Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat

Es ist bekannt, daß man Ethylen in der Gasphase mit Essigsäure und Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen an Palladium/Cadmium/Alkalimetall enthaltenden Festbett-Katalysatoren zu Vinylacetat umsetzen kann. Dabei wird eine Raum-Zeit-Leistung von mehr als 200 g/l•h erhalten (US-A-3 939 199, US-A-4 668 819, US-A-4 902 823,
EP-A-0 403 950, US-A-5 225 388, EP-A-0 565 952, EP-A-0 634 208, EP-A-0 634 209, EP-A-0 634 214).

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß derartige Katalysatoren durch Zusatz von mindestens einer Rhenium- und/oder mindestens einer Zirconiumverbindung erheblich verbessert werden, d.h. eine höhere Raum-Zeit-Leistung bei gleicher oder höherer Selektivität der Vinylacetat-Synthese bewirken und langsamer desaktiviert werden.

Ein Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen an einem Katalysator, der Palladium und/oder dessen Verbindungen, Cadmiumverbindungen sowie Alkalimetallverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich mindestens eine Rhenium- und/oder mindestens eine Zirconiumverbindung enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, der Palladium und/oder dessen Verbindungen, Cadmiumverbindungen sowie Alkalimetallverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich mindestens eine Rhenium- und/oder mindestens eine Zirconiumverbindung enthält.

Als Träger eignen sich die bekannten inerten Trägermaterialien wie Kieselsäure, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Silikate, Titanoxid, Zirkonoxid, Titanate, Siliciumcarbid und Kohle. Besonders geeignet sind Träger dieser Art mit einer spezifischen Oberfläche von 40 bis 350 m^2/g (gemessen nach der BET-Methode) und einem mittleren Porenradius von 50 bis 2000 Å (gemessen mit Quecksilber-Porosimetrie), vor allem Kieselsäuren (SiO_2) und SiO_2-Al_2O_3-Gemische. Diese Träger werden in Form von Kugeln, Tabletten, Ringen, Sternen oder anders geformten Teilchen benutzt, deren Durchmesser bzw. deren Länge und Dicke im allgemeinen bei 3 bis 9 mm liegt.

Vorzugsweise liegt das Gesamtporenvolumen des Trägers bei 0,4 - 1,2 ml/g, wobei weniger als 10 % dieses Volumens von "Mikroporen" mit einem Porendurchmesser unter 30 Å (Angström) gebildet werden sollten. Solche Träger können aus aerogenem SiO_2 oder einem aerogenen SiO_2-Al_2O_3-Gemisch hergestellt werden, welches in Form von glasigen Mikrokugeln vorliegt, die beispielsweise durch Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid oder eines Siliciumtetrachlorid-Aluminiumtrichlorid-Gemisches in einer Knallgasflamme hergestellt werden können (US-A-3 939 199). Im Handel sind diese Mikrokugeln unter dem Namen ®Aerosil oder ®Cabosil erhältlich.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz eines aus solchen Mikrokugeln unter Verwendung von organischen Füllstoffen gepreßten Trägers aus SiO_2 oder SiO_2-Al_2O_3-Gemisch mit einer Oberfläche von 50 - 250 m^2/g und einem Porenvolumen von 0,4 - 1,2 ml/g (EP-A-0 403 950). Die Teilchen dieses Trägers haben eine Korngröße von 4 bis 9 mm, wobei 5 bis 20 % des Porenvolumens des Trägers durch Poren mit Radien von 200 bis 3000 Å und 50 bis 90 % des Porenvolumens durch Poren mit Radien von 70 bis 100 Å gebildet wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn diese Trägerteilchen unter Zusatz von einem oder mehreren C_2-C_{20}-Carboxylaten von Li, Mg, Al, Zn, Fe oder Mn als Bindemitteln und unter Zusatz von organischen Füllstoffen (wie Zucker, Harnstoff, höheren Fettsäuren, längerkettigen Paraffinen, mikrokristalliner

Cellulose) und Gleitmitteln (wie Kaolin, Graphit, Metallseifen) aus den Mikrokugeln durch Tablettieren oder Extrudieren hergestellt werden (US-A-5 225 388). Anschließend werden die Teilchen in O_2-haltigen Gasen bei etwa 500 - 900°C für etwa 0,25 - 5 Stunden geglüht.

Die katalytisch aktiven Substanzen können in üblicher Weise auf den Träger aufgebracht werden, beispielsweise durch ein- oder mehrmaliges Tränken des Trägers mit einer Lösung der aktiven Substanzen, anschließende Trocknung und gegebenenfalls Reduktion. Jedoch kann man die aktiven Substanzen auch beispielsweise durch ein- oder mehrmaliges Aufsprühen, Aufdampfen oder Tauchen aufbringen oder durch Ausfällung auf dem Träger.

Als Lösungsmittel für die katalytisch aktiven Substanzen sind vor allem Wasser oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Essigsäure, Propionsäure, n- und iso-Buttersäure und die verschiedenen Valeriansäuren geeignet. Wegen ihrer physikalischen Eigenschaften und auch aus wirtschaftlichen Gründen wird als Carbonsäure vorzugsweise Essigsäure eingesetzt. Die zusätzliche Verwendung eines inerten Lösungsmittels ist dann zweckmäßig, wenn eine Carbonsäure eingesetzt wird, in der die Substanzen nicht ausreichend löslich sind. So läßt sich z.B. Palladiumchlorid in einer wäßrigen Essigsäure wesentlich besser lösen als in Eisessig. Als zusätzliche Lösungsmittel kommen diejenigen in Betracht, die inert und mit der Carbonsäure mischbar sind, zum Beispiel Wasser oder Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, aber auch Kohlenwasserstoffe, wie Benzol.

Man kann entweder sogenannte "durchimprägnierte" Katalysatoren herstellen, bei denen die katalytisch wirksamen Metallverbindungen bis zum Kern in die Trägerteilchen eingedrungen sind, oder aber sogenannte "Schalenkatalysatoren", bei denen die Metallsalze nicht bis zum Kern eingedrungen sind, sondern nur in einen mehr oder weniger großen äußeren Teil der Trägerteilchen, d.h. die sogenannte "Schale" der Teilchen. In beiden Fällen können die aufzubringenden Elemente in Form von Lösungen ihrer Verbindungen einzeln aufgebracht werden,

oder auch in beliebigen Kombinationen. Vorzugsweise verwendet man Lösungen, die von jedem der aufzubringenden Elemente mindestens eine Verbindung enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer einzigen Lösung, die von jedem der aufzubringenden Elemente genau eine Verbindung enthält. Wenn im folgenden von "der Lösung" gesprochen wird, so ist damit eine Lösung gemeint, die mindestens eine Verbindung von einem der Elemente Pd, Alkalimetall, Cd, Re, Zr enthält, oder eine Lösung, die von zwei oder mehr dieser Elemente jeweils mindestens eine Verbindung enthält.

Zur Herstellung durchimprägnierter Katalysatoren wird vorzugsweise folgendermaßen vorgegangen (US-A-4 902 823, US-A-3 393 190, US-A-4 668 819):
Die Tränkung des Katalysatorträgers mit der Lösung der aktiven Komponenten wird so vorgenommen, daß das Trägermaterial mit der Lösung überschichtet und gegebenenfalls überschüssige Lösung dann abgegossen oder abfiltriert wird. Mit Rücksicht auf Lösungsverluste ist es vorteilhaft, nur die dem integralen Porenvolumen des Katalysatorträgers entsprechende Menge an Lösung einzusetzen und sorgfältig durchzumischen, damit die Teilchen des Trägermaterials gleichmäßig benetzt werden. Es ist zweckmäßig, den Tränkungsvorgang und das Durchmischen gleichzeitig durchzuführen, beispielsweise in einer Drehtrommel oder einem Taumeltrockner, wobei sich die Trocknung sofort anschließen kann. Weiterhin ist es im allgemeinen zweckmäßig, die Zusammensetzung der zum Tränken des Katalysatorträgers verwendeten Lösung so zu bemessen, daß durch einmaliges Tränken die gewünschte Menge aktiver Stoffe aufgebracht wird. Man kann diese Menge jedoch auch durch mehrere Imprägnierungen aufbringen, wobei vorzugsweise nach jeder Imprägnierung getrocknet wird.

Zur Herstellung von Schalenkatalysatoren wird vorzugsweise nach einer der drei folgenden Methoden vorgegangen, wobei stets eine Lösung von mindestens einer Verbindung von mindestens einem der Elemente Pd, Alkalimetall, Cd, Re und/oder Zr mit einer dynamischen Viskosität von mindestens 0,003 Pa•s,

vorzugsweise 0,005 bis 0,009 Pa•s benutzt wird:

1. Die Trägerteilchen werden unter inniger Durchmischung mit der Lösung in Form von Tropfen eines durchschnittlichen Durchmessers von mindestens 0,3 mm oder in Form von Flüssigkeitsstrahlen ein- oder mehrmals bespritzt und nach jedem Bespritzen sofort getrocknet. Die "sofortige" Trocknung bedeutet dabei, daß zügig mit der Trocknung der bespritzten Teilchen begonnen werden muß. Dabei reicht es im allgemeinen, wenn nach dem Ende einer Bespritzung spätestens innerhalb 30 Minuten mit der Trocknung der Teilchen begonnen wird. Das Lösungsvolumen beträgt bei jedem Bespritzen 5 bis 80% des Porenvolumens der Trägerteilchen. Diese Methode wird ausführlich beschrieben in EP-A-0 634 214, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird ("incorporation by reference").

2. Die Trägerteilchen werden unter inniger Durchmischung mit der Lösung ein- oder mehrmals getränkt und nach jedem Tränken sofort getrocknet. Dabei bedeutet die "sofortige" Trocknung dasselbe wie bei der 1. Methode, und das Lösungsvolumen bei jedem Tränken ist 5 bis 80% des Porenvolumens der Trägerteilchen. Diese Methode wird ausführlich beschrieben in EP-A-0 634 209, auf die hiermit ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird.

3. Die Trägerteilchen werden mit der Lösung ein- oder mehrmals getränkt und nach jedem Tränken getrocknet, aber das Lösungsvolumen ist im Unterschied zur 2.Methode nicht nach oben beschränkt: es beträgt nunmehr bei jedem Tränken mehr als 80% des Porenvolumens. Wegen des größeren Lösungsvolumens ist eine innige Durchmischung nicht unbedingt notwendig, wenngleich im allgemeinen nützlich. Stattdessen muß jetzt die Dauer jeder Tränkung sowie die Zeit bis zum Beginn der darauf folgenden Trocknung, d.h. die Zeit vom Beginn jeder Tränkung bis zum Beginn der darauf folgenden Trocknung, so kurz sein, daß nach Ende

der letzten Trocknung eine Schale von 5-80% des Porenvolumens der Trägerteilchen die katalytisch aktiven Elemente enthält. Wie kurz diese Zeit zu diesem Zweck gewählt werden muß, läßt sich leicht durch Vorversuche ermitteln. Diese Methode wird ausführlich beschrieben in EP-A-0 634 208, auf die hiermit ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird.

Eine geeignete Methode, um die erzielte Schalendicke bei den hergestellten Schalenkatalysatoren festzustellen, besteht im Aufschneiden einer repräsentativen Zahl von imprägnierten und getrockneten Trägerteilchen und Vermessen der Schalendicken unter dem Mikroskop. Hierbei sollten vorzugsweise weniger als 5% der Teilchen eine Schalendicke haben, die um mehr als 15% vom gewünschten Wert abweicht.

Die Trocknung des getränkten bzw. bespritzten Katalysatorträgers wird sowohl bei durchimprägnierten Katalysatoren als auch bei Schalenkatalysatoren vorzugsweise unter vermindertem Druck (0.1 bis 0.8 bar) durchgeführt. Die Temperatur bei der Trocknung sollte im allgemeinen 50 bis 80°C, vorzugsweise 50 bis 70°C betragen. Weiterhin empfiehlt es sich im allgemeinen, die Trocknung in einem Inertgasstrom, beispielsweise in einem Stickstoff- oder Kohlendioxidstrom vorzunehmen. Der Lösungsmittel-Restgehalt nach der Trocknung sollte vorzugsweise weniger als 8 Gew.-%, insbesondere weniger als 6 Gew.-% betragen.

Die fertigen Katalysatoren sollten folgende Mengen der katalytisch aktiven Elemente enthalten:

Der Palladium-Gehalt beträgt im allgemeinen 0,6 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 3,0 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 2,5 Gew.-%.
Der Alkalielement-Gehalt beträgt im allgemeinen 0,3 bis 10 Gew.-%. Vorzugsweise verwendet man Kalium, und zwar im allgemeinen 0,5 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 2,5 Gew.-%.

Der Cadmium-Gehalt beträgt im allgemeinen 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 2 Gew.-%.
Der Gehalt an Rhenium oder Zirconium beträgt im allgemeinen 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%.
Rhenium und Zirconium können auch gemeinsam im Katalysator vorliegen, wobei dann der Gesamtgehalt beider Elemente innerhalb der genannten Bereiche liegt.

Die angegebenen Prozentzahlen betreffen stets die im Katalysator anwesenden Mengen der Elemente Pd, Alkalielement, Cd, Zr und/oder Re, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators (aktive Elemente plus Anionen plus Trägermaterial).

Geeignet zum Aufbringen auf den Träger sind alle Verbindungen von Palladium, Cadmium, einem Alkalimetall, Rhenium und Zirconium, die löslich sind und keine für den Katalysator giftigen Bestandteile, wie z.B. Schwefel enthalten; bevorzugt sind die Acetate und die Chloride. Dabei muß aber im Fall der Chloride sichergestellt werden, daß die Chloridionen vor dem Einsatz des Katalysators zur Vinylacetat-Synthese entfernt werden. Dies geschieht durch Auswaschen des dotierten Trägers, z.B. mit Wasser, nachdem beispielsweise das als Chlorid aufgebrachte Palladium in eine unlösliche Form überführt wurde, etwa durch Reduktion und/oder durch Fällung mit Hydroxiden.

Als Verbindungen des Palladiums besonders geeignet sind die Carboxylate, vorzugsweise die Salze der aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, etwa das Acetat, das Propionat oder das Butyrat. Weiter sind beispielsweise geeignet das Nitrat, Nitrit, Oxidhydrat, Oxalat, Acetylacetonat, Acetoacetat. Wegen seiner guten Löslichkeit und Zugänglichkeit ist Palladiumacetat die besonders bevorzugte Palladiumverbindung.

Als Alkalimetallverbindung wird vorzugsweise mindestens eine K-, Rb- oder Cs-Verbindung eingesetzt, insbesondere mindestens eine K-Verbindung. Geeignet

als Verbindungen sind vor allem Carboxylate, insbesondere Acetate und Propionate. Geeignet sind auch Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in das Acetat übergehen, wie etwa das Hydroxid, das Oxid oder das Carbonat.
Als Cadmiumverbindung ist vor allem das Acetat geeignet.
Als Zirconiumverbindungen sind vor allem geeignet das Acetat und das Acetylacetonat.
Als Rheniumverbindungen sind Re_2O_7 und $(NH_4)ReO_4$ besonders geeignet.

Falls eine Reduktion der Palladiumverbindung durchgeführt wird, was manchmal nützlich ist, so kann dafür ein gasförmiges Reduktionsmittel eingesetzt werden. Dafür kommen beispielsweise Wasserstoff, Methanol, Formaldehyd, Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butylen und andere Olefine in Frage. Die Reduktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 40 und 260°C, vorzugsweise zwischen 70 und 200°C. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, ein mit Inertgas verdünntes Reduktionsmittel zu verwenden, das 0,01 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Vol.-% Reduktionsmittel enthält. Als Inertgas können beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder ein Edelgas verwendet werden. Die Menge des Reduktionsmittels richtet sich nach der Palladiummenge; das Reduktionsäquivalent soll mindestens das 1- bis 1,5-fache des Oxydationsäquivalents betragen, jedoch schaden größere Mengen Reduktionsmittel nicht. Die Reduktion wird im Anschluß an die Trocknung vorgenommen.

Die Herstellung des Vinylacetats erfolgt durch Leiten von Essigsäure, Ethylen und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen von 100 bis 220°C, vorzugsweise 120 bis 200°C, und bei Drucken von 1 bis 25 bar, vorzugsweise 1 bis 20 bar, über den fertigen Katalysator, wobei nicht umgesetzte Komponenten im Kreis geführt werden können. Zweckmäßig hält man die Sauerstoffkonzentration unter 10 Vol.-% (bezogen auf das essigsäurefreie Gasgemisch). Manchmal ist jedoch auch eine Verdünnung mit inerten Gasen wie Stickstoff oder Kohlendioxid vorteilhaft. Besonders

Kohlendioxid eignet sich zur Verdünnung bei einer Kreislauf-Fahrweise, da es in geringen Mengen während der Reaktion gebildet wird.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatoren wird eine höhere Raum-Zeit-Leistung und eine gleiche oder höhere Selektivität bei längerer Standzeit des Katalysators erzielt als mit Katalysatoren, die kein Rhenium oder Zirconium enthalten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Die Prozentangaben der Elemente Pd, Cd, Zr, Re und K sind Gewichtsprozente, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators.

Als Katalysatorträger wurde SiO_2 in Form von Tabletten mit einem Durchmesser und einer Höhe von jeweils 6 mm verwendet. Die Tabletten waren aus ®Aerosil-Pulver mit Hilfe von Magnesiumstearat als Bindemittel gemäß US-A-5 225 388 gepreßt worden. Die Oberfläche des Trägers betrug 120 mg^2/g, sein Porenvolumen 0,784 ml/g und sein Schüttgewicht 500 g/l. Das Porenvolumen von 1 l Träger war 392 ml.

I. Durchimprägnierte Katalysatoren

Vergleichsbeispiel 1

1 l Kieselsäureträger wurden mit einer Lösung von 24,3 g Palladiumacetat, 21,3 g Cadmiumacetat und 23,8 g Kaliumacetat in 392 ml Eisessig (Lösungsvolumen = 100% des Porenvolumens des Trägers) bei 60°C getränkt. Anschließend wurde in einem Trockenschrank bei 200 mbar unter Stickstoff bis zu einem Restgehalt an Essigsäure von 6-Gew.-% getrocknet; die Trocknungstemperatur betrug 65°C. Der fertige Katalysator enthielt 2,3 Gew.-% Pd, 1,8 Gew.-% Cd und 1,9 Gew.-% K. Er war vollständig, d.h. bis in den Kern, durchimprägniert.

Es wurden 50 ml dieses Katalysators in ein Reaktionsrohr von 8 mm Innendurchmesser und einer Länge von 1,5 m eingefüllt. Dann wurde bei einem Druck von 8 bar (Reaktoreingang) und einer Katalysatortemperatur von 150°C das umzusetzende Gas mehrere Tage über den Katalysator geleitet. Dieses Gas bestand aus 27 Vol.-% Ethylen, 55 Vol.-% Stickstoff, 12 Vol.-% Essigsäure und 6 Vol.-% Sauerstoff. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 1 ersichtlich. In dieser Tabelle bedeutet "relative Geschwindigkeit des Leistungsabfalls" den Quotienten aus Leistungsabfall (= Anfangsleistung des Versuchs minus Endleistung des Versuchs) und Versuchsdauer, relativ zum Quotienten des in Vergleichsbeispiel 1 benutzten Katalysators. Dieser Katalysator hat also den Quotienten (= relative Geschwindigkeit des Leistungsabfalls) 1.

Beispiel 1a

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Lösung zusätzlich 7,5 g Zirconiumacetylacetonat enthielt und die Eisessig-Menge 389 ml betrug. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Beispiel 1b

1 l des wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Katalysators wurde mit einer Lösung von 4,2 g Re_2O_7 in 308 ml Wasser (Lösungsvolumen = 100% des Porenvolumens des Katalysators) bei Raumtemperatur getränkt. Anschließend wurde wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet, bis ein Wasserrestgehalt von 6 Gew.-% erreicht war. Die Austestung erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1 (Durchimprägnierte Katalysatoren)

	Leistung * (g/lh)	Selektivität (%)	relative Geschwindigkeit des Leistungsabfalls
Vergleichsbeispiel 1	813	94,3	1
Beispiel 1a	870	94,5	0,7
Beispiel 1b	840	94,8	0,7

* Anfangsleistung (Gramm Vinylacetat pro Liter Katalysator und Stunde)

II. Schalenkatalysatoren

Vergleichsbeispiel 2

Bei 65°C wurden 25,3 g Palladiumacetat, 25 g Cadmiumacetat und 25,3 g Kaliumacetat in 130,0 ml wasserfreier Essigsäure (Eisessig) gelöst (Lösungsvolumen = 33% des Porenvolumens) und die hochviskose Lösung (7mPa•s) in eine auf 65°C vorgewärmte Vorlage eingefüllt. 1 l Katalysatorträger wurden ebenfalls auf 65°C erwärmt und in einen Kolben gegeben. Dann wurden die Trägerteilchen mit der gesamten Imprägnierlösung übergossen und solange innig durchmischt, bis diese Lösung vollständig von den Teilchen aufgesaugt worden war. Dieser Vorgang war nach 3 Minuten beendet.

Anschließend wurde getrocknet wie im Vergleichsbeispiel 1. Der fertige Katalysator enthielt 2,3 Gew.-% Pd, 1,8 % Gew.-Cd und 1,9 Gew.-% K. Die Schalendicke betrug 0,8 mm.

Die Austestung erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 ersichtlich. Die "relative Geschwindigkeit des Leistungsabfalls" ist

definiert wie in Vergleichsbeispiel 1 angegeben, d.h. wieder relativ zu dem dort benutzten Katalysator.

Beispiel 2a

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 2, mit der Ausnahme, daß die Lösung zusätzlich 7,0 g Zirconiumacetylacetonat enthielt. Die Schalendicke betrug 0,8 mm. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 ersichtlich.

Beispiel 2b

1 l des wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Katalysators wurden mit einer Lösung von 3,5 g Re_2O_7 in 300 ml Wasser (Lösungsvolumen = 100% des Porenvolumens des Katalysators) bei Raumtemperatur getränkt. Anschließend wurde wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet, bis ein Wasserrestgehalt von 6 Gew.-% erreicht war. Die Austestung erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2 (Schalenkatalysatoren)

	Leistung * (g/lh)	Selektivität (%)	relative Geschwindigkeit des Leistungsabfalls
Vergleichsbeispiel 2	922	95,8	1,4
Beispiel 2a	950	96,1	0,9
Beispiel 2b	940	96,0	1,0

* Anfangsleistung (Gramm Vinylacetat pro Liter Katalysator und Stunde)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen an einem Katalysator, der Palladium und/oder dessen Verbindungen, Cadmium sowie Alkalimetallverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich mindestens eine Rhenium- und/oder mindestens eine Zirconiumverbindung enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-% Rhenium und/oder Zirconium, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Rhenium und/oder Zirconium, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Rhenium und/oder Zirconium, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.

6. Katalysator, der Palladium und/oder dessen Verbindungen, Cadmium sowie Alkalimetallverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich mindestens eine Rhenium- und/oder mindestens eine Zirconiumverbindung enthält.

7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Kaliumverbindung enthält.

This Sheet Has Been Replaced

8. Katalysator nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-% Rhenium und/oder Zirconium, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.

9. Katalysator nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Rhenium und/oder Zirconium, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.

10. Katalysator nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Rhenium und/oder Zirconium, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.

Neuer Anspruch 6

6. Katalysator, der Palladium und/oder dessen Verbindungen, Cadmium sowie Alkalimetallverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich mindestens eine Rhenium- und/oder mindestens eine Zirconiumverbindung enthält, und wobei, wenn der Katalysator Palladium und/oder dessen Verbindungen, Cadmium und mindestens eine Rheniumverbindung enthält, die Alkalimetallverbindung eine Kaliumverbindung sein muß.

PCT WORLD ORGANISATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification[6] : C07C 67/055, 69/15, B01J 23/60, 23/656

A1

(11) International publication number: WO 96/37455

(43) International publication date: 28 November 1996 (28.11.96)

(21) International application number: PCT/EP96/01994

(22) International filing date: 10 May 1996 (10.05.96)

(30) Data relating to the priority:
08/448,146 23 May 1995 (23.05.95) US
195 23 271.2 27 June 1995 (27.06.95) DE

(71) Applicant (for all designated States except US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (US only): Roland ABEL [DE/DE]; Holzstrasse 22, D-46147 Oberhausen (DE).

(81) Designated States: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SI, TR, UA, US, VN, European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Published
With the International Search Report.

As printed

(54) Title: PROCESS AND CATALYST FOR PRODUCING VINYL ACETATE

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VINYLACETAT

(57) Abstract

A process and catalyst are disclosed for producing vinyl acetate in the gaseous phase from ethylene, acetic acid and oxygen or oxygen-containing gases on a catalyst that contains palladium and/or its compounds, cadmium compounds and alkaline metal compounds on a substrate. The invention is characterised in that the catalyst further contains at least one rhenium and/or zirconium compound.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen an einem Katalysator, der Palladium und/oder dessen Verbindungen, Cadmiumverbindungen sowie Alkalimetallverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich mindestens eine Rhenium- und/oder mindestens eine Zirconiumverbindung enthält.

ONLY FOR INFORMATION

Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

AM	Armenia
AT	Austria
AU	Australia
BB	Barbados
BE	Belgium
BF	Burkina Faso
BG	Bulgaria
BJ	Benin
BR	Brazil
BY	Belarus
CA	Canada
CF	Central African Republic
CG	Congo
CH	Switzerland
CI	Ivory Coast
CM	Cameroon
CN	China
CS	Czechoslovakia
CZ	Czech Republic
DE	Germany
DK	Denmark
EE	Estonia
ES	Spain
FI	Finland
FR	France
GA	Gabon
GB	United Kingdom
GE	Georgia
GN	Guinea
GR	Greece
HU	Hungary
IE	Ireland
IT	Italy
JP	Japan
KE	Kenya
KG	Kyrghyzstan
KP	Democratic People's Republic of Korea
KR	Republic of Korea
KZ	Kazakhstan
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LR	Liberia
LK	Lithuania
LU	Luxembourg
LV	Latvia
MC	Monaco
MD	Republic of Moldova
MG	Madagascar
ML	Mali
MN	Mongolia
MR	Mauritania
MW	Malawi
MX	Mexico
NE	Niger
NL	Netherlands
NO	Norway
NZ	New Zealand
PL	Poland
PT	Portugal
RO	Romania
RU	Russian Federation
SD	Sudan
SE	Sweden
SG	Singapore
SI	Slovenia
SK	Slovakia
SN	Senegal
SZ	Swaziland
TD	Chad
TG	Togo
TJ	Tajikistan
TT	Trinidad and Tobago
UA	Ukraine
UG	Uganda
US	United States of America
UZ	Uzbekistan
VN	Vietnam

Catalyst and process for preparing vinyl acetate

It is known that ethylene can be reacted in the gas phase with acetic acid and oxygen or oxygen-containing gases over fixed-bed catalysts containing palladium/cadmium/alkali metal to give vinyl acetate. In this process, a space-time yield of more than 200 g/l·h is obtained (US-A-3 939 199, US-A-4 668 819, US-A-4 902 823, EP-A-0 403 950, US-A-5 225 388, EP-A-0 565 952, EP-A-0 634 208, EP-A-0 634 209, EP-A-0 634 214).

It has now surprisingly been found that such catalysts are considerably improved by addition of at least one rhenium and/or at least one zirconium compound, i.e. they give a higher space-time yield at the same or higher selectivity of the vinyl acetate synthesis and are more slowly deactivated.

The invention accordingly provides a process for preparing vinyl acetate in the gas phase from ethylene, acetic acid and oxygen or oxygen-containing gases over a catalyst comprising palladium and/or its compounds, cadmium compounds and alkali metal compounds on a support, wherein the catalyst additionally contains at least one rhenium and/or at least one zirconium compound.

The invention further provides a catalyst comprising palladium and/or its compounds, cadmium compounds and alkali metal compounds on a support, wherein the catalyst additionally contains at least one rhenium and/or at least one zirconium compound.

Suitable supports are the known inert support materials such as silica, aluminum oxide, aluminosilicates, silicates, titanium oxide, zirconium oxide, titanates, silicon carbide and carbon. Particularly suitable are supports of this type having a specific surface area of from 40 to 350 m^2/g (measured by the BET method) and a mean pore radius of from 50 to 2000 Å (measured using

mercury porosimetry), especially silicas (SiO_2) and SiO_2/Al_2O_3 mixtures. These supports are used in the form of spheres, pellets, rings, stars or particles of another shape whose diameter or length and thickness is generally from 3 to 9 mm.

The total pore volume of the support is preferably 0.4 - 1.2 ml/g, and less than 10% of this volume should be formed by "micropores" having a pore diameter of below 30 Å (Ångström). Such supports can be prepared from aerogenic SiO_2 or an aerogenic SiO_2/Al_2O_3 mixture which is in the form of vitreous microspheres which can be prepared, for example, by flame hydrolysis of silicon tetrachloride or a silicon tetrachloride/aluminum trichloride mixture in a hydrogen/oxygen flame (US-A-3 939 199). These microspheres are commercially available under the names ®Aerosil or ®Cabosil.

Particular preference is given to the use of a support comprising SiO_2 or a SiO_2/Al_2O_3 mixture having a surface area of 50 - 250 m^2/g and a pore volume of 0.4 - 1.2 ml/g and pressed from such microspheres using organic fillers (EP-A-0 403 950). The particles of this support have a particle size of from 4 to 9 mm, with from 5 to 20% of the pore volume of the support being formed by pores having radii of from 200 to 3000 Å and from 50 to 90% of the pore volume being formed by pores having radii of from 70 to 100 Å. It is particularly advantageous if these support particles are prepared from the microspheres by tabletting or extrusion with addition of one or more C_2-C_{20}-carboxylates of Li, Mg, Al, Zn, Fe or Mn as binders and with addition of organic fillers (such as sugar, urea, higher fatty acids, relatively long chain paraffins, microcrystalline cellulose) and lubricants (such as kaolin, graphite, metal soaps) (US-A-5 225 388). The particles are subsequently ignited in O_2-containing gases at about 500 - 900°C for about 0.25 - 5 hours.

The catalytically active substances can be applied to the

support in a customary manner, for example by single or multiple impregnation of the support with a solution of the active substances, subsequent drying and, if desired, reduction. However, the active substances can also be applied to the support by, for example, single or multiple spraying on, vapor deposition or dipping or by precipitation onto the support.

Suitable solvents for the catalytically active substances are, in particular, water or unsubstituted carboxylic acids having from 2 to 10 carbon atoms, for example acetic acid, propionic acid, n- and iso-butyric acid and the various valeric acids. Owing to its physical properties and also for economic reasons, preference is given to using acetic acid as carboxylic acid. The additional use of an inert solvent is advantageous when the carboxylic acid used is one in which the substances are not sufficiently soluble. Thus, for example, palladium chloride can be dissolved significantly better in aqueous acetic acid than in glacial acetic acid. Suitable additional solvents are those which are inert and miscible with the carboxylic acid, for example water or ethers such as tetrahydrofuran or dioxane, but also hydrocarbons such as benzene.

It is possible to prepare either fully impregnated catalysts in which the catalytically active metal compounds have penetrated to the core of the support particles or else surface-impregnated catalysts in which the metal salts have not penetrated to the core but only into a more or less thick outer part of the support particles, i.e. the surface zone of the particles. In both cases, the elements to be applied can be applied individually in the form of solutions of their compounds, or else in any combinations. Preference is given to using solutions containing at least one compound of each of the elements to be applied. Particular preference is given to using a single solution containing exactly one compound of each of the elements to be applied. If "the solution" is

referred to below, this means a solution containing at least one compound of one of the elements Pd, alkali metal, Cd, Re, Zr, or a solution containing at least one compound of each of two or more of these elements.

To prepare fully impregnated catalysts, the procedure is preferably as follows (US-A-4 902 823, US-A-3 393 190, US-A-4 668 819):
The impregnation of the catalyst support with the solution of the active components is undertaken in such a way that the support material is covered with the solution and any excess solution is then poured off or filtered off. In consideration of solution losses, it is advantageous to use only the amount of solution corresponding to the integral pore volume of the catalyst support and to mix carefully so that the particles of the support material are uniformly wetted. It is advantageous to carry out the impregnation process and the mixing at the same time, for example in a rotating drum or a tumble dryer, with drying being able to follow immediately. Furthermore, it is generally advantageous to make the composition of the solution used for impregnating the catalyst support such that the desired amount of active substances is applied by a single impregnation. However, this amount can also be applied by a plurality of impregnations, with drying preferably being carried out after each impregnation.

To prepare surface-impregnated catalysts, preference is given to proceeding according to one of the following three methods, where a solution of at least one compound of at least one of the elements Pd, alkali metal, Cd, Re and/or Zr having a dynamic viscosity of at least 0.003 Pa·s, preferably from 0.005 to 0.009 Pa·s is always used:

1. The support particles are, while being intimately mixed, sprayed once or a plurality of times with the solution in the form of droplets having an average

diameter of at least 0.3 mm or in the form of liquid jets and are immediately dried after each spraying. "Immediate" drying here means that drying of the sprayed particles has to be commenced promptly. It is here generally sufficient if the drying of the particles is commenced at the latest within 30 minutes of the end of a spraying. On each spraying, the solution volume is from 5 to 80% of the pore volume of the support particles. This method is comprehensively described in EP-A-0 634 214, which is hereby expressly incorporated by reference.

2. The support particles are, while being intimately mixed, impregnated once or a plurality of times with the solution and immediately dried after each impregnation. "Immediate" drying here means the same as in the 1st method, and the solution volume in each impregnation is from 5 to 80% of the pore volume of the support particles. This method is comprehensively described in EP-A-0 634 209, which is hereby likewise expressly incorporated by reference.

3. The support particles are impregnated once or a plurality of times with the solution and dried after each impregnation, but, in contrast to the 2nd method, no upper limit is placed on the solution volume: it is now more than 80% of the pore volume in each impregnation. Owing to the larger solution volume, intimate mixing is not absolutely necessary, although generally useful. Instead, the duration of each impregnation and the time until the subsequent drying is commenced, i.e. the time from the commencement of each impregnation until the commencement of the subsequent drying, now has to be sufficiently short for, after completion of the last drying, a surface zone of 5-80% of the pore volume of the support particles to contain the catalytically active elements. The length of this time which

has to be selected for this purpose can easily be determined by preliminary experiments. This method is comprehensively described in EP-A-0 634 208, which is hereby likewise expressly incorporated by reference.

A suitable method of determining the thickness of the surface zone achieved in the surface-impregnated catalysts prepared comprises cutting open a representative number of impregnated and dried support particles and measuring the thickness of the surface zone under the microscope. Here, preferably less than 5% of the particles should have a surface zone thickness which deviates by more than 15% from the desired value.

The drying of the impregnated or sprayed catalyst support is preferably carried out under reduced pressure (from 0.1 to 0.8 bar), both in the case of fully impregnated catalysts and in the case of surface-impregnated catalysts. The temperature during drying should generally be from 50 to 80°C, preferably from 50 to 70°C. Furthermore, it is generally advisable to carry out the drying in a stream of inert gas, for example in a stream of nitrogen or carbon dioxide. The residual solvent content after drying should preferably be less than 8% by weight, in particular less than 6% by weight.

The finished catalysts should contain the following amounts of the catalytically active elements:

The palladium content is generally from 0.6 to 3.5% by weight, preferably from 0.8 to 3.0% by weight, in particular from 1.0 to 2.5% by weight.

The alkali element content is generally from 0.3 to 10% by weight.

Preference is given to using potassium, generally in an amount of from 0.5 to 4.0% by weight, preferably from 1.0 to 3.0% by weight, in particular from 1.5 to 2.5% by weight.

The cadmium content is generally from 0.1 to 2.5% by weight, preferably from 0.4 to 2.5% by weight, in particular from 1.3 to 2% by weight.

The content of rhenium or zirconium is generally from 0.05 to 3% by weight, preferably from 0.05 to 1% by weight, in particular from 0.05 to 0.5% by weight. Rhenium and zirconium can also be present together in the catalyst, in which case the total content of the two elements is within the specified ranges.

The percentages indicated always refer to the amounts of the elements Pd, alkali element, Cd, Zr and/or Re present in the catalyst, based on the total mass of the catalyst (active elements plus anions plus support material).

Suitable compounds for application to the support are all compounds of palladium, cadmium, an alkali metal, rhenium and zirconium which are soluble and contain no constituents which poison the catalyst, for example sulfur; preference is given to the acetates and the chlorides. However, in the case of chlorides it has to be ensured that the chloride ions are removed before use of the catalyst for the synthesis of vinyl acetate. This is achieved by washing the doped support, e.g. with water, after, for example, the palladium applied as chloride has been converted into an insoluble form, for instance by reduction and/or by precipitation with hydroxides.

Particularly suitable compounds of palladium are the carboxylates, preferably the salts of aliphatic monocarboxylic acids having from 2 to 5 carbon atoms, for instance the acetate, the propionate or the butyrate. Further examples of suitable compounds are the nitrate, nitrite, hydrated oxide, oxalate, acetylacetonate, acetoacetate. Owing to its good solubility and availability, palladium acetate is the particularly preferred palladium compound.

As alkali metal compound, preference is given to using at

least one K, Rb or Cs compound, in particular at least one K compound. Particularly suitable compounds are carboxylates, in particular acetates and propionates. Also suitable are compounds which are converted into the acetate under the reaction conditions, for instance the hydroxide, the oxide or the carbonate.
As cadmium compound, the acetate is particularly suitable.
Particularly suitable zirconium compounds are the acetate and the acetylacetonate.
Particularly suitable rhenium compounds are Re_2O_7 and $(NH_4)ReO_4$.

If reduction of the palladium compound is carried out, which is sometimes useful, a gaseous reducing agent can be used for this purpose. Suitable reducing agents are, for example, hydrogen, methanol, formaldehyde, ethylene, propylene, isobutylene, butylene and other olefins. The reduction temperature is generally between 40 and 260°C, preferably between 70 and 200°C. It is generally advantageous to use a reducing agent diluted with inert gas and containing from 0.01 to 50% by volume, preferably from 0.5 to 20% by volume, of reducing agent. Inert gases which can be used are, for example, nitrogen, carbon dioxide or a noble gas. The amount of the reducing agent depends on the amount of palladium; the reduction equivalent should be at least from 1 to 1.5 times the oxidation equivalent, but larger amounts of reducing agent do no harm. The reduction is carried out subsequent to drying.

The preparation of vinyl acetate is carried out by passing acetic acid, ethylene and oxygen or oxygen-containing gases at temperatures of from 100 to 220°C, preferably from 120 to 200°C, and at pressures of from 1 to 25 bar, preferably from 1 to 20 bar, over the finished catalyst, with unreacted components being able to be circulated. The oxygen concentration is advantageously kept below 10% by volume (based on the gas mixture free

of acetic acid). However, sometimes dilution with inert gases such as nitrogen or carbon dioxide is advantageous. Carbon dioxide is particularly suitable for dilution in the case of a circulation procedure, since it is formed in small amounts during the reaction.

By means of the catalysts of the invention, a higher space-time yield and an equal or higher selectivity at a longer operating life of the catalyst is achieved than with catalysts which contain no rhenium or zirconium.

The following examples illustrate the invention. The percentages of the elements Pd, Cd, Zr, Re and K are percentages by weight based on the total mass of the catalyst.

As catalyst support, SiO_2 was used in the form of pellets having a diameter of 6 mm and a height of 6 mm. The pellets had been pressed from ®Aerosil powder with the aid of magnesium stearate as binder as described in US-A-5 225 388. The surface area of the support was 120 m^2/g, its pore volume was 0.784 ml/g and its bulk density was 500 g/l. The pore volume of 1 l of support was 392 ml.

I. Fully impregnated catalysts

Comparative Example 1

1 l of silica supports were impregnated at 60°C with a solution of 24.3 g of palladium acetate, 21.3 g of cadmium acetate and 23.8 g of potassium acetate in 392 ml of glacial acetic acid (solution volume = 100% of the pore volume of the support). Subsequently, the supports were dried in a drying oven at 200 mbar under nitrogen until the residual acetic acid content was 6% by weight; the drying temperature was 65°C. The finished catalyst contained 2.3% by weight of Pd, 1.8% by weight of Cd and 1.9% by weight of K. It was completely impregnated, i.e.

into the core.

50 ml of this catalyst were placed in a reaction tube having an internal diameter of 8 mm and a length of 1.5 m. Then, at a pressure of 8 bar (reactor inlet) and a catalyst temperature of 150°C, the gas to be reacted was passed over the catalyst for a number of days. This gas consisted of 27% by volume of ethylene, 55% by volume of nitrogen, 12% by volume of acetic acid and 6% by volume of oxygen. The results are shown in Table 1. In this table, "relative rate of output decrease" is the quotient of output decrease (= initial output of the experiment minus final output of the experiment) and duration of the experiment, relative to the quotient of the catalyst used in Comparative Example 1. This catalyst thus has the quotient (= relative rate of output decrease) 1.

Example 1a

The procedure was as in Comparative Example 1, except that the solution additionally contained 7.5 g of zirconium acetylacetonate and the amount of glacial acetic acid was 389 ml. The results are shown in Table 1.

Example 1b

1 l of the catalyst prepared as in Comparative Example 1 was impregnated at room temperature with a solution of 4.2 g of Re_2O_7 in 308 ml of water (solution volume = 100% of the pore volume of the catalyst). The catalyst was subsequently dried as in Comparative Example 1, until a residual water content of 6% by weight had been reached. The catalyst was tested as in Comparative Example 1. The results are shown in Table 1.

Table 1 (Fully impregnated catalysts)

	Output* (g/lh)	Selectivity (%)	Relative rate of output decrease
Comparative Example 1	813	94.3	1
Example 1a	870	94.5	0.7
Example 1b	840	94.8	0.7

* Initial output (gram of vinyl acetate per liter of catalyst and hour)

II. Surface-impregnated catalysts

Comparative Example 2

At 65°C, 25.3 g of palladium acetate, 25 g of cadmium acetate and 25.3 g of potassium acetate were dissolved in 130.0 ml of anhydrous acetic acid (glacial acetic acid) (solution volume = 33% of the pore volume) and the highly viscous solution (7 mPa·s) was placed in a vessel preheated to 65°C. 1 l of catalyst supports was likewise heated to 65°C and placed in a flask. The entire impregnation solution was then poured over the support particles and the particles were intimately mixed until the solution had been completely absorbed by the particles. This procedure was complete after 3 minutes.

The catalyst was subsequently dried as in Comparative Example 1. The finished catalyst contained 2.3% by weight of Pd, 1.8% by weight of Cd and 1.9% by weight of K. The thickness of the surface zone was 0.8 mm.

Testing was carried out as in Comparative Example 1. The results are shown in Table 2. The "relative rate of output decrease" is defined as in Comparative Example 1,

i.e. again relative to the catalyst used there.

Example 2a

The procedure was as in Comparative Example 2, except that the solution additionally contained 7.0 g of zirconium acetylacetonate. The thickness of the surface zone was 0.8 mm. The results are shown in Table 2.

Example 2b

1 l of the catalyst as prepared in Comparative Example 2 was impregnated at room temperature with a solution of 3.5 g of Re_2O_7 in 300 ml of water (solution volume = 100% of the pore volume of the catalyst). The catalyst was subsequently dried as in Comparative Example 1, until a residual water content of 6% by weight had been reached. The catalyst was tested as in Comparative Example 1. The results are shown in Table 2.

Table 2 (Surface-impregnated catalysts)

	Output* (g/lh)	Selectivity (%)	Relative rate of output decrease
Comparative Example 2	922	95.8	1.4
Example 2a	950	96.1	0.9
Example 2b	940	96.0	1.0

* Initial output (gram of vinyl acetate per liter of catalyst and hour)

* C L M S *

THIS SHEET HAS BEEN REPLACED

Claims:

1. A process for preparing vinyl acetate in the gas phase from ethylene, acetic acid and oxygen or oxygen-containing gases over a catalyst comprising palladium and/or its compounds, cadmium and alkali metal compounds on a support, wherein the catalyst additionally contains at least one rhenium and/or at least one zirconium compound.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the catalyst contains at least one potassium compound.

3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the catalyst contains from 0.05% by weight to 3% by weight of rhenium and/or zirconium, based on the total mass of the catalyst.

4. The process as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the catalyst contains from 0.05% by weight to 1% by weight of rhenium and/or zirconium, based on the total mass of the catalyst.

5. The process as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the catalyst contains from 0.05% by weight to 0.5% by weight of rhenium and/or zirconium, based on the total mass of the catalyst.

6. A catalyst comprising palladium and/or its compounds, cadmium and alkali metal compounds on a support, wherein the catalyst additionally contains at least one rhenium and/or at least one zirconium compound.

7. A catalyst as claimed in claim 6, wherein the catalyst contains at least one potassium compound.

8. A catalyst as claimed in claim 6 or 7, wherein the catalyst contains from 0.05% by weight to 3% by

This Sheet Has Been Replaced

weight of rhenium and/or zirconium, based on the total mass of the catalyst.

9. A catalyst as claimed in any one of claims 6 to 8, wherein the catalyst contains from 0.05% by weight to 1% by weight of rhenium and/or zirconium, based on the total mass of the catalyst.

10. A catalyst as claimed in any one of claims 6 to 9, wherein the catalyst contains from 0.05% by weight to 0.5% by weight of rhenium and/or zirconium, based on the total mass of the catalyst.

Abstract:

Catalyst and process for preparing vinyl acetate

The invention relates to a catalyst and a process for preparing vinyl acetate in the gas phase from ethylene, acetic acid and oxygen or oxygen-containing gases over a catalyst comprising palladium and/or its compounds, cadmium compounds and alkali metal compounds on a support, wherein the catalyst additionally contains at least one rhenium and/or at least one zirconium compound.

* C L M S *

New claim 6

6. A catalyst comprising palladium and/or its compounds, cadmium and alkali metal compounds on a support, wherein the catalyst additionally contains at least one rhenium and/or at least one zirconium compound, and, if the catalyst comprises palladium and/or its compounds, cadmium and at least one rhenium compound, the alkali metal compound has to be a potassium compound.

9706003-2
RTMP
COPY

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C07C 67/055, 69/15, B01J 23/60, 23/656

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37455

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01994

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Mai 1996 (10.05.96)

(30) Prioritätsdaten:
08/448,146 23. Mai 1995 (23.05.95) US
195 23 271.2 27. Juni 1995 (27.06.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*:
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ABEL, Roland [DE/DE];
Holzstrasse 22, D-46147 Oberhausen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SI, TR, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS AND CATALYST FOR PRODUCING VINYL ACETATE

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VINYLACETAT

(57) Abstract

A process and catalyst are disclosed for producing vinyl acetate in the gaseous phase from ethylene, acetic acid and oxygen or oxygen-containing gases on a catalyst that contains palladium and/or its compounds, cadmium compounds and alkaline metal compounds on a substrate. The invention is characterised in that the catalyst further contains at least one rhenium and/or zirconium compound.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen an einem Katalysator, der Palladium und/oder dessen Verbindungen, Cadmiumverbindungen sowie Alkalimetallverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich mindestens eine Rhenium- und/oder mindestens eine Zirconiumverbindung enthält.