



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 059 129 A1** 2009.06.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 059 129.4**

(22) Anmeldetag: **07.12.2007**

(43) Offenlegungstag: **10.06.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 1/20** (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(71) Anmelder:
Süd-Chemie AG, 80333 München, DE

(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81677 München

(72) Erfinder:
**Tißler, Arno, Dr., 93105 Tegernheim, DE; Rakoczy,
Rainer Albert, Dr., 83024 Rosenheim, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Katalysator mit erhöhter Olefinselektivität zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Katalysators, umfassend kristalline Alumosilikate zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen. Der verwendete Katalysator wird vor dem Einsatz in der Umsetzungsreaktion von Oxygenaten zu Olefinen einer thermischen Behandlung im alkalischen Zustand unterworfen. Der Katalysator zeichnet sich durch eine Startselektivität zu Olefinen von mehr als 95% aus.

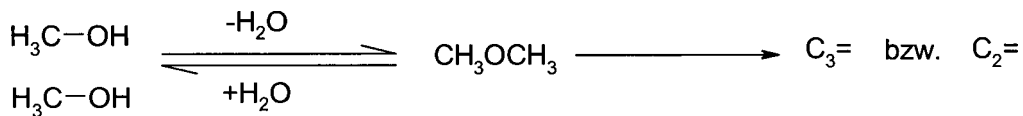
Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Katalysators auf Basis von Alumosilikaten zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen.

Stand der Technik

[0002] Eine typische Reaktion für die Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:



[0003] Für den ersten Schritt, die Gleichgewichtsreaktion, kann ein üblicher Dehydrierungskatalysator, beispielsweise γ -Aluminiumoxid, oder auch ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebener Katalysator als sogenannter Vorschaltkatalysator verwendet werden. Grundsätzlich kann die Umsetzung des Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und Wasserdampf enthaltenden Reaktionsgemisches in einem Röhrenreaktor an einem indirekt gekühlten Katalysator stattfinden, wie es beispielsweise in der EP 0 448 000 A1 beschrieben ist.

[0004] Im zweiten Schritt, der Umsetzungsreaktion zu Olefinen, findet einerseits der im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebene Katalysator Anwendung, andererseits können auch andere Katalysatoren auf Zeolithbasis eingesetzt werden. Grundsätzlich dafür geeignete Katalysatoren auf der Basis von kristallinen Alumosilikaten sind aus dem Stand der Technik bekannt.

[0005] Für die oben beschriebene Umsetzung werden meist zeolithische Katalysatoren verwendet, wobei unterschiedliche Methoden zur Veränderung der Aktivität, Selektivität oder des Laufzeitverhaltens der Katalysatoren bekannt sind. Hierzu werden Zeolithe bzw. die darauf beruhenden Katalysatoren mit weiteren katalytisch aktiven Materialien modifiziert. Bekannte katalytisch aktive Materialien sind beispielsweise Metalle wie Ni, Fe, Cu, Mn. Ferner können die Zeolithe mit Promotoren oder Stabilisatoren, z. B. Phosphor, modifiziert sein.

[0006] Verfahren zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen auf Basis mikroporöser Alumosilikate oder Silicoalumophosphate sind beispielsweise in der US 4 499 327 oder US 6 518 475 offenbart. US 3 894 104 offenbart ein analoges Verfahren zur Umsetzung von Methanol zu Treibstoff (MTG – „Methanol to gasoline“).

[0007] Die Effektivität solcher Verfahren hängt im Wesentlichen von zwei Katalysatoreigenschaften ab. Zum einen von der hydrothermalen Stabilität und damit der Katalysatorlaufzeit, zum anderen von der Selektivität zu Olefinen, insbesondere zu C_3 -Olefinen (Propylen).

[0008] Zur Verbesserung des Laufzeitverhaltens kann nach bekannten Methoden entweder das Porenvolumen des Katalysators erhöht werden (unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE 10 2005 052 0162), oder eine Modifizierung des Katalysators mit Metallen durchgeführt werden (unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE 10 2006 037 314). Zur Erhöhung der Selektivität des Katalysators zu C_3 -Olefinen kann sich eine Behandlung mit Wasserdampf positiv auswirken (Steamen). Allerdings hat das Verfahren den Nachteil, dass dabei die Anzahl der aktiven Zentren des Katalysators reduziert wird und zusätzlich eine unerwünschte Verkürzung der Katalysatorlaufzeit eintritt.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt somit in der Bereitstellung eines Katalysators, der eine erhöhte Effektivität bei der Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen zeigt.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0010] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung eines Katalysators umfassend Alumosilikate, der einer thermischen Behandlung im alkalischen Zustand unterzogen wurde, zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen, gelöst.

[0011] Der durch die thermische Behandlung im alkalischen Zustand erhaltene Katalysator weist bevorzugt

eine Porengröße von 0,5 bis 1 nm auf, wobei nicht formselektive aktive Zentren an der Kristallitoberfläche deaktiviert sind. Bei der Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen zeichnet sich der Katalysator bevorzugt dadurch aus, dass er bereits am Start der Reaktion eine Selektivität zu Olefinen von mehr als 95% besitzt.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0012] Das erfindungsgemäß verwendete Alumosilikat ist bevorzugt ein Zeolith oder ein zeolithähnliches Material, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik bekannten Zeolithe eingesetzt werden können. Die Herstellung der Zeolithe kann nach im Stand der Technik bekannten Methoden erfolgen.

[0013] Zeolithe bzw. Zeolithpulver werden in der Regel aus sog. Synthesegelen in einer hydrothermalen Kristallisation hergestellt.

[0014] Eine hydrothermale Kristallisation eines Zeolithen ist beispielsweise in der EP 0 443 539 offenbart. Zur Zubereitung eines Synthesegels für die Herstellung eines Zeolithen benötigt man üblicherweise gerüstbildende Einsatzstoffe (z. B. Silicium-, Aluminium-, Bor-, Gallium-, oder Germaniumquellen), Mineralisierer (Natriumhydroxid, Natriumfluorid, Natriumsulfat, Flusssäure und dergleichen), ein Lösungsmittel (zumeist Wasser) und ein sog. strukturdirigierendes Agens bzw. Templat.

[0015] Als strukturdirigierendes Agens oder Templat können anorganische Template oder organische Template verwendet werden. Als anorganisches Templat können Na^+ -Ionen oder K^+ -Ionen verwendet werden. Als organisches Templat eignet sich beispielsweise Tetrapropylammoniumbromid (MFI-Zeolith).

[0016] Als gerüstbildende Komponente benötigt man gewöhnlich eine Siliciumquelle, beispielsweise Fällungskieselsäure. In Bezug auf die Aluminiumquelle bestehen an sich keine besonderen Einschränkungen, so dass alle üblichen und dem Fachmann geläufigen Aluminiumquellen verwendet werden können. Geeignet ist beispielsweise aktiviertes Aluminiumoxid, γ -Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Natriumaluminat, Aluminiumnitrat, oder auch Aluminiumsulfat.

[0017] Erfindungsgemäß ist somit die Verwendung eines Katalysators auf Basis von Alumosilikaten, bevorzugt kristallinen Alumosilikaten, zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen, wobei der Katalysator vor seinem Einsatz in der genannten Umsetzungsreaktion einer thermischen Behandlung im alkalischen Zustand unterzogen worden ist. Der alkalische Zustand resultiert aus einer vorherigen alkalischen Behandlung des Alumosilikats in wässrigem Medium bei pH größer 7, wodurch die Oberfläche des Katalysators alkalisiert wird. Der Katalysator wird folglich vor seinem Einsatz in der genannten Umsetzungsreaktion einer alkalischen Behandlung und im Anschluss daran einer thermischen Behandlung unterzogen.

[0018] Die alkalische Behandlung des Katalysators kann direkt im Anschluss an die Synthese des Alumosilikats erfolgen. Vorzugsweise soll dies bei einem pH-Wert von 9 bis 14, vorzugsweise 10 bis 12, in wässrigem Medium erfolgen. Die alkalische Behandlung wird gewöhnlich bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C über einen Zeitraum von 0,1 bis 100 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 2 Stunden, durchgeführt. Nach der Synthese und der alkalischen Behandlung wird das Alumosilikat abfiltriert und mit oder ohne vorhergehendes Trocknen und ohne vorhergehendes Waschen durch Kalzinierung thermisch behandelt. Es kann somit auch der feuchte Filterkuchen mit anhaftender Mutterlauge verwendet werden.

[0019] Die Kalzinierung (thermische Behandlung) erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 250 und 650°C, vorzugsweise bei 300 bis 600°C, vorzugsweise über einen Zeitraum von 6–12 Stunden.

[0020] Die alkalische Behandlung kann auch an einem herkömmlichen Zeolithen (Alumosilikat) erfolgen, welcher zu einem Pulver vermahlen und in einer alkalischen wässrigen Lösung, gegebenenfalls unter Zusatz von SiO_2 , z. B. 10% SiO_2 , bei einem pH-Wert von größer 7, vorzugsweise 9 bis 14, bevorzugt 10 bis 12, aufgeschlämmt wird. Die Aufschlämzung wird unter Rühren auf 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C, erhitzt und 0,1 bis 100 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 2 Stunden, bei dieser Temperatur gehalten, dann abfiltriert und ohne Waschen inklusive der anhaftenden alkalischen Verbindung und gegebenenfalls anhaftenden SiO_2 -Partikeln bei Temperaturen zwischen 250 und 650°C, vorzugsweise bei 300 bis 600°C, kalziniert.

[0021] Weitere Verfahrensschritte, wie Ionenaustausch und Formgebungsverfahren können im Anschluss durchgeführt werden und werden nachstehend beschrieben.

[0022] Als alkalische Lösungen können beispielsweise Hydroxidlösungen von Lithium-, Natrium-, oder Kali-

umhydroxid oder andere im Stand der Technik bekannte Hydroxidlösungen verwendet werden. Auch Kombinationen verschiedener Hydroxidlösungen sind einsetzbar.

[0023] Zeolithkatalysatoren zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen, welche aus dem Stand der Technik bekannt sind, weisen zu Beginn der Umsetzungsreaktion eine Selektivität zu Olefinen, insbesondere zu Propylen, von etwa 90% (Anteil Propylen zur gesamten C3-Fraktion) auf, die sich nach längerer Laufzeit von mehreren 1000 Stunden auf etwa 95% steigern kann. Dies geschieht jedoch zum Teil unter Aktivitätsverlusten und damit Umsatzrückgang.

[0024] Überraschenderweise führt eine thermische Behandlung eines Alumosilikats in alkalischem Zustand zu einer erhöhten Olefinselektivität. Die Selektivität ist besonders hinsichtlich C2- und C3-Olefinen ausgeprägt, wobei eine Selektivität von mehr als 95% bereits am Start einer Umsetzungsreaktion von Oxygenaten zu Olefinen gegeben ist. Insbesondere wurde eine Selektivitätserhöhung zum Olefin Propylen gegenüber dem Alkan Propan beobachtet. Die hohe Selektivität bereits am Reaktionsstart führt somit auch zu einem Ausbeuteertrag von etwa 5% über mehrere 1000 Stunden. Die Selektivitätssteigerung ist vermutlich, ohne an diese Theorie gebunden zu sein, auf eine Verengung der Zeolithporen, welche bei der alkalisch-thermischen Behandlung erfolgt, zurückzuführen.

[0025] Ferner wird durch die thermische Behandlung in alkalischem Zustand die Kristallitoberfläche des Zeolithen derart verändert, dass nicht formselektive aktive Zentren deaktiviert werden. Die Deaktivierung der aktiven Zentren erfolgt an der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle und führt außerdem zu einer Verminderung der Koksbildung im Zwischenkornvolumen des Zeolithen bei Umsetzungsreaktionen von Oxygenaten zu Olefinen und damit zu einem verbesserten Laufzeitverhalten des Katalysators. Das heißt, die Laufzeit bis zur Notwendigkeit einer Katalysatorregenerierung durch Abbrand des erzeugten und die Umsetzungsreaktion bzw. die Diffusion behindernden Kokses kann drastisch erhöht werden.

[0026] Üblicherweise werden im Stand der Technik für die Umsetzungsreaktion von Oxygenaten zu Olefinen Zeolithe verwendet, die ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von größer als 100 aufweisen. Diese Zeolithe sind gegenüber solchen mit einem niedrigeren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis hydrothermal stabiler, besitzen aber eine niedrigere Ausgangsaktivität. Werden jedoch Zeolithe wie vorstehend beschrieben alkalisch behandelt, so zeigen auch jene mit einem niedrigen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis eine gute Stabilität, womit die Zahl möglicher Regenerationszyklen erhöht wird. Folglich sind für die vorliegende Erfindung auch Zeolithe mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis unter 100 geeignet. Bevorzugt ist ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 20 bis 500, besonders bevorzugt von 40 bis 200.

[0027] Die für die Erfindung einsetzbaren Zeolithe weisen beispielsweise einen mittleren Porendurchmesser von 0,5 bis 1 nm, bevorzugt von 0,5 bis 0,6 nm, auf. Die Bestimmung der Porendurchmesser erfolgt kristallographisch.

[0028] Der für die Erfindung geeignete Katalysator ist beispielsweise aus Primärkristalliten mit einem mittleren Durchmesser von 0,01 bis 10 μm , vorzugsweise 0,05 bis 5 μm , aufgebaut.

[0029] Die BET-Oberfläche des für die vorliegende Erfindung verwendbaren Katalysators beträgt beispielsweise 200 bis 600 m^2/g , bevorzugt 250 bis 400 m^2/g (bestimmt nach DIN 66 131), und sein Porenvolumen (bestimmt über Quecksilberporosimetrie nach DIN 66 133; Parameter spezifisches Gesamtporenvolumen) beispielsweise 0,3 bis 0,8 cm^3/g .

[0030] Der Katalysator kann ferner ein Bindemittel enthalten. Als Bindemittel dienen in der Regel „aktivierte“ Aluminiumhydroxide, Silicate, Alumosilikate etc., wobei als Bindemittel grundsätzlich jedes dem Fachmann geläufige und geeignet erscheinende Bindemittel verwendet werden kann, insbesondere Silicatmaterialien, Aluminiumoxid, Zirkoniumverbindungen, Titanoxid, sowie deren Mischungen, und Materialien, wie z. B. Zement, Ton, Kaolin, Flußmittel, Silica/Alumina. Bevorzugte Bindemittel sind ferner Pseudoboehmit sowie silicatische Bindemittel wie kolloidales Siliciumoxid oder pyrogene Kieselsäure. Besonders bevorzugt ist das Bindemittel ausgewählt aus auf Aluminium oder Silizium basierenden Bindemitteln, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, SiO_2 -, TiO_2 -, WO_3 - oder ZrO_2 -Verbindungen. Ein geeignetes Bindemittel kann ferner auch ein Sol sein, beispielsweise ein Sol aus Nanopartikeln von Al_2O_3 (beispielsweise Disperal[®] von Sasol), ZrO_2 (beispielsweise Zr-Acetat von Mel-Chemicals, NYACOL[®]-Produkte). Weiterhin bevorzugt sind Ceroxid-Sole (z. B. von NYACOL), Siliziumdioxid-Sole (z. B. Köstrosol[®]) und Titandioxid-Sole (z. B. von Sachleben-Chemie). Unter Solen werden homogene klare Lösungen, die Nanopartikel im Größenbereich von etwa 2–50 nm enthalten, verstanden. Bei den kommerziell erhältlichen Solen handelt es sich üblicherweise um acetatstabilisierte Sole oder ni-

tratstabilisierte Sole (Salpetersäure).

[0031] Die Eigenschaften des Katalysators können weiter modifiziert werden, indem der Katalysator mit katalytisch aktiven Komponenten belegt wird, welche dessen katalytische Eigenschaften beeinflussen oder die selbst katalytisch aktiv sind. Geeignet sind hierfür beispielsweise Metalle der Nebengruppen, wobei hier die Edelmetalle besonders bevorzugt sind. Geeignet sind beispielsweise Gold, Silber, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin sowie deren Mischungen und Legierungen. Die katalytisch aktive Komponente ist im Allgemeinen in einem Anteil von 0,01 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, im Katalysator enthalten. Wird ein Edelmetall als katalytisch aktive Komponente verwendet, ist dieses bevorzugt in einem Anteil von 0,05 bis 2 Gew.-% im Katalysator enthalten.

[0032] Der Gehalt des Katalysators an austauschbaren Kationen, insbesondere Alkaliionen, kann beispielsweise durch Behandlung mit geeigneten Kationenquellen, wie Ammoniumionen, Metallionen, Oxoniumionen bzw. deren Mischungen, beeinflusst werden, wobei die im Zeolith enthaltenen austauschbaren Ionen, insbesondere Alkaliionen, ausgetauscht werden. Der mit den entsprechenden Ionen beladene Katalysator kann anschließend gewaschen und getrocknet werden. Die Trocknung wird beispielsweise bei Temperaturen von 110 bis 130°C für eine Dauer von 12 bis 16 h durchgeführt. Um bei einem Austausch gegen Ammoniumionen den Katalysator in eine saure aktivierte Form zu überführen, kann der Katalysator nochmals kalzinieren werden, wobei beispielsweise Temperaturen im Bereich von 460 bis 500°C für eine Dauer von 6 bis 10 h angewendet werden können. Abschließend kann der Katalysator noch vermahlen werden.

[0033] Die bevorzugte NH_4 -Form des Zeolithen wird aus der Na- oder H-Form durch Behandlung mit verdünnter Ammoniumsalzlösung, bevorzugt NH_4NO_3 - oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, erhalten. Beispielsweise werden 10 bis 100 g, bevorzugt 20 bis 80 g Salz pro Liter Wasser verwendet, wobei der Zeolith 1 bis 12 Stunden, bevorzugt 2 bis 4 Stunden in dieser Lösung, beispielsweise unter Rühren, bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 80°C gehalten wird. Der Zeolith-Anteil in der Lösung beträgt dabei beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%.

[0034] Der Katalysator kann in Pulverform verwendet werden. Vorzugsweise wird der Katalysator zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und zur besseren Handhabung jedoch zu Formkörpern verarbeitet. Dazu kann der erfindungsgemäße Zeolith, wie vorstehend ausgeführt, beispielsweise mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln zu entsprechenden Formkörpern gepresst werden. Die Formgebung kann jedoch auch nach anderen Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Extrudieren. Dabei wird das erhaltene Pulver nach Zusatz eines Bindemittels, beispielsweise Pseudoboehmit, zu Formkörpern geformt. Mögliche Geometrien ergeben sich je nach Art des verwendeten Werkzeugs. Beispielsweise können durch das Formgebungsverfahren Hohlzylinder mit wabenförmiger Struktur geformt werden. Die Formkörper können anschließend getrocknet werden, beispielsweise bei Temperaturen von 100 bis 130°C. Gegebenenfalls können die Formkörper noch kalzinieren werden, wobei im Allgemeinen Temperaturen im Bereich von 400 bis 600°C verwendet werden.

[0035] Die Formgebung hat den Vorteil, dass bei Verwendung des Katalysators, beispielsweise in einem Festbett- oder Rohrreaktor der Druckverlust gegenüber Katalysatorpulver der Druckverlust verringert wird, wodurch gewöhnlich eine Ausbeuteerhöhung ermöglicht wird.

[0036] Die erfindungsgemäße Verwendung ist auf die Umsetzung von Oxygenaten, insbesondere von Alkoholen und Ethern, zu Olefinen gerichtet. Als Oxygenat können beispielsweise niedere (C_1 - C_6) Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, niedere (C_1 - C_6) Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd oder Propanal, sowie Ether, wie z. B. Dimethylether, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, tert.-Amylmethylether, Ethyl-tert.-butylether oder Diisopropylether, sowie deren Mischungen, verwendet werden. Als Olefine werden erfindungsgemäß insbesondere niedere (C_2 - C_6) Olefine erhalten, beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten, Penten sowie Mischungen davon. Vorzugsweise wird als Produkt Propylen erhalten.

[0037] Die katalytische Erzeugung von Olefinen aus Oxygenaten erfolgt bevorzugt durch Umsetzung eines Gemisches aus Oxygenatdampf und/oder dem Dampf des durch Abspaltung mindestens eines Moleküls Wassers aus mindestens zwei Molekülen Oxygenat erhaltenen Produkts und Wasserdampf sowie gegebenenfalls zusätzlich zugeführtem Wasserdampf in einem Röhrenreaktor an einem indirekt gekühlten Katalysator. Vorzugsweise liegt in den Synthesereaktionen mit Oxygenaten als Edukte und Wasserdampf ein Wasser/Oxygenat-Molverhältnis von 0,5 bis 10 vor.

[0038] Im Falle von Methanol als Oxygenat wird durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen Methanol zunächst Dimethylether erzeugt, welcher anschließend unter Verwendung des im Rahmen der

vorliegenden Erfindung beschriebenen Katalysators zu Olefinen, beispielsweise Ethylen (C2=) oder Propylen (C3=), umgewandelt wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung eines modifizierten Zeolithen

[0039] Gemäß der EP 0 406 474 wurde ein Zeolith mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 40 und einer durchschnittlichen Primärkristallitgröße von 2 μm hergestellt. Die erhaltene Synthesemischung (pH ca. 11), umfassend Zeolith, nichtumgesetztes SiO_2 , Natriumhydroxid und Salze, wurde abfiltriert und ohne jegliche Waschung bei 550°C über 12 h im Tiefbett (ca. 5 cm Schütthöhe) kalziniert. Der erhaltene Zeolith wurde daraufhin in einer Lösung von NH_4NO_3 in entmineralisiertem Wasser aufgeschlämmt und gerührt, bis der Natriumrestgehalt unter 200 ppm lag. Anschließend wurde der Zeolith abfiltriert und wie im Folgenden beschrieben weiterverarbeitet.

Beispiel 2: Herstellung von Formstücken

[0040] Der Zeolith aus Beispiel 1 wurde während 15 min in einem Knetwerk mit handelsüblichem Aluminiumoxid (alternativ Aluminiumoxidhydrat) als Bindemittel unter Zugabe von demineralisiertem Wasser und einer SiO_2 -Verbindung zwischen 10 und 90 Gew.-% (alternativ TiO_2 oder ZrO) vermischt und zu einer plastischen Masse verarbeitet. Die Masse wurde anschließend zu Formkörpern extrudiert (Extrudate, Granulate und Tropfkugeln).

[0041] Die Formkörper wurden an Luft bei 120°C während 16 h getrocknet und anschließend an Luft kalziniert.

[0042] Anschließend wurden die Formkörper in einem Durchflussreaktor unter den Bedingungen:

Temperatur	450°C
Methanol-Feed	1 kg/kg Katalysator pro Stunde
Wasser-Feed	2 kg/kg Katalysator pro Stunde

[0043] Die gemessene Propylenselektivität (Selektivität Propylen = Anteil Propylen/Gesamt-C3-Fraktion) lag bei 98%.

Vergleichsbeispiel 1:

[0044] Ein wie unter Beispiel 1 bis 2 hergestellter Katalysator, jedoch ohne Kalzinierung des Zeolithpulvers mit anhaftender Mutterlauge, lieferte eine Propylenselektivität nach 100 Stunden von 91%.

Beispiel 3:

[0045] Ein mit Tetrapropylenbromid als organisches Templat hergestellter Zeolith (MFI) mit ebenfalls einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 40 und einer Kristallitgröße von 0,1 μm wurde filtriert, getrocknet und zur Templataustauschbrennung bei 500°C über 12 h kalziniert. Danach wurde der Zeolith in Wasser aufgeschlämmt (20 Gew.-% Feststoffanteil), der pH der Suspension mit Natronlauge auf 11 eingestellt, und die Suspension bei 50°C über 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde filtriert und ohne weitere Waschung wie in den Beispielen 1 und 2 alkalisch kalziniert und nach Ionenaustausch zur Reduzierung des Na_2O -Gehalts auf Werte unterhalb von 200 ppm (geg. kann der Ionenaustausch mit Filtration und erneutem Aufschlämmen in NH_4NO_3 mehrfach notwendig sein) weiter zu einem Katalysator verarbeitet. Die Propylenselektivität nach 100 Stunden lag bei 96%.

Vergleichsbeispiel 2:

[0046] Ein Katalysator wurde analog zu Beispiel 3, jedoch ohne Kalzinierung des Zeolithpulvers mit anhaftender Mutterlauge, hergestellt. Die Propylenselektivität nach 100 Stunden lag bei 90%.

Beispiel 4:

[0047] Der Zeolith aus Beispiel 1 wurde nach einer im Stand der Technik bekannten Methode einem Ionen-

austausch unterzogen. Dazu wurde der Zeolith in einer Lösung von NH_4NO_3 in entmineralisiertem Wasser suspendiert und für 2 h gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und der Filterkuchen viermal mit entmineralisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der gewaschene Filterkuchen erneut in einer frischen Lösung von NH_4NO_3 in entmineralisiertem Wasser aufgeschlämmt und für 2 h gerührt. Der Feststoff wurde erneut durch Filtration abgetrennt und solange mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers unter $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ abgesunken war. Der Filterkuchen wurde anschließend bei 120°C während 14 h an Luft getrocknet und dann an Luft kalziniert. Anschließend wurde der Katalysator in einer Natriumhydroxidlösung bei pH 11 bei 100°C aufgeschlämmt und die Aufschlämmung nach einer Stunde ohne Waschung filtriert und anschließend wie in Beispiel 1 und 2 kalziniert und zu einem Katalysator verarbeitet. Die Propylenselektivität nach 100 Stunden betrug 97%.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0448000 A1 [\[0003\]](#)
- US 4499327 [\[0006\]](#)
- US 6518475 [\[0006\]](#)
- US 3894104 [\[0006\]](#)
- DE 1020050520162 [\[0008\]](#)
- DE 102006037314 [\[0008\]](#)
- EP 0443539 [\[0014\]](#)
- EP 0406474 [\[0039\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 66 131 [\[0029\]](#)
- DIN 66 133 [\[0029\]](#)

Patentansprüche

1. Verwendung eines Katalysators umfassend Alumosilikate, der einer thermischen Behandlung im alkalischen Zustand unterzogen wurde, zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vor der thermischen Behandlung einer alkalischen Behandlung bei einem pH-Wert von 9 bis 14 und einer Temperatur von 20 bis 100°C über einen Zeitraum von 0,1 bis 100 Stunden unterzogen wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung des Katalysators durch Kalzinieren bei 250 bis 650°C erfolgt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus Alumosilikat, bevorzugt kristallinem Alumosilikat, besteht.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung an einem filterfeuchten Alumosilikat vorgenommen wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Startselektivität zu Olefinen von mehr als 95% besitzt.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Olefin ein C2- oder C3-Olefin ist.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Porengröße von 0,5 bis 1 nm besitzt und dass nicht formselektive aktive Zentren an der Kristallitoberfläche deaktiviert sind.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 20 bis 500 aufweist.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Primärkristallitgröße von 0,01 bis 10 µm aufweist.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Alumosilikat ein Zeolith ist.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Katalysator ferner ein Bindemittel enthält.
13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei das Bindemittel ausgewählt ist aus Silicatmaterialien, Aluminiumoxid, Zirkoniumverbindungen, Titanoxid, sowie deren Mischungen, Zement, Ton, Kaolin, Flußmittel, Silica/Alumina, Pseudoboehmit, silicatische Bindemittel oder kolloidales Siliciumoxid, Solen aus Nanopartikeln von Al_2O_3 , ZrO_2 , Ceroxid-Solen, Siliziumdioxid-Solen oder Titandioxid-Solen.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Alumosilikat einem Ionenaustausch unterzogen wird.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Alumosilikat einem Formgebungsverfahren unterzogen wird.
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgebungsverfahren eine Extrusion ist.
17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxygenat Methanol und/oder Dimethylether und das Olefin Propylen und/oder Ethylen ist.
18. Verfahren zur Umsetzung von Oxygenaten zu Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass für die Umsetzung ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 17 verwendet wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxygenat Methanol und/oder Dime-

thylether und das Olefin Propylen und/oder Ethylen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen