに好ましくは1~2バールの範囲の圧力で行われる、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態が好ましい。

40

【0097】

さらに、オキシジェネートをオレフィンに転化する本発明による方法の実行の様式に関しては特定の制限はなく、したがって連続法または非連続法を使用することが可能であり、非連続法は例えばバッチ方法の形で実行することができる。本発明によれば、オキシジェネートの転化のための本発明による方法を連続法で実施することが好ましい。したがっ

50

て、本発明によれば、方法が連続法であるオキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態が好ましい。

【0098】

連続法のこれらの好ましい実施形態に関しては、オキシジェネートからオレフィンへの転化を行うことができることを条件として、選択された空間速度に関していかなる制限もない。したがって、例えば $0.5 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ の範囲である、工程(2)での接触における空間速度を選択することが可能であり、 $1 \sim 30 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 25 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $7 \sim 15 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $8 \sim 12 \text{ h}^{-1}$ の空間速度 ($WHSV = \text{質量空間速度はオキシジェネート反応物質流 (kg/時) と反応器中のゼオライトの量 (kg) の比として算出される}$) を選択することが好ましい。オキシジェネートを転化する本発明による方法の特に好ましい実施形態において、工程(2)におけるガス流の接触のための空間速度として $9 \sim 11 \text{ h}^{-1}$ の範囲が選択される。連続法の代替実施形態、特に触媒の基材に塗布された層が結合剤をさらに含む好ましい実施形態において、工程(2)における接触の過程における空間速度として $0.1 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ の範囲を選択することができ、 $0.5 \sim 15 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 8 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 7 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $2.5 \sim 6 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $3.5 \sim 4.5 \text{ h}^{-1}$ の空間速度を選択することが好ましい。

【0099】

したがって、本発明によれば、(2)による接触の過程における空間速度が $0.5 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $1 \sim 30 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 25 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $7 \sim 15 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $8 \sim 12 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $9 \sim 11 \text{ h}^{-1}$ の範囲である、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態が好ましい。したがって、本発明に従って、工程(2)における接触の過程における空間速度が $0.1 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $0.5 \sim 15 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 8 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 7 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $2.5 \sim 6 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $3.5 \sim 4.5 \text{ h}^{-1}$ の範囲である、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態が同様に好ましい。

【0100】

以上に説明し、本出願の実施例に示すように、特に本発明による方法の特定の好ましい実施形態に関して本出願に記載されるオキシジェネートを転化する方法における本発明の触媒で特に長い実用寿命を実現することが可能である。したがって、驚くべきことに、本発明による触媒を使用する方法は先行技術による触媒を使用する方法に比べて少なくともこの触媒バッチを使用する方法に関して、触媒の再生のために方法を中断しなければならなくなる前に触媒の実用寿命をかなり延ばすことができることが明らかになってきた。したがって、本発明によれば、本出願に記載するようにオキシジェネートをオレフィンに転化する方法を特定のまたは好ましい空間速度の1つで実行するのに長い実用寿命を選択することは特に好ましい。

【0101】

したがって、 $15 \sim 400$ 時間、さらに好ましくは $20 \sim 300$ 時間、さらに好ましくは $60 \sim 250$ 時間、さらに好ましくは $90 \sim 220$ 時間、さらに好ましくは $110 \sim 200$ 時間、さらに好ましくは $130 \sim 180$ 時間、さらに好ましくは $150 \sim 170$ 時間、さらに好ましくは $155 \sim 165$ 時間の範囲の実用寿命が好ましい。さらに詳細には、したがって、本発明による方法が行われる特定の好ましい空間速度に基づいて、例えば $0.5 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ の範囲の空間速度で $15 \sim 400$ 時間の実用寿命が好ましい。空間速度 $1 \sim 30 \text{ h}^{-1}$ で $20 \sim 300$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、空間速度 $1 \sim 30 \text{ h}^{-1}$ で $60 \sim 250$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、空間速度 $3 \sim 25 \text{ h}^{-1}$ で $90 \sim 220$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、 $5 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ の範囲の空間速度で $110 \sim 200$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、 $7 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ の空間速度で $130 \sim 180$ 時間の実

用寿命がさらに好ましく、空間速度 $8 \sim 12 \text{ h}^{-1}$ で $150 \sim 170$ 時間がさらに好ましい。本発明による方法の特に好ましい実施形態において、連続法が中断なしに行われる触媒の実用寿命として空間速度 $9 \sim 11 \text{ h}^{-1}$ で $155 \sim 165$ 時間の範囲が選択される。

【0102】

本発明の代替実施形態、特に触媒の基材に塗布された層が結合剤をさらに含む好ましい実施形態において、 $5 \sim 800$ 時間の範囲、さらに好ましくは $10 \sim 600$ 時間の範囲、さらに好ましくは $30 \sim 550$ 時間の範囲、さらに好ましくは $50 \sim 500$ 時間の範囲、さらに好ましくは $70 \sim 450$ 時間の範囲、さらに好ましくは $80 \sim 420$ 時間の範囲、さらに好ましくは $90 \sim 400$ 時間の範囲、さらに好ましくは $100 \sim 380$ 時間の範囲の実用寿命が好ましい。さらに詳細には、したがって、本発明による方法が代替実施形態、特に触媒の基材に塗布された層が結合剤をさらに含む好ましい実施形態で行われる特定の好ましい空間速度に基づいて、例えば $0.1 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ の範囲の空間速度で $5 \sim 800$ 時間の実用寿命が好ましい。空間速度 $0.5 \sim 15 \text{ h}^{-1}$ で $10 \sim 600$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、空間速度 $1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ で $30 \sim 550$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、空間速度 $1.5 \sim 8 \text{ h}^{-1}$ で $50 \sim 500$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、空間速度 $2 \sim 7 \text{ h}^{-1}$ で $70 \sim 450$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、空間速度 $2.5 \sim 6 \text{ h}^{-1}$ で $80 \sim 420$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、空間速度 $3 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ で $90 \sim 400$ 時間の実用寿命がさらに好ましく、空間速度 $3.5 \sim 4.5 \text{ h}^{-1}$ で $100 \sim 380$ 時間の実用寿命がさらに好ましい。

【0103】

本発明によれば、選択された実用寿命、特に特定の空間速度と組み合わせて選択された実用寿命に関する特定の好ましい実施形態は、好ましくは本発明による方法の(1)によるガス流に存在する1つまたは複数のオキシジェネートの極小転化率に関し、この値を下回る持続的転化はその後触媒再生の実行を導く。本発明によれば、選択された極小転化率に関して特定の制限はなく、これによって、触媒の実用寿命の間に本発明による方法の(1)によるガス流に存在する1つまたは複数のオキシジェネートの完全転化が可能になることが好ましい。したがって、本発明の好ましい実施形態において、本発明による方法の(1)によるガス流に存在する1つまたは複数のオキシジェネートの極小転化率60%が選択され、この値を下回る持続的転化は触媒再生の実行を導き、本発明による方法の(1)によるガス流に存在する1つまたは複数のオキシジェネートの極小転化率は好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上、さらに好ましくは97%以上、さらに好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上が選択される。

【0104】

したがって、本発明によれば、連続法が中断なしに行われる、コーティングされた支持体基材の触媒としての実用寿命が $15 \sim 400$ 時間、好ましくは $20 \sim 300$ 時間、さらに好ましくは $60 \sim 250$ 時間、さらに好ましくは $90 \sim 220$ 時間、さらに好ましくは $110 \sim 200$ 時間、さらに好ましくは $130 \sim 180$ 時間、さらに好ましくは $150 \sim 170$ 時間、さらに一層好ましくは $155 \sim 165$ 時間の範囲である、オキシジェネートをオレフィンに転化する方法の実施形態がさらに好ましい。

【0105】

本発明はさらに、上記の本発明の触媒を使用する方法、特に本出願に記載される特定の好ましい実施形態による本発明の触媒を使用する方法にも関する。本発明によれば、本発明の触媒を使用する方法に関して原則的にはいかなる制限もなく、したがってその触媒はオキシジェネートからオレフィンへの転化のために、または触媒が化学転化に対して対応する触媒作用を示す考え得る任意の接触方法でを使用することができる。しかし、本発明によれば、本発明の触媒は、好ましくはメタノールからオレフィンを製造する方法(MTO方法)、さらに好ましくはメタノールからガソリンを製造する方法(MTG方法)、メタノールから炭化水素を製造する方法、メタノールからプロピレンを製造する方法(MTP方法)、メタノールからプロピレン/ブチレンを製造する方法(MT3/4方法)、およ

び芳香族化合物のアルキル化、または流動接触分解方法（FCC方法）で使用される。しかし、本発明によれば、本発明の触媒は、好ましくはメタノールからオレフィンを製造する方法（MTO方法）、より好ましくはメタノールからプロピレン/ブチレンを製造する方法（MT3/4方法）、特に本発明によるオキシジェネートをオレフィンに転化する特定のまたは好ましい方法の1つにおけるオキシジェネートをオレフィンに転化する方法で使用される。

【発明を実施するための形態】

【0106】

実施例

比較例 1

H-ZSM-5を含む押出物の製造

Si/Al = 50のH-ZSM-5（Zeochem社のZEO-cat PZ2-100 H）380gを擬ベーム石（Pural SB; Sasol社）329gと混合し、水50ml中のギ酸10gを添加し、混合物を混練機中にて水300mlで処理して、均質な材料を得た。か焼した押出物のゼオライト/結合剤の比が60:40に対応するように出発質量を選択した。押出成形プレスを用いて、この混練材料を約100パールで2.5mmのダイに通した。引き続いて、押出物を乾燥棚中にて120で16時間乾燥し、（加熱時間4時間後）マッフル炉中にて500で4時間か焼した。その後、押出物をふるい分け機中にて2つの鋼球（直径約2cm、258g/球）で処理して、1.6~2.0mmの小片を得た。

【0107】

比較例 2

H-ZSM-5でコーティングされた支持体の製造（ロード量：71g/l）

Si/Al = 50のH-ZSM-5ゼオライト（Zeochem社のZEO-cat PZ2-100 H）の水性懸濁液（固形物濃度40質量%）を製造し、超音波洗浄機で均質化した。コージェライト（900cps、直径0.9cm、長さ=11cm）の円柱状ハニカムピース体をこの懸濁液に浸漬し、次いで圧縮空気を吹き付けて乾燥した。次いで、コーティングされた支持体を110で1時間乾燥し、続いて550で3時間か焼した。コーティング工程をハニカムピース体1個当たりゼオライト0.5g（0.071g/cm³）のロード量が達成されるまで繰り返し、塗布された懸濁液の量をハニカム総体積1リットル当たりの乾燥物質のグラム数で報告した。

【実施例 1】

【0108】

Mg-ZSM-5でコーティングされた支持体の製造（ロード量：71g/l）

Si/Al = 50のH-ZSM-5（Zeochem社のZEO-cat PZ2-100 H）粉末にその吸水能力の90%に対応する量の硝酸マグネシウム溶液をスプレー含浸した。秤量したMgの量は、か焼後の粉末が4質量%のMgを含むほどであった。含浸には、ゼオライト粉末58.7gを丸底フラスコに導入し、ロータリーエバポレーターに取り付けた。加熱しながら、水に硝酸マグネシウム43.9gを溶解し、蒸留水を加えて全液量を54mlにした。得られた硝酸マグネシウム溶液を滴下漏斗に導入し、回転させながら、100l/時間のN₂を流したガラス製スプレーノズルを通して粉末に徐々にスプレーした。この間に、均一な分布を実現するために一定時間ごとにフラスコを取り外し、手で振盪した。硝酸マグネシウム溶液の添加が終了すると、粉末をさらに10分間回転させた。引き続いて、粉末を石英製ロータリー用球体フラスコ中にて120で16時間乾燥し、次いで空気（20l/時間）下に500で5時間か焼し、か焼した粉末を続いて、分析ミルを用いて小さいサイズに粉碎し、メッシュサイズ1mmの篩で篩過した。

【0109】

得られたマグネシウム含浸ゼオライトのBET表面積は303m²/gであった。

【0110】

元素分析：

Mg : 4 g / 100 g

スプレー含浸で製造されたMg - ZSM - 5粉末を比較例2によるハニカムピース体に塗布し、このために使用された水性懸濁液中のMg - ZSM - 5の固形物濃度は20質量%であった。比較例2に従って、ハニカムピース体1個当たりMg - ZSM - 5 0.5 g (0.071 g / cm³)のロード量が達成されるまで、コーティング工程を繰り返した。

【実施例2】

【0111】

Mg - ZSM - 5でコーティングされた支持体の製造(ロード量: 約85 g / l)

最初に、蒸留水をプロペラー攪拌機を備えた容器に加えた。連続的に攪拌し、速度を調整しながら、実施例1に従って製造したMg - ZSM - 5粉末を、固形分33質量%が達成されるまで徐々に添加した。この後に、攪拌式ボールミルでMg - ZSM - 5出発懸濁液を10 μmの粒径D₉₀に粉碎した。粉碎時に、温度は30 °Cを超えなかった。粉碎後に、結合剤としてLudox AS - 40を添加した。結合剤の固形分は最終懸濁液の全固形分に対して全体で12質量%であった。

【0112】

支持体基材を製造するために、懸濁液をハニカム(セル密度400 cpsi(セル62個/cm²)および壁厚6~7ミル(152.4 μm~177.8 μm)のコーゼライトハニカム)に塗布した。このために、懸濁液を固形分28%に希釈した。触媒を、すべてのセルが完全に満たされるように全高さにわたって懸濁液に浸漬した。10秒待った後、基材を懸濁液から取り出し、ひっくり返し、過剰の懸濁液を圧縮空気から入口から出口側へ取り除いた。

【0113】

引き続き、触媒を乾燥機中で熱空気(140 °C)によって両側から交互に各サイクル時間10秒で合計45分間乾燥した。その後、触媒を流動か焼炉において最高温度590 °Cで焼し、操作中の触媒は3つの加熱帯、1つの恒温帯および1つの冷却帯を3時間以内に通過した。

【0114】

担体基材のロード量を物質収支によって0.085 g / cm³であると算出した。

【実施例3】

【0115】

Mg - ZSM - 5でコーティングされた支持体の製造(ロード量: 約150 g / l)

支持体基材を2回コーティングした点以外は、実施例2による製造方法を繰り返した。このために、懸濁液をまず蒸留水で固形分26%に希釈し、実施例2に従って触媒をその希釈液でコーティングし、次いで層を熱定着させた。次いで、懸濁液を固形分25%にさらに希釈し、実施例2によるコーティングおよび熱定着の操作をこの懸濁液で繰り返し、支持体基材のロード量0.15 g / cm³を実現した。

【実施例4】

【0116】

Mg - ZSM - 5でコーティングされた支持体の製造(ロード量: 約190 g / l)

支持体基材を実施例3と同様に繰り返しコーティングした点以外は、実施例2による製造方法を繰り返した。このために、懸濁液をまず蒸留水で固形分28%に希釈し、実施例2に従って触媒をその希釈液でコーティングし、次いで層を熱定着させた。次いで、懸濁液を固形分25%にさらに希釈し、実施例2によるコーティングおよび熱定着の操作をこの懸濁液で繰り返し、支持体基材のロード量0.19 g / cm³を実現した。

【実施例5】

【0117】

メタノールからプロピレン/ブチレンを製造する方法(MT3/4方法)における比較試験

比較例1に従って製造した触媒2gを炭化ケイ素24gと混合し、連続電気加熱管型反

応器に反応器の床が長さ30cmおよび直径12mmになるように配置した。比較例2および実施例1～4に従って製造した触媒を使用する試験では、それぞれの場合におけるコーティングされたハニカム体2つを反応器に配置し、管壁においてガラス繊維コードで封止した。

【0118】

試験反応器の上流では、メタノール蒸気が生成して、75体積%のメタノールおよび25体積%の N_2 を含むガス流が得られ、アルミナ小片34mlを投入した予備反応器によって275および(絶対)圧力1～2バールでジメチルエーテルに転化した。次いで、ジメチルエーテルを含む流を管型反応器に通し、その中において450～500の温度、標本に応じてメタノール基準で3.6～10 h^{-1} の範囲のWHSV(=質量空間速度)10、および(絶対)圧力1～2バールで転化させ、反応パラメータは実行時間全体にわたって維持した。管型反応器の下流では、ガス状の生成物混合物をオンラインクロマトグラフィで分析した。

【0119】

MT3/4方法で比較例1および2ならびに実施例1～4による触媒の選択性について得られた結果を表1に示し、これらは、メタノールの転化が95%以上であった触媒の実行時間における平均選択性を再現している。

【0120】

【表1】

表1:サイクルの平均選択性(メタノール転化>95%)

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ロード量[g/l]	---	71	71	82	156	192
実用寿命[時]	33	53	160	99	271	381
WHSV [h^{-1}]	10	7	10	8.4	4.4	3.6
1サイクル当たりのMeOHのロード [$kg_{MeOH} \cdot kg_{ゼオライト}^{-1}$]	330	371	1600	832	1192	1372
選択性[%]:						
エチレン	9	8	6	5.3	8.1	10.7
プロピレン	24	19	32	44.2	39.4	39.8
ブチレン	15	17	27	27.1	29.2	28.2
C ₄ パラフィン	10	12	4	1.7	2.3	2.2
C ₅₊ (混合物)	16	18	25	15.3	13.4	10.2
芳香族化合物	19	18	5	4.3	5.2	6.0
C ₁ ～C ₃ パラフィン	7	8	2	2.2	2.4	2.8

【0121】

表1の値から推察することができるように、驚くべきことに、支持体基材にMT3/4方法で塗布されたアルカリ土類金属含有ゼオライトの特定の使用方法によって、非常に高い選択性が生成物流中のプロピレンおよびブチレンに対して導かれただけでなく、これらは、95%を超えるメタノールの転化を維持することができる予想外なほど長い触媒の実用寿命からわかるように、驚くほど長い期間にわたっても維持される。

【0122】

表1の比較例1および2ならびに実施例1の結果からわかるように、ゼオライトを基材に適用することによって実現する実用寿命の増加または1サイクル当たりのMeOHのロードの予想外の増加は、予想外にアルカリ土類金属ゼオライトの追加使用によって数倍増加し得ることが明らかになった。しかし、一層驚くべきことには、これが、C₃およびC₄オレフィンのプロピレンおよびブチレンまで及ぶ実施例1による触媒の予想外で特にさらには一定である選択性を同時にもたらす。したがって、本発明は、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒であって、実施例5によるMT3/4方法で得られた

試験結果によって明らかなように、特に押出物の形で存在する触媒（比較例 1 を参照のこと）または支持体基材に塗布されているがアルカリ土類金属を含まない触媒（比較例 2 を参照のこと）に比べて驚くべきほど長い実用寿命と関連している C₃ および C₄ オレフィンに対する予想外に高い選択性を有する触媒を提供する。

【 0 1 2 3 】

実施例 1 に比べて結合剤を含む実施例 2、3 および 4 による触媒の結果からわかるように、結合剤を使用する方法にもかかわらず実用寿命において著しい改善が認められた。さらに詳細には、実施例 3 および 4 における触媒の常により高いロード量によって、実施例 1 において認められる 1 サイクル当たりのメタノールのロードを達成することは必ずしも可能ではなかったが実用寿命においてさらに相当な増加が実現した。しかし、これに反して、結合剤を使用する方法は、層の接着性の向上によってはるかに高い耐久性を有する触媒をもたらす。

10

【 0 1 2 4 】

しかし、非常に驚くべきことに、結合剤を使用する方法は C₃ - および C₄ - オレフィンに対する触媒の選択性をさらに高めることが明らかになった。さらに詳細には、比較例の C₃ - および C₄ - オレフィンに対する選択性に比べてかなりの増加を既に示している実施例 1 に比べて、実施例 2 の C₃ - オレフィンに対する選択性ではかなりの跳躍が認められる。これは特に C₄ - オレフィンに対する選択性に関してトレードオフなしに起こり、実施例 1 の結果に対応する。実施例 3 および 4 においてそれぞれロード量が増加している場合には、実施例 1、特に比較例に比べて、C₃ - オレフィンに対する同様に非常に高い選択性が認められる。しかし、驚くべきことに、C₄ - オレフィンに対する選択性が実施例 3 および 4 において増加し、最も高い選択性が実施例 3 で認められる。

20

【 0 1 2 5 】

したがって、本発明は、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための触媒であって、結合剤を使用する方法によって、触媒の耐久性を高めるだけでなく、支持体基材に対してより高いロード量の触媒を使用できることによってその実用寿命も高める触媒も提供する。しかし、さらに詳細には、驚くべきことに、本発明の触媒における結合剤の特定の使用方法によって、C₄ - オレフィンに対する選択性、さらに詳細には C₃ - オレフィンに対する選択性もさらに改善できたことが明らかになった。したがって、本発明は、オキシジェネートからオレフィンへの転化のための大幅に改善された触媒であって、特に C₃ - および C₄ - オレフィンに対して同時に高い選択性を有すると共に長い実用寿命を有する触媒を提供する。

30

【 0 1 2 6 】

引用先行技術文献

-Antia et al. in Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, pages 140-147

-US 4,692,423

-Ivanova et al. in J. Phys. Chem. C 2007, 111, pages 4368-4374

-Patcas, F. C. in Journal of Catalysis 2005, 231, pages 194-200

-WO 98/29519 A1

-WO 94/25151 A1

40

-Hammon et al. in Applied Catalysis 1988, 37, pages 155-174

-Li et al. in Catal. Lett. 2009, 129, pages 408-415

-DD 238733 A1

-McIntosh et al. in Applied Catalysis 1983, 6, p. 307-314

-US 4,049,573

-Goryainova et al. in Petroleum Chemistry 2011, vol. 51, no. 3, p. 169-173

-Ciambelli et al. "Acid-base catalysis in the conversion of methanol to olefins over Mg-modified ZSM-5 zeolite", Successful Design of Catalysts, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988, p. 239-246

-Okado et al. in Applied Catalysis 1988, 41, p. 121-135

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	11/09	(2006.01)	C 0 7 C 11/08
C 0 7 C	1/20	(2006.01)	C 0 7 C 11/09
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 C 1/20
			C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 シュパンホーフ, キルシュテン
ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、ロールラッハシュトラッセ 2 5
- (72)発明者 パトカス, フロリナ コリナ
ドイツ、6 7 0 6 5 ルートヴィッヒスハーフェン、ラウジッツァーシュトラッセ 5
- (72)発明者 シュヴァブ, エッケハルト
ドイツ、6 7 4 3 4 ノイシュタット、ベルヴァルトシュタインシュトラッセ 4
- (72)発明者 ヴェック, アレクサンダー
ドイツ、6 7 2 5 1 フラインスハイム、ブットシュテッター シュトラッセ 9
- (72)発明者 バイ, ケレム
ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、ロイシュナーシュトラッセ 8 0
- (72)発明者 ミールケ, マティアス
ドイツ、3 0 8 2 3 ガルプゼン、シェーファードム 2 5
- (72)発明者 ゼール, オリファ
ドイツ、3 1 5 8 2 ニーンブルク、グラーフエンシュタイナーシュトラッセ 5

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開2 0 0 8 - 0 8 0 3 0 1 (J P , A)
特開平0 4 - 2 1 7 9 2 8 (J P , A)
特表2 0 0 5 - 5 1 4 3 1 9 (J P , A)
特開昭6 2 - 0 5 1 6 3 0 (J P , A)
特開2 0 1 1 - 1 2 1 0 5 5 (J P , A)
国際公開第2 0 0 5 / 0 9 1 9 9 1 (W O , A 2)
特開平0 8 - 2 4 3 3 9 7 (J P , A)
特開平0 7 - 2 4 1 4 7 1 (J P , A)
BAIBING YANG, PREPARATION OF MODIFIED ZSM-5/CORDIERITE MONOLITHIC CATALYST AND THEIR CATALYTIC PERFORMANCE OF METHANOL TO OLEFIN, Beijing University of Chemical Technology Master's thesis [ONLINE], 2 0 1 1 年, [2017年6月9日検索], U R L , <http://www.dissertationtopic.net/doc/180504>

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 7 B 6 1 / 0 0
DWPI (Derwent Innovation)
JSTPlus / JST7580 / JSTChina (JDreamIII)