

(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

29. September 2016 (29.09.2016)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/150894 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 37/06 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/66 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/056091

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2016 (21.03.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 205 254.0 24. März 2015 (24.03.2015) DE

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: ABELE, Bors Cajus; Wöhlerstr. 9, 84489 Burghausen (DE). ECKERT, Marc; Pfarrer-Hilz-Str. 12, 84556 Kastl (DE).

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: MOULDED CATALYST BODY FOR THE PRODUCTION OF VINYL ACETATE

(54) Bezeichnung : KATALYSATOR-FORMKÖRPER FÜR DIE HERSTELLUNG VON VINYLACETAT

(57) Abstract: The invention relates to moulded catalyst bodies which are fully impregnated with palladium and gold as well as an alkali compound and, optionally, additional dopants, characterised in that said moulded catalyst bodies are made from bentonite and take the form of rings that have a length of 1 mm to 2 mm, an outer diameter of 3 mm to 5 mm, an inner diameter of 2 mm to 3 mm, and a wall thickness of 0.5 mm to 1.5 mm.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Katalysator-Formkörper, welche mit Palladium und Gold sowie einer Alkaliverbindung und gegebenenfalls weiteren Dotierstoffen durchimprägniert sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysator-Formkörper aus Bentonit gefertigt sind, in Form von Ringen mit einer Länge von 1 mm bis 2 mm, einem Außendurchmesser von 3 mm bis 5 mm, einem Innendurchmesser von 2 mm bis 3 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm bis 1,5 mm.



WO 2016/150894 A1

RINGFÖRMIGE BENTONIT KATALYSATOR-FORMKÖRPER FÜR DIE HERSTELLUNG VON VINYLACETAT

Die Erfindung betrifft Katalysator-Formkörper für die Herstellung von Vinylacetat mittels Gasphasenoxidation von Essigsäure und Ethylen.

5

Es ist bekannt, dass man Ethylen in der Gasphase mit Essigsäure und Sauerstoff an Festbettkatalysatoren zu Vinylacetat umsetzen kann. Geeignete Katalysatoren können als katalytisch aktive Komponenten Palladium und/oder dessen Verbindungen und Alkaliverbindungen, sowie zusätzlich Gold und/oder dessen Verbindungen (System Pd/Alkali/Au) enthalten. Die katalytisch aktiven Komponenten sind auf Formkörpern als Katalysatorträger aufgetragen.

Als Trägermaterialien eignen sich Metalloxide wie Siliziumdioxide, insbesondere pyrogen hergestellte Metalloxide wie pyrogene Siliziumdioxide, oder auch natürlich vorkommende Schichtsilikate, insbesondere Bentonit, ein Gemisch aus verschiedenen Tonmineralien mit Montmorillonit. Die Herstellung der Formkörper aus den pulverförmigen Trägermaterialien erfolgt in der Regel durch Pressen, oder Extrusion, gegebenenfalls unter Verwendung von Bindern und Gleitmitteln, um stabile Formkörper zu erhalten. Aus dem Stand der Technik sind mehrere Katalysatorformen bekannt, beispielsweise Kugeln, (Hohl)Zylinder oder Ringe.

Die WO 2008/071610 A1 betrifft die Herstellung von Katalysatorformkörpern auf der Basis von pyrogenen Metalloxidpulvern wie Siliziumoxid und mit beliebiger Formgestalt wie Ringe, Zylinder oder Kugeln, welche sich als Katalysatoren für die Gasphasenoxidation von Ethylen und Essigsäure zu Vinylacetat eignen. In den Beispielen werden Hohlzylinder hergestellt mit einer Länge von 5,5 mm oder 6 mm, einem Außendurchmesser von 5,5 mm oder 6 mm und einer Bohrung von 2,5 mm oder 3 mm, das heißt einer Wandstärke von jeweils 1,5 mm.

Die EP 0 807 615 A1 beschreibt Katalysatorträger auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliziumoxid für die Herstellung von Vinylacetatmonomer in katalytischer Gasphasenoxidation von Essigsäure und Ethylen, welche in Form von einem Strang, einer Tablette oder als Ring vor-

liegen. Beschrieben werden Ringe mit einem Außendurchmesser von 9 mm, einer Höhe von 5 mm und einem Innendurchmesser von 3 mm.

In der EP 1 323 469 A2 wird ein Trägerkatalysator auf der Basis von pyrogenem Siliziumoxid beschrieben, insbesondere zur Herstellung von Vinylacetat mittels Gasphasenoxidation, wobei der Formkörper in einer besonders bevorzugten Ausführungsform einen Außendurchmesser von 3 bis 8 mm, und einen Innendurchmesser von mindestens 1 mm hat.

Die WO 2008/071611 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus pyrogenen Metalloxiden ohne Zusatz von Bindemittel, welche sich als Katalysatorträger eignen. Die Geometrie der Formkörper ist beliebig, beispielsweise werden Zylinder, Kugeln, Ringe und Pellets genannt. In den Beispielen werden Hohlzylinder hergestellt mit einer Länge von 5,5 mm oder 6 mm, einem Außendurchmesser von 5,5 mm oder 6 mm und einer Bohrung von 2,5 mm oder 3 mm, das heißt einer Wandstärke von jeweils 1,5 mm.

Die DE 10 2007 043 447 A1 betrifft Katalysatorträger für den Einsatz in der Synthese von Vinylacetat-Monomer mit Bentonit als Trägermaterial, wobei die Formgestalt beliebig ist, und Kugeln mit einem Durchmesser von größer als 2 mm bevorzugt werden.

Die WO 2008/145389 A2 beschreibt einen Schalenkatalysator für die Herstellung von Vinylacetat-Monomer auf der Basis eines natürlichen Schichtsilikates, insbesondere eines säurebehandelten kalzinierten Bentonits. Die Form des Schalenkatalysators ist beliebig, wobei Kugeln mit einem Durchmesser von größer als 2 mm bevorzugt werden.

In der WO 2008/145392 A2 wird die Verwendung von Schalenkatalysatoren gelehrt, da diese eine selektivere Reaktionsführung gewährleisten als durchimprägnierte Katalysatorformkörper. Als Trägermaterialien können Metalloxide wie Siliziumoxid oder natürliche Schichtsilikate wie Bentonit verwendet werden. Die Formgestalt der Katalysatorformkörper ist beliebig, wobei die Kugelform bevorzugt wird.

Die WO 2008/145394 A2 betrifft einen Trägerkatalysator für die Vinylacetatmonomer-Herstellung bestehend aus einem, ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Material, wie Bentonit, welches zur Verbesserung der Aktivität mit Zirkonoxid dotiert ist. Die Formgestalt ist beliebig, wobei Kugeln mit einem Durchmesser von mehr als 2 mm bevorzugt werden.

In der WO 2008/145395 A2 wird ein kugelförmiger Schalenkatalysator zur Herstellung von Vinylacetatmonomer beschrieben auf der Basis von natürlichem, säurebehandelten und kalzinierten Bentonit mit einer Pd/Au-Schale, welcher mit Kaliumacetat als Promotor durchimprägniert ist. Zur Steigerung der Aktivität wird die Dotierung mit einer Reihe von oxidischen Verbindungen vorgeschlagen.

Es bestand die Aufgabe, Katalysator-Formkörper für die Herstellung von Vinylacetat zur Verfügung zu stellen, welche sich gegenüber den vorbekannten dadurch auszeichnen, dass die Selektivität der Gasphasenoxidation erhöht wird.

Gegenstand der Erfindung sind Katalysator-Formkörper, welche mit Palladium und Gold sowie einer Alkaliverbindung und gegebenenfalls weiteren Dotierstoffen durchimprägniert sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysator-Formkörper aus Bentonit gefertigt sind, in Form von Ringen mit einer Länge von 1 mm bis 2 mm, einem Außendurchmesser von 3 mm bis 5 mm, einem Innendurchmesser von 2 mm bis 3 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm bis 1,5 mm.

Geeignete Materialien zur Fertigung der Katalysator-Formkörper sind die Bentonite. Als Bentonite bezeichnet man tonhaltige Gesteine, welches als Hauptbestandteil, im Allgemeinen mehr als 50 Gew.-%, Montmorillonit enthalten, ein Aluminiumhydrosilikat, das zur Gruppe der Phyllosilikate (Blätterstruktur-Silikate) gehört. Weitere Bestandteile der Bentonite können beispielsweise Feldspat, Glimmer, Calcit und Quarz sein. Bevorzugt werden sauer aktivierte Bentonite. Durch saure Aktivierung wird die Oberfläche des Bentonits erhöht. Sauer aktivierte Bentonite erhält man durch Erhitzen des Naturbentonits beispielsweise in Salzsäure oder Schwefelsäure und anschließender Filtration,

Trocknung und Mahlung. Bentonit und sauer aktivierter Bentonit sind im Handel in Form von Pulvern oder Granulaten erhältlich, beispielsweise von der Firma American Colloid Company.

5 Zur Herstellung der Katalysator-Formkörper wird der pulverförmige Bentonit unter Zusatz von Wasser vermahlen. Die Wassermenge wird dabei so gewählt, dass ein Gemisch mit teigartiger Konsistenz erhalten wird. Die damit erhaltene Masse wird dann zu Ringen mit den beanspruchten Abmessungen geformt. Die Formgebung erfolgt vorzugsweise
10 mittels Extrusion, wobei die Länge der Ringe dadurch erhalten wird, dass die Extrudate mit einer Schneidvorrichtung entsprechend geschnitten werden.

Die damit erhaltenen Formkörper werden anschließend getrocknet, vorzugsweise bei einer Temperatur von 25°C bis 100°C. Dem Trocknungsschritt schließt sich die Kalzinierung der Formkörper an. Die Kalzinierung kann in einem Ofen unter Luftatmosphäre, gegebenenfalls unter Schutzgas, erfolgen. Im Allgemeinen wird dazu auf eine Temperatur von 500°C bis 1000°C erhitzt. Die Sinterzeit beträgt im Allgemeinen zwischen 2 und 10 Stunden.
20

Mit den genannten Verfahrensschritten werden als Katalysator-Formkörper Ringe mit einer Länge von 1 mm bis 2 mm, einem Außendurchmesser von 3 mm bis 5 mm, einem Innendurchmesser von 2 mm bis 3 mm und
25 einer Wandstärke von 0,5 mm bis 1,5 mm hergestellt.

Die Überführung des Katalysator-Formkörpers in einen aktiven Katalysator geschieht durch Aufbringen einer oder mehrerer katalytisch aktiver Verbindungen wie Palladium und Gold oder deren Precursor-Verbindungen, sowie einer Alkaliverbindung und gegebenenfalls weiterer
30 Dotierstoffe, die gegebenenfalls in einem nachfolgenden Schritt in eine aktive Verbindungen überführt werden können. Geeignete Dotierstoffe sind beispielsweise Alkaliverbindungen wie Kaliumverbindungen, beispielsweise Kaliumacetat. Alle weiteren dem Fachmann bekannten Dotierstoffe zur Erhöhung der Katalysatoraktivität oder der Katalysatorselektivität sind ebenfalls möglich.
35

Zur Beladung mit Palladium und Gold können die Katalysator-Formkörper mit einer Palladiumsalz und Goldsalz enthaltenden Lösung imprägniert werden. Gleichzeitig mit der edelmetallhaltigen Lösung können die eingesetzten Trägermaterialien mit einer basischen Lösung imprägniert werden. Letztere dient zur Überführung der Palladiumverbindung und Goldverbindung in ihre Hydroxide. Geeignete Palladiumsalze sind beispielsweise Palladiumchlorid, Natrium- oder Kaliumpalladiumchlorid, Palladiumacetat oder Palladiumnitrat. Als Goldsalze eignen sich Gold(III)-chlorid und Tetrachlorogold(III)-säure. Die Verbindungen in der basischen Lösung sind vorzugsweise Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Natriummetasilika.

Die Umsetzung der Edelmetallsalzlösung mit der basischen Lösung zu unlöslichen Edelmetallverbindungen kann langsam erfolgen und ist je nach Präparationsmethode im Allgemeinen erst nach 1 bis 24 Stunden abgeschlossen. Danach werden die wasserunlöslichen Edelmetallverbindungen mit Reduktionsmitteln behandelt. Es kann eine Gasphasenreduktion beispielsweise mit Wasserstoff, Ethen oder Formiergas vorgenommen werden.

Vor und/oder nach der Reduktion der Edelmetallverbindungen kann das auf dem Träger gegebenenfalls vorhandene Chlorid durch eine gründliche Waschung mit Wasser entfernt werden. Nach der Waschung enthält der Katalysator bevorzugt weniger als 500 ppm Chlorid.

Die nach der Reduktion erhaltene Katalysatorvorstufe kann getrocknet und abschließend mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln, imprägniert werden. Vorzugsweise kann mit Kaliumacetat imprägniert werden.

Die Imprägnierung der Katalysator-Formkörper mit der Palladium-(verbindung) und der Gold(verbindung) sowie der Alkaliverbindung und gegebenenfalls weiteren Dotierstoffen erfolgt jeweils mittels Tränken oder Besprühen der Katalysator-Formkörper. Wegen der erfindungsgemäßen Dimensionierung der Katalysator-Formkörper werden vollimprägnierte (durchimprägnierte) Katalysator-Formkörper erhalten, bei denen der

gesamte poröse Formkörper mit Palladium, Gold sowie der Alkaliverbindung und gegebenenfalls den Dotierstoffen durchdrungen (imprägniert) ist.

- 5 Der fertige Katalysator kann anschließend bis auf eine Restfeuchte von weniger als 5 % getrocknet werden. Die Trocknung kann an Luft, gegebenenfalls unter Stickstoff, als Inertgas erfolgen.

Der Palladium-Gehalt der Pd/Alkali/Au-Katalysatoren beträgt 0,2 bis
10 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Formkörper.

Der Gold-Gehalt der Pd/Alkali/Au-Katalysatoren beträgt 0,2 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Formkörper.

- 15 Der Alkali-Gehalt der Pd/Alkali/Au-Katalysatoren beträgt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysator-Formkörper.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysator-Formkörper bei der Herstellung von Vinylacetat mittels Gasphasenoxidation von Essigsäure und Ethylen.
20

Die erfindungsgemäßen Katalysator-Formkörper zeigen im Vergleich zu anderen Trägerformen, niedrigere Druckverluste und einen besseren
25 Stoff- und Wärmetransport. Die Bentonit-Formkörper zeichnen sich durch höhere mechanische Stabilität aus, beispielsweise im Vergleich zu Formkörpern aus Kieselsäure. Dies führt zu deutlich geringeren Druckverlusten und zu verbesserter Ausbeute und Selektivität.

30 Beispiele:

Vergleichsbeispiel 1:

4 Kilogramm pyrogene Kieselsäure (WACKER HDK® T40) wurden in 35 Kilogramm entionisiertem Wasser eingerührt. Durch Zugabe von Salzsäure wurde ein pH-Wert von 2,8 eingestellt und konstant gehalten. Unter ständigem Rühren wurden weitere 4,5 Kilogramm pyrogener Kieselsäure
35

(WACKER HDK® T40) eingerührt. Nach abgeschlossener Zugabe wurde für eine Dauer von weiteren 10 Minuten homogenisiert, bevor die Suspension für eine Dauer von 45 Minuten in einer Rührwerkskugelmühle mit Mahlperlen aus Siliciumnitrid (Durchmesser der Mahlperlen 2,0 mm, Füllgrad 70 Vol.-%) unter pH-Konstanz bei einem pH-Wert von 2,8 durch Zugabe weiterer Salzsäure vermahlen wurde. Nach Abschluss der Mahlung wurde der Suspension unter ständigem Rühren eine wässrige Ammoniaklösung zugegeben, bis sich ein pH-Wert von 6,2 ergab und an diesem Punkt eine Vergelung der Masse erfolgte. Die erhaltene Masse wurde in einer Kolbenstrangpresse durch ein geeignetes Werkzeug verstrangt und geschnitten. Die erhaltenen Formkörper - in diesem Fall Hohlzylinder mit einer Länge von 5,5 mm, einem Außendurchmesser von 5,5 mm und einer Bohrung von 2,5 mm - wurden 24 Stunden lang getrocknet bei einer Temperatur von 85°C und einer Luftfeuchtigkeit von 70 % und anschließend für eine Dauer von 2 Stunden bei 900°C kalziniert.

500 Gramm des Trägermaterials wurden mit 375 Millilitern einer wässrigen Lösung imprägniert, die 27,60 Gramm einer 41,8 %igen (Gew.-%) Lösung von Tetrachlorogoldsäure und 42,20 Gramm einer 20,8 %igen (Gew.-%) Lösung von Tetrachloropalladiumsäure enthielt. Nach einer Dauer von 2 Stunden wurde in einem nächsten Schritt der Katalysator bei einer Temperatur von 80°C für eine Dauer von 5 Stunden im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden 236 Milliliter einer 1 molaren Natriumcarbonatlösung zusammen mit 139 Millilitern destilliertem Wasser aufgebracht. Nach einer Dauer von 2 Stunden wurde der Katalysator bei einer Temperatur von 80°C für eine Dauer von 5 Stunden im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der Katalysator mit einer wässrigen Ammoniaklösung mit einem Anteil von 0,25 Gew.-% Ammoniak für eine Dauer von 45 Stunden gewaschen. Der Katalysator wurde bei einer Temperatur von 200°C für eine Dauer von 5 Stunden mit Formiergas (95 % N₂ / 5 % H₂) reduziert. Anschließend wurde der Katalysator mit einer Essigsäurehaltigen Kaliumacetat-Lösung imprägniert (71,65 Gramm Kaliumacetat in 375 Millilitern Essigsäure) und abschließend bei einer Temperatur von 80°C für eine Dauer von 5 Stunden im Vakuum getrocknet.

Der fertige Katalysator hatte eine Konzentration von 2,0 Gew.-% Palladium (7,4 g/l), 2,0 Gew.-% Gold (7,4 g/l) und 6,5 Gew.-% Kalium (24,1 g/l).

Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde analog Vergleichsbeispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass die Masse in der Kolbenstrangpresse zu Formkörpern - in diesem Fall Ringe mit einer Länge von 1 mm, einem Außendurchmesser von 4 mm und einer Bohrung von 2,5 mm - ausgeformt wurde.

Die Imprägnierung der Katalysator-Formkörper mit Palladium, Gold und Kalium erfolgte ebenfalls analog zu Vergleichsbeispiel 1. Der fertige Katalysator hatte ebenfalls eine Konzentration von 2,0 Gew.-% Palladium (7,4 g/l), 2,0 Gew.-% Gold (7,4 g/l) und 6,5 Gew.-% Kalium (24,1 g/l).

Beispiel 3:

Es wurde analog Vergleichsbeispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass anstellen der pyrogenen Kieselsäure Bentonit mit Wasser zu einem Teig verarbeitet wurde. Dieser Teig wurde mit einer Kolbenstrangpresse versträngt und zu Formkörpern geschnitten. Die Formkörper wurden getrocknet und anschließend für eine Dauer von 2 Stunden bei 900°C kalziniert. Es resultierten Ringe mit einer Länge von 1 mm, einem Außendurchmesser von 4 mm und einer Bohrung von 2,5 mm.

Die Imprägnierung der Katalysator-Formkörper mit Palladium, Gold und Kalium erfolgte ebenfalls analog zu Vergleichsbeispiel 1. Der fertige Katalysator hatte ebenfalls eine Konzentration von 2,0 Gew.-% Palladium (7,4 g/l), 2,0 Gew.-% Gold (7,4 g/l) und 6,5 Gew.-% Kalium (24,1 g/l).

Aktivität und Selektivität der Katalysatoren aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 und dem Beispiel 3 wurden über die Dauer von 200

Stunden gemessen. Die Katalysatoren wurden in einem Öl temperierten Strömungsreaktor (Reaktorlänge 1200 mm, Innendurchmesser 19 mm) bei einem absoluten Druck von 9,5 bar und einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von $3500 \text{ Nm}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ mit folgender Gaszusammensetzung geprüft: 60 Vol.-% Ethen, 19,5 Vol.-% Kohlendioxid, 13 Vol.-% Essigsäure und 7,5 Vol.-% Sauerstoff. Die Katalysatoren wurden im Temperaturbereich von 130°C bis 180°C, gemessen im Katalysatorbett, untersucht.

Die Reaktionsprodukte wurden im Ausgang des Reaktors mittels online Gaschromatographie analysiert. Als Maß für die Katalysatoraktivität wurde die Raum-Zeit-Ausbeute des Katalysators in Gramm Vinylacetatmonomer pro Stunde und Liter Katalysator (g(VAM)/lKat*h) bestimmt. Kohlendioxid, das insbesondere durch die Verbrennung von Ethen gebildet wird, wurde ebenfalls bestimmt und zur Beurteilung der Katalysatorselektivität herangezogen.

Tabelle 1:

Bezeichnung	V.Bsp. 1	V.Bsp. 2	Bsp. 3
Pd [Gew.-%]	2,0	2,0	2,0
Au [Gew.-%]	2,0	2,0	2,0
K [Gew.-%]	6,5	6,5	6,5
RZA			
g(VAM)/l(Kat)*h	870	1035	1050
Selektivitäten			
Ethen [%]	92,4	93,6	94,0
Ethylacetat [%] bzgl. VAM	0,35	0,44	0,46

Patentansprüche:

1. Katalysator-Formkörper, welche mit Palladium und Gold sowie ei-
5 ner Alkaliverbindung und gegebenenfalls weiteren Dotierstoffen
durchimprägniert sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Kataly-
sator-Formkörper aus Bentonit gefertigt sind, in Form von Ringen
mit einer Länge von 1 mm bis 2 mm, einem Außendurchmesser von 3
mm bis 5 mm, einem Innendurchmesser von 2 mm bis 3 mm und einer
10 Wandstärke von 0,5 mm bis 1,5 mm.
2. Katalysator-Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Katalysator-Formkörper aus sauer aktiviertem Bentonit
gefertigt sind.
15
3. Katalysator-Formkörper nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass als Alkaliverbindung Kaliumacetat eingesetzt
wird.
- 20 4. Katalysator-Formkörper nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Palladium-Gehalt 0,2 bis 5,0 Gew.-% beträgt.
5. Katalysator-Formkörper nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Gold-Gehalt 0,2 bis 5,0 Gew.-%, beträgt.
25
6. Katalysator-Formkörper nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Alkali-Gehalt 0,5 bis 15 Gew.-% beträgt.
7. Verwendung der Katalysator-Formkörper nach Anspruch 1 bis 6 bei
30 der Herstellung von Vinylacetat mittels Gasphasenoxidation von
Essigsäure und Ethylen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/056091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J37/06 B01J37/18 B01J37/02 B01J21/12 B01J21/16
 B01J23/44 B01J23/52 B01J23/66 B01J35/02 C08L23/08

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 C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 808 136 A (TACKE THOMAS [DE] ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) column 2, line 43 - line 46; claims; examples column 4, line 24 - line 30 -----	1-7
X	Vom Fachbereich: "Development of high performance vinyl acetate monomer (VAM) catalysts", 1 January 2009 (2009-01-01), XP055246546, Retrieved from the Internet: URL: http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2003/1/Development_of_high_performance_vinyl_acetate_monomer_(VAM)_catalysts.pdf page 13 - page 30 ----- -/-	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2016

Date of mailing of the international search report

23/05/2016

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

de Cauwer, Robby

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international application No

PCT/EP2016/056091

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 371 277 A (MATSUMOTO KENJI [JP] ET AL) 6 December 1994 (1994-12-06) sentence 34, paragraph 2 - sentence 44 -----	1-7
Y	US 6 316 383 B1 (TACKE THOMAS [US] ET AL) 13 November 2001 (2001-11-13) sentences 2-27, paragraph 3 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/056091

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5808136	A	15-09-1998	DE	19501891 C1	26-09-1996
			EP	0723810 A1	31-07-1996
			EP	1101529 A1	23-05-2001
			EP	1106247 A2	13-06-2001
			ES	2164789 T3	01-03-2002
			ES	2193117 T3	01-11-2003
			JP	3856862 B2	13-12-2006
			JP	H08318159 A	03-12-1996
			US	5808136 A	15-09-1998
US 5371277	A	06-12-1994	DE	69101032 D1	03-03-1994
			DE	69101032 T2	11-08-1994
			EP	0464633 A1	08-01-1992
			US	5371277 A	06-12-1994
US 6316383	B1	13-11-2001	AT	215845 T	15-04-2002
			BR	9902564 A	11-04-2000
			CA	2276476 A1	26-12-1999
			CN	1244445 A	16-02-2000
			DE	19828491 A1	30-12-1999
			EP	0987058 A1	22-03-2000
			ES	2175875 T3	16-11-2002
			ID	23010 A	30-12-1999
			JP	2000086335 A	28-03-2000
			KR	20000006466 A	25-01-2000
			MX	PA99006055 A	10-01-2005
			NO	993160 A	27-12-1999
			SG	82006 A1	24-07-2001
			TW	460323 B	21-10-2001
			US	6316383 B1	13-11-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV.	B01J37/06	B01J37/18	B01J37/02	B01J21/12
	B01J23/44	B01J23/52	B01J23/66	B01J21/16
ADD.				C08L23/08
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
B01J C08L				
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				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 808 136 A (TACKE THOMAS [DE] ET AL) 15. September 1998 (1998-09-15) Spalte 2, Zeile 43 - Zeile 46; Ansprüche; Beispiele Spalte 4, Zeile 24 - Zeile 30 -----			1-7
X	Vom Fachbereich: "Development of high performance vinyl acetate monomer (VAM) catalysts", 1. Januar 2009 (2009-01-01), XP055246546, Gefunden im Internet: URL: http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2003/1/Development_of_high_performance_vinyl_acetate_monomer_(VAM)_catalysts.pdf Seite 13 - Seite 30 ----- -/-			1-7
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "I" 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
13. Mai 2016			23/05/2016	
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 de Cauwer, Robby	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 371 277 A (MATSUMOTO KENJI [JP] ET AL) 6. Dezember 1994 (1994-12-06) Satz 34, Absatz 2 - Satz 44 -----	1-7
Y	US 6 316 383 B1 (TACKE THOMAS [US] ET AL) 13. November 2001 (2001-11-13) Sätze 2-27, Absatz 3 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/056091

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5808136 A	15-09-1998	DE 19501891 C1	26-09-1996
		EP 0723810 A1	31-07-1996
		EP 1101529 A1	23-05-2001
		EP 1106247 A2	13-06-2001
		ES 2164789 T3	01-03-2002
		ES 2193117 T3	01-11-2003
		JP 3856862 B2	13-12-2006
		JP H08318159 A	03-12-1996
		US 5808136 A	15-09-1998
US 5371277 A	06-12-1994	DE 69101032 D1	03-03-1994
		DE 69101032 T2	11-08-1994
		EP 0464633 A1	08-01-1992
		US 5371277 A	06-12-1994
US 6316383 B1	13-11-2001	AT 215845 T	15-04-2002
		BR 9902564 A	11-04-2000
		CA 2276476 A1	26-12-1999
		CN 1244445 A	16-02-2000
		DE 19828491 A1	30-12-1999
		EP 0987058 A1	22-03-2000
		ES 2175875 T3	16-11-2002
		ID 23010 A	30-12-1999
		JP 2000086335 A	28-03-2000
		KR 20000006466 A	25-01-2000
		MX PA99006055 A	10-01-2005
		NO 993160 A	27-12-1999
		SG 82006 A1	24-07-2001
		TW 460323 B	21-10-2001
		US 6316383 B1	13-11-2001