

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2012 (28.06.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/085154 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 29/84 (2006.01) **C07C 11/02** (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01) **C01B 37/06** (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/073690

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Dezember 2011 (21.12.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 055 678.5
22. Dezember 2010 (22.12.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6,
80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SAUERBECK, Silke**
[DE/DE]; Gutenbergstr. 2, 83052 Bruckmühl (DE).
TISSLER, Arno [DE/DE]; Isarstraße 23, 93105
Tegernheim (DE).

(74) Anwalt: **Stolmár Scheele & Partner**; Blumenstr. 17,
80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2012/085154 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED HYDROCARBON COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UNGESÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFF-
VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing unsaturated hydrocarbon compounds by reacting a hydrocarbon compound containing heteroatoms to form an unsaturated hydrocarbon compound in the presence of a catalyst comprising a titano-(silico)-alumo-phosphate. The invention also relates in particular to the use of a titano-(silico)-alumo-phosphate with a CHA-structure for converting methanol into olefins.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen durch Umsetzen einer Heteroatom- enthaltenden KohlenwasserstoffVerbindung zu einer ungesättigten KohlenwasserstoffVerbindung in Gegenwart eines Katalysators umfassend Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat. Insbesondere wird die Verwendung eines Titano-(Silico)-Alumo-Phosphats mit CHA-Struktur für die Umsetzung von Methanol zu Olefinen beschrieben.

Allgemein werden unter Silico-Alumo-Phosphaten (SAPOs) Molekularsiebe verstanden, die ausgehend von Alumo-Phosphaten (allgemeine Formel $(AlPO_4-n)$) durch isomorphen Austausch von Phosphor mit Silicium erhalten werden, und der allgemeinen Formel $(Si_xAl_yP_z)O_2$ (wasserfrei) entsprechen (EP 0 585 683), wobei $x + y + z = 1$ ist und die Spezies negative Ladungen aufweist, deren Anzahl davon abhängig ist wieviele Phosphoratome durch Siliciumatome ersetzt wurden, bzw. deren Anzahl davon abhängig ist, wie groß der Überschuss an Aluminiumatomen in Bezug auf die Phosphoratome ist.

Strukturen dieser Gruppe werden gemäß der „Structure Commission of the International Zeolite Association“ aufgrund ihrer Porengröße entsprechend den IUPAC-Regeln (International Union of Pure and Applied Chemistry) eingeteilt. Sie kristallisieren in mehr als 200 verschiedenen Verbindungen in zwei Dutzend verschiedenen Strukturen. Klassifiziert werden sie aufgrund ihrer Porengrößen.

SAPOs sind typischerweise mittels Hydrothermal-Synthese erhältlich, ausgehend von reaktiven Alumo-Phosphat-Gelen oder den einzelnen Al-, Si-, P-Komponenten, welche in einem erwünschten Verhältnis eingesetzt werden, vorzugsweise so, dass die Summe der Si- und P-Komponente stöchiometrisch zu der Al-Komponente ist. Die Kristallisation der erhaltenen Silico-Alumo-Phosphate (SAPOs) wird mittels Zugabe von Struktur-dirigierenden Templaten, Kristallisationskeimen oder Elementen erreicht (EP 103 117 A1, US 4,440,871, US 7,316,727).

Die Gerüststruktur der SAPOs ist aus regelmäßigen, dreidimensionalen Raumnetzwerken mit charakteristischen Poren und Kanälen aufgebaut, die ein-, zwei- oder dreidimensional miteinander verknüpft sein können. Die vorstehend erwähnten Strukturen entstehen durch eckenverknüpfte Tetraeder-Bausteine

(AlO₄, SiO₄, PO₄), bestehend aus jeweils vierfach von Sauerstoff koordiniertem Aluminium, Silicium und Phosphor. Die Tetraeder werden als primäre Baueinheiten bezeichnet, deren Verknüpfung zur Bildung von sekundären Baueinheiten führt.

5 Silico-Alumo-Phosphate (SAPOs) kristallisieren u.a. in der bekannten CHA-Struktur (Chabazit), eingeteilt nach IUPAC aufgrund ihrer spezifischen CHA-Einheit.

10 In den Alumo-Phosphaten herrscht aufgrund der ausgeglichenen Anzahl an Aluminium- und Phosphoratomen Ladungsneutralität. Diese Systeme weisen somit den Nachteil auf, dass sie in Hohlräumen keine Gegenionen zum Ladungsausgleich benötigen. Somit können in diese Hohlräume auch nicht effektiv katalytisch-aktive Metallionen durch Ionenbindung eingelagert werden. Deshalb eignen sich diese Alumo-Phosphate schlecht als 15 Molekularsiebe in Katalysatoren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen aus Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindungen.

20 Durch isomorphen Austausch/Ersatz von Phosphor durch Silicium entstehen in Silico-Alumo-Phosphaten überzählige negative Ladungen, die durch Einlagerung von zusätzlichen Kationen in das Poren- und Kanalsystem ausgeglichen werden. Der Grad der Phosphor-Silicium-Substitution ausgehend von Alumo-Phosphaten 25 bestimmt so die Anzahl der zum Ausgleich benötigten Kationen, und somit die maximale mögliche Beladung der Verbindungen mit positiv geladenen Kationen, z.B. Wasserstoff- oder Metallionen. Durch die Einlagerung der Kationen werden die sauren katalytischen Eigenschaften der Silico-Alumo-Phosphate 30 bestimmt, und können durch gezielten Ionenaustausch hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität als Katalysatorkomponenten verwendet werden. Besonders bevorzugt als Molekularsieb in Katalysatoren wird das sogenannte SAPO-34 mit CHA-Struktur und Porenöffnungen von etwa 3,5 Å verwendet.

Diese Silico-Alumo-Phosphate besitzen jedoch den Nachteil, dass sie in wässriger Phase thermisch relativ instabil sind. So amorphisiert z.B. SAPO-34 schon bei niedrigen Temperaturen - u.a. schon bei der Herstellung des Katalysators in wässrigen Phasen. Deshalb eignen sich Silico-Alumo-Phosphate nur bedingt als Molekularsiebe in Katalysatoren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen, da bei der Herstellung von diesen eine große Stabilität gegenüber Wasser bei mäßigen Temperaturen nötig ist, da ein hoher Wassergehalt auf den Katalysator trifft. Bei den genannten SAPOs nimmt hierbei die Oberfläche schnell ab und die Azidität reduziert sich stark. Dies führt zu einer unerwünscht verfrühten Inaktivierung des Katalysators.

So sind beispielsweise insbesondere die Silico-Alumo-Phosphate SAPO-34 und SAPO-18 sowohl einzeln als auch als Mischung im Stand der Technik als geeignete Katalysatorkomponenten für die Umsetzung von Sauerstoff bzw. Heteroatom-haltigen Kohlenwasserstoffen zu Olefinen bekannt. Besonders wurde hierbei SAPO-34 eingesetzt, da es sich durch seine hydrothermale Stabilität auszeichnet, die sich in der wasserhaltigen Atmosphäre während der Umsetzung von Sauerstoff-haltigen Kohlenwasserstoffen zu Olefinen bei ca. 450 °C bewährt hat. Allerdings ist bei der katalytischen Umsetzung von Sauerstoff bzw. Heteroatom-haltigen Kohlenwasserstoffen zu Olefinen keine so hohe Temperatur erforderlich. Wird die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt, so wird entstehendes Wasser nicht ausreichend in gasförmigem Zustand abgedampft. Wasser in flüssigem Zustand kann jedoch die Struktur des eingesetzten SAPO stark beschädigen. D.h. die Stabilität von bspw. SAPO-34 ist bei niedrigen Temperaturen in Wasser oder im feuchten Zustand nicht sehr ausgeprägt und die Struktur wird auch schon während der Formulierung des Katalysators z.B. bei der Washcoat-

Zubereitung oder bei der Herstellung von feuchten Massen zur Extrudierung stark geschädigt.

5 Deshalb war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Stabilität des SAPO-34 in Gegenwart von Wasser insbesondere bei niedrigen Temperaturen zu erhöhen und gleichzeitig die hervorragende Hochtemperatureigenschaft zu erhalten.

10 Gelöst wurde die vorliegende Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen durch Umsetzen einer Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindung zu einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung in Gegenwart eines Katalysators umfassend ein Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat (TAPSO).

15

In anderen Worten, es wurde überraschenderweise gefunden, dass titanhaltige Alumo-Phosphate besonders geeignet sind als aktive Komponenten in der Umsetzung von Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindungen zu Olefinen. Das 20 erfindungsgemäße Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat eignet sich aufgrund seiner hohen Phasenreinheit und seiner hohen hydrothermalen Stabilität hervorragend als Molekularsieb für einen Katalysator in der Umsetzung von Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindungen zu Olefinen. Da bei der Reaktion 25 von Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffen, insbesondere sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise aliphatischen Alkoholen, Wasser in großen Mengen als Nebenprodukt anfällt, eignen sich die hydrothermal stabilen Titano-(Silico)-Alumo-Phosphate besonders als Molekularsiebe 30 für diese Katalysatoren.

Ebenso wie die genannten SAPOs sind die Titano-(Silico)-Alumo-Phosphate im Rahmen der vorliegenden Erfindung kristalline Substanzen mit einer Raumnetzstruktur, die aus

TiO₄/(SiO₄)/AlO₄/PO₄-Tetraedern besteht und durch gemeinsame Sauerstoffatome zu einem regelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft ist. Alle diese genannten Tetraedereinheiten ergeben zusammen das sogenannte „Framework“. Weitere Einheiten, die nicht aus den Tetraedereinheiten des Grundgerüsts bestehen, bezeichnet man als sogenanntes „Extraframework“.

Die Strukturen der Titano-(Silico)-Alumo-Phosphate enthalten Hohlräume, die für jeden Strukturtyp charakteristisch sind. Sie werden gemäß ihrer Topologie in verschiedene Strukturen eingeteilt. Das Kristallgerüst enthält offene Hohlräume in Form von Kanälen und Käfigen, die normalerweise mit Wassermolekülen und zusätzlichen Gerüstkationen benetzt sind, die ausgetauscht werden können. Bei den sogenannten Alumo-Phosphaten kommt, zumindest im „Framework“ des Titano-(Silico)-Alumo-Phosphats, auf ein Aluminiumatom jeweils ein Phosphoratom, sodass sich die Ladungen gegenseitig ausgleichen. Substituieren Titanatome die Phosphoratome, bilden die Titanatome eine überschüssige negative Ladung, die durch Kationen kompensiert wird. Das Innere des Porensystems stellt die katalytisch-aktive Oberfläche dar. Je weniger Phosphor im Verhältnis zu Aluminium ein Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat im Framework enthält, desto dichter ist die negative Ladung in seinem Gitter und desto polarer ist seine innere Oberfläche. Die Porengröße und Struktur wird neben den Parametern bei der Herstellung, d.h. Verwendung bzw. Art von Templaten, pH, Druck, Temperatur, Anwesenheit von Impfkristallen durch das P/Al/Ti/(Si)-Verhältnis bestimmt, das den größten Anteil des katalytischen Charakters eines Titano-Alumo-Phosphats bzw. Titano-(Silico)-Alumo-Phosphats ausmacht. Durch die Substitution von Phosphoratomen durch Titanatome im bezug auf das Framework entsteht ein Unterschuss an positiven Ladungen, sodass das Molekularsieb insgesamt negativ geladen

ist. Die negativen Ladungen werden durch den Einbau von Kationen in die Poren des Zeolithmaterials kompensiert. Zusätzlich zu Titanatomen können auch, wie aus der oben genannten in Klammern gesetzten optionalen Anwesenheit von Silicium hervorgeht, Siliciumatome die Phosphoratome ersetzen. Diese rufen dann ebenfalls negative Ladungen hervor, die durch Kationen kompensiert werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Titano-(Silico)-Alumo-Phosphate unterscheidet man - wie auch im Stand der Technik - hauptsächlich nach der Geometrie der Hohlräume, die durch das starre Netzwerk der $TiO_4/AlO_4/(SiO_4)/PO_4$ -Tetraeder gebildet werden. Die Eingänge zu den Hohlräumen werden von 8, 10 oder 12 Ringatomen bezüglich der Metallatome, die die Eingangsöffnung bilden, gebildet, wobei der Fachmann hier von eng-, mittel- und weitporigen Strukturen spricht. Erfindungsgemäß bevorzugt sind hier engporige Strukturen. Diese Titano-(Silico)-Alumo-Phosphate können einen gleichförmigen Strukturaufbau, z.B. eine VFI- oder AET- Topologie mit linearen Kanälen zeigen, wobei aber auch andere Topologien denkbar sind, bei denen sich hinter den Porenöffnungen größere Hohlräume anschließen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Titano-(Silico)-Alumo-Phosphate mit Öffnungen aus acht Tetraeder-Atomen, d.h. engporige Materialien. Diese weisen vorzugsweise einen Öffnungsdurchmesser von ca. 3,1 bis 5 Å, insbesondere bevorzugt 3,4 bis 3,6 Å auf.

Unter dem Begriff „Molekularsieb“ versteht man natürliche und synthetisch hergestellte Gerüststrukturen mit Hohlräumen und Kanälen, wie beispielweise Zeolithe und verwandte Materialien, die ein starkes Absorptionsvermögen für Gase, Dämpfe und gelöste Stoffe mit bestimmten Molekülgrößen haben.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass titanhaltige (Silico)-Alumo-Phosphate besonders geeignet sind als Molekularsiebe in Katalysatoren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen. Die Titano- (Silico)-Alumo-Phosphate eignen sich aufgrund ihrer hohen Phasenreinheit, ihrer Temperaturstabilität und ihres hohen möglichen Beladungsanteils mit Übergangsmetallionen hervorragend als Molekularsiebe für Katalysatoren in der Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen aus Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindungen.

Unter dem Begriff „Katalysator“ im erfindungsgemäßen Verfahren versteht man vorzugsweise einen Trägerkörper, der ein Titano- (Silico)-Alumo-Phosphat umfasst. Der Trägerkörper kann als Vollextrudat aus dem Molekularsieb gebildet werden, oder in Form eines Trägerkörpers vorliegen, der mit einer Zusammensetzung enthaltend das Molekularsieb beschichtet ist.

Der Schritt des Umsetzens wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 1.000 °C, bevorzugt im Bereich von 300 bis 700 °C und besonders bevorzugt bei 400 bis 600 °C durchgeführt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Ausgangsverbindung, nämlich die Heteroatom-enthaltende Kohlenwasserstoffverbindung, ist vorzugsweise ein linearer, verzweigter oder zyklischer gesättigter oder ungesättigter Alkohol oder Ether, oder ein Stickstoff-, Schwefel- oder Halogen-haltiges Analogon des Alkohols oder Ethers. Hierbei ist insbesondere bevorzugt, dass, wenn die Ausgangsverbindung eine ungesättigte Heteroatom-enthaltende Kohlenwasserstoffverbindung ist, das hergestellte Produkt, nämlich die ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung, eine

Verbindung mit mehr C-C- π -Bindungen ist als die Ausgangsverbindung.

Als Beispiele für die einzusetzenden Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindungen können folgende Komponenten
5 genannt werden: Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, C₄-C₁₀-Alkohole, Methylethylether, Dimethylether, Diethylether, Diisopropylether, Methylmercaptan, Methylsulfide, Methylamine, Ethylmercaptan, Diethylsulfide, Diethylamine, Ethylchloride,
10 Formaldehyde, Dimethylcarbonate, Dimethylketon, Essigsäure, n-Alkylamine, n-Alkylhalogenide, n-Alkylsulfide mit n-Alkylgruppen, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, und Mischungen daraus. Besonders geeignet sind Methanol, Dimethylether und Mischungen daraus, und hervorragend eignet
15 sich Methanol.

Es handelt sich bei der Umsetzung im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise um eine Eliminierungsreaktion, bei der beispielsweise ausgehend von Ethanol ein Molekül H₂O unter
20 Bildung einer Doppelbindung zu Ethen abgespalten wird. Es kann sich aber beispielsweise auch unter Reaktion von zwei Molekülen Ethanol unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser 2-Buten oder ein Tautomeres davon bilden. Allgemein ausgedrückt wird unter Wasserabspaltung entweder intra- oder
25 intermolekular eine Doppelbindung gebildet.

Weiterhin bevorzugt ist es, dass das Molekularsieb im erfindungsgemäßen Verfahren eine BET-Oberfläche im Bereich von 400 bis 850 m²/g aufweist, insbesondere bevorzugt 500 bis 750
30 m²/g, noch stärker bevorzugt 580 bis 680 m²/g. Die BET-Oberfläche des Molekularsiefs sollte nicht zu gering sein, da dann kein ausreichender Kontakt der umzusetzenden Ausgangsverbindungen mit den katalytisch-aktiven Komponenten vorhanden ist und somit die Reaktion nicht in ausreichendem

Maße stattfindet. Eine zu hohe BET-Oberfläche bringt den Nachteil mit sich, dass aufgrund der geringen Dichte des Materials dieses nicht mehr genügend temperaturstabil ist. Die BET-Oberfläche wird mittels Adsorption von Stickstoff nach DIN 5 66132 bestimmt.

Vorzugsweise weist das Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat eine sogenannte CHA-Struktur auf, wie sie aus der Klassifizierung der verschiedenen Topologien von Zeolithen bekannt ist.

10 Materialien mit CHA-Struktur weisen vorzugsweise Porenöffnungen von ca. 3,5 Å auf, die aufgrund ihrer Größe hervorragend für die selektive Umsetzung von kleinen Molekülen, wie z.B. Methanol zu Olefinen geeignet sind.

15 Bevorzugt ist es, dass es sich bei dem Molekularsieb des erfindungsgemäßen Verfahrens um ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat handelt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus TAPSO-5, TAPSO-8, TAPSO-11, TAPSO-16, TAPSO-17, TAPSO-18, TAPSO-20, TAPSO-31, TAPSO-34, TAPSO-35, TAPSO-36, TAPSO-37,

20 TAPSO-40, TAPSO-41, TAPSO-42, TAPSO-44, TAPSO-47 und TAPSO-56 besteht. Besonders bevorzugt sind TAPSO-5, TAPSO-11 oder TAPSO-34, da diese eine besonders hohe hydrothermale Stabilität gegenüber Wasser aufweisen. Besonders geeignet sind TAPSO-5, TAPSO-11 und TAPSO-34 auch aufgrund ihrer guten

25 Eigenschaften als Katalysator in verschiedenen Prozessen aufgrund ihrer mikroporösen Struktur und da sie sich aufgrund ihrer hohen Adsorptionskapazität sehr gut als Adsorptionsmittel eignen. Außerdem zeigen sie auch eine geringe Regenerationstemperatur, da sie bereits adsorbiertes

30 Wasser oder adsorbierte andere kleine Moleküle bei Temperaturen zwischen 30 °C und 90 °C reversibel abgeben. Erfindungsgemäß eignet sich besonders der Einsatz von mikroporösen Titano-Silico-Alumo-Phosphaten mit CHA-Struktur.

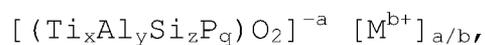
Besonders bevorzugt ist das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat TAPSO-34, wie es im Stand der Technik beispielsweise aus der EP 161 488 und US 4,684,617 bekannt ist. Die ausgezeichnete hydrothermale Stabilität von TAPSO-34 als auch die kleinen Porenöffnungen prädestinieren TAPSO-34 als selektiven Katalysator für die Umsetzung von sauerstoffhaltigen oder Heteroatom-haltigen Kohlenwasserstoffen zu Olefinen.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat weist aufgrund des Austauschs von Phosphoratomen durch Titan- bzw. Siliciumatome negative Ladungen auf, die durch Kationen kompensiert werden. Bei der Synthese von Titano-(Silico)-Alumo-Phosphaten, die seit einigen Jahren aus der EP 161 488 bekannt ist, existiert das Molekularsieb vorzugsweise in der protonierten oder in der Na^+ -Form, d.h. die negativen Ladungen, die sich vorzugsweise im Inneren der Gerüststruktur, den Hohlräumen, befinden, werden durch H^+ - oder Na^+ -Ionen kompensiert. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Molekularsieb aber auch in einer modifizierten Form vorliegen, bei der als Gegenionen Metallkationen zur Kompensation der negativen Ladungen vorzugsweise in den Hohlräumen vorliegen. Die vorzugsweise im Inneren der Gerüststruktur vorliegenden Metallkationen verleihen der Struktur die katalytischen Eigenschaften. Der Ionenaustausch von H^+ bzw. Na^+ durch ein Metallkation kann sowohl in flüssiger als auch in fester Form durchgeführt werden. Darüber hinaus sind Gasphasenaustauschprozesse bekannt, die aber für technische Prozesse zu aufwändig sind. Nachteilig beim derzeitigen Stand der Technik ist, dass beim festen Ionenaustausch zwar eine definierte Menge an Metallionen in das Titano-(Silico)-Alumo-Phosphatgerüst gebracht werden kann, aber keine homogene Verteilung der Metallionen vorliegt. Beim flüssigen Ionenaustausch kann

dagegen eine homogene Metallionenverteilung im Titano-
 (Silico)-Alumo-Phosphat erreicht werden. Neben den genannten
 Verfahren kann das Dotieren bzw. Modifizieren mit einem oder
 mehreren Metallkationen durch wässrige Imprägnierung oder das
 5 Incipient-Wetness Verfahren durchgeführt werden. Diese Dotier-
 bzw. Modifizierverfahren sind im Stand der Technik bekannt. Es
 ist besonders bevorzugt, dass das Dotieren bzw. Modifizieren
 mittels einer oder mehrerer Metallverbindungen durch wässrigen
 Ionenaustausch durchgeführt wird.

10

Das mit dem Übergangsmetallkation modifizierte Molekularsieb
 weist vorzugsweise die folgende Formel auf:



15

wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgenden
 Bedeutungen aufweisen: $x + y + z + q = 1$; $0,010 \leq x \leq 0,110$;
 $0,400 \leq y \leq 0,550$; $0 \leq z \leq 0,090$; $0,350 \leq q \leq 0,500$; $a = y - q$
 (mit der Maßgabe, dass y vorzugsweise größer als q ist); M^{b+}
 20 stellt das Kation mit der Ladung $b+$ dar, wobei b eine ganze
 Zahl größer oder gleich 1 ist, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4,
 noch stärker bevorzugt 1, 2 oder 3 und am stärksten bevorzugt
 1 oder 2.

25

Die Anzahl der negativen Ladungen a des Molekularsiebes ergibt
 sich aus der überschüssigen Anzahl von Aluminium-Atomen zu der
 Anzahl der Phosphor-Atome. Geht man davon aus, dass auf jedes
 Ti-, Al-, Si- und P-Atom zwei Sauerstoffatome kommen, dann
 hätten diese Einheiten die folgenden Ladungen: Die Einheit TiO_2
 30 und die Einheit SiO_2 sind ladungsneutral, die Einheit AlO_2
 weist aufgrund der Dreiwertigkeit von Aluminium eine negative
 Ladung auf und die Einheit PO_2 weist aufgrund der
 Fünfwertigkeit von Phosphor eine positive Ladung auf. Es ist
 erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass die Anzahl der

Aluminium-Atome größer ist als die Anzahl der Phosphor-Atome, sodass das Molekularsieb insgesamt negativ geladen ist. Dies wird in der oben genannten Formel ausgedrückt durch den Index a , der die Differenz der vorhandenen Aluminium-Atome abzüglich der Phosphor-Atome darstellt. Dies ist insbesondere deshalb der Fall, da positiv geladene PO_2^+ -Einheiten durch ladungsneutrale TiO_2^- bzw. SiO_2^- -Einheiten substituiert werden.

Zusätzlich zu den genannten SiO_2^- , TiO_2^- , AlO_2^- und PO_2^+ -Einheiten, die das Framework des Molekularsiebs bilden und dessen Verhältnis die Wertigkeit des Molekularsiebs bestimmt, kann das Molekularsieb auch Al- und P-Einheiten enthalten, die als solche formal als ladungsneutral anzusehen sind, beispielsweise, weil nicht O_2^- -Einheiten die Koordinationsstellen besetzen, sondern weil andere Einheiten, wie beispielsweise OH^- oder H_2O an dieser Stelle sitzen, vorzugsweise wenn diese endständig bzw. randständig in der Struktur vorhanden sind. Diesen Anteil dieser Einheiten nennt man dann das sogenannte „Extraframework“ des Molekularsiebs.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Molekularsieb weist vorzugsweise ein $(\text{Si} + \text{Ti})/(\text{Al} + \text{P})$ -Molverhältnis von 0,01 bis 0,5 zu 1, stärker bevorzugt von 0,02 bis 0,4 zu 1, noch stärker bevorzugt 0,05 bis 0,3 zu 1 und am stärksten bevorzugt 0,07 bis 0,2 zu 1 auf. Gerade im Hinblick auf eine verbesserte Katalysatoraktivität und eine verbessertes Ethen/Propen-Verhältnis ist das oben genannte Molverhältnis von im Bereich von 0,05 bis 0,3 besonders vorteilhaft.

Besonders bevorzugt ist zudem, dass das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Molekularsieb neben Ti als wesentliches Element Si enthält.

Das Si/Ti-Verhältnis liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20, stärker bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10, noch stärker bevorzugt im Bereich von 1 bis 7. Das Al/P-Verhältnis im Bezug auf alle Einheiten des Molekularsiebs, d.h. die des Frameworks und des Extraframeworks des Titano-(Silico)-Alumo-Phosphats liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,5, stärker bevorzugt im Bereich von 0,70 bis 1,25. Das Al/P-Verhältnis nur im Bezug auf das Framework des Titano-(Silico)-Alumo-Phosphats liegt vorzugsweise im Bereich von größer 1 bis 1,5, stärker bevorzugt im Bereich von 1,05 bis 1,25.

Nach der Herstellung des Molekularsiebs liegt dieses meist in der Form eines Pulvers vor. Diese dann als Pulver vorliegenden Molekularsiebe werden dann entweder zu Extrudaten verformt, insbesondere unter Zuhilfenahme von oxidischen und/oder organischen Bindemitteln zu Vollextrudaten/Wabekatalysatoren verformt oder über die Zwischenstufe eines Washcoats auf keramische oder metallische Trägerkörper, insbesondere wabenförmige Trägerkörper aufgebracht. Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Molekularsieb liegt vorzugsweise als Vollextrudat oder auf einem Trägerkörper in Form einer Beschichtung vor.

Insbesondere werden die Vollextrudate in Form von Waben hergestellt oder die mit dem Vollextrudat beschichteten Trägerkörper sind vorzugsweise wabenförmige Trägerkörper.

Besonders geeignet als Katalysatoren sind sprühgetrocknete Formkörper mit einer Größe von 5 bis 100 μm . Außerdem sind sowohl gerollte Kugeln oder Tropfkugeln mit einem Durchmesser von 1-10 mm geeignet.

Liegt der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator in der Form eines Vollextrudats vor, so umfasst

das Vollextrudat vorzugsweise das Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat und mindestens ein oxidisches und/oder organisches Bindemittel.

5 Das Vollextrudat wird vorzugsweise durch Strangpressen einer Zusammensetzung umfassend das Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat und mindestens ein oxidisches und/oder organisches Bindemittel sowie durch Sprühtrocknung oder Granulierung hergestellt. Das
10 Vollextrudat ist vorzugsweise ein Extrudat in Wabenform, wie es üblicherweise in automobilen Anwendungen, insbesondere in SCR-Katalysatoren eingesetzt wird. Neben den Bindemitteln kann die genannte Zusammensetzung auch weitere Metalloxide, Promotoren, Stabilisatoren und/oder Füllstoffe enthalten. In dieser Zusammensetzung liegt das Titano-(Silico)-Alumo-
15 Phosphat vorzugsweise im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%, stärker bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zusammensetzung vor.

Liegt das Molekularsieb auf einem Trägerkörper in Form einer
20 Beschichtung vor, so wird zur Herstellung des beschichteten Trägerkörpers die genannte Zusammensetzung vorzugsweise zu einem Washcoat verarbeitet, der zur Beschichtung von Trägerkörpern geeignet ist. Vorzugsweise umfasst so ein Washcoat 5 bis 70 Gew.-%, mehr bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%,
25 besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Titano-(Silico)-Alumo-Phosphats bezogen auf die reinen Anteile, nämlich Titan, Aluminium, Silicium, Phosphor und Sauerstoff. Das erfindungsgemäße Washcoat kann zusätzlich zu den oben genannten Komponenten der
30 Zusammensetzung ein Lösungsmittel enthalten. Das Bindemittel der Zusammensetzung dient dazu, bei Auftragen auf einen Trägerkörper das Molekularsieb zu binden. Das Lösungsmittel dient dazu, dass sowohl das Molekularsieb als auch das

Bindemittel in auftragbarer Form auf den Katalysatorträger aufgebracht werden kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren befinden sich die das
5 Molekularsieb umfassenden Trägerkörper vorzugsweise in einem Reaktorbett, welches ein Fließ-oder Festbett sein kann, (als Schüttgut) eines Katalysatorbauteils, durch das die gasförmige oder flüssige Heteroatom-haltige Kohlenwasserstoffverbindung (Ausgangsverbindung) geleitet wird. Hierbei wird die
10 Ausgangsverbindung vorzugsweise bei einer Raumgeschwindigkeit im Bereich von $0,01 \text{ h}^{-1}$ bis 600 h^{-1} durch ein Reaktorbett geleitet. Die Raumgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Quotienten des Volumenstroms (m^3/h) der Ausgangsverbindung zu dem Volumen des Reaktorbetts (m^3).

15 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Katalysators umfassend ein Titano-(Silico)-Alumo-Phosphat bei der Umsetzung einer Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindung zu einer ungesättigten
20 Kohlenwasserstoffverbindung.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Titano-(Silico)-Alumo-Phosphats zur Herstellung eines Katalysators für die Umsetzung einer Heteroatom-enthaltenden
25 Kohlenwasserstoffverbindung zu einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen sogenannten Reduktiven-Eliminations-Katalysator umfassend ein Titano-
30 (Silico)-Alumo-Phosphat. Unter einem Reduktiven-Eliminationskatalysator versteht man unter anderem in der vorliegenden Erfindung einen Katalysator wie vorstehend definiert, der in der Lage ist eine Heteroatom-haltige Kohlenwasserstoffverbindung unter Eliminierung beispielsweise

von H₂O, Alkyl-OH, H₂S, Alkyl-SH, NH₃ oder Alkyl-NH₂ zu einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung zu reduzieren.

Alle im erfindungsgemäßen Verfahren genannten Merkmale des Molekularsiebs gelten auch für die erfindungsgemäßen Verwendungen.

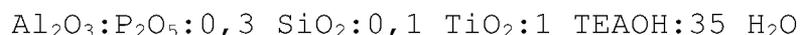
Die vorliegende Erfindung soll nun anhand der folgenden Beispiele nicht einschränkend veranschaulicht werden:

10

Beispiele:

Beispiel 1:

15 100,15 Gewichtsteile entionisiertes Wasser und 88,6
Gewichtsteile Hydrargillit (Aluminiumhydroxid SH10, von
Aluminium Oxid Stade GmbH, Deutschland erhältlich) wurden
gemischt. Dem erhaltenen Gemisch wurden 132,03 Gewichtsteile
Phosphorsäure (85 %ig) und 240,9 Gewichtsteile TEAOH (35 % in
20 Wasser) und dann 33,5 Gewichtsteile Silicasol (Köstrosol 1030,
30 % Siliziumdioxid, erhältlich von CWK Chemiewerk Bad
Köstriz, Deutschland) und 4,87 Gewichtsteile Silizium
dotiertes Titandioxid (TiO₂ 545 S, Evonik, Deutschland)
zugesetzt, so dass ein Synthesegelgemisch mit der folgenden
25 molaren Zusammensetzung erhalten wurde:

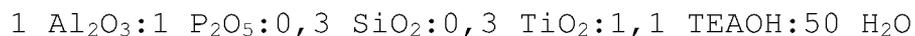


Das Synthesegelgemisch mit der vorstehenden Zusammensetzung wurde in einen 0,5 l Edelstahlautoklaven der Firma Juchheim GmbH überführt. Der Autoklav wurde gerührt und auf 180 °C aufgeheizt, wobei diese Temperatur 68 Stunden gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde das erhaltene Produkt abfiltriert, mit entionisiertem Wasser gewaschen und im Ofen bei 100 °C

getrocknet. Ein Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Produkts zeigte, dass es sich bei dem Produkt um reinen TiAPSO-34 handelte. Die Elementaranalyse ergab eine Zusammensetzung von 1,5 % Ti, 2,8 % Si, 18,4 % Al und 17,5 % P, was einer Stöchiometrie von $Ti_{0,023}Si_{0,073}Al_{0,494}P_{0,410}$ entspricht. Gemäß einer SEM (Rasterelektronenmikroskop)-Analyse des Produkts lag dessen Kristallgröße im Bereich von 0,5 bis 2 μm . Anschließend wurde das erhaltene Produkt bei 550 °C für 1 h kalziniert.

10 Beispiel 2:

453,3 Gewichtsteile entionisiertes Wasser und 232,5 Gewichtsteile Phosphorsäure (85 %ig) wurden gemischt. Dem erhaltenen Gemisch wurden 428,5 Gewichtsteile Aluminiumisopropoxid (Sigma Aldrich), dann 90,89 Gewichtsteile Ludox LS 15 30 (30% Siliziumdioxid, Sigma Aldrich) und 129,04 Gewichtsteile Titanisopropoxid ((Sigma Aldrich) untergemischt bis eine homogene Mischung entstand. Abschließen wurden 466,75 Gewichtsteile TEAOH (35 % in Wasser) zugesetzt, so dass ein 20 Synthesegelgemisch mit der folgenden molaren Zusammensetzung erhalten wurde:



25 Das Synthesegelgemisch mit der vorstehenden Zusammensetzung wurde in einen 2 l Edelstahlautoklaven der Firma Büchi überführt. Der Autoklav wurde gerührt und auf 200 °C aufgeheizt, wobei diese Temperatur 312 Stunden gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde das erhaltene Produkt abfiltriert, mit 30 entionisiertem Wasser gewaschen und im Ofen bei 100 °C getrocknet. Ein Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Produkts zeigte, dass es sich bei dem Produkt um reinen TiAPSO-34 handelte. Die Elementaranalyse ergab eine Zusammensetzung von 5,37 % Ti, 7,50 % Si, 12,37 % Al und 14,94 % P, was einer

Stöchiometrie von $Ti_{0,085}Si_{0,203}Al_{0,347}P_{0,365}$ entspricht. Gemäß einer SEM (Rasterelektronenmikroskop)-Analyse des Produkts lag dessen Kristallgröße im Bereich von 0,5 bis 2 μm . Anschließend wurde das erhaltene Produkt bei 550 °C für 1 h kalziniert.

5

Beispiel 3: katalytische Testergebnisse:

Für den katalytischen Test wurden je 10 mg einer Probe aus den Beispielen 1 und 2 genommen und in einem Festbett-Mikroreaktor einem Oxygenate-to-Olefine-Prozess unterzogen. Dazu wurde Methanol als Ausgangsprodukt gewählt, um hauptsächlich olefinhaltige, kohlenstoffbasierende Produkte zu erhalten. Methanol wurde unverdünnt mit einem Dampfdruck von 2,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit pro Stunde von 100 h^{-1} durch einen Edelstahlreaktor bei 450 °C geleitet. Bevor Methanol zugegeben wurde, erfolgte eine Aktivierung der Katalysatorprobe bei 550 °C für 30 Minuten im Stickstoffstrom. Der Produktstrom wurde online mittels eines Gaschromatographen, der mit einem FID-Detektor ausgestattet war, analysiert. Die Ergebnisse der Analyse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1

Probe	Ethen und Propen/%	Ethen/Propen-Verhältnis	C_2H_4 /%	C_3H_6 /%	CH_4 /%	C_2H_6 /%	C_3H_8 /%	Butene und Butane/%	C_3^+ /%
TiAPSO-34 (Beispiel 1)	71,3	0,79	31,3	40,0	1,39	0,49	1,89	16,62	4,6

Tabelle 2

Probe	Ethen und Propen/%	Ethen/Propen-Verhältnis	C_2H_4 /%	C_3H_7 /%	CH_4 /%	C_2H_6 /%	C_3H_8 /%	Butene und Butane/%	C_3^+ /%
TiAPSO-34 (Beispiel 2)	67,3	0,77	29,2	38,1	2,9	0,93	2,8	15,8	5,2

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten
5 Kohlenwasserstoffverbindungen durch Umsetzen einer
Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindung zu einer
ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung in Gegenwart eines
Katalysators umfassend ein Titano-Alumo-Phosphat oder ein
Titano-Silico-Alumo-Phosphat.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Umsetzen bei einer
Temperatur im Bereich von 200 bis 1000°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Heteroatom-
15 enthaltende Kohlenwasserstoffverbindung ein linearer,
verzweigter oder cyclischer gesättigter oder ungesättigter
Alkohol oder ein Stickstoff-, Schwefel- oder Halogen-
haltiges Analogon des Alkohols ist.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das
Titano-Alumo-Phosphat oder das Titano-Silico-Alumo-Phosphat
eine CHA-Struktur aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, worin das Titano-Silico-Alumo-
25 Phosphat TAPSO-34 ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das
Titano-Alumo-Phosphat oder das Titano-Silico-Alumo-Phosphat
ein $(\text{Si} + \text{Ti})/(\text{Al} + \text{P})$ -Molverhältnis im Bereich von 0,01 bis
30 0,5 aufweist,
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das
Titano-Alumo-Phosphat oder das Titano-Silico-Alumo-Phosphat
ein Si/Ti-Molverhältnis im Bereich von 0 bis 9 und/oder ein
35 Al/P-Verhältnis im Bereich von größer 1 bis 1,5 aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das Titano-Alumo-Phosphat oder das Titano-Silico-Alumo-Phosphat als Vollextrudat in Form eines Formkörpers oder in Form einer Beschichtung auf einem Trägerkörper ausgebildet ist, wobei der Formkörper oder der beschichtete Trägerkörper in einem Reaktorbett vorliegt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin der Schritt des Umsetzens in dem Reaktorbett bei einer Raumgeschwindigkeit im Bereich von $0,01 \text{ h}^{-1}$ bis 600 h^{-1} durchgeführt wird.
10. Verwendung eines Katalysators umfassend ein Titano-Alumo-Phosphat oder ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat bei der Umsetzung einer Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindung zu einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung.
11. Verwendung von Titano-Alumo-Phosphat oder Titano-Silico-Alumo-Phosphat zur Herstellung eines Katalysators für die Umsetzung einer Heteroatom-enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindung zu einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung.
12. Reduktiver-Eliminations-Katalysator umfassend ein Titano-Alumo-Phosphat oder ein Titano-Silico-Alumo-Phosphat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/073690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J29/84 B01J29/85 C07C1/20
 ADD. C07C11/02 C01B37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J C07C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101 898 768 A (SHENHUA GROUP CORP LTD; CHINA SHENHUA COAL TO LIQUID AND CHEMICAL CO L) 1 December 2010 (2010-12-01) abstract claims; examples	1-12
X	US 4 752 651 A (KAISER STEVEN W [US]) 21 June 1988 (1988-06-21) abstract examples 1-9; table V column 7, line 24 - column 9, line 63 column 34, line 3 - column 39, line 64	1-12
X	EP 1 142 833 A1 (DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST [CN]) 10 October 2001 (2001-10-10) claims; examples 31,50,73,84,93,95-98 abstract	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 29 May 2012	Date of mailing of the international search report 11/06/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Besselmann, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/073690

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 684 617 A (LOK BRENT M T [US] ET AL) 4 August 1987 (1987-08-04) cited in the application tables D,II claims; examples	11,12
X	----- E GIANOTTI: "The identity of titanium centres in microporous aluminophosphates compared with Ti-MCM-41 mesoporous catalyst and titanosilsesquioxane dimer molecular complex: a spectroscopy study", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 204-205, 15 September 2003 (2003-09-15), pages 483-489, XP55027413, ISSN: 1381-1169, DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00330-3 abstract table 1	11,12
X,P	----- EINAR ANDRÉ EILERTSEN ET AL: "Synthesis of Titanium Chabazite: A New Shape Selective Oxidation Catalyst with Small Pore Openings and Application in the Production of Methyl Formate from Methanol", CHEMCATCHEM, vol. 3, no. 12, 28 September 2011 (2011-09-28), pages 1869-1871, XP55028197, ISSN: 1867-3880, DOI: 10.1002/cctc.201100281 page 1, left-hand column, paragraph 2 page 1, right-hand column, paragraph 2-3 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/073690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101898768	A	01-12-2010	NONE

US 4752651	A	21-06-1988	AT 69789 T 15-12-1991
		AU 597985 B2	14-06-1990
		AU 7426887 A	17-12-1987
		CA 1276186 C	13-11-1990
		DE 3774771 D1	09-01-1992
		EP 0249915 A1	23-12-1987
		JP 63118396 A	23-05-1988
		MX 165925 B	10-12-1992
		NO 872505 A	17-12-1987
		NZ 220706 A	27-03-1990
		US 4752651 A	21-06-1988
		ZA 8704329 A	24-02-1988

EP 1142833	A1	10-10-2001	AT 455078 T 15-01-2010
			DK 1142833 T3 19-04-2010
			EP 1142833 A1 10-10-2001

US 4684617	A	04-08-1987	CA 1248507 A1 10-01-1989
			DE 3562887 D1 30-06-1988
			EP 0161488 A1 21-11-1985
			JP 60260420 A 23-12-1985
			US 4684617 A 04-08-1987

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J29/84 B01J29/85 C07C1/20
 ADD. C07C11/02 C01B37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J C07C C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 101 898 768 A (SHENHUA GROUP CORP LTD; CHINA SHENHUA COAL TO LIQUID AND CHEMICAL CO L) 1. Dezember 2010 (2010-12-01) Zusammenfassung Ansprüche; Beispiele -----	1-12
X	US 4 752 651 A (KAISER STEVEN W [US]) 21. Juni 1988 (1988-06-21) Zusammenfassung Beispiele 1-9; Tabelle V Spalte 7, Zeile 24 - Spalte 9, Zeile 63 Spalte 34, Zeile 3 - Spalte 39, Zeile 64 -----	1-12
X	EP 1 142 833 A1 (DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST [CN]) 10. Oktober 2001 (2001-10-10) Ansprüche; Beispiele 31,50,73,84,93,95-98 Zusammenfassung ----- -/--	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Mai 2012	11/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Besselmann, Sonja
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 684 617 A (LOK BRENT M T [US] ET AL) 4. August 1987 (1987-08-04) in der Anmeldung erwähnt Tabellen D,II Ansprüche; Beispiele -----	11,12
X	E GIANOTTI: "The identity of titanium centres in microporous aluminophosphates compared with Ti-MCM-41 mesoporous catalyst and titanosilsesquioxane dimer molecular complex: a spectroscopy study", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, Bd. 204-205, 15. September 2003 (2003-09-15), Seiten 483-489, XP55027413, ISSN: 1381-1169, DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00330-3 Zusammenfassung Tabelle 1 -----	11,12
X,P	EINAR ANDRÉ EILERTSEN ET AL: "Synthesis of Titanium Chabazite: A New Shape Selective Oxidation Catalyst with Small Pore Openings and Application in the Production of Methyl Formate from Methanol", CHEMCATCHEM, Bd. 3, Nr. 12, 28. September 2011 (2011-09-28), Seiten 1869-1871, XP55028197, ISSN: 1867-3880, DOI: 10.1002/cctc.201100281 Seite 1, linke Spalte, Absatz 2 Seite 1, rechte Spalte, Absatz 2-3 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/073690

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 101898768	A	01-12-2010	KEINE

US 4752651	A	21-06-1988	AT 69789 T 15-12-1991
		AU 597985 B2	14-06-1990
		AU 7426887 A	17-12-1987
		CA 1276186 C	13-11-1990
		DE 3774771 D1	09-01-1992
		EP 0249915 A1	23-12-1987
		JP 63118396 A	23-05-1988
		MX 165925 B	10-12-1992
		NO 872505 A	17-12-1987
		NZ 220706 A	27-03-1990
		US 4752651 A	21-06-1988
		ZA 8704329 A	24-02-1988

EP 1142833	A1	10-10-2001	AT 455078 T 15-01-2010
		DK 1142833 T3	19-04-2010
		EP 1142833 A1	10-10-2001

US 4684617	A	04-08-1987	CA 1248507 A1 10-01-1989
		DE 3562887 D1	30-06-1988
		EP 0161488 A1	21-11-1985
		JP 60260420 A	23-12-1985
		US 4684617 A	04-08-1987
