

(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  
4. August 2011 (04.08.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2011/092177 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 29/40 (2006.01) C07C 1/20 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)  
C07C 2/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP201 1/05 1023

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Januar 2011 (26.01.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2010 005 704.5  
26. Januar 2010 (26.01.2010) 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): BURGFELS, Götz [DE/DE]; Marienbader Str. 13, 83043 Bad Aibling (DE). KLINGELHÖFER, Stefan [DE/DE]; Austraße 39, 83022 Rosenheim (DE). ONG, Lay Hwa [SG/NL]; van Rensselaerstraat 291, NL-1058 XR Amsterdam (NL). OLINDO, Roberta [IT/DE]; Berger Marktplatz 8, 60388 Frankfurt/Main (DE). LERCHER, Johannes A. [AT/DE]; Adalbert-Stifter-Str. 39, 85521 Ottobrunn (DE). SCHMIDT, Friedrich [DE/DE]; Lug ins Land 52, 83024 Rosenheim (DE).

(74) Anwälte: HEINEMANN, Monica et al; Abitz & Partner, Hörselbergstrasse 5, 81677 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, 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, RO, RS, RU, 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, 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)

(54) Title: IMPROVED CATALYST BASED ON ZEOLITE FOR PRODUCING OLEFINS AND FOR OLIGOMERIZING OLEFINS

(54) Bezeichnung : VERBESSERTER KATALYSATOR AUF ZEOLITHBASIS ZUR HERSTELLUNG VON OLEFINEN UND ZUR OLIGOMERISIERUNG VON OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel catalyst based on zeolite, and the use of said catalyst in a method for producing lower olefins from oxygenates and in a method for oligomerizing olefins. The novel catalyst has a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  weight ratio of 2 to 9, a BET surface of 250 to 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , and an Na content under 200 ppm, said catalyst comprising a crystalline aluminosilicate zeolite and a binder. The catalyst is characterized in that the ratio of the peak heights of the IR absorption bands  $\nu=3610 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ / $\nu=3680 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  is greater than 1.8.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Katalysator auf Zeolithbasis, sowie dessen Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen aus Oxygenaten und in einem Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen. Der neue Katalysator weist ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 2 bis 9, eine BET-Oberfläche von 250 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$  und einen Na-Gehalt unter 200 ppm auf, wobei der Katalysator einen kristallinen Aluminosilicat-Zeolithen und ein Bindemittel umfasst und dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verhältnis der Peakhöhen der IR-Absorptionsbanden  $\nu=3610 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ / $\nu=3680 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  größer als 1,8 ist.



WO 2011/092177 A1

**Verbesserter Katalysator auf Zeolithbasis zur Herstellung von Olefinen  
und zur Oligomerisierung von Olefinen**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Katalysatoren auf Zeolithbasis, sowie deren Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen aus Oxygenaten und in einem Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen.

Die Umwandlung von Oxygenaten, insbesondere von Methanol oder Dimethylether,  
10 in niedere Olefine, insbesondere Propylen, ist seit langer Zeit bekannt. Dabei werden häufig kristalline Alumosilicate als Katalysatoren eingesetzt. Die Herstellung von Propylen ist von großem wirtschaftlichem Interesse, da Propylen einen wichtigen Rohstoff für die Gewinnung von Polypropylen darstellt, wobei das aus Methanol erhaltene Propylen dem durch thermische Spaltung von  
15 Kohlenwasserstoffen erhaltenen Propylen vorzuziehen ist, da es praktisch frei von Schwefelverbindungen ist.

Ein derartiges Verfahren ist aus der US 4,058,576 bekannt. Im Einzelnen wird bei diesem Verfahren Methanol in einer ersten Stufe an einem sauren Katalysator, wie  
20 gamma-Aluminiumoxid, in einer exothermen Kondensationsreaktion mindestens teilweise in Dimethylether umgewandelt. Auf diese Weise kann ein Teil der Reaktionswärme der in der zweiten Stufe erfolgenden Umsetzung des Methanols zu niederen Olefinen abgebaut werden, da die bei der exothermen Umsetzung erzeugte Wärme bei Verwendung von Dimethylether als Ausgangsmaterial geringer  
25 ist als bei Verwendung von Methanol. In der zweiten Stufe erfolgt die Umsetzung über einem kristallinen Zeolith vom Typ ZSM-5. Es handelt sich hierbei um ein kristallines Alumosilicat vom Pentasil-Typ mit einem Verhältnis von Silica zu Alumina von mindestens 12, einem Constraint-Index von 1 bis 12 und einer Porengröße von größer als 0,5 nm.

30 Die Umsetzung in der zweiten Stufe erfolgt in einem Röhrenreaktor, wobei als niedere Olefine vorzugsweise solche mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen ( $C_{3+}$ -Olefine) erhalten werden. Diese niederen Olefine werden dann an dem ZSM-5-Katalysator unter bestimmten Betriebsbedingungen in Kohlenwasserstoffe im  
35 Leichtbenzin-(Gasolin)-Siedebereich umgewandelt. Der Anteil der  $C_{3+}$ -Olefine und

der Gasoline hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Die Umsetzung wird jedoch bevorzugt bei erhöhtem Druck durchgeführt, damit das Reaktorvolumen besser ausgenutzt wird.

- 5 Ein ähnliches Verfahren ist aus der US 4,471,150 bekannt. Bei diesem Verfahren wird ein mit Magnesiumoxid, Manganoxid oder Magnesiumoxid/Platinoxid modifiziertes kristallines Alumosilicat, z.B. ein Zeolith vom Typ ZSM-34 in der H-Form mit einem verhältnismäßig hohen Alkaligehalt (350 ppm Na, 1,47 % K), verwendet. Die Umsetzung des Methanol- und/oder Dimethyletherdampfes kann in  
10 einem Festbett oder in einem Fliessbett mit Verdünnungsmitteln wie Wasserdampf durchgeführt werden, wobei vorzugsweise mehr als 0,5 Mol Wasser je Mol organische Reaktanden eingesetzt werden. Der Gesamtdruck soll vorzugsweise zwischen etwa 0,37 und 3,0 bar liegen, wobei besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck gearbeitet wird. Der Propylengehalt des erzeugten  
15 Olefingemisches liegt lediglich zwischen 21 und 29 Gew.-%.

- Aus der EP 0 448 000 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem man zur Erzeugung eines Olefingemisches mit mindestens 5 Gew.-% Ethylen, mindestens 35 Gew.-% Propylen und höchstens 30 Gew.-% Butylen, bezogen auf die  
20 Gesamtkohlenwasserstoffe, die Umsetzung unter den folgenden Bedingungen durchführt: (a) bei einem Gesamtdruck von 10 bis 90 kPa, (b) bei einem Gewichtsverhältnis zwischen Wasser und Methanol bzw. Methanoläquivalenten von 0,1 bis 1,5 (c) bei einer Temperatur des Reaktor-Kühlmediums von 280 bis 570 °C, (d) an einem Protonen enthaltenden Katalysator vom Pentasil-Typ, welcher einen  
25 Alkaligehalt von weniger als 380 ppm, einen ZnO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, einen CdO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von 300 bis 600 m<sup>2</sup>/g, eine Primärkristallitgröße von vorzugsweise 0,1 bis 0,9 μm und ein Porenvolumen von 0,3 bis 0,8 cm<sup>3</sup>/g aufweist.

- 30 Aus der EP 1 424 128 A1 ist ein Katalysator auf der Basis von kristallinen Alumosilicaten vom Pentasil-Typ in H-Form bekannt, der aus Primärkristalliten mit einem mittleren Durchmesser von 0,01 und weniger als 0,1 μm aufgebaut ist, welche zu mindestens 20% zu Agglomeraten von 5 bis 500 μm vereinigt sind, wobei der Katalysator peptisierbares Aluminiumoxidhydrat als Bindemittel in einer Menge  
35 von 10 bis 40 Gew.-% enthält, und wobei der Katalysator eine BET-Oberfläche von

300 bis 600 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,3 bis 0,8 cm<sup>3</sup>/g besitzt. Der Katalysator ist für eine Anwendung in einem CMO-Verfahren vorgesehen. Die Selektivität für Propylen im erhaltenen Olefingemisch in den Beispielen liegt bei ca. 35%.

5

Aus der EP 0 369 364 A2 ist ein Katalysator auf der Basis von kristallinen Alumosilicaten vom Pentasil-Typ in H-Form bekannt, der aus Primärkristalliten mit einem mittleren Durchmesser von mindestens 0,1 und weniger als 0,9 μm aufgebaut ist, welche zu mindestens 20% zu Agglomeraten von 5 bis 500 μm vereinigt sind, wobei der Katalysator feinteiliges Aluminiumoxid als Bindemittel in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-% enthält, und wobei der Katalysator eine BET-Oberfläche von 300 bis 600 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,3 bis 0,8 cm<sup>3</sup>/g besitzt. Der Katalysator ist für eine Anwendung in einem CMO-Verfahren vorgesehen. Die Selektivität für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Olefine des Beispiels liegt bei 50 bis 55%.

15

Es besteht nach wie vor ein Bedarf nach einem Katalysator, der in einem Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Oxygenaten die Erzeugung von Propylen selektiv steigert.

20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein Katalysator, welcher ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gewichtsverhältnis von 2 bis 9 und ein Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  von größer 1,8, bevorzugt größer 2,0, aufweist, bereitgestellt wird, wobei der Katalysator einen kristallinen Alumosilicat-Zeolithen und ein Bindemittel umfasst und eine BET-  
25 Oberfläche von 250 bis 500 m<sup>2</sup>/g und einen Na-Gehalt unter 200 ppm aufweist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich des Weiteren auf ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen.

30 Die Oligomerisierung von niederen Olefinen, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinen, zur Herstellung von Olefinprodukten mit höherem Molekulargewicht ist ein wirtschaftlich bedeutsames Verfahren beispielsweise im Rahmen der Herstellung von Kraftstoff oder von Vorläufern für Weichmacher und Tenside. Dabei können auch kristalline Alumosilicate als Katalysatoren eingesetzt werden.

35

Ein derartiges Verfahren ist aus der US 5,672,800 bekannt. Diese Druckschrift beschreibt ein Verfahren zur Oligomerisierung von einem C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenen-enthaltenden Feed mit einem Wassergehalt von 0,05 bis 0,25 Mol-% über einem Zeolithkatalysator, ausgewählt aus TON, MTT, MFI, MTW, EUO und weiteren Zeolithstrukturen.

Die WO 95/22516 beschreibt ein Olefin-Oligomerisierungsverfahren, umfassend das Inkontaktbringen unter Oligomerisierungsbedingungen eines Olefin-haltigen Feeds mit einem Katalysator umfassend mindestens einen Zeolithen mit einem Constraint-Index von größer 10, wie z.B. ZSM-22, und mindestens einen Zeolithen mit einem Constraint-Index von 2 bis 10, wie z.B. ZSM-5 oder ZSM-57, wobei diese Zeolithe vorzugsweise in einem Gewichtverhältnis von 10:90 bis 90:10 vorliegen. Der Olefinfeed kann zusätzlich ein inertes Verdünnungsmittel wie einen gesättigten Kohlenwasserstoff enthalten.

Es besteht nach wie vor ein Bedarf nach einem Katalysator, der in einem Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen die Ausbeute der Dieselfraktion selektiv steigert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein Katalysator, welcher ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gewichtsverhältnis von 2 bis 9 und ein Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  von größer 1,8, bevorzugt größer 2,0, aufweist, bereitgestellt wird, wobei der Katalysator einen kristallinen Alumosilicat-Zeolithen und ein Bindemittel umfasst und eine BET-Oberfläche von 250 bis 500 m<sup>2</sup>/g und einen Na-Gehalt unter 200 ppm aufweist.

Wie vorstehend angegeben liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Katalysatoren umfassend Alumosilicat-Zeolithe bereitzustellen, die bei katalytischen Prozessen, insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen aus Oxygenaten, vorzugsweise aus Methanol und/oder Dimethylether, oder in einem Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, eine erhöhte Selektivität aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch Katalysatoren gemäß Patentanspruch 1 gelöst, die sich insbesondere durch ein Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  von größer 1,8 auszeichnen.

Die vorliegenden Erfinder fanden überraschend, dass gerade Katalysatoren mit einem bestimmten Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  von größer 1,8 und unter Einhaltung der weiteren in Patentanspruch 1 genannten Merkmale zu verbesserten Selektivitäten und Aktivitäten in bestimmten katalytischen Verfahren führen.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, maßgeschneiderte Katalysatoren bereitzustellen, die eine selektive Herstellung gewünschter Produkte in bestimmten Reaktionen ermöglichen. Wie bereits beschrieben, war der Einsatz von Katalysatoren auf Alumosilicat-Zeolithbasis in Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen aus Oxygenaten, vorzugsweise aus Methanol und/oder Dimethylether, oder in Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen bereits bekannt. Aus dem Stand der Technik war auch bereits bekannt, dass die Struktur des eingesetzten Zeolithen einen bedeutenden Einfluss auf die Aktivität und Selektivität der katalysierten Reaktion aufweisen kann. Ein Aspekt, der im Stand der Technik nicht hinlänglich untersucht worden war, ist die Frage, welche Eigenschaften ein 'fertiger' Katalysator, umfassend einen kristallinen Alumosilicat-Zeolithen und eine Bindemittelmatrix, aufweisen muss, um in bestimmten Reaktionen eine gewünschte verbesserte Selektivität und Aktivität zu ergeben. Untersuchungen hatten ergeben, dass die Selektivität und Aktivität von reinem Alumosilicat-Zeolith nicht einfach auf jene von Bindemittel-haltigen Katalysatoren auf Alumosilicat-Zeolith extrapoliert werden kann, da ein komplexes Zusammenspiel von physikalischen und chemischen Interaktionen zwischen dem Alumosilicat-Zeolithen und dem Bindemittel stattfindet. In Abhängigkeit der Art, der Menge und der Art der Herstellung der eingesetzten Alumosilicat-Zeolithe und Bindemittel variieren die Stärke an sauren Zentren, deren Verteilung sowie die Konzentration an Aluminium innerhalb des Gerüsts (framework).

Die vorliegenden Erfinder fanden überraschend, dass es trotz der vorstehend beschriebenen komplexen Zusammenhänge möglich ist, anhand eines Parameters, nämlich des Verhältnisses der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ , einen Katalysator zu charakterisieren, der über besonders gute katalytische Eigenschaften verfügt. Es wurde nämlich gefunden, dass sich Katalysatoren mit einem Verhältnis der Peakhöhen der

Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  von größer 1,8 durch eine verbesserte Selektivität in einem Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen aus Oxygenaten sowie in einem Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen auszeichnen. Die Infrarotspektroskopie ermöglicht es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, über das Verhältnis der Peakhöhen von definierten IR-Absorptionsbanden die besonderen Eigenschaften der verschiedenen sauren OH-Gruppen im Zeolith, am Bindemittel und in der Bindemittel-Zeolith-Grenzfläche zu erfassen. Das Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  ist vorzugsweise 2 oder größer, noch bevorzugter 2,05 bis 4,00 und besonders bevorzugt 2,1 bis 3,0.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 2 bis 9, vorzugsweise 2 bis 7 und besonders bevorzugt von 3 bis 6 auf. Darunter ist zu verstehen, dass der Katalysator eine elementare Zusammensetzung aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 9:1 aufweist, wobei der Katalysator selbstverständlich neben  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  noch weitere Stoffe enthalten kann, wie beispielsweise Magnesiumoxid als mögliche Bindemittelkomponente, wie im Folgenden aufgeführt.

Der erfindungsgemäße Katalysator umfasst einen kristallinen Alumosilicat-Zeolithen. Geeignete Zeolithmaterialien umfassen Zeolithe mit TON-Struktur (z.B. ZSM-22, ISI-1, KZ-2), MTT-Struktur (z.B. ZSM-23, KZ-1), MFI-Struktur (z.B. ZSM-5), MEL-Struktur (z.B. ZSM-11), MTW-Struktur (z.B. ZSM-12), Zeolithe mit EUO-Struktur oder auch ZSM-21, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-4, ZSM-18 oder ZSM-57. Es können auch Mischungen von Zeolithen unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich um einen Zeolithen vom Pentasil-Typ, besonders bevorzugt weist der Zeolith eine MFI-Struktur, insbesondere vom ZSM-5 Typ, auf. Vorzugsweise liegen die Zeolithe in der H-Form, d.h. der protonierten Form vor.

Der erfindungsgemäße Katalysator mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 2 bis 9 enthält neben der Zeolithkomponente noch eine Bindemittelkomponente. Die Bindemittelkomponente liegt im Katalysator in Form einer Matrix vor, in der die kristallinen Alumosilicat-Zeolithe eingebettet sind. Als Bindemittel können anorganische Oxide, bevorzugterweise Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Zinkoxid, Nioboxid, Zirkonoxid oder Siliciumoxid, sowie Mischungen davon,

insbesondere Mischungen aus vorgenannten Oxiden mit Aluminiumoxid, wie auch amorphe Alumosilikate und nicht-oxidische Bindemittel wie zum Beispiel Aluminiumphosphate eingesetzt werden. Bevorzugt wird Aluminiumoxid verwendet. Modifiziertes Aluminiumoxid wie beispielsweise phosphormodifiziertes Aluminiumoxid kann ebenfalls eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von feinteiligem Aluminiumoxid-Bindemittel, das bevorzugterweise durch Hydrolyse von Aluminiumtrialkylen oder Aluminiumalkoholaten erhalten wird, oder in der Form von peptisierbarem Aluminiumoxidhydrat eingesetzt wird. Ganz besonders bevorzugt wird als Bindemittel peptisierbares Aluminiumoxidhydrat eingesetzt. Weiter bevorzugt sind mindestens 95 % der Teilchen des peptisierbaren Aluminiumoxidhydrats (auf den mittleren Durchmesser bezogen)  $\leq 100 \mu\text{m}$ .

Des Weiteren ist es bevorzugt, das Bindemittel in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators (d.h. Alumosilicat und Bindemittel), zu verwenden.

Die BET-Oberfläche des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt 250 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 300 bis 450  $\text{m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt 320 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , bestimmt nach DIN 66131.

Der erfindungsgemäße Katalysator zeichnet sich ferner durch einen niedrigen Na-Gehalt von weniger als 200 ppm, vorzugsweise weniger als 150 ppm aus. Bevorzugt liegt der Na-Gehalt bei weniger als 120 ppm, ganz besonders bevorzugt bei 20 bis 110 ppm, noch bevorzugter zwischen 40 und 80 ppm.

Vorzugsweise beträgt das Porenvolumen des erfindungsgemäßen Katalysators, bestimmt nach der Quecksilberporosimetrie-Methode gemäß DIN 66133, 0,3 bis 0,8  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators kann nach dem folgenden Verfahren vorgenommen werden, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Kristallisation eines Alumosilicats aus einer wässrigen Suspension, enthaltend eine Siliciumquelle, eine Aluminiumquelle, eine Alkaliquelle und ein Templat,



- (b) Abtrennung des Alumosilicats aus der Suspension, gefolgt von einem Trocknungsschritt und einem Calcinierungsschritt zur Entfernung des Templats aus dem Alumosilicat;
- 5 (c) Austausch der im Alumosilicat enthaltenden Alkaliionen in wässrigem Medium mit einer protonenhaltigen oder beim Erhitzen Protonen liefernden Substanz, wobei das Molverhältnis der Protonen der protonenhaltigen oder Protonen liefernden Substanz zu Aluminium im Alumosilicat von 5:1 bis 50:1 beträgt, gefolgt von einer optionalen Waschung mit Wasser, bis die Leitfähigkeit des Mediums unter 200
- 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  liegt, einer Trocknung und einer optionalen Zwischencalcinierung;
- (d) Vermischen des ionenausgetauschten Alumosilicats aus Stufe (c) mit einem Bindemittel;
- 15 (e) Formgebung des Produkts aus Stufe (d); und
- (f) Abschlusscalcinierung des Produkts aus Stufe (e).

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators ist es zur Erzielung der

20 besonders vorteilhaften katalytischen Eigenschaft von besonderer Bedeutung, dass zur Überführung von der Alkali-Form, insbesondere der Na-Form, in die H-Form mit einer protonenhaltigen oder protonenliefernden Säure das Molverhältnis der Protonen pro vorhandenem Aluminiumatom in einem Bereich von 5:1 bis 50:1 liegt, bevor der Zeolith mit einem Bindemittel vermischt wird und die erhaltene Mischung

25 einer Formgebung unterzogen wird. Der erfinderische Aspekt liegt hier darin, dass die Wechselwirkung zwischen dem unter speziellen Bedingungen während des Ionenaustauschs behandelten Zeolithen mit einem Bindemittel zu einer besonderen Stabilisierung der Aluminiumatome des Zeolithgerüsts führt, die zu einem Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /

30  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  von größer 1,8 führt.

Am Ende des Verfahrens wird das erhaltene Produkt einer Abschlusscalzinierung unterzogen, wobei hier überraschend gefunden wurde, dass die auf diesem Wege hergestellte Zeolith-Bindemittel-Mischung, d.h. der Katalysator, ganz besonders

35 vorteilhafte katalytische Eigenschaften aufweist, wenn die Abschlusscalcinierung bei

relativ geringen Temperaturen im Bereich von 470 bis 650°C für bis 5 Stunden erfolgt.

Die Herstellung der Alumosilicat-Komponente erfolgt vorzugsweise nach dem  
5 folgenden Verfahren:

(a) in einem wässrigen Reaktionsansatz, enthaltend eine Siliciumquelle, eine Aluminiumquelle, eine Alkaliquelle und ein Templat, wird bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck in an sich bekannter Weise ein alkalisches  
10 Alumosilicatgel erzeugt und in ein kristallines Alumosilicat umgewandelt, wobei aber die Reaktion abgebrochen wird, wenn die erhaltenen Primärkristallite einen mittleren Durchmesser von mindestens 0,01  $\mu\text{m}$ , jedoch weniger als 0,1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,01 bis 0,06  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,015 bis 0,05  $\mu\text{m}$  haben;

15 (b) die Primärkristallite werden aus dem wässrigen Reaktionsmedium als Voragglomerate abgetrennt, getrocknet und einer Zwischencalcinierung unterzogen;

(c) das Produkt von Stufe (b) wird zum Austausch der Alkaliionen in wässrigem Medium mit einer protonenhaltigen oder beim Erhitzen Protonen liefernden  
20 Substanz umgesetzt, wobei das Molverhältnis der Protonen der protonenhaltigen oder Protonen liefernden Substanz zu Aluminium im Alumosilicat von 5:1 bis 50:1, vorzugsweise 10:1 bis 45:1, besonders bevorzugt von 15:1 bis 40:1, ganz besonders bevorzugt von 20:1 bis 36:1 beträgt, anschließend wird das erhaltene Produkt abgetrennt, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit  
25 des Mediums unter 200  $\mu\text{S/cm}$ , vorzugsweise unter 100  $\mu\text{S/cm}$  liegt, getrocknet, und gegebenenfalls erneut einer Zwischencalcinierung unterzogen, worauf eine Agglomeratfraktion von etwa 5 bis 500  $\mu\text{m}$  abgetrennt wird;

(d) die Agglomeratfraktion von Stufe (c) wird mit dem feinteiligen  
30 Aluminiumoxidhydrat vermischt;

(e) das Produkt aus Stufe (d) wird einer Formgebung unterzogen; und

(f) das Produkt von Stufe (e) wird einer Abschlusscalcinierung unterzogen.  
35

Die Bedeutung der einzelnen Stufen, nach denen der erfindungsgemässe Katalysator erhältlich ist, ist nachstehend näher erläutert:

In der Stufe (a) wird zunächst ein wässriger Reaktionsansatz, enthaltend eine  
5 Siliciumquelle (beispielsweise kolloidale Kieselsäure oder ein Alkalisilicat), eine Alkali- und eine Aluminiumquelle (Alkalialuminat, insbesondere Natriumaluminat) und ein Templat, hergestellt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann eine Substanz mehrere Funktionen wahrnehmen; beispielsweise kann eine Substanz als Alkaliquelle und als Aluminiumquelle, oder als Siliciumquelle und als Alkaliquelle,  
10 oder auch als Alkaliquelle, Aluminiumquelle und Siliciumquelle, dienen. Es wurde gefunden, dass sich bei Verwendung eines Alkalialuminats, insbesondere von Natriumaluminat, als Alkali- und Aluminiumquelle besonders vorteilhafte Katalysatoren erzeugen lassen. In der Stufe a) (Primärsynthese des kristallinen Alumosilicats) erfolgt keine (gesonderte) Säurezugabe. Insbesondere werden im  
15 Vergleich zu anderen bekannten Verfahren keine Mineralsäuren wie Schwefelsäure im Reaktionsansatz bei der Primärsynthese verwendet. Dabei werden sowohl die beim Umgang mit (starken) Säuren entstehenden Probleme vermieden, als auch vorteilhafte Katalysatoren erhalten.

20 Falls der Katalysator nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemässen Ausführungsform in einem Verfahren zur Umwandlung von Methanol in Propylen verwendet werden soll, insbesondere einem Verfahren gemäss der DE 100 27 159 A 1, deren diesbezügliche Offenbarung hiermit in die Beschreibung aufgenommen wird, werden die Gewichtsanteile zwischen Siliciumquelle und Aluminiumquelle  
25 insbesondere so gewählt, dass kristalline Alumosilicate mit einem Si/Al-Atomverhältnis zwischen etwa 50 und 250, vorzugsweise etwa 50 und 150, insbesondere etwa 75 bis 120, noch bevorzugter 85 bis 110 erhalten werden. Falls der fertige Katalysator nach einer weiteren besonders bevorzugten erfindungsgemässen Ausführungsform zur Verwendung in einem Verfahren zur  
30 Oligomerisierung vorgesehen ist, werden die Gewichtsanteile zwischen Siliciumquelle und Aluminiumquelle insbesondere so gewählt, dass kristalline Alumosilicate mit einem Si/Al-Atomverhältnis zwischen etwa 10 und 100, vorzugsweise zwischen etwa 20 und 65, insbesondere etwa 25 bis 55, noch bevorzugter 30 bis 50, erhalten werden.

35

Aus dem Reaktionsansatz wird bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck in an sich bekannter Weise ein alkalisches Alumosilicatgel erzeugt. Man kann schon bei Temperaturen ab 90 °C arbeiten, doch werden in diesem Fall die Reaktionszeiten verhältnismäßig lang (etwa 1 Woche). Es wird deshalb  
5 vorzugsweise bei Temperaturen von 90 bis 190 °C, insbesondere von 90 bis 150 °C gearbeitet, wobei sich bei Temperaturen von mehr als 100 °C (unter Normalbedingungen) in Abhängigkeit von der Temperatur automatisch ein Überdruck einstellt. Das Alumosilicatgel wandelt sich im Laufe der Reaktion in ein kristallines Alumosilicat um. Wenn die Temperatur des Reaktionsansatzes höher als  
10 190 °C liegt, wird das Wachstum der Alumosilicat-Primärkristallite zu schnell und es werden leicht zu große Primärkristallite erhalten, während gleichzeitig noch Alumosilicatgel im Reaktionsansatz vorhanden ist.

Als Template werden Tetraalkylammoniumverbindungen, vorzugsweise  
15 Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) oder Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) eingesetzt. Man kann als Template auch Gemische aus Ammoniak oder einem organischen Amin und einer weiteren organischen Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, vorzugsweise Butanol, verwenden. Der wässrige Reaktionsansatz von Stufe (a) hat vorzugsweise einen pH-Wert von 10 bis 13. Bei  
20 einem pH-Wert von weniger als 10 verläuft die Umwandlung des Alumosilicatgels in das kristalline Alumosilicat verhältnismäßig langsam. Bei höheren pH-Werten als 13 können sich die Alumosilicatkristalle in einigen Fällen wieder auflösen. Die Bildung der kristallinen Alumosilicat-Primärkristallite kann durch geeignete Auswahl der Siliciumquelle, der Aluminiumquelle, der Alkaliquelle und des Templots sowie durch  
25 geeignete Auswahl der Temperatur und des pH-Werts und der Rührgeschwindigkeit geregelt werden. Bei der Durchführung der Synthese kann die Reaktion abgebrochen werden, wenn die erhaltenen Primärkristallite einen mittleren Durchmesser von mindestens 0,01  $\mu\text{m}$  und weniger als 0,1  $\mu\text{m}$  haben, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,06  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,015 bis 0,05  $\mu\text{m}$   
30 haben. Zu diesem Zweck werden mehrere Testansätze durchgeführt. Schon nach wenigen Versuchen lassen sich die optimalen Parameter ermitteln, aufgrund derer die erforderlichen Größenbereiche der Primärkristallite erreicht werden. Ein Indiz für die Beendigung der Reaktion besteht auch darin, dass der pH-Wert des Reaktionsansatzes sprunghaft ansteigt. Es braucht nicht in jedem Fall ein neuer  
35 Reaktionsansatz hergestellt zu werden. Vielmehr kann zur Erzeugung des

Alumosilicatgels die Siliciumquelle, die Alkaliquelle, die Aluminiumquelle, das Templat und das Wasser aus den Mutterlaugen vorheriger Synthesen verwendet und durch die für die Synthese des Alumosilicatgels erforderlichen Mengen der genannten Verbindungen ergänzt werden. Die Messung der mittleren Durchmesser  
5 der Primärkristallite erfolgt wie in der EP 1 424 128 A 1 beschrieben, deren Offenbarung in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Die Bildung der Alumosilicat-Primärkristallite von Stufe (a) erfolgt vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 10 und 13, wobei der Reaktionsansatz gerührt wird. Auf  
10 diese Weise wird die Größenverteilung der Primärkristallite homogenisiert. Die Rührgeschwindigkeit soll aber vorzugsweise nicht mehr als 900 U/min betragen. Bei größeren Rührgeschwindigkeiten ist der Anteil der kleineren Primärkristallite höher, was gegebenenfalls vorteilhaft ist, solange gewährleistet ist, dass der mittlere Durchmesser aller Primärkristallite mindestens 0,01  $\mu\text{m}$  beträgt.

15 In der Stufe (b) werden die Primärkristallite aus dem wässrigen Reaktionsmedium als Voragglomerate abgetrennt, d.h. nicht als Einzelkristallite. Dies wird vorzugsweise dadurch erreicht, dass man dem wässrigen Reaktionsmedium ein Flockungsmittel zusetzt. Im allgemeinen wird als Flockungsmittel eine kationische  
20 organische makromolekulare Verbindung verwendet. Das Flockungsmittel erleichtert nicht nur die Abtrennung der Primärkristallite aus dem Reaktionsmedium (verbesserte Filtrierbarkeit), sondern bewirkt auch, dass sich die Primärkristallite zu Voragglomeraten zusammenschließen, die hinsichtlich Größe, Struktur und Anlagerung der Primärkristallite schon weitgehend den in der folgenden Stufe  
25 gebildeten Agglomeraten gleichen. Die Voragglomerate werden getrocknet und einer Zwischencalcinierung unterzogen, die zunächst vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre bei etwa 200 bis 350 °C, insbesondere bei etwa 250 °C durchgeführt wird, wobei ein Teil des Templats bzw. dessen Zersetzungsprodukt desorbiert wird. Die Zwischencalcinierung kann dann in einer oxidierenden Atmosphäre bei etwa  
30 500 bis 600 °C vervollständigt werden, wobei die gegebenenfalls noch vorhandene Restmenge an Templat abgebrannt wird. Im Allgemeinen werden die Voragglomerate etwa 1 bis 20 Stunden in der inerten Atmosphäre und etwa 1 bis 30 Stunden in der oxidierenden Atmosphäre zwischencalciniert.

- In der Stufe (c) wird das Produkt von Stufe (b) zum Austausch der Alkaliionen in wässrigem Medium mit einer protonenhaltigen oder beim Erhitzen Protonen liefernden Substanz umgesetzt. Beispielsweise kann der Ionenaustausch mit Hilfe einer verdünnten Mineralsäure (z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure) oder einer organischen Säure (z.B. Essigsäure) durchgeführt werden. Das Molverhältnis der Protonen der protonenhaltigen oder Protonen liefernden Substanz zu Aluminium liegt im Bereich von 5:1 bis 50:1, vorzugsweise 10:1 bis 45:1, besonders bevorzugt von 15:1 bis 40:1, ganz besonders bevorzugt 20:1 bis 36:1. Dadurch wird ein Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  von größer 1,8 erhalten. Der Ionenaustausch erfolgt vorzugsweise unter Rühren mindestens eine Stunde bei Temperaturen zwischen 25 und 100 °C, wobei zumindest ein Teil der Alkaliionen in den Voragglomeraten der Primärkristallite durch Wasserstoffionen ausgetauscht werden. Falls erforderlich, kann der Ionenaustausch unter den gleichen Bedingungen wiederholt werden. Nach dem Austausch der Alkaliionen im wässrigen Medium wird das Protonen enthaltende Produkt (H-Zeolith) abgetrennt (beispielsweise durch Filtration), getrocknet und gegebenenfalls erneut einer Zwischencalcinierung unterzogen. Bevorzugt wird das ionenausgetauschte Produkt nach der Abtrennung (z.B. Filtration oder Sedimentation) und vor der Trocknung solange mit Wasser (destilliertem Wasser) gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Mediums (Waschwasser nach Gebrauch) unter 200, vorzugsweise unter 100  $\mu\text{S/cm}$  liegt. Es wurde nämlich überraschend gefunden, dass unter solchen Waschbedingungen erfindungsgemäße Katalysatoren resultieren, die einen sehr niedrigen Na-Gehalt von weniger als 200 ppm, vorzugsweise weniger als 150 ppm, noch bevorzugter weniger als 120 ppm, ganz besonders bevorzugt bei 20 bis 110 ppm, noch bevorzugter zwischen 40 und 80 ppm aufweisen, und die sich durch ein Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  von größer 1,8 auszeichnen.
- Die Zwischencalcinierung wird bei Temperaturen von 400 bis 800 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 450 bis 600 °C über einen Zeitraum von 2 bis 20 Stunden durchgeführt.

Das nach der Zwischencalcinierung erhaltene Produkt enthält einerseits Agglomerate, die  $\geq 500 \mu\text{m}$  sind, und andererseits Staubanteile, die  $\leq 5 \mu\text{m}$  sind. Es wird daher eine Agglomeratfraktion von etwa 5 bis  $500 \mu\text{m}$  abgetrennt.

- 5 Diese Agglomeratfraktion wird in der Stufe (d) mit dem feinteiligen Aluminiumoxidhydrat vermischt. Das Aluminiumoxidhydrat zeichnet sich hierbei bevorzugt durch Partikel aus, die zu 95 oder mehr einen Durchmesser von kleiner  $100 \mu\text{m}$  aufweisen.

- 10 Diese Angabe ist, gemittelt über eine Vielzahl von Kristalliten, auf den mittleren Durchmesser bezogen, der wie der mittlere Durchmesser der Primärkristallite definiert ist.

- Das Aluminiumoxidhydrat ist im Wesentlichen für die Einstellung des Porenvolumens des Katalysators verantwortlich. Die Menge des feinteiligen Aluminiumoxidhydrat-Bindemittels beträgt vorzugsweise etwa 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktes (der Mischung) von Stufe (d). Vorzugsweise ist das feinteilige Aluminiumoxidhydrat-Bindemittel peptisierbares Aluminiumoxid, das besonders Na- und Fe-arm ist. Bevorzugt wird zur Peptisierung des Aluminiumoxidhydrats eine Säurekonzentration von 0,15 bis 2,5 mol H7mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet, vorzugsweise von 0,20 bis 1,5 mol H7mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und insbesondere von 0,4 bis 1,0 mol H7mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Peptisierung kann prinzipiell mit organischen oder anorganischen Säuren in einem Konzentrationsbereich der Säure von 0,1% bis 100% durchgeführt werden. Beispielsweise können organische Säuren wie 100%ige Essigsäure oder verdünnte anorganische Säuren wie 52%ige Salpetersäure etc verwendet werden.

- In der Stufe (e) wird das Produkt von Stufe (d) einer Formgebung unterzogen. Das Verhältnis der Peakhöhen der Infrarotabsorptionsbanden  $\nu=3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  /  $\nu=3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  ist in dem erhaltenem Produkt größer 1,8. Unter Formgebung wird üblicherweise die Überführung eines Materials in Formkörper genau definierter Dimensionen verstanden. Hierzu zählen u.a. Extrudate, Kugel- oder Wabenkörper, Pellets, Granulate und andere Formkörper. Insbesondere kann die Formgebung von einer plastifizierbaren Masse ausgehen, die nach erfolgter Formgebung einer Abschlusscalcinierung (siehe Stufe f) unterzogen wird, um die gewünschte Stabilität zu erhalten.

Das Produkt von Stufe (e) wird einer Abschlusscalciniierung unterzogen. Diese kann allgemein bei Temperaturen zwischen etwa 460 und 850 °C für 1 bis 12 Stunden durchgeführt werden. Vorteilhaft kann die Abschlusscalciniierung bei einer  
5 Temperatur von 470 bis 650 °C für bis 5 Stunden, insbesondere von 480 bis 600 °C für 1 bis 5 Stunden, vorzugsweise 1 bis 4 Stunden durchgeführt werden.

Weiterhin bevorzugt kann ein erfindungsgemäßer Katalysator in Ahnlehnung an das vorstehend beschriebene Verfahren hergestellt werden, wobei in Stufe (a) die  
10 Reaktion abgebrochen wird, wenn die erhaltenen Primärkristallite einen mittleren Durchmesser von mindestens 0,1  $\mu\text{m}$  und weniger als 0,9  $\mu\text{m}$  haben.

Das so erhaltene Endprodukt kann, wie vorstehend erwähnt, besonders vorteilhaft in Verfahren zur Erzeugung von Olefinen durch die Umwandlung von Oxygenaten  
15 oder in Oligomerisierungsverfahren von Olefinen eingesetzt werden.

Prinzipiell ist jedoch auch die Verwendung in anderen Kohlenstoff-Umwandlungsreaktionen, wie insbesondere Dewaxing-Verfahren, Alkylierungen, der Umwandlung von Paraffin zu aromatischen Verbindungen (CPA) sowie verwandten  
20 Reaktionen möglich.

Teil der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Oxygenaten, bevorzugt Methanol, Dimethylether oder Mischungen davon, wobei ein Eduktgas, d.h. das gasförmige Ausgangsmaterial, über den erfindungsgemäßen  
25 Katalysator geleitet wird. Unter Oxygenaten versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung Sauerstoffverbindungen, insbesondere organische Sauerstoffverbindungen wie Alkohole und Ether. Die vorliegende Erfindung betrifft daher vorzugsweise ein Verfahren zur Erzeugung von niederen Olefinen aus Sauerstoffverbindungen (Oxygenates to Olefins), vorzugsweise Alkoholen,  
30 besonders bevorzugt Methanol (Methanol to Olefins, MTO) durch Umsetzung zum Beispiel eines Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und Wasserdampf enthaltenden Reaktionsgemisches in einem Reaktor an einem indirekt gekühlten erfindungsgemäßen Katalysator. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird insbesondere die Ausbeute an Propylen pro Zyklus gesteigert.

35



Die Umsetzung mit dem erfindungsgemäßen Katalysator erfolgt besonders bevorzugt (a) bei einem Gesamtdruck von 10 bis 150 kPa, bevorzugt bei einem Gesamtdruck von 50 bis 140 kPa, (b) bei einem Gewichtsverhältnis zwischen Wasser und Methanol bzw. Methanoläquivalenten von 0,1 bis 4,0, bevorzugt von 0,5 bis 3, und (c) bei einer Temperatur des Reaktor-Kühlmediums von 280 bis 570 °C, bevorzugt von 400 bis 550 °C. Ein solches bevorzugtes Verfahren ist in der EP 0 448 000 A1 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung hiermit in die Beschreibung aufgenommen wird. Weitere bevorzugte Verfahren sind in der EP 1289912 B1 und der DE 102006026103 A1 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung hiermit in die Beschreibung aufgenommen wird.

Teil der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, wobei ein Eduktgas über den erfindungsgemäßen Katalysator geleitet wird. Das Eduktgas, d.h. gasförmiges Olefinfeed, kann neben Alkenen auch Alkane enthalten. Vorzugsweise enthält das Olefinfeed Propen, Buten (1-Buten, 2-Buten, Isobuten) oder Mischungen davon, gegebenenfalls auch weitere Alkene wie Octen oder Alkane wie Propan. Das Olefinfeed kann auch Wasserstoff oder Stickstoff enthalten, in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%. Das Stoffverhältnis von Propen zu Buten in den Mischungen, die wie vorstehend beschrieben gegebenenfalls noch weitere Komponenten enthalten können, beträgt bevorzugt 60:40 bis 40:60. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn das Olefinfeed geringe Mengen an Wasser enthält, im Bereich von 0,05 bis 0,25 Mol%, bezogen auf den Kohlenwasserstoffanteil im Feed. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird insbesondere die Ausbeute der Dieselfraktion pro Zyklus gesteigert. Unter Dieselfraktion wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein Gemisch aus langkettigen Olefinen, Aliphaten und cyclischen Verbindungen verstanden.

Die Umsetzung mit dem erfindungsgemäßen Katalysator erfolgt besonders bevorzugt (a) mit einem Olefinfeed von 0,5 bis 2,0 kg/kg/h mit der Zusammensetzung von Propen zu 1-Buten im Gewichtsverhältnis 60:40 bis 40:60 und einer Benzinverdünnung im Siedebereich von 45°C bis 170°C, (b) bei einem Gesamtdruck von 1 bis 100 bar (100-10000 kPa), vorzugsweise 30 bis 75 bar (3000-7500 kPa), besonders bevorzugt 35 bis 60 bar (3500-6000 kPa), und (c) bei einer Temperatur des Reaktors von 180 bis 400°C, vorzugsweise 220 bis 320°C.

35

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren in den vorstehend genannten Verfahren ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

## 5 Kurze Beschreibung der Abbildungen

Die Abbildung 1 zeigt die Propenselektivität in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzeit im Anwendungsbeispiel 1.

Die Abbildung 2 zeigt den Methanolumsatz in Abhängigkeit von der  
10 Reaktionslaufzeit im Anwendungsbeispiel 1.

Die vorliegende Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

## Beschreibung der IR-Messungen der Katalysatoren

15

Für die Messungen wurden die zu messenden Proben tablettiert und anschließend im Vakuum (ca.  $10^{-6}$  mbar) bei 450 °C für 1h aktiviert. Die Messung erfolgte nach Abkühlung in der Probenkammer auf Raumtemperatur. Die Einstrahl-IR-Messungen wurden mit einem *Perkin Elmer 2000* Spektrometer aufgenommen. Die Darstellung  
20 der Spektren wurde mittels Computer-Software von einer Auftragung der Signalintensitäten zu einer Auftragung der Absorption umgewandelt; zur quantitativen Bestimmung der Peakhöhen wurde zusätzlich eine Grundlinienkorrektur durchgeführt. Die Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 800  $\text{cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Über die Intensität der Peakhöhen der  
25 Absorptionsbande lässt sich die Anzahl der in der entsprechenden Probe vorliegenden Spezies kalkulieren, die dieser Bande zugeordnet werden können. Zum Vergleich mehrerer Proben untereinander werden die Intensitäten auf einen inneren Standard normiert. Die Normierung erfolgt dabei in Bezug auf die Gerüstschwingung des Alumosilicat-Zeolithen. Zur Beurteilung der relativen Mengen  
30 der einzelnen sauren Gruppen wurden die Peakhöhe der Bande bei  $3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  zu der Peakhöhe der Bande bei  $3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  in Beziehung gesetzt (Intensitätsverhältnis ( $3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1} / 3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ )).

## Messmethoden

Die Messung der Leitfähigkeit kann mit einem Standard-Leitfähigkeitsmessgerät vorgenommen werden, beispielsweise einem WTW 340i pH/Conductometer mit Leitfähigkeits-Messzelle TetraCon 325. Die Messung erfolgt standardmäßig bei Raumtemperatur.

5

### Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators 1

Das Alumosilicat, das zur Herstellung des Katalysators 1 eingesetzt wurde, wurde nach folgender Prozedur erhalten: Die Synthese erfolgte durch Vermengen zweier

10 Teilsuspensionen A und B. Suspension A wurde erhalten, indem 69 kg Tetrapropylammoniumbromidsalz in 675 L dest. H<sub>2</sub>O gelöst und anschließend mit 155 kg Kieselsäure versetzt wurden. Lösung B wurde durch das Einbringen und Lösen von 19 kg NaOH sowie anschließend 8,35 kg Natriumaluminat in insgesamt 43 L dest. H<sub>2</sub>O hergestellt. Die Lösung wurde anschließend mit Lösung A unter

15 innigem Rühren vermischt, mit 10 L dest. H<sub>2</sub>O nachgespült, für ca. 30 min weitergerührt und danach in einem druckdichten Synthesekessel auf eine Reaktionstemperatur von 130 °C erhitzt. Die Reaktionssuspension wurde bei dieser Temperatur für 107 h konstant gerührt, anschließend abgekühlt und der dabei entstandene Feststoff durch Filtration von der Mutterlauge abgetrennt. Der so

20 gewonnene Filterkuchen wurde in dest. H<sub>2</sub>O wiederum aufgeschlämmt, um überschüssige Fremdionen abzutrennen. Das zeolithische Material wurde mittels eines kationischen Flockungsmittels sedimentiert, die überschüssige Lösung abgepumpt und dieser Waschvorgang mehrmals wiederholt. Der Filterkuchen wurde danach zur Entfernung des Großteils des anhaftenden Wassers vorgetrocknet und

25 anschließend zur Entfernung des organischen Templats calciniert. Dazu wurde der Filterkuchen zunächst unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 60 °C/h auf eine Temperatur von 350 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 16 h gelagert. Anschließend wurde unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 60 °C/h auf 540 °C hoch geheizt und diese Temperatur für 24 Stunden gehalten.

30 Zur Überführung der Na-Form in die katalytisch aktive H-Form wurden 75 kg der Na-Form mit 375 L einer wässrigen Salzsäure-Lösung versetzt, wobei die Säurekonzentration so gewählt wurde, dass das atomare Verhältnis H<sup>+</sup> der Salzsäure-Lösung zu Aluminium im Alumosilicat ca. 7 :1 betrug. Es hat sich hier gezeigt, dass die effektive Säureaktivität gering genug war, um das Herauslösen

35 von Aluminiumatomen aus dem Alumosilicatgerüst zu minimieren, was sich

besonders auf die katalytischen Eigenschaften des Materials während der Oligomerisierung von Olefinen positiv äussert. Für den Ionenaustausch wurde die Säure auf 80 °C erhitzt und danach das Alumosilicat zugegeben. Die Suspension wurde für eine weitere Stunde gerührt und der fein verteilte Feststoff durch Zugabe  
5 eines kationischen Flockungsmittels zur Sedimentation gebracht. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der oben beschriebene Ionenaustausch noch ein weiteres Mal durchgeführt, indem weitere 375 L der oben beschriebenen Salzsäurelösung zugegeben wurden. Nach Beendigung des zweiten Ionenaustauschs wurde nach erneuter Zugabe des kationischen Flockungsmittels  
10 der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Filterkuchen wurde anschließend gewaschen, um Fremdionen zu entfernen. Die Waschungen wurden abgebrochen, als das gebrauchte Waschwasser eine Leitfähigkeit von ca. 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  aufwies. Der Filterkuchen wurde mit einem handelsüblichen Granulator auf eine Partikelgröße von kleiner 2mm zerkleinert und anschließend in einem Calcinationsofen mit einer  
15 Aufheizrate von 60 °C/h auf eine Endtemperatur von 540 °C erhitzt und für 10 Stunden bei dieser Temperatur gelagert.

Für die Formgebung wurde das H-Form-Pulver zunächst mittels einer Labormühle auf eine Korngröße von kleiner 100  $\mu\text{m}$  gemahlen und 400 g für das anschließende  
20 Forming bereit gestellt. 200 g Aluminiumoxidhydrat, das als Bindemittel eingesetzt wurde, wurde mit 204 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer dünnflüssigen Masse verrührt. Im nächsten Schritt wurden 248 g einer Salpetersäurelösung (31 Gew.-%  $\text{HNO}_3$ ) langsam zugetropft, wodurch eine Peptisierung des Aluminiumoxidhydrats einsetzte. Diese hochviskose Paste wurde mit dem Alumosilicatmaterial in einem Knet  
25 solange geknetet, bis es vollständig plastifiziert vorlag, abschließend wurden noch 34 g Steatitöl eingearbeitet. Die Formgebung erfolgte mit einem handelsüblichen Extruder; es wurden Formkörper mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einer Länge von ca. 6 mm erhalten. Eine finale Calcinierung erfolgte bei 600 °C für 5  
Stunden.

30 Der erhaltene Katalysator weist ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 4,0, eine BET-Oberfläche von 404  $\text{m}^2/\text{g}$ , und einen Na-Gehalt von 43 ppm, auf. Das Verhältnis der Peakhöhen der IR-Absorptionsbanden bei  $3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  und  $3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  ist in Tabelle 1 dargestellt.

35

## Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators 2

Das Alumosilicat, das zur Herstellung des Katalysators 2 eingesetzt wurde, wurde nach folgender Prozedur erhalten: die Synthese erfolgte durch Vermengen zweier

5 Teilsuspensionen A und B. Suspension A wurde erhalten, indem 960 kg Tetrapropylammoniumbromidsalz sowie 4487 kg Kieselsäure in 15550 kg dest. Wasser eingebracht wurden. Lösung B wurde hergestellt, indem 126 kg Natriumaluminat in 1200 kg Natronlauge (8,3 Gew.-%) gelöst wurden. Die Lösung wurde mit Lösung A unter innigem Rühren vermengt, mit weiteren 190 kg einer 50-

10 %igen Natronlauge versetzt, mit 450 L Wasser nachgespült und in einem druckdichten Synthesekessel auf eine Reaktionstemperatur von 130 °C erhitzt. Die Reaktionssuspension wurde bei dieser Temperatur für 60 h konstant gerührt, anschließend abgekühlt und der dabei entstandene Feststoff durch Filtration von der Mutterlauge abgetrennt und anhaftende Fremdionen mit Waschwasser entfernt.

15 Der Filterkuchen wurde danach zur Entfernung des Großteils des anhaftenden Wassers vorgetrocknet und anschließend zur Entfernung des organischen Templats calciniert. Dazu wurde der Filterkuchen zunächst unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 230 °C/h auf eine Temperatur von 250 °C erhitzt und innerhalb von 12 h vorsichtig auf eine Temperatur von 540 °C weiter erhitzt. Anschließend wurde

20 der Zeolith unter Luftatmosphäre bei dieser Temperatur für weitere 6 Stunden gelagert.

Zur Überführung der Na-Form in die katalytisch aktive H-Form wurden 1100 kg der Na-Form mit 5410 L einer wässrigen Salzsäure-Lösung versetzt, wobei die Säurekonzentration so gewählt wurde, dass das atomare Verhältnis  $H^+$  der

25 Salzsäure-Lösung zu Aluminium im Alumosilicat ca. 15 :1 betrug. Es hat sich hier gezeigt, dass die effektive Säureaktivität gering genug war, um das Herauslösen von Aluminiumatomen aus dem Alumosilicatgerüst zu minimieren, was sich besonders auf die katalytischen Eigenschaften des Materials während der Umwandlung von Olefinen zu Diesel positiv äußert. Für den Ionenaustausch wurde

30 die Säure auf 80 °C erhitzt und danach das Alumosilicat zugegeben. Die Suspension wurde zwei weitere Stunden gerührt und der fein verteilte Feststoff durch Zugabe eines kationischen Flockungsmittels zur Sedimentation gebracht. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der oben beschriebene Ionenaustausch noch ein weiteres Mal durchgeführt, indem weitere 5410 L der oben

35 beschriebenen Salzsäurelösung zugegeben wurden. Nach Beendigung des zweiten

Ionenaustauschs wurde nach erneuter Zugabe des kationischen Flockungsmittels der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Filterkuchen wurde anschließend gewaschen, um Fremdionen zu entfernen. Der Filterkuchen wurde anschließend in einem Calcinationsofen unter Luftatmosphäre innerhalb von 8,5 h auf eine

5 Endtemperatur von 540 °C erhitzt und für 2.5 Stunden bei dieser Temperatur gelagert.

Für die Formgebung wurde das H-Form-Pulver zunächst mittels einer Labormühle auf eine Korngröße von kleiner 150  $\mu\text{m}$  gemahlen und 400 g für das anschließende

10 Forming bereitgestellt. 199 g Aluminiumoxidhydrat, das als Bindemittel eingesetzt wurde, wurde mit 204 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer dünnflüssigen Masse verrührt. Im nächsten Schritt wurden 248 g einer Salpetersäurelösung (31 Gew.-%  $\text{HNO}_3$ ) langsam zugetropft, wodurch eine Peptisierung des Aluminiumoxidhydrats einsetzte. Diese hochviskose Paste wurde mit dem Alumosilicatmaterial in einem Kneteter

15 solange geknetet, bis es vollständig plastifiziert vorlag, abschließend wurden noch 34 g Steatitöl eingearbeitet. Die Formgebung erfolgte mit einem handelsüblichen Extruder; es wurden Formkörper mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einer Länge von ca. 6 mm erhalten. Eine finale Calcinierung erfolgte bei 600 °C für 5 Stunden.

20

Der erhaltene Katalysator weist ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 4,4, eine BET-Oberfläche von 386  $\text{m}^2/\text{g}$  und einen Na-Gehalt von 62 ppm auf. Das Verhältnis der Peakhöhen der IR-Absorptionsbanden bei  $3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  und  $3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  ist in Tabelle 1 dargestellt.

25

### Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators 3

Das Alumosilicat, das zur Herstellung des Katalysators 3 eingesetzt wurde, wurde

30 nach folgender Prozedur erhalten: die Synthese erfolgte durch Vermengen zweier Teilsuspensionen A und B. Suspension A wurde erhalten, indem 95.7 kg Tetrapropylammoniumbromidsalz in 600 L dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und anschließend mit 215.8 kg Kieselsäure versetzt wurden, anschließend wurden 30 L dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zum Nachspülen zugegeben. Lösung B wurde durch das Einbringen und Lösen von 33.1

35 kg NaOH sowie anschließend 2,0 kg Natriumaluminat in insgesamt 50 L dest.  $\text{H}_2\text{O}$

hergestellt. Die Lösung wurde mit Lösung A unter innigem Rühren vermengt und nach Nachspülen mit 22 L in einem druckdichten Synthesekessel auf eine Reaktionstemperatur von 130 °C erhitzt. Die Reaktionssuspension wurde bei dieser Temperatur für 60 h konstant gerührt, anschließend abgekühlt und der dabei

5 entstandene Feststoff durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt und zur Entfernung von Fremdionen mit Waschwasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde danach zur Entfernung des Großteils des anhaftenden Wassers vorgetrocknet und anschließend zur Entfernung des organischen Templates calciniert. Dazu wurde der Filterkuchen zunächst unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 60 °C/h auf eine

10 Temperatur von 350 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 15 h gelagert. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von 60 °C/h unter Luftatmosphäre auf 540 °C hoch geheizt und diese Temperatur für 24 Stunden gehalten.

Zur Überführung der Na-Form in die katalytisch aktive H-Form wurden 70,3 kg der Na-Form mit 346 L einer wässrigen Salzsäure-Lösung versetzt, wobei die

15 Säurekonzentration so gewählt wurde, dass das atomare Verhältnis  $H^+$  der Salzsäure-Lösung zu Aluminium im Alumosilicat ca. 28 :1 betrug. Es hat sich hier gezeigt, dass die effektive Säureaktivität gering genug war, um das Herauslösen von Aluminiumatomen aus dem Alumosilicatgerüst zu minimieren, was sich besonders auf die katalytischen Eigenschaften des Materials während der

20 Umwandlung von Methanol zu Olefinen positiv geäußert hat. Für den Ionenaustausch wurde die Säure auf 80 °C erhitzt und danach das Alumosilicat zugegeben. Die Suspension wurde für eine weitere Stunde gerührt und der fein verteilte Feststoff durch Zugabe eines kationischen Flockungsmittels zur Sedimentation gebracht. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der

25 oben beschriebene Ionenaustausch noch ein weiteres Mal durchgeführt, indem weitere 346 L der oben beschriebenen Salzsäurelösung zugegeben wurden. Nach Beendigung des zweiten Ionenaustauschs wurde erneut Flockungsmittel zugegeben und durch Abdekantieren die überstehende Lösung entfernt. Der Filterkuchen wurde anschließend mittels Sedimentationswäsche gewaschen, um Fremdionen zu

30 entfernen. Die Waschungen wurden abgebrochen, als das gebrauchte Waschwasser eine Leitfähigkeit von ca. 80  $\mu S/cm$  aufwies. Nach diesem Schritt wurde die Zeolithsuspension in eine Filterpresse gegeben, um eine Abtrennung der wässrigen Phase zu erreichen. Der feuchte Filterkuchen wurde anschließend getrocknet, mit einem handelsüblichen Granulator auf eine Partikelgröße von kleiner

35 2mm zerkleinert und anschließend in einem Calcinationsofen unter Luftatmosphäre

mit einer Aufheizrate von 60 °C/h auf eine Endtemperatur von 540 °C erhitzt und für 10 Stunden bei dieser Temperatur gelagert.

Für die Formgebung wurde das H-Form-Pulver zunächst mittels einer Labormühle auf eine Korngröße von kleiner 100  $\mu\text{m}$  gemahlen und 3000 g für das anschließende Forming bereit gestellt. 889 g Aluminiumoxidhydrat, das als Bindemittel eingesetzt wurde, wurde mit 900 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer dünnflüssigen Masse verrührt. Im nächsten Schritt wurden 1108 g einer Salpetersäurelösung (31 Gew.-%  $\text{HNO}_3$ ) langsam zugetropft, wodurch eine Peptisierung des Aluminiumoxidhydrats einsetzte. Diese hochviskose Paste wurde mit dem Alumosilicatmaterial in einem Knetter solange geknetet, bis es vollständig plastifiziert vorlag, abschließend wurden noch 252 g Steatitöl eingearbeitet. Die Formgebung erfolgte mit einem handelsüblichen Extruder; es wurden Formkörper mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einer Länge von ca. 6 mm erhalten. Eine finale Calciniierung erfolgte bei 600 °C für 5 Stunden.

Der erhaltene Katalysator weist ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 4,6, eine BET-Oberfläche von 334  $\text{m}^2/\text{g}$  und einen Na-Gehalt von 30 ppm auf. Das Verhältnis der Peakhöhen der IR-Absorptionsbanden bei  $3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  und  $3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  ist in Tabelle 1 dargestellt.

#### Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators 4

Das Alumosilicat, das zur Herstellung des Katalysators 4 eingesetzt wurde, wurde nach folgender Prozedur erhalten: die Synthese erfolgte durch Vermengen zweier Teilsuspensionen A und B. Suspension A wurde erhalten, indem 95.7 kg Tetrapropylammoniumbromidsalz in 600 L dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und anschließend mit 215.8 kg Kieselsäure versetzt wurden, anschließend wurden 30 L dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zum Nachspülen zugegeben. Lösung B wurde durch das Einbringen und Lösen von 33.1 kg NaOH sowie anschließend 2,0 kg Natriumaluminat in insgesamt 50 L dest.  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Die Lösung wurde mit Lösung A unter innigem Rühren vermengt und nach Nachspülen mit 22 L in einem druckdichten Synthesekessel auf eine Reaktionstemperatur von 130 °C erhitzt. Die Reaktionssuspension wurde bei dieser Temperatur für 60 h konstant gerührt, anschließend abgekühlt und der dabei entstandene Feststoff durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt und zur Entfernung von Fremdionen mit Waschwasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde



danach zur Entfernung des Großteils des anhaftenden Wassers vorgetrocknet und anschließend zur Entfernung des organischen Templats calciniert. Dazu wurde der Filterkuchen zunächst unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 60 °C/h auf eine Temperatur von 350 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 15 h gelagert.

5   Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von 60 °C/h unter Luftatmosphäre auf 540 °C hoch geheizt und diese Temperatur für 24 Stunden gehalten.

Zur Überführung der Na-Form in die katalytisch aktive H-Form wurden 70,3 kg der Na-Form mit 346 L einer wässrigen Salzsäure-Lösung versetzt, wobei die Säurekonzentration so gewählt wurde, dass das atomare Verhältnis  $H^+$  der

10   Salzsäure-Lösung zu Aluminium im Alumosilicat ca. 28 :1 betrug. Es hat sich hier gezeigt, dass die effektive Säureaktivität gering genug war, um das Herauslösen von Aluminiumatomen aus dem Alumosilicatgerüst zu minimieren, was sich besonders auf die katalytischen Eigenschaften des Materials während der Umwandlung von Methanol zu Olefinen positiv geäußert hat. Für den

15   Ionenaustausch wurde die Säure auf 80 °C erhitzt und danach das Alumosilicat zugegeben. Die Suspension wurde für eine weitere Stunde gerührt und der fein verteilte Feststoff durch Zugabe eines kationischen Flockungsmittels zur Sedimentation gebracht. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der oben beschriebene Ionenaustausch noch ein weiteres Mal durchgeführt, indem

20   weitere 346 L der oben beschriebenen Salzsäurelösung zugegeben wurden. Nach Beendigung des zweiten Ionenaustauschs wurde erneut Flockungsmittel zugegeben und durch Abdekantieren die überstehende Lösung entfernt. Der Filterkuchen wurde anschließend mittels Sedimentationswäsche gewaschen, um Fremdionen zu entfernen. Nach diesem Schritt wurde die Zeolithsuspension in eine Filterpresse

25   gegeben, um eine Abtrennung der wässrigen Phase zu erreichen. Der feuchte Filterkuchen wurde anschließend getrocknet, mit einem handelsüblichen Granulator auf eine Partikelgröße von kleiner 2mm zerkleinert und anschließend in einem Calcinationsofen unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 60 °C/h auf eine Endtemperatur von 540 °C erhitzt und für 10 Stunden bei dieser Temperatur

30   gelagert.

Für die Formgebung wurde das H-Form-Pulver zunächst mittels einer Labormühle auf eine Korngröße von kleiner 100  $\mu m$  gemahlen und 750 g für das anschließende Forming bereit gestellt. 220 g Aluminiumoxidhydrat, das als Bindemittel eingesetzt

35   wurde, wurde mit 500 mL einer Salpetersäurelösung (17 Gew.-%  $HNO_3$ ) verrührt,

wodurch eine Peptisierung einsetzte. Diese hochviskose Paste wurde mit dem Alumosilicatmaterial in einem Knetter solange geknetet, bis es vollständig plastifiziert vorlag, abschließend wurden noch 63 g Steatitöl eingearbeitet. Die Formgebung erfolgte mit einem handelsüblichen Extruder; es wurden Formkörper mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einer Länge von ca. 6 mm erhalten. Eine finale Calcinierung erfolgte bei 600 °C für 5 Stunden.

Der erhaltene Katalysator weist ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 4,6, eine BET-Oberfläche von 333  $\text{m}^2/\text{g}$  und einen Na-Gehalt von 47 ppm auf. Das Verhältnis der Peakhöhen der IR-Absorptionsbanden bei  $3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  und  $3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  ist in Tabelle 1 dargestellt.

### Herstellung des Vergleichskatalysators

Zur Herstellung des Vergleichskatalysators wurden zunächst 10,6 kg Natriumaluminat in 1400 kg einer Natronlaugelösung (6,9 Gew.-%) gelöst. Parallel dazu wurde eine Suspension aus 4545 kg Kieselsäure und 1992 kg Tetrapropylammoniumbromid in 11639 kg dest. Wasser hergestellt. Beide Mischungen wurden anschließend unter ständigem Rühren miteinander vereint, mit weiteren 1224 kg einer Natronlaugelösung (48 Gew.-%) versetzt, mit 1190 kg dest. Wasser nachgespült und in einem druckdichten Reaktionskessel auf eine Temperatur von 130 °C erhitzt und für 60 h konstant gerührt. Anschließend wurde die Reaktionssuspension abgekühlt und der dabei entstandene Feststoff durch Filtration von der Mutterlauge abgetrennt und zur Entfernung von Fremdionen mit Waschwasser gewaschen.

Der Filterkuchen wurde danach zur Entfernung des Großteils des anhaftenden Wassers vorgetrocknet und anschließend zur Entfernung des organischen Templots calciniert. Dazu wurde der Filterkuchen zunächst unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 230 °C/h auf eine Temperatur von 250 °C erhitzt und innerhalb von 12 h vorsichtig auf eine Temperatur von 540 °C weiter erhitzt. Anschließend wurde der Zeolith unter Luftatmosphäre bei dieser Temperatur für weitere 6 Stunden gelagert.

Zur Überführung der Na-Form in die katalytisch aktive H-Form wurden 1500 kg der Na-Form mit 6500 L einer wässrigen Salzsäure-Lösung versetzt, wobei die Säurekonzentration so gewählt wurde, dass das atomare Verhältnis  $\text{H}^+$  der

- Salzsäure-Lösung zu Aluminium im Alumosilicat ca. 66:1 betrug. Für den Ionenaustausch wurde die Säure auf 80 °C erhitzt und danach das Alumosilicat zugegeben. Die Suspension wurde zwei weitere Stunden gerührt und der fein verteilte Feststoff durch Zugabe eines kationischen Flockungsmittels zur Sedimentation gebracht. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der oben beschriebene Ionenaustausch noch ein weiteres Mal durchgeführt, indem weitere 5490 L der oben beschriebenen Salzsäurelösung zugegeben wurden. Nach Beendigung des zweiten Ionenaustauschs wurde nach erneuter Zugabe des kationischen Flockungsmittels der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Filterkuchen wurde anschließend gewaschen, um Fremdionen zu entfernen. Der Filterkuchen wurde anschließend in einem Calcinationsofen unter Luftatmosphäre innerhalb von 8,5 h auf eine Endtemperatur von 540 °C erhitzt und für 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gelagert.
- Für die Formgebung wurde das H-Form-Pulver zunächst mittels einer Labormühle auf eine Korngröße von kleiner 100  $\mu\text{m}$  gemahlen und 3000 g für das anschließende Forming bereit gestellt. 1838 g Aluminiumoxidhydrat, das als Bindemittel eingesetzt wurde, wurde mit 1880 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer dünnflüssigen Masse verrührt. Im nächsten Schritt wurden 2290 g einer Salpetersäurelösung (31 Gew.-%  $\text{HNO}_3$ ) langsam zugetropft, wodurch eine Peptisierung des Aluminiumoxidhydrats einsetzte. Diese hochviskose Paste wurde mit dem Alumosilicatmaterial in einem Knetter solange geknetet, bis es vollständig plastifiziert vorlag, abschließend wurden noch 252 g Steatitöl eingearbeitet. Die Formgebung erfolgte mit einem handelsüblichen Extruder; es wurden Formkörper mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einer Länge von ca. 6 mm erhalten. Eine finale Calcinierung erfolgte bei 600 °C für 5 Stunden.

- Der erhaltene Katalysator weist ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 4,1, eine BET-Oberfläche von 291  $\text{m}^2/\text{g}$  und einen Na-Gehalt von 26 ppm auf. Das Verhältnis der Peakhöhen der IR-Absorptionsbanden bei  $3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  und  $3680 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

## Verhältnisse der Peakhöhen (Intensität) der IR-Absorptionsbanden

Katalysator	Peakhöhe 3680 ±20 cm <sup>-1</sup>	Peakhöhe 3610 ±20 cm <sup>-1</sup>	Verhältnis der Peakhöhen 3610 ±20 cm <sup>-1</sup> /3680 ±20 cm <sup>-1</sup>
Katalysator 1	0.00179	0.00394	2.20
Katalysator 2	0.00140	0.00285	2.04
Katalysator 3	0.00071	0.00208	2.93
Katalysator 4*	0,0622	0,1815	2.92
Vergleichskat.	0.00090	0.00130	1.44

\*Messung mit IR-Spektrometer Thermo Nicolet 4700 mit MCT Detektor

### Anwendungsbeispiel 1

Ein Test zur Umwandlung von Methanol in Olefin kann durchgeführt werden, indem  
 5 Eduktgas, insbesondere ein Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und  
 gegebenenfalls Wasserdampf enthaltendes Reaktionsgemisch, in einem Reaktor  
 über den erfindungsgemäßen Katalysator geleitet wird. In einem Vergleichsversuch  
 kann der vorstehend beschriebene Vergleichskatalysator verwendet werden. Der  
 Test kann bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 550 °C, vorzugsweise 430 bis  
 10 500 °C, vorgenommen werden. Der erfindungsgemäße Katalysator soll zu einer  
 erhöhten Propylenausbeute führen.

Der erfindungsgemäße Katalysator 4 ist in einem Verfahren zur Umwandlung von  
 Oxygenaten zu Olefinen eingesetzt worden. Dabei ist als das Oxygenat ein  
 15 Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und ggf. Wasserdampf enthaltendes  
 Reaktionsgemisch eingesetzt worden, das in einem Reaktor über den  
 erfindungsgemäßen Katalysator geleitet wird. Zum Vergleich wurde ein Katalysator  
 verwendet, der ein Peakverhältnis außerhalb des erfindungsgemäß beanspruchten  
 Bereichs aufweist, siehe Tabelle 1.

20

Die Reaktion des Anwendungsbeispiels 1 wurde folgendermaßen durchgeführt:  
 Der erfindungsgemäße Katalysator 4 und der Vergleichskatalysator wurden in einen  
 senkrechten Festbettreaktor gefüllt und für 48 h mit Wasserdampf behandelt.  
 Danach wurde die eigentliche Reaktion gestartet, wobei ein Reaktionsgemisch,  
 25 bestehend aus Methanol und Wasserdampf über den Katalysator geleitet wurden.  
 Die Belastung der Katalysatoren mit Methanol betrug 1/h, d.h. über 1 Gramm  
 Katalysator wurde 1 g Methanol pro Stunde geleitet. Die Temperatur am  
 Reaktoreingang betrug 450 °C, der Test wurde für 425 h durchgeführt.

In Tabelle 2 sind die Selektivitäten und Methanol-Umsatzraten des erfindungsgemäßen Katalysators 4 sowie diejenigen des Vergleichskatalysators für verschiedene Laufzeiten (*tos*) angegeben:

5

**Tabelle 2**  
**Propenselektivität in Abhängigkeit der Laufzeit**

<i>tos</i> [h]	Propen-Selektivität [%]		Methanol-Umsatz [%]	
	Katalysator 4	Vergleichskatalysator	Katalysator 4	Vergleichskatalysator
91	43.0	40.0	98.6	94.0
139	45.6	43.2	97.8	93.1
186	41.8	38.9	97.2	91.5
305	41.9	38.6	95.7	90.5
352	40.3	36.0	94.9	89.5
424	39.5	36.3	94.5	89.0

Der Verlauf der Selektivitäten und Methanol-Umsätze ist in Abb. 1 und Abb.2 graphisch dargestellt.

10

Es zeigt sich eindrucksvoll, dass der erfindungsgemäße Katalysator sowohl im Hinblick auf die Propylenselektivität als auch auf den Methanolumsatz überlegen ist.

15

### Anwendungsbeispiel 2

Für den Test zur Oligomerisierung von Olefinen kann die Performance des erfindungsgemäßen Katalysators mit der Performance des Vergleichskatalysators verglichen werden. In dem Test kann ein Propen/Buten-Gemisch (optional mit weiteren Komponenten) unter Oligomerisierungsbedingungen umgesetzt werden, wobei der erfindungsgemäße Katalysator zu einer vergleichsweise hohen Ausbeute an Produkten der Dieselfraktion führen soll. Der technische Hintergrund ist, dass es sich zwar um eine Oligomerisierungsreaktion handelt, neben Olefinen aber auch weitere Produkte entstehen, so dass letztlich ein relativ komplexes Gemisch aus langkettigen Olefinen, Aliphaten und cyclischen Verbindungen entsteht, welches als Dieselfraktion bezeichnet wird. Der Nachweis kann durch eine Destillattrennung der Dieselfraktion von weiteren Produktstoffen erfolgen (je mehr Diesel durch destillative Trennung nachgewiesen werden kann, desto besser die Selektivität des

20

25

Katalysators). Der Test kann insbesondere mit einem Olefinfeed vorgenommen werden, das folgende Komponenten enthält: Propen (vorzugsweise 8 Gew.-%), Propan (vorzugsweise 8 Gew.-%), 1-Buten (vorzugsweise 8 Gew.-%), 1-Octen (vorzugsweise 40 Gew.-%) und Stickstoff (vorzugsweise 36 Gew.-%).

5

### Patentansprüche

1. Katalysator mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gewichtsverhältnis von 2 bis 9, einer BET-  
5 Oberfläche von 250 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$  und einem Na-Gehalt unter 200 ppm, wobei der Katalysator einen kristallinen Alumosilicat-Zeolithen und ein Bindemittel umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Peakhöhen der IR-Absorptionsbanden  $\nu=3610 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}/\nu=3680 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  größer als 1,8 ist.
- 10 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Alumosilicat-Zeolith eine MFI-Struktur aufweist und dass das Bindemittel Aluminiumoxid ist.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Peakhöhen der IR-Absorptionsbanden  $\nu=3610 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}/\nu=3680$   
15  $\text{cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  2,0 oder größer ist, bevorzugt zwischen 2,1 und 3,0.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Alumosilicat-Zeolith in der H-Form vorliegt.
- 20 5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
- (a) Kristallisation eines Alumosilicats aus einer wässrigen Synthesuspension, enthaltend eine Siliciumquelle, eine Aluminiumquelle, eine Alkaliquelle und ein Templat,  
25
- (b) Abtrennung des Alumosilicats aus der Synthesuspension, gefolgt von einem Trocknungsschritt und einem Calcinierungsschritt zur Entfernung des Templats aus dem Alumosilicat;
- 30 (c) Austausch der im Alumosilicat enthaltenden Alkaliionen in wässrigem Medium mit einer protonenhaltigen oder beim Erhitzen Protonen liefernden Substanz, wobei das Molverhältnis der Protonen der protonenhaltigen oder Protonen liefernden Substanz zu Aluminium im Alumosilicat von 5:1 bis 50:1 beträgt, gefolgt von einer Trocknung und einer optionalen Zwischencalcinierung;

35

(d) Vermischen des ionenausgetauschten Alumosilicats aus Stufe (c) mit einem Bindemittel;

(e) Formgebung des Produkts aus Stufe (d); und

5

(f) Abschlusscalciniierung des Produkts aus Stufe (e).

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei im Schritt (c) das erhaltene ionenausgetauschte Produkt abgetrennt wird, gegebenenfalls mit Wasser  
10 gewaschen wird, bis die Leitfähigkeit des Mediums unter 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  liegt, und anschliessend getrocknet und optional zwischencalciniert wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Oxygenaten, bevorzugt aus Methanol, Dimethylether oder Mischungen davon, wobei ein Eduktgas über einen  
15 Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 geleitet wird.

8. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Umwandlung von Oxygenaten zu Olefinen.

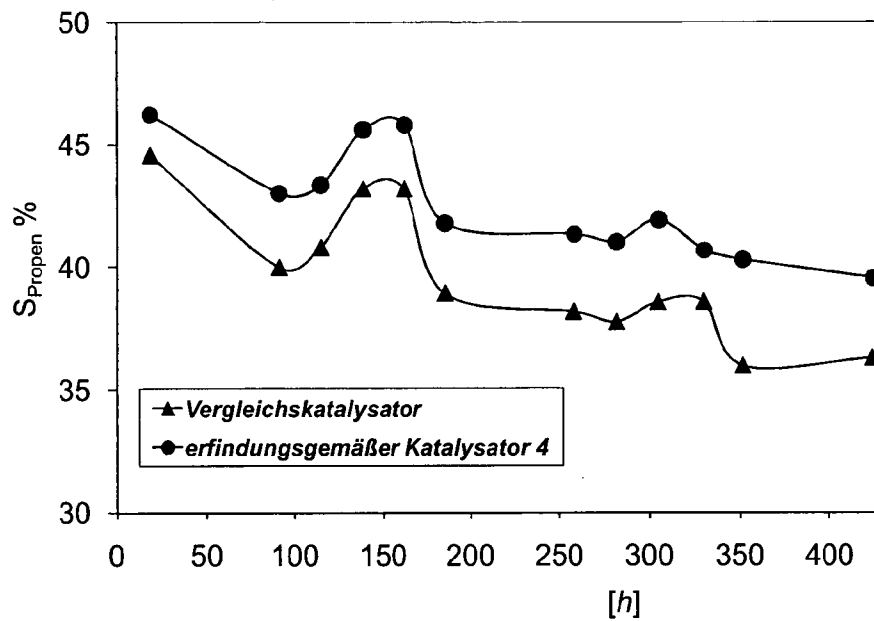
9. Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, wobei ein Eduktgas über einen  
20 Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 geleitet wird.

10. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Oligomerisierung von Olefinen.

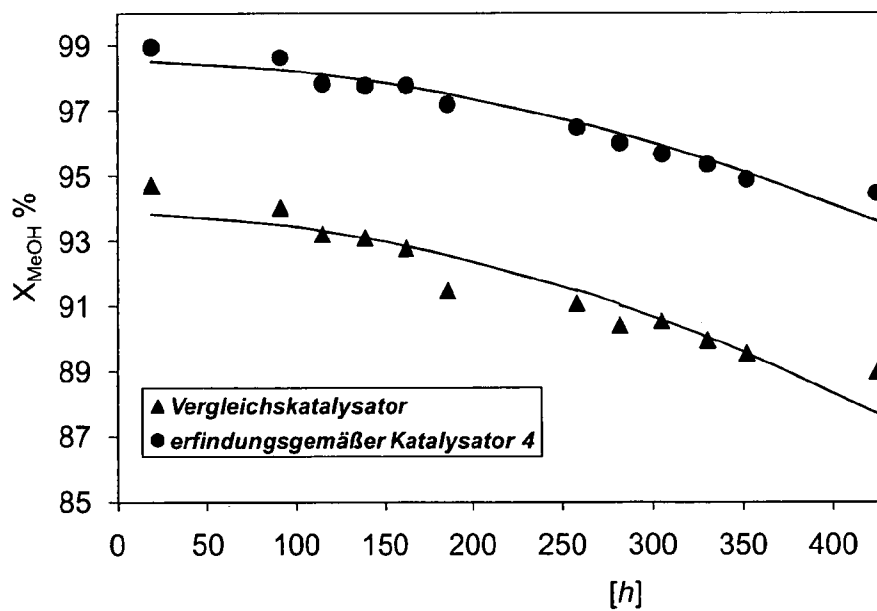
25

30



**ABBILDUNG 1:**

Propenselektivität in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzeit

**ABBILDUNG 2:**

Methanolumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzeit

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/051023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J29/40      B01J35/10      C07C2/12      C07C1/20      C10G3/00 ADD.		
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    C10G		
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 practical, search terms used)  EPO-Internal , WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	WO 2009/071654 AI (SUED CHEMIE AG [DE] ; TISSLER ARNO [DE] ; RAKOCZY RAINER ALBERT [DE] ) 11 June 2009 (2009-06-11) page 7, lines 6-10; Claims ; examples -----	1-8
X	EP 0 369 364 A2 (SUED CHEMIE AG [DE] ) 23 May 1990 (1990-05-23) cited in the application Claims ; examples ----- <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
19 April 2011	03/05/2011	
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  Schoofs , Bart	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/051023

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	<p>BJORGEN M ET AL: "Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst Performance by treatment with NaOH", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 345, no. 1, 31 July 2008 (2008-07-31), pages 43-50, XP022765289, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2008.04.020 [retrieved on 2008-04-24] figure 4</p> <p>-----</p>	1-10
T	<p>HIROSHI YAMAZAKI ET AL: "Evidence for a Carbene-like Intermediate during the Reaction of Methoxy Species with Light Alkenes on H-ZSM-5", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 50, no. 8, 18 February 2011 (2011-02-18), pages 1853-1856, XP008135494, ISSN: 0570-0833, DOI: 10.1002/ANGE.201007178 [retrieved on 2011-01-18] figures 1,2</p> <p>-----</p>	
A	<p>wo 02/094436 AI (SUED CHEMIE AG [DE]; LERCHER JOHANNES A [DE]; FELLER ANDREAS [DE]; GAA) 28 November 2002 (2002-11-28) the whole document</p> <p>-----</p>	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/051023

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
Wo 2009071654 AI	11-06 -2009	DE 102007059129 AI	10-06-2009
-----			
EP 0369364 A2	23-05 -1990	DE 3838710 AI	17-05-1990
		JP 2160050 A	20-06-1990
		JP 2918936 B2	12-07-1999
		US 5063187 A	05-11-1991
		ZA 8908669 A	29-08-1990
-----			
Wo 02094436 AI	28-11 -2002	AT 332744 T	15-08-2006
		DE 10124998 AI	02-01-2003
		DK 1395361 T3	30-10-2006
		EP 1395361 AI	10-03-2004
		ES 2262796 T3	01-12-2006
		PT 1395361 E	31-10-2006
		US 2004181108 AI	16-09-2004
-----			

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B01J29/40 B01J35/10 C07C2/12 C07C1/20 C10G3/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) B01J C07C C10G		
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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	wo 2009/071654 AI (SUED CHEMI E AG [DE] ; TISSLER ARNO [DE] ; RAKOCZY RAINER ALBERT [DE] ) 11. Juni 2009 (2009-06-11) Seite 7, Zeilen 6-10; Ansprüche; Bei spi e l e -----	1-8
X	EP 0 369 364 A2 (SUED CHEMI E AG [DE] ) 23. Mai 1990 (1990-05-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Bei spi e l e ----- -/- .	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" älteres Dokument, 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 anderen 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 19. April 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 03/05/2011
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 Schoofs , Bart

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>BJORGEN M ET AL: "Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst Performance by treatment with NaOH", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 345, Nr. 1, 31. Juli 2008 (2008-07-31), Seiten 43-50, XP022765289, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2008.04.020 [gefunden am 2008-04-24] Abbildung 4</p> <p>-----</p>	1-10
T	<p>HIROSHI YAMAZAKI ET AL: "Evidence for a Carbene-like Intermediate during the Reaction of Methoxy Species with Light Alkenes on H-ZSM-5", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Bd. 50, Nr. 8, 18. Februar 2011 (2011-02-18), Seiten 1853-1856, XP008135494, ISSN: 0570-0833, DOI: 10.1002/ANGE.201007178 [gefunden am 2011-01-18] Abbildungen 1,2</p> <p>-----</p>	
A	<p>wo 02/094436 AI (SUED CHEMIE AG [DE]; LERCHER JOHANNES A [DE]; FELLER ANDREAS [DE]; GAA) 28. November 2002 (2002-11-28) das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/051023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
Wo	2009071654	AI	11-06	-2009	DE	102007059129	AI	10-06-2009
-----								
EP	0369364	A2	23-05	-1990	DE	3838710	AI	17-05-1990
					JP	2160050	A	20-06-1990
					JP	2918936	B2	12-07-1999
					US	5063187	A	05-11-1991
					ZA	8908669	A	29-08-1990
-----								
Wo	02094436	AI	28-11	-2002	AT	332744	T	15-08-2006
					DE	10124998	AI	02-01-2003
					DK	1395361	T3	30-10-2006
					EP	1395361	AI	10-03-2004
					ES	2262796	T3	01-12-2006
					PT	1395361	E	31-10-2006
					US	2004181108	AI	16-09-2004
-----								