



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 025 223 A1** 2008.12.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 025 223.6**

(22) Anmeldetag: **31.05.2007**

(43) Offenlegungstag: **04.12.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 21/16** (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

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

(74) Vertreter:
Stolmár Scheele & Partner, 80331 München

(72) Erfinder:
**Hagemeyer, Alfred, Dr., 83043 Bad Aibling, DE;
Mestl, Gerhard, Dr., 80935 München, DE; Scheck,
Peter, Dr., 82205 Gilching, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Zirkoniumoxid-dotierter VAM-Schalenkatalysator, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Schalenkatalysator für die Herstellung von Vinylacetat-Monomer (VAM), umfassend einen porösen Katalysatorträger-Formkörper mit einer äußeren Schale, in welcher metallisches Pd und Au enthalten sind. Um einen Schalenkatalysator für die Herstellung von VAM bereitzustellen, der sich durch eine verhältnismäßig hohe Aktivität und VAM-Selektivität auszeichnet sowie über verhältnismäßig lange Standzeiten hinweg diese Aktivität und Selektivität beibehält, wird vorgeschlagen, dass der Katalysatorträger-Formkörper zumindest im Bereich der äußeren Schale aus einer ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, insbesondere aus einer einen säurebehandelten kalzinierten Betonit umfassenden Matrix, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO_2)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Schalenkatalysator für die Herstellung von Vinylacetat-Monomer (VAM), umfassend einen porösen Katalysatorträger-Formkörper mit einer äußeren Schale, in welcher metallisches Pd und Au enthalten sind.

[0002] VAM ist ein wichtiger Monomerbaustein in der Synthese von Kunststoffpolymeren. Die Hauptanwendungsgebiete von VAM sind u. a. die Herstellung von Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetal sowie die Co- und Terpolymerisation mit anderen Monomeren wie zum Beispiel Ethylen, Vinylchlorid, Acrylat, Maleinat, Fumarat und Vinylaurat.

[0003] VAM wird überwiegend in der Gasphase aus Essigsäure und Ethylen durch Umsetzung mit Sauerstoff hergestellt, wobei die für diese Synthese eingesetzten Katalysatoren vorzugsweise Pd und Au als Aktivmetalle enthalten sowie eine Alkalimetallkomponente als Promoter, vorzugsweise Kalium in Form des Acetats. In dem Pd/Au-System dieser Katalysatoren liegen die Aktivmetalle Pd und Au vermutlich nicht in Form von Metallpartikeln des jeweiligen reinen Metalls vor, sondern vielmehr in Form von Pd/Au-Legierungspartikeln von möglicherweise unterschiedlicher Zusammensetzung, wenngleich das Vorliegen von unlegierten Partikeln nicht ausgeschlossen werden kann. Alternativ zu Au kann beispielsweise auch Cd oder Ba als zweite Aktivmetallkomponente eingesetzt sein.

[0004] Gegenwärtig wird VAM überwiegend mittels so genannter Schalenkatalysatoren hergestellt, bei welchen die katalytisch wirkenden Aktivmetalle des Katalysators den als Formkörper ausgebildeten Katalysatorträger nicht vollständig durchdringen, sondern vielmehr nur in einem mehr oder weniger breiten äußeren Bereich (Schale) des Katalysatorträger-Formkörpers enthalten sind (vgl. hierzu EP 565 952 A1, EP 634 214 A1, EP 634 209 A1 und EP 634 208 A1), während die weiter innen liegenden Bereiche des Trägers nahezu edelmetallfrei sind. Mit Hilfe von Schalenkatalysatoren ist in vielen Fällen eine selektivere Reaktionsführung möglich als mit Katalysatoren, bei denen die Träger bis in den Trägerkern mit den Aktivkomponenten imprägniert („durchimprägniert“) sind.

[0005] Die im Stand der Technik bekannten Schalenkatalysatoren zur Herstellung von VAM können beispielsweise Katalysatorträger auf der Basis von Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Alumosilikat, Titanoxid oder Zirkoniumoxid sein (vgl. hierzu EP 839 793 A1, WO 1998/018553 A1, WO 2000/058008 A1 und WO 2005/061107 A1). Dabei gelangen Katalysatorträger auf der Basis von Titanoxid oder Zirkoniumoxid derzeit jedoch kaum zum Einsatz, da diese Katalysatorträger gegenüber Essigsäure nicht langzeitstabil bzw. verhältnismäßig teuer sind.

[0006] Der überwiegende Anteil der gegenwärtig eingesetzten Katalysatoren zur Herstellung von VAM sind Schalenkatalysatoren mit einer Pd/Au-Schale auf einem porösen amorphen, als Kugel ausgebildeten Alumosilikatträger auf der Basis von natürlichen Schichtsilikaten in Form von natürlichen säurebehandelten kalzinieren Bentoniten, die mit Kaliumacetat als Promotor durchimprägniert sind.

[0007] Derartige VAM-Schalenkatalysatoren werden üblicherweise auf so genanntem chemischen Wege hergestellt, bei welchem der Katalysatorträger mit Lösungen von entsprechenden Metall-Vorläuferverbindungen beispielsweise durch Eintauchen des Trägers in die Lösungen oder mittels des Incipient-Wetness-Verfahrens (Porenfüllverfahren), bei welchem der Träger mit einem seinem Porenvolumen entsprechenden Lösungsvolumen beladen wird, getränkt wird. Die Pd/Au-Schale des Katalysators wird beispielsweise erzeugt, indem zunächst der Katalysatorträger-Formkörper in einem ersten Schritt mit einer Na_2PdCl_4 -Lösung getränkt und anschließend in einem zweiten Schritt die Pd-Komponente mit NaOH-Lösung auf den Katalysatorträger in Form einer Pd-Hydroxidverbindung fixiert wird. In einem darauffolgenden, separaten dritten Schritt wird der Katalysatorträger dann mit einer NaAuCl_4 -Lösung getränkt und danach die Au-Komponente ebenfalls mittels NaOH fixiert. Nach der Fixierung der Edelmetallkomponenten in einer äußeren Schale des Katalysatorträgers wird der beladene Katalysatorträger dann weitestgehend frei von Chlorid- und Na-Ionen gewaschen, anschließend getrocknet, kalzinieren und abschließend bei 150°C mit Ethylen reduziert. Die so erzeugte Pd/Au-Schale weist üblicherweise eine Dicke von etwa 100 bis 500 μm auf.

[0008] Üblicherweise nach dem Fixierungs- oder Reduzierungsschritt wird der mit den Edelmetallen beladene Katalysatorträger mit Kaliumacetat beladen, wobei die Beladung mit Kaliumacetat nicht nur in der äußeren, mit Edelmetallen beladenen Schale erfolgt, sondern der Katalysatorträger vielmehr mit dem Promotor vollständig durchimprägniert wird. Als Katalysatorträger wird überwiegend ein kugelförmiger Träger mit der Bezeichnung „KA-160“ der SÜD-Chemie AG auf der Basis von natürlichen säurebehandelten kalzinieren Bentoniten als Schichtsilikat eingesetzt, der eine BET-Oberfläche von ungefähr $160 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

[0009] Die mittels der im Stand der Technik bekannten VAM-Schalenkatalysatoren auf der Basis von Pd und Au als Aktivmetalle und KA-160-Trägern als Katalysatorträger erreichten Selektivitäten von VAM betragen circa 90 Mol.-% bezogen auf das zugeführte Ethylen, wobei die verbleibenden 10 Mol.-% der Reaktionsprodukte im Wesentlichen CO₂ sind, das durch Totaloxidation der organischen Edukte/Produkte gebildet wird.

[0010] Zur Steigerung der Aktivität dieser Katalysatoren wurden die aktivmetallfreien Katalysatorträger-Formkörper auf der Basis von natürlichen Schichtsilikaten vor der Edelmetallabscheidung zunächst mit Zirkoniumoxid oberflächendotiert. Dazu wurde beispielsweise ein fertig ausgebildeter Formkörper auf Bentonit-Basis mit einer Lösung einer Zirkoniumoxid-Vorläuferverbindung imprägniert und anschließend die Vorläuferverbindung durch Kalzination des Formkörpers in das entsprechende Oxid überführt. Derartige Katalysatoren zeichnen sich zwar im Vergleich zu den entsprechenden im Stand der Technik bekannten Katalysatoren mit einer Pd/Au-Schale durch eine gesteigerte Aktivität hinsichtlich der VAM-Produktion aus, die Aktivität ist jedoch nur über einen verhältnismäßig kurzen Zeitraum hinweg signifikant erhöht und nimmt schnell wieder ab.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Schalenkatalysator für die Herstellung von VAM bereitzustellen, der sich durch eine verhältnismäßig hohe Aktivität und VAM-Selektivität auszeichnet sowie über verhältnismäßig lange Standzeiten hinweg diese Aktivität und Selektivität beibehält.

[0012] Diese Aufgabe wird ausgehend von einem Schalenkatalysator der gattungsgemäßen Art dadurch gelöst, dass der Katalysatorträger-Formkörper zumindest im Bereich der äußeren Schale aus einer ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, insbesondere aus einer einen säurebehandelten kalzinieren Bentonit umfassenden Matrix, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO₂)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind.

[0013] Durch die gleichmäßige Integration, oder anders gesagt Inkorporation, der Zirkoniumoxidpartikel in die Gerüststruktur des Katalysatorträger-Formkörpers werden die Nachteile der bisher bekannten Zirkoniumoxid-dotierungen überwunden, weshalb der erfindungsgemäße Katalysator sich durch eine hohe Aktivität und eine hohe VAM-Selektivität über lange Standzeiten hinweg auszeichnet.

[0014] In dem erfindungsgemäßen Katalysator liegen die Zirkoniumoxidpartikel bevorzugt in Form von Mikrokristalliten und/oder Nanokristalliten vor, wobei das Zirkoniumoxid darin nicht zwingend als reines ZrO₂ vorliegt, sondern auch in Form eines Mischoxides vorliegen kann.

[0015] Es kann bevorzugt sein, dass die ZrO₂-Partikel selbst mit Y₂O₃ oder HfO₂ dotiert sind.

[0016] Es wurde festgestellt, dass die vorgenannten Vorteile des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators bereits erhalten werden, wenn lediglich die äußere Schale des Katalysatorträger-Formkörpers, in welcher die Edelmetalle Pd und Au abgeschieden sind, aus einer ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO₂)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es jedoch, wenn der gesamte Katalysatorträger-Formkörper des erfindungsgemäßen Katalysators aus einer ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO₂)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind.

[0017] Durch den erfindungsgemäß verwendeten Ausdruck „gleichmäßig verteilt“ werden solche Katalysatorträger und Katalysatoren von der vorliegenden Erfindung ausgeschlossen, von denen lediglich die innere oder die innere und äußere Oberfläche mit Zirkoniumoxid belegt bzw. beschichtet ist, wie es aus dem vorerwähnten Stand der Technik bekannt ist. Derartige Katalysatorträger werden beispielsweise erhalten, indem die Oberfläche eines porösen Katalysatorträger-Formkörpers mit einer Lösung einer entsprechenden Verbindung imprägniert und danach die Verbindung in das entsprechende Oxid überführt wird.

[0018] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe „Katalysatorträger-Formkörper“, „Katalysatorträger“, „Formkörper“ und „Träger“ synonym verwendet.

[0019] Unter dem Begriff „natürliches Schichtsilikat“, wofür in der Literatur auch der Begriff „Phyllosilikat“ verwendet wird, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung aus natürlichen Quellen stammendes unbehandeltes oder behandeltes Silikat-Mineral verstanden, in welchem SiO₄-Tetraeder, welche die strukturelle Grundeinheit aller Silikate bilden, in Schichten der allgemeinen Formel [Si₂O₅]²⁻ miteinander vernetzt sind. Diese Tetraederschichten Wechsellagern mit so genannten Oktaederschichten, in denen ein Kation, vor allem Al und Mg, oktaedrisch von OH bzw. O umgeben ist. Dabei werden beispielsweise Zweischicht-Phyllosilikate und Dreischicht-Phyllosilikate unterschieden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Schichtsilikate sind Tonminerale, insbesondere Kaolinit, Beidellit, Hectorit, Saponit, Nontronit, Glimmer, Vermiculit und Smektit, e,

wobei Smekтите und dabei insbesondere Montmorillonit besonders bevorzugt sind. Definitionen des Begriffes „Schichtsilikate“ finden sich beispielsweise in „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, Hollemann Wiberg, de Gruyter, 102. Auflage, 2007 (ISBN 978-3-11-017770-1) oder in „Römpp Lexikon Chemie“, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag unter dem Begriff „Phyllosilikat“. Typische Behandlungen, denen ein natürliches Schichtsilikat vor dem Einsatz als Trägermaterial unterzogen wird, beinhalten beispielsweise ein Behandeln mit Säuren und/oder ein Kalzinieren. Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes natürliches Schichtsilikat ist ein Bentonit. Bentonite sind zwar im eigentlichen Sinne keine natürlichen Schichtsilikate, sondern vielmehr ein Gemisch von überwiegend Tonmineralien, in welchem Schichtsilikate enthalten sind. Vorliegend ist also für den Fall, dass das natürliche Schichtsilikat ein Bentonit ist, zu verstehen, dass das natürliche Schichtsilikat in dem Katalysatorträger in Form oder als Bestandteil eines Bentonits vorliegt.

[0020] Ein in dem erfindungsgemäßen Katalysator enthaltener poröser Katalysatorträger-Formkörper kann beispielsweise hergestellt werden, indem ein pulverförmiger (unkalzinierter) säurebehandelter Bentonit als Schichtsilikat mit einer pulverförmigen Zirkoniumverbindung sowie Wasser vermahlen und dann innig bis zur Homogenität vermischt wird, die resultierende Mischung unter Verdichtung zu einem Formkörper mittels dem Fachmann geläufiger Vorrichtungen, wie beispielsweise Extrudern oder Tablettenpressen, geformt wird und anschließend der nicht ausgehärtete Formkörper zu einem stabilen Formkörper kalzinieren wird. Die Kalzinierung wird dabei bei Temperaturen durchgeführt, bei welchen sich ein festes Gefüge ergibt sowie ggf. die Zirkoniumverbindung in Zirkoniumoxid ZrO_2 überführt wird. Dabei hängt die Größe der spezifischen Oberfläche (BET) des Katalysatorträgers insbesondere von der Qualität des eingesetzten (Roh-)Bentonits ab, dem Säurebehandlungsverfahren des eingesetzten Bentonits, d. h. beispielsweise der Natur und der zum Bentonit relativen Menge und der Konzentration der eingesetzten anorganischen Säure, der Säurebehandlungsdauer sowie der -temperatur, vom Verpressungsdruck sowie von der Kalzinierdauer und -temperatur sowie der Kalzinieratmosphäre.

[0021] Säurebehandelte Bentonite können durch Behandlung von Bentoniten mit starken Säuren erhalten werden, wie beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure. Eine auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung geltende Definition des Begriffes Bentonit ist in Römpp, Lexikon Chemie, 10. Aufl., Georg Thieme Verlag, angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Bentonite sind natürliche aluminiumhaltige Schichtsilikate, die Montmorillonit (als Smektit) als Hauptmineral enthalten. Nach der Säurebehandlung wird der Bentonit in der Regel mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu einem Pulver vermahlen.

[0022] Der Katalysatorträger-Formkörper des erfindungsgemäßen Katalysators wird vorzugsweise mittels des nachstehenden Verfahrens hergestellt, umfassend die Schritte des

- a) Vermischens eines pulverförmigen natürlichen Schichtsilikats, insbesondere eines pulverförmigen säurebehandelten Bentonits, mit pulverförmigen Zirkonmetall oder einer pulverförmigen Zirkoniumverbindung;
- b) Formens eines Formkörpers aus dem gemäß Schritt a) erhaltenen Gemisches;
- c) Kalzinierens des gemäß Schritt b) erhaltenen Formkörpers.

[0023] Vorzugsweise wird dabei während der Kalzinierung die Zirkoniumverbindung, sofern diese nicht schon Zirkoniumoxid ist, in das Oxid überführt.

[0024] Aus dem vorgenannten Verfahren resultieren Katalysatorträger-Formkörper mit einem festen Gefüge von miteinander zusammengesinterten Schichtsilikat und Zirkoniumoxidpartikeln, wobei die Zirkoniumoxidpartikel in dem Gefüge der Partikel gleichmäßig verteilt sind.

[0025] In das vorgenante Verfahren werden als pulverförmige Zirkoniumverbindung vorzugsweise Zirkoniumdioxid, Zirkoniumhydroxid, Zirkonylacetat oder andere Zirkonylcarboxylate, Zirkoniumcarbonat oder Zirkoniumoxycarbonat, Zirkonylnitrat, Zirkoniumnaphthenat oder Ammoniumzirkoncarbonat eingesetzt, vorzugsweise Zirkoniumhydroxid. Beim Einsatz von ZrO_2 kann dieses mit Y_2O_3 stabilisiert sein. Dadurch wird ein Sintern der Bestandteile der Struktur des Katalysatorträger-Formkörpers zu einem festen Gefüge von Schichtsilikat und Zirkoniumoxidpartikeln gewährleistet.

[0026] Alternativ zu einer pulverförmigen Zirkoniumverbindung kann auch in einer Lösung befindliches kolloidales ZrO_2 oder ein entsprechendes Sol eingesetzt werden.

[0027] Bevorzugt ist es, wenn die Zirkoniumoxidpartikel in dem Katalysatorträger mit einem Anteil von 1 bis 25 Mass.-% enthalten sind, vorzugsweise mit einem Anteil von 3 bis 20 Mass.-% und bevorzugt mit einem Anteil von 5 bis 20 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers. Ist das Zirkoniumoxid mit einem An-

teil von weniger als 1 Mass.-% in dem Katalysatorträger vertreten, so wirken sich die die Aktivität steigernden Eigenschaften des Zirkoniumoxids nur geringfügig aus, während oberhalb eines Anteils von 25 Mass.-% die Steigerung der Aktivität des Katalysators mit einer deutlichen Abnahme der VAM-Selektivität einhergeht.

[0028] Die Azidität des Katalysatorträgers kann die Aktivität des erfindungsgemäßen Katalysators bei der Gasphasensynthese von VAM aus Essigsäure und Ethen vorteilhaft beeinflussen. Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators weist der Katalysatorträger eine Azidität von zwischen 1 und 150 $\mu\text{val/g}$ auf, vorzugsweise eine von zwischen 5 und 130 $\mu\text{val/g}$, bevorzugt eine von zwischen 10 und 100 $\mu\text{val/g}$ und besonders bevorzugt eine von zwischen 10 und 60 $\mu\text{val/g}$. Die Azidität des Katalysatorträgers wird dabei wie folgt bestimmt: 1 g des fein gemahlene Katalysatorträgers wird mit 100 ml Wasser (mit einem pH-Blindwert) versetzt und unter Rühren 15 Minuten extrahiert. Anschließend wird mit 0,01 n NaOH-Lösung zumindest bis pH 7,0 titriert, wobei die Titration stufenweise erfolgt; und zwar wird zunächst 1 ml der NaOH-Lösung zu dem Extrakt getropft (1 Tropfen/Sekunde), dann 2 Minuten gewartet, der pH-Wert abgelesen, erneut 1 ml NaOH zugetropft, usw. Der Blindwert des eingesetzten Wassers wird bestimmt und die Aziditäts-Berechnung entsprechend korrigiert.

[0029] Die Titrationskurve (ml 0,01 NaOH gegen pH-Wert) wird dann aufgetragen und der Schnittpunkt der Titrationskurve bei pH 7 bestimmt. Berechnet werden die Moläquivalente in 10^{-6} äquiv/g Träger, die sich aus dem NaOH-Verbrauch für den Schnittpunkt bei pH 7 ergeben.

$$\text{Gesamtsäure:} \quad \frac{10 * \text{ml } 0,01 \text{ n NaOH}}{1 \text{ Träger}} = \mu\text{val/g}$$

[0030] Im Hinblick auf eine geringe Porendiffusionslimitierung kann gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators vorgesehen sein, dass der Katalysatorträger einen mittleren Porendurchmesser von 8 bis 30 nm aufweist, vorzugsweise einen von 9 bis 20 nm und bevorzugt einen von 10 bis 15 nm.

[0031] Es wurde festgestellt, dass die VAM-Selektivität des erfindungsgemäßen Katalysators um so höher ist, je kleiner die Oberfläche des Katalysatorträgers ist. Darüber hinaus kann die Dicke der Pd/Au-Schale um so größer gewählt sein, je kleiner die Oberfläche des Katalysatorträgers ist, ohne nennenswerte Verluste an VAM-Selektivität. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators weist die Oberfläche des Katalysatorträgers daher eine Oberfläche von kleiner/gleich $145 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, vorzugsweise eine von kleiner als $142 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt eine von kleiner als $140 \text{ m}^2/\text{g}$, weiter bevorzugt eine von kleiner als $137 \text{ m}^2/\text{g}$, mehr bevorzugt eine von kleiner als $135 \text{ m}^2/\text{g}$, noch mehr bevorzugt eine von kleiner als $133 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt eine von kleiner als $130 \text{ m}^2/\text{g}$. Unter dem Begriff „Oberfläche“ des Katalysatorträgers wird dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung die BET-Oberfläche des Trägers verstanden, die mittels Adsorption von Stickstoff nach DIN 66132 bestimmt wird.

[0032] Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators kann es vorgesehen sein, dass der Katalysatorträger eine Oberfläche von 145 bis $60 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, vorzugsweise eine von zwischen 140 und $65 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt eine von zwischen 135 und $70 \text{ m}^2/\text{g}$, weiter bevorzugt eine von zwischen 120 und $70 \text{ m}^2/\text{g}$, mehr bevorzugt eine von zwischen 110 und $70 \text{ m}^2/\text{g}$ und am meisten bevorzugt eine von zwischen 100 und $70 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0033] Der erfindungsgemäße Katalysator wird üblicherweise hergestellt, indem eine Vielzahl von Katalysatorträger-Formkörpern einem "Batch"-Verfahren unterworfen werden, bei dessen einzelnen Verfahrensschritten die Formkörper beispielsweise durch Rühr- und Mischwerkzeugen vermittelten, verhältnismäßig hohen mechanischen Belastungen unterliegen. Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Katalysator bei der Befüllung eines Reaktors mechanisch stark beansprucht werden, wodurch es zu einer unerwünschten Staubeentwicklung sowie einer Beschädigung des Katalysatorträgers, insbesondere seiner in einem äußeren Bereich gelegenen, katalytisch aktiven Schale kommen kann. Insbesondere um den Abrieb des erfindungsgemäßen Katalysators in vertretbaren Grenzen zu halten, weist der Katalysator eine Härte von größer/gleich 20 N auf, vorzugsweise eine von größer/gleich 25 N, weiter bevorzugt eine von größer/gleich 35 N und am meisten bevorzugt eine von größer/gleich 40 N. Die Ermittlung der Härte ist dabei mittels eines Tablettenhärtetesters 8 M der Fa. Dr. Schleuniger Pharmatron AG an 99 Stück Schalenkatalysatoren als Durchschnitt bestimmt nach Trocknung des Katalysators bei 130°C für 2 h, wobei die Geräteeinstellungen wie folgt sind:

Härte:	N
Distanz zum Formkörper:	5,00 mm
Zeitverzögerung:	0,80 s
Vorschub-Typ:	6 D
Geschwindigkeit:	0,60 mm/s

[0034] Die Härte des Katalysators kann beispielsweise mittels Variation gewisser Parameter des Verfahrens zur Herstellung des Katalysatorträgers beeinflusst werden, beispielsweise durch die Auswahl des natürlichen Schichtsilikats, die Kalzinierdauer und/oder die Kalzinier Temperatur eines aus einer entsprechenden Trägermischung geformten, unausgehärteten Formkörpers, oder durch bestimmte Zuschlagsstoffe wie beispielsweise Methylcellulose oder Magnesiumstearat.

[0035] Es ist bevorzugt, wenn der Anteil des Katalysatorträgers an natürlichem Schichtsilikat, insbesondere an säurebehandeltem kalziniertem Bentonit, größer/gleich 50 Mass.-% ist, vorzugsweise größer/gleich 60 Mass.-%, bevorzugt größer/gleich 70 Mass.-%, weiter bevorzugt größer/gleich 80 Mass.-%, mehr bevorzugt größer/gleich 90 Mass.-% und am meisten bevorzugt größer/gleich 93 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers.

[0036] Es konnte festgestellt werden, dass die VAM-Selektivität des erfindungsgemäßen Katalysators abhängig vom integralen Porenvolumen des Katalysatorträgers ist. Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators weist daher der Katalysatorträger ein integrales Porenvolumen nach BJH von zwischen 0,25 und 0,7 ml/g auf, vorzugsweise eines von zwischen 0,3 und 0,55 ml/g und bevorzugt eines von 0,35 bis 0,5 ml/g. Dabei ist das integrale Porenvolumen des Katalysatorträgers nach der Methode von BJH mittels Stickstoffadsorption bestimmt. Die Oberfläche des Katalysatorträgers sowie sein integrales Porenvolumen werden nach der BET- bzw. nach der BJH-Methode bestimmt. Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgt nach der BET-Methode gemäß DIN 66131; eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich auch in J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938). Zur Bestimmung der Oberfläche und des integralen Porenvolumens des Katalysatorträgers oder des Katalysators kann die Probe beispielsweise mit einem vollautomatischen Stickstoffporosimeter der Firma Micromeritics, Typ ASAP 2010 vermessen werden, mittels dessen eine Adsorptions- sowie Desorptionsisotherme aufgenommen wird.

[0037] Zur Ermittlung der Oberfläche und der Porosität des Katalysatorträgers oder des Katalysators nach der BET-Theorie werden die Daten gemäß DIN 66131 ausgewertet. Das Porenvolumen wird aus den Messdaten unter Anwendung der BJH-Methode ermittelt (E.P. Barret, L.G. Joiner, P.P. Haienda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951, 373)). Bei diesem Verfahren werden auch Effekte der Kapillarkondensation berücksichtigt. Porenvolumina bestimmter Porengrößenbereiche werden durch Aufsummieren inkrementeller Porenvolumina bestimmt, die aus der Auswertung der Adsorptionsisotherme nach BJH erhalten werden. Das integrale Porenvolumen nach der BJH-Methode bezieht sich auf Poren mit einem Durchmesser von 1,7 bis 300 nm.

[0038] Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators kann es vorgesehen sein, wenn die Wassersaugfähigkeit des Katalysatorträgers 40 bis 75% beträgt, bevorzugt 50 bis 70% berechnet als Gewichtszunahme durch Wasseraufnahme. Die Saugfähigkeit wird bestimmt, indem 10 g der Trägerprobe mit entionisiertem Wasser 30 min lang getränkt wird, bis von der Trägerprobe keine Gasblasen mehr entweichen. Dann wird das überschüssige Wasser dekantiert und die getränkte Probe mit einem Baumwolltuch abgetupft zur Befreiung der Probe von anhaftender Feuchtigkeit. Anschließend wird der wasserbeladene Träger ausgewogen und die Saugfähigkeit berechnet gemäß:

$$(\text{Auswaage (g)} - \text{Einwaage (g)}) \times 10 = \text{Wassersaugfähigkeit (\%)}$$

[0039] Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators kann es bevorzugt sein, wenn zumindest 80% des integralen Porenvolumens des Katalysatorträgers nach BJH von Mesoporen und Makroporen gebildet sind, vorzugsweise zumindest 85% und bevorzugt zumindest 90%. Dadurch wird einer durch Diffusionslimitierung bewirkten verminderten Aktivität des erfindungsgemäßen Katalysators entgegengewirkt, insbesondere bei Pd/Au-Schalen mit verhältnismäßig großen Dicken. Dabei sollen diesbezüglich unter den Begriffen Mikroporen, Mesoporen und Makroporen Poren verstanden werden, die einen Durchmesser von kleiner als 2 nm, einen Durchmesser von 2 bis 50 nm bzw. einen Durchmesser von größer als 50 nm aufweisen.

[0040] Der Katalysatorträger des erfindungsgemäßen Katalysators kann eine Schüttdichte von mehr als 0,3 g/ml aufweisen, vorzugsweise eine von mehr als 0,35 g/ml und besonders bevorzugt eine Schüttdichte von

zwischen 0,35 und 0,6 g/ml.

[0041] Um eine ausreichende chemische Beständigkeit des erfindungsgemäßen Katalysators zu gewährleisten, weist das im Träger enthaltene natürliche Schichtsilikat einen SiO_2 -Gehalt von zumindest 65 Mass.-% auf, vorzugsweise einen von zumindest 80 Mass.-% und bevorzugt einen von 95 bis 99,5 Mass.-% bezogen auf die Masse des Schichtsilikats.

[0042] Bei der Gasphasensynthese von VAM aus Essigsäure und Ethen wirkt sich ein verhältnismäßig niedriger Al_2O_3 -Gehalt in dem natürlichen Schichtsilikat kaum nachteilig aus, während bei hohen Al_2O_3 -Gehalten mit einer merklichen Abnahme der Druckhärte gerechnet werden muss. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators enthält das natürliche Schichtsilikat daher weniger als 10 Mass.-% Al_2O_3 , vorzugsweise 0,1 bis 3 Mass.-% und bevorzugt 0,3 bis 1,0 Mass.-% bezogen auf die Masse des natürlichen Schichtsilikats.

[0043] Der Katalysatorträger des erfindungsgemäßen Katalysators ist als Formkörper ausgebildet. Dabei kann der Katalysatorträger grundsätzlich die Form eines jeglichen geometrischen Körpers annehmen, auf dem sich eine entsprechende Edelmetallschale aufbringen lässt. Bevorzugt ist es jedoch, wenn der Katalysatorträger als Kugel, Zylinder (auch mit abgerundeten Stirnflächen), Lochzylinder (auch mit abgerundeten Stirnflächen), Trilobus, „capped tablet“, Tetralobus, Ring, Donut, Stern, Wagenrad, „inverses“ Wagenrad, oder als Strang, vorzugsweise als Rippstrang oder Sternstrang, ausgebildet ist, vorzugsweise als Kugel.

[0044] Der Durchmesser bzw. die Länge und Dicke des Katalysatorträgers des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt vorzugsweise 2 bis 9 mm, je nach Reaktorrohrgeometrie, in dem der Katalysator Einsatz finden soll. Ist der Katalysatorträger als Kugel ausgebildet, so weist der Katalysatorträger bevorzugt einen Durchmesser von größer als 2 mm auf, bevorzugt einen Durchmesser von größer als 3 mm und bevorzugt einen Durchmesser von 4 mm bis 9 mm.

[0045] Zur Erhöhung der Aktivität des erfindungsgemäßen Katalysators kann es vorgesehen sein, dass der Katalysatorträger mit zumindest einem Oxid eines Metalls dotiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hf, Ti, Nb, Ta, W, Mg, Re, Y und Fe, vorzugsweise mit HfO_2 oder Fe_2O_3 . Dabei kann es bevorzugt sein, wenn der Anteil des Katalysatorträgers an Dotierungsoxid zwischen 0 und 20 Mass.-% beträgt, vorzugsweise 1,0 bis 10 Mass.-% und bevorzugt 3 bis 8 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers. Für HfO_2 ist es bevorzugt, wenn der Anteil des Katalysatorträgers an diesem Dotierungsoxid zwischen 0,1 und 1 Mass.-% beträgt bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers.

[0046] Die VAM-Selektivität des erfindungsgemäßen Katalysators ist im Allgemeinen um so höher, je kleiner die Dicke der Pd/Au-Schale des Katalysators ist. Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators weist daher die Schale des Katalysators eine Dicke von kleiner als 300 μm auf, vorzugsweise eine von kleiner als 200 μm , bevorzugt eine von kleiner als 150 μm , weiter bevorzugt eine von kleiner als 100 μm und mehr bevorzugt eine von kleiner als 80 μm . Die Dicke der Schale kann mittels eines Mikroskops optisch ausgemessen werden. Und zwar erscheint der Bereich, in dem die Edelmetalle abgeschieden sind, schwarz, während die edelmetallfreien Bereiche weiß erscheinen. Die Grenzlinie zwischen edelmetallhaltigen und -freien Bereichen ist in der Regel sehr scharf und optisch deutlich zu erkennen. Sollte die vorgenannte Grenzlinie nicht scharf ausgebildet und entsprechend optisch nicht deutlich zu erkennen sein, so entspricht die Dicke der Schale der Dicke einer Schale, gemessen ausgehend von der äußeren Oberfläche des Katalysatorträgers, in welcher 95% des auf dem Träger abgeschiedenen Edelmetalls enthalten sind.

[0047] Es konnte jedoch ebenfalls festgestellt werden, dass bei dem erfindungsgemäßen Katalysator die Pd/Au-Schale mit einer hohen Aktivität des Katalysators bewirkenden, verhältnismäßig großen Dicke ausgebildet werden kann, ohne eine nennenswerte Verminderung der VAM-Selektivität des erfindungsgemäßen Katalysators zu bewirken. Entsprechend einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators weist die Schale des Katalysators daher eine Dicke von zwischen 200 und 2000 μm auf, vorzugsweise eine von zwischen 250 und 1800 μm , bevorzugt eine von zwischen 300 und 1500 μm und weiter bevorzugt eine von zwischen 400 und 1200 μm .

[0048] Um eine ausreichende Aktivität des erfindungsgemäßen Katalysators zu gewährleisten, beträgt der Anteil des Katalysators an Pd 0,5 bis 2,5 Mass.-%, vorzugsweise 0,6 bis 2,3 Mass.-% und bevorzugt 0,7 bis 2 Mass.-% bezogen auf die Masse des mit Edelmetall beladenen Katalysatorträgers.

[0049] Ferner kann es bevorzugt sein, wenn der erfindungsgemäße Katalysator einen Pd-Gehalt von 1 bis 20

g/l aufweist, vorzugsweise einen von 2 bis 15 g/l und bevorzugt einen von 3 bis 10 g/l.

[0050] Ebenfalls um eine ausreichende Aktivität und Selektivität des erfindungsgemäßen Katalysators zu gewährleisten, liegt das Au/Pd-Atomverhältnis des Katalysators vorzugsweise zwischen 0 und 1,2, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1, bevorzugt zwischen 0,3 und 0,9 und besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 0,8.

[0051] Darüber hinaus kann es bevorzugt sein, wenn der Au-Gehalt des erfindungsgemäßen Katalysators von 1 bis 20 g/l beträgt, vorzugsweise 1.5 bis 15 g/l und bevorzugt 2 bis 10 g/l.

[0052] Um eine weitgehend einheitliche Aktivität des erfindungsgemäßen Katalysators über die Dicke der Pd/Au-Schale hinweg zu gewährleisten, sollte die Edelmetallkonzentration über die Schalendicke hinweg nur verhältnismäßig wenig variieren. Bevorzugt ist es daher, wenn das Profil der Edelmetallkonzentration des Katalysators über einen Bereich von 90% der Schalendicke hinweg, wobei der Bereich zur äußeren und inneren Schalengrenze jeweils um 5% der Schalendicke beabstandet ist, von der mittleren Edelmetallkonzentration dieses Bereichs um maximal +/- 20% abweicht, vorzugsweise um maximal +/- 15% und bevorzugt um maximal +/- 10%. Derartige Profile sind mittels des weiter unten beschriebenen Aufsprühens auf ein Fließbett erhältlich.

[0053] Chlorid vergiftet den erfindungsgemäßen Katalysator und führt zu einer Deaktivierung desselben. Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators ist daher sein Gehalt an Chlorid kleiner als 250 ppm, vorzugsweise kleiner als 150 ppm.

[0054] Der erfindungsgemäße Katalysator enthält neben Zirkoniumoxid als weiteren Promotor vorzugsweise zumindest eine Alkalimetallverbindung, vorzugsweise eine Kalium-, eine Natrium-, eine Cäsium- oder eine Rubidiumverbindung, bevorzugt eine Kaliumverbindung. Zu den geeigneten und besonders bevorzugten Kaliumverbindungen gehören Kaliumacetat KOAc, Kaliumcarbonat K_2CO_3 , Kaliumhydrogencarbonat $KHCO_3$ und Kaliumhydroxid KOH sowie sämtliche Kaliumverbindungen, die sich unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen der VAM-Synthese in K-Acetat KOAc umwandeln. Die Kaliumverbindung kann sowohl vor als auch nach der Reduktion der Metall-Komponenten zu den Metallen Pd und Au auf den Katalysatorträger aufgetragen werden. Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators umfasst der Katalysator ein Alkalimetallacetat, vorzugsweise Kaliumacetat. Dabei ist es zur Gewährleistung einer ausreichenden Promotoraktivität besonders bevorzugt, wenn der Gehalt des Katalysators an Alkalimetallacetat 0,1 bis 0,7 mol/l beträgt, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mol/l. Im Falle von Kaliumacetat beträgt der Gehalt des erfindungsgemäßen Katalysators an Kaliumacetat vorzugsweise etwa 40 g/l.

[0055] Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt das Alkalimetall/Pd-Atomverhältnis zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 2 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 4 und 9. Dabei ist vorzugsweise das Alkalimetall/Pd-Atomverhältnis umso geringer, je kleiner die Oberfläche des Katalysatorträgers ist.

[0056] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein erstes Verfahren zur Herstellung eines Schalenkatalysators, insbesondere eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators, umfassend die Schritte des

- a) Bereitstellens eines porösen Katalysatorträger-Formkörpers mit einer äußeren Schale, wobei der Katalysatorträger-Formkörper zumindest im Bereich der äußeren Schale aus einer ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, insbesondere aus einer einen säurebehandelten kalzinierten Bentonit umfassenden Matrix, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO_2)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind;
- b) Auftragens einer Lösung einer Pd-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger-Formkörper;
- c) Auftragens einer Lösung einer Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger-Formkörper;
- d) Überführens der Pd-Komponente der Pd-Vorläuferverbindung in die metallische Form;
- e) Überführens der Au-Komponente der Au-Vorläuferverbindung in die metallische Form.

[0057] Die äußere Schale des Katalysatorträger-Formkörpers weist dabei eine Dicke auf, die zumindest der Dicke der aufzutragenden Edelmetallschale entspricht, beispielsweise eine Dicke von 500 μm .

[0058] Grundsätzlich kann als Pd- und Au-Vorläuferverbindung jede Pd- bzw. Au-Verbindung eingesetzt werden, mittels derer ein hoher Dispersionsgrad der Metalle erzielt werden kann. Dabei wird unter dem Begriff „Dispersionsgrad“ das Verhältnis der Anzahl aller Oberflächenmetallatome aller Metall-/Legierungspartikel eines geträgerten Metallkatalysators zu der Gesamtzahl aller Metallatome der Metall-/Legierungspartikel verstanden. Im Allgemeinen ist es bevorzugt, wenn der Dispersionsgrad einem verhältnismäßig hohen Zahlenwert entspricht, da in diesem Fall möglichst viele Metallatome für eine katalytische Reaktion frei zugänglich

sind. Das heißt, dass bei einem verhältnismäßig hohen Dispersionsgrad eines geträgerten Metallkatalysators eine bestimmte katalytische Aktivität desselben mit einer verhältnismäßig geringen Menge an eingesetztem Metall erreicht werden kann. Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt der Dispersionsgrad der Metallpartikel 1 bis 30. Dabei sind die Werte des Dispersionsgrads mittels CO-Adsorption gemäß der entsprechenden DIN-Norm bestimmt.

[0059] Es kann bevorzugt sein, dass die Pd- und Au-Vorläuferverbindungen ausgewählt sind aus den Halogeniden, insbesondere Chloriden, Oxiden, Nitraten, Nitriten, Formiaten, Propionaten, Oxalaten, Acetaten, Hydroxiden, Hydrogencarbonaten, Aminkomplexen oder organischen Komplexen, beispielsweise Triphenylphosphinkomplexen oder Acetylacetonatkomplexen, dieser Metalle.

[0060] Beispiele für bevorzugte Pd-Vorläuferverbindungen sind wasserlösliche Pd-Salze. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Pd-Vorläuferverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OAc})_2$, H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HPO}_4)$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4$ -Oxalat, Pd-Oxalat, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2PdCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, PdCl_2 und Na_2PdCl_4 . Anstelle von NH_3 können auch die entsprechenden Komplexsalze mit Ethylendiamin oder Ethanolamin als Ligand verwendet werden. Neben $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ können auch andere Carboxylate des Palladiums eingesetzt werden, vorzugsweise die Salze der aliphatischen Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, beispielsweise das Propionat- oder das Butyratsalz.

[0061] Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch Pd-Nitrit-Vorläuferverbindungen bevorzugt sein. Bevorzugte Pd-Nitrit-Vorläuferverbindungen sind beispielsweise solche, die mittels Lösen von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in einer NaNO_2 -Lösung erhalten werden.

[0062] Beispiele für bevorzugte Au-Vorläuferverbindungen sind wasserlösliche Au-Salze. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Au-Vorläuferverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus KAuO_2 , HAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{NO}_2)_4$, AuCl_3 , KAuCl_4 , NaAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$, $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4$, NaAuO_2 , NMe_4AuO_2 , RbAuO_2 , CsAuO_2 , $\text{NaAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$, $\text{RbAu}(\text{OAc})_3\text{OH}$, $\text{CsAu}(\text{OAc})_3\text{OH}$, $\text{NMe}_4\text{Au}(\text{OAc})_3\text{OH}$ und $\text{Au}(\text{OAc})_3$. Dabei ist es gegebenenfalls empfehlenswert, das $\text{Au}(\text{OAc})_3$ oder das KAuO_2 mittels Fällung des Oxids/Hydroxids aus einer Goldsäure-Lösung, Waschung und Isolierung des Niederschlags sowie Aufnahme desselben in Essigsäure bzw. KOH jeweils frisch anzusetzen.

[0063] Als Lösungsmittel für die Vorläuferverbindungen sind alle reinen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische geeignet, in denen die ausgewählten Vorläuferverbindungen löslich sind und die nach dem Auftrag auf den Katalysatorträger von demselben leicht mittels Trocknung wieder entfernt werden können. Bevorzugte Lösungsmittel-Beispiele für die Metallacetate als Vorläuferverbindungen sind vor allem Aceton oder unsubstituierte Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, und für die Metallchloride vor allem Wasser oder verdünnte Salzsäure.

[0064] Falls die Vorläuferverbindungen in reinen Lösungsmitteln wie Aceton, Essigsäure, Wasser bzw. verdünnter Salzsäure oder Mischungen davon nicht ausreichend löslich sind, können alternativ oder zusätzlich zu den genannten Lösungsmitteln auch andere Lösungsmittel oder Lösungsmitteladditive Anwendung finden. Als andere Lösungsmittel kommen hierbei vorzugsweise diejenigen Lösungsmittel in Betracht, die inert sind und mit Essigsäure oder Wasser mischbar sind. Als bevorzugte Lösungsmittel, die sich als Zusatz zur Essigsäure eignen, seien Ketone, beispielsweise Aceton oder Acetylaceton, ferner Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, Acetonitril, Dimethylformamid und Lösungsmittel auf der Basis von Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Benzol genannt.

[0065] Als bevorzugte Lösungsmittel oder Additive, die sich als Zusatz zu Wasser eignen, seien Ketone, beispielsweise Aceton, oder Alkohole, beispielsweise Ethanol oder Isopropanol oder Methoxyethanol, Laugen, wie wässrige KOH oder NaOH, oder organische Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glyoxylsäure, Glycolsäure, Oxalsäure, Oxamsäure, Glycin, Benztraubensäure oder Milchsäure, genannt.

[0066] Werden als Vorläuferverbindungen Chloridverbindungen eingesetzt, so muss sichergestellt werden, dass die Chloridionen vor dem Einsatz des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysators auf eine tolerable Restmenge reduziert werden, da Chlorid ein Katalysatorgift ist. Dazu wird der Katalysatorträger im Regelfall nach der Fixierung der Pd- und Au-Komponente der Pd- bzw. Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger ausgiebig mit Wasser gewaschen. Dies geschieht im Allgemeinen entweder unmittel-

telbar nach der Fixierung durch Hydroxid-Fällung der Pd- und Au-Komponente mittels Lauge oder nach der Reduktion der Edelmetall-Komponenten zu dem/der jeweiligen Metall/Legierung.

[0067] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden jedoch chloridfreie Pd- und Au-Vorläuferverbindungen verwendet sowie chloridfreie Lösungsmittel, um den Gehalt des Katalysators an Chlorid möglichst gering zu halten und ein aufwendiges Chloridfrei-Waschen zu vermeiden. Dabei werden vorzugsweise als Vorläuferverbindungen die entsprechenden Acetat-, Hydroxid- oder Nitritverbindungen eingesetzt, da diese den Katalysatorträger nur in einem sehr geringen Umfang mit Chlorid kontaminieren.

[0068] Die Abscheidung der Pd- und Au-Vorläuferverbindungen auf den Katalysatorträger im Bereich einer äußeren Schale des Katalysatorträgers lässt sich nach an sich bekannten Verfahren erzielen. So kann der Auftrag der Vorläufer-Lösungen durch Tränkung erfolgen, indem der Träger in die Vorläufer-Lösungen eingetaucht wird oder gemäß dem Incipient-Wetness-Verfahren getränkt wird. Anschließend wird auf den Katalysatorträger eine Base, beispielsweise Natronlauge oder Kalilauge, aufgetragen, wodurch die Edelmetall-Komponenten in Form von Hydroxiden auf den Träger ausgefällt werden. Es ist beispielsweise auch möglich, den Träger zunächst mit Lauge zu tränken und dann die Vorläuferverbindungen auf den so vorbehandelten Träger aufzubringen.

[0069] Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher vorgesehen, dass die Pd- und die Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger aufgetragen wird, indem der Katalysatorträger mit der Lösung der Pd-Vorläuferverbindung und mit der Lösung der Au-Vorläuferverbindung oder mit einer Lösung, die sowohl die Pd- als auch die Au-Vorläuferverbindung enthält, getränkt wird.

[0070] Nach dem Stand der Technik werden die Aktivmetalle Pd und Au ausgehend von Chloridverbindungen im Bereich einer Schale des Trägers auf demselben mittels Tränken aufgebracht. Diese Technik ist jedoch an die Grenzen angelangt, was minimale Schalendicken und maximale Au-Beladung angeht. Die Schalendicke der entsprechenden bekannten VAM-Katalysatoren liegt bestenfalls bei ca. 100 µm und es ist nicht absehbar, dass mittels Tränkung noch dünnere Schalen erhalten werden können. Darüber hinaus lassen sich höhere Au-Beladungen innerhalb der gewünschten Schale mittels Tränkung nur schwerlich realisieren, da die Au-Vorläuferverbindungen dazu neigen, von der Schale in innere Zonen des Katalysatorträger-Formkörpers zu diffundieren, was zu breiten Au-Schalen führt, die bereichsweise kaum mit Pd durchmischt sind.

[0071] Die Aktivmetalle, oder anders gesagt deren Vorläuferverbindungen, können beispielsweise auch mittels so genannter physikalischer Verfahren auf den Träger aufgetragen werden. Dazu kann der Träger erfindungsgemäß bevorzugt beispielsweise mit einer Lösung der Vorläuferverbindungen besprüht werden, wobei der Katalysatorträger in einer Dragiertrommel bewegt wird, in welcher warme Luft eingeblasen wird, so dass das Lösungsmittel rasch verdampft.

[0072] Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es aber vorgesehen, dass die Lösung der Pd-Vorläuferverbindung und die Lösung der Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger aufgetragen wird, indem die Lösungen auf eine Wirbelschicht oder ein Fließbett des Katalysatorträgers aufgesprüht werden, vorzugsweise mittels eines Aerosols der Lösungen. Dadurch kann die Schalendicke stufenlos eingestellt und optimiert werden, beispielsweise bis zu einer Dicke von 2 mm. Aber auch sehr dünne Edelmetallschalen mit einer Dicke von kleiner als 100 µm sind so möglich.

[0073] Bevorzugt ist es, wenn die Formkörper in dem Fließbett elliptisch oder toroidal umlaufen. Um eine Vorstellung davon zu geben, wie sich die Formkörper in derartigen Fließbetten bewegen, sei ausgeführt, dass bei "elliptischem Umlaufen" sich die Katalysatorträger-Formkörper in dem Fließbett in vertikaler Ebene auf einer elliptischen Bahn bewegen mit wechselnder Größe der Haupt- und Nebenachse. Bei "toroidalem Umlaufen" bewegen sich die Katalysatorträger-Formkörper in dem Fließbett in vertikaler Ebene auf einer elliptischen Bahn mit wechselnder Größe der Haupt- und Nebenachse und in horizontaler Ebene auf einer Kreisbahn mit wechselnder Größe des Radius. Im Mittel bewegen sich die Formkörper bei "elliptischem Umlaufen" in vertikaler Ebene auf einer elliptischen Bahn, bei "toroidalem Umlaufen" auf einer toroidalen Bahn, d. h., dass ein Formkörper die Oberfläche eines Torus mit vertikal elliptischem Schnitt helikal abfährt.

[0074] Die vorstehend genannte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise mittels eines Fließbettes in einer Fließbetтанlage durchgeführt. Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn in der Anlage eine so genannte kontrollierte Luftgleitschicht besteht. Zum Einen werden die Katalysatorträger-Formkörper durch die kontrollierte Luftgleitschicht gut durchmischt, wobei sie gleichzeitig um ihre eigene Achse ro-

tieren, wodurch sie gleichmäßig von der Prozessluft getrocknet werden. Zum Anderen passieren die Katalysatorträger-Formkörper aufgrund der durch die kontrollierte Luftgleitschicht bewirkten konsequenten Orbitalbewegung der Formkörper den Sprühvorgang (Applikation der Vorläuferverbindungen) in nahezu konstanter Häufigkeit. Dadurch wird eine weitgehend einheitliche Schalendicke einer behandelten Charge von Formkörpern erreicht. Ferner wird dadurch erzielt, dass die Edelmetallkonzentration über einen verhältnismäßig großen Bereich der Schalendicke hinweg nur verhältnismäßig gering variiert, d. h., dass die Edelmetallkonzentration über einen großen Bereich der Schalendicke hinweg in etwa eine Rechteckfunktion beschreibt, wodurch eine weitgehend einheitliche Aktivität des resultierenden Katalysators über die Dicke der Pd/Au-Schale hinweg gewährleistet ist.

[0075] Geeignete Dragiertrommeln, Wirbelschichtanlagen bzw. Fließbetтанlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens entsprechend bevorzugter Ausführungsformen sind im Stand der Technik bekannt und werden z. B. von den Unternehmen Heinrich Brucks GmbH (Alfeld, Deutschland), ERWEK GmbH (Heusenstamm, Deutschland), Stechel (Deutschland), DRIAM Anlagenbau GmbH (Eris Kirch, Deutschland), Glatt GmbH (Binzen, Deutschland), G.S. Divisione Verniciatura (Osteria, Italien), HOFER-Pharma Maschinen GmbH (Weil am Rhein, Deutschland), L. B. Bohle Maschinen + Verfahren GmbH (Enningerloh, Deutschland), Lödige Maschinenbau GmbH (Paderborn, Deutschland), Manesty (Merseyside, Großbritannien), Vector Corporation (Marion, IA, USA), Aeromatic-Fielder AG (Bubendorf, Schweiz), GEA Process Engineering (Hampshire, Großbritannien), Fluid Air Inc. (Aurora, Illinois, USA), Heinen Systems GmbH (Varel, Deutschland), Hüttlin GmbH (Steinen, Deutschland), Umang Pharmatech Pvt. Ltd.

[0076] (Marharashtra, Indien) und Innojet Technologies (Lörrach, Deutschland) vertrieben. Besonders bevorzugte Fließbettvorrichtungen werden unter der Bezeichnung Innojet[®] Aircoater oder Innojet[®] Ventilus von der Firma Innojet Technologies vertrieben.

[0077] Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysatorträger während des Auftragens der Lösungen erwärmt, beispielsweise mittels erwärmter Prozessluft. Über den Grad der Erwärmung der Katalysatorträger kann die Abtrocknungsgeschwindigkeit der aufgetragenen Lösungen der Edelmetall-Vorläuferverbindungen bestimmt werden. Bei relativ niedrigen Temperaturen beispielsweise ist die Abtrocknungsgeschwindigkeit verhältnismäßig klein, so dass es bei entsprechendem quantitativem Auftrag aufgrund der durch das Vorhandensein von Lösungsmittel bedingten hohen Diffusion der Vorläuferverbindungen zur Ausbildung größerer Schalendicken kommen kann. Bei relativ hohen Temperaturen beispielsweise ist die Abtrocknungsgeschwindigkeit verhältnismäßig hoch, so dass mit dem Formkörper in Kontakt kommende Lösung der Vorläuferverbindungen nahezu unverzüglich abtrocknet, weshalb auf dem Katalysatorträger aufgetragene Lösung nicht tief in denselben eindringen kann. Bei verhältnismäßig hohen Temperaturen können so relativ kleine Schalendicken mit hoher Edelmetallbeladung erhalten werden. Beispielsweise kann der Katalysatorträger auf eine Temperatur von 40 bis 80°C erwärmt werden.

[0078] In den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Herstellung von VAM-Schalenkatalysatoren auf der Basis von Pd und Au werden üblicherweise kommerziell erhältliche Lösungen der Vorläuferverbindungen wie Na₂PdCl₄-, NaAuCl₄- oder HAuCl₄-Lösungen eingesetzt. In der jüngeren Literatur werden, wie bereits vorstehend ausgeführt, auch chloridfreie Pd- oder Au-Vorläuferverbindungen wie beispielsweise Pd(NH₃)₄(OH)₂, Pd(NH₃)₂(NO₂)₂ und KAuO₂ eingesetzt. Diese Vorläuferverbindungen reagieren in Lösung basisch, während die klassischen Chlorid-, Nitrat- und Acetat-Vorläuferverbindungen in Lösung allesamt sauer reagieren.

[0079] Für den Auftrag der Vorläuferverbindungen auf den Katalysatorträger werden üblicherweise bevorzugt wässrige Na₂PdCl₄- und NaAuCl₃-Lösungen verwendet. Diese Metallsalzlösungen werden normalerweise bei Raumtemperatur auf den Träger aufgebracht und anschließend die Metall-Komponenten mit NaOH als unlösliche Pd- bzw. Au-Hydroxide fixiert. Danach wird der beladene Träger üblicherweise mit Wasser chloridfrei gewaschen. Insbesondere die Au-Fixierung ist dabei mit Nachteilen behaftet, wie lange Einwirkzeiten der Base, um die Fällung des stabilen Au-Tetrachlorokomplexes zu induzieren, unvollständige Fällung und damit verbundener mangelhafter Au-Retention.

[0080] Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren die Schritte, dass

- a) eine erste Lösung einer Pd- und/oder einer Au-Vorläuferverbindung bereitgestellt wird;
- b) eine zweite Lösung einer Pd- und/oder einer Au-Vorläuferverbindung bereitgestellt wird, wobei die erste Lösung eine Ausfällung der Edelmetall-Komponente/n der Vorläuferverbindung/en der zweiten Lösung bewirkt und umgekehrt;

c) die erste Lösung und die zweite Lösung auf den Katalysatorträger aufgetragen wird.

[0081] Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nutzt zwei voneinander verschiedene Vorläuferlösungen, von denen beispielsweise die eine eine Pd- und die andere eine Au-Vorläuferverbindung enthält. Dabei weist vorzugsweise in der Regel die eine der Lösungen einen basischen und die andere einen sauren pH-Wert auf. Der Auftrag der Lösungen auf den Katalysatorträger erfolgt in der Regel, indem zunächst der Träger mit der ersten und anschließend in einem darauffolgenden Schritt mit der zweiten Lösung wie vorstehend beschrieben beispielsweise durch Tränken imprägniert wird. Beim Auftrag der zweiten Lösung werden dann die beiden Lösungen auf dem Träger vereinigt, wodurch sich der pH-Wert der Lösungen ändert und die Pd- bzw. Au-Komponente der jeweiligen Vorläuferverbindung auf den Träger ausgefällt wird, ohne dass dazu eine wie im Stand der Technik übliche Hilfsbase wie NaOH oder KOH auf den Träger aufgebracht werden muss.

[0082] Die genannte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens basiert also auf einer Imprägnierung des Katalysatorträgers mit der ersten Lösung einer Pd- und/oder Au-Vorläuferverbindung und der zweiten Lösung einer Pd- und/oder Au-Vorläuferverbindung, wobei die beiden Lösungen zueinander inkompatibel sind, d. h., dass die erste Lösung eine Ausfällung der Edelmetall-Komponente/n der Vorläuferverbindung/en der zweiten Lösung bewirkt und umgekehrt, so dass in der Kontaktzone beider Lösungen sowohl die vorimprägnierte/n Pd-/Au-Komponente/n als auch die nachimprägnierte/n Pd-/Au-Komponente/n nahezu gleichzeitig ausfallen und somit zu einer innigen Pd/Au-Durchmischung führen. Zwischen den beiden Imprägnierschritten kann optional getrocknet werden.

[0083] Geeignete wässrige Lösungen von Pd-Vorläuferverbindungen für die Imprägnierung mit inkompatiblen Lösungen sind beispielhaft in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Vorläuferverbindung	Charakter der Lösung
PdCl_2	sauer
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$	basisch
Na_2PdCl_4	neutral
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	basisch
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	sauer
$\text{K}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{OH})_2$	basisch durch Auflösen von Palladiumacetat in KOH

[0084] Falls NH_3 hinsichtlich einer vorzeitigen Au-Reduktion zu stark reduzierend wirken sollte, können anstelle der Palladiumaminkomplexe auch die entsprechenden Diaminkomplexe mit Ethylendiamin als Ligand oder die entsprechenden Ethanolaminkomplexe verwendet werden.

[0085] Geeignete wässrige Lösungen von Au-Vorläuferverbindungen für die Imprägnierung mit inkompatiblen Lösungen sind beispielhaft in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Vorläuferverbindung	Charakter der Lösung
AuCl_3	sauer
KAuO_2	basisch durch Auflösen von $\text{Au}(\text{OH})_3$ in KOH
NaAuCl_4	neutral
HAuCl_4	sauer
$\text{KAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$	basisch durch Auflösen von $\text{Au}(\text{OAc})_3$ in KOH
$\text{HAu}(\text{NO}_3)_4$	sauer (stabil in halbkonzentrierter HNO_3)

[0086] Geeignete Kombinationen von inkompatiblen Lösungen zur basenfreien Fällung der Edelmetallkomponenten sind beispielsweise eine PdCl_2 - und eine KAuO_2 -Lösung; eine $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ - und eine KAuO_2 -Lösung; eine $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ - und eine AuCl_3 - oder HAuCl_4 -Lösung.

[0087] Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch Pd mit inkompatiblen Pd-Lösungen gefällt werden und analog Au mit inkompatiblen Au-Lösungen, z. B. durch Inkontaktbringen einer PdCl₂-Lösung mit einer Pd(NH₃)₄(OH)₂-Lösung bzw. einer HAuCl₄- mit einer KAuO₂-Lösung. Auf diese Weise lassen sich hohe Pd- und/oder Au-Gehalte in der Schale abscheiden, ohne hochkonzentrierte Lösungen einsetzen zu müssen.

[0088] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch miteinander kompatible Mischlösungen eingesetzt werden, die zur Edelmetall-Fällung mit einer zu der Mischlösung inkompatiblen Lösung in Kontakt gebracht werden.

[0089] Ein Beispiel für eine Mischlösung ist eine PdCl₂ und AuCl₃ enthaltende Lösung, deren Edelmetall-Komponenten mit einer KAuO₂-Lösung gefällt werden können, oder eine Pd(NH₃)₄(OH)₂ und KAuO₂ enthaltende Lösung, deren Edelmetall-Komponenten mit einer PdCl₂ und HAuCl₄ enthaltenden Lösung gefällt werden können. Ein weiteres Beispiel für eine Mischlösung ist das Paar HAuCl₄ und KAuO₂.

[0090] Die Imprägnierung mit den inkompatiblen Lösungen wird vorzugsweise mittels Tränken oder mittels Sprühimprägnierungen erfolgen, wobei die inkompatiblen Lösungen beispielsweise simultan durch eine oder mehrere Doppeldüse(n) oder simultan mittels zweier Düsen oder Düsengruppen oder sequentiell mittels einer oder mehreren Düsen) versprüht werden.

[0091] Die Imprägnierung mit den inkompatiblen Lösungen kann aufgrund der schnellen Immobilisierung (Fixierung) der Metall-Komponenten der Vorläuferverbindungen in der Schale und der damit einhergehenden verkürzten Pd- und Au-Diffusion zu dünneren Schalen führen als die herkömmliche Verwendung von miteinander kompatiblen Lösungen. Mittels der inkompatiblen Lösungen können hohe Edelmetall-Gehalte in dünnen Schalen, verbesserte Metallretention, schnellere und vollständigere Fällung der Edelmetalle, die Verminderung des störenden Na-Restgehalts des Trägers, die gleichzeitige Fixierung von Pd und Au in nur einem Fixierschritt sowie der Wegfall der NaOH-Kosten und der NaOH-Handhabung und eine Vermeidung einer mechanischen Schwächung des Trägers durch den Kontakt mit überschüssiger NaOH erreicht werden.

[0092] Mittels der Imprägnierung mit inkompatiblen Lösungen können durch einen einzigen Fixierschritt, der lediglich den Auftrag zweier inkompatibler Lösungen beinhaltet, größere Edelmetall-Gehalte auf dem Katalysatorträger abgeschieden werden als dies mit der klassischen Basen(NaOH)-Fixierung möglich ist.

[0093] Insbesondere lassen sich mittels des Prinzips der inkompatiblen Lösungen hohe Au-Gehalte mit einem Au/Pd-Atomverhältnis von 0,6 und mehr leicht erreichen, was hinsichtlich der Erhöhung der VAM-Selektivität sehr erwünscht ist.

[0094] Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass der Katalysatorträger, nachdem die Pd- und/oder die Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger aufgetragen worden ist/sind, einem Fixierungsschritt unterworfen wird zur Fixierung der Edelmetall-Komponente/n der Vorläuferverbindung/en auf dem Katalysatorträger. Der Fixierungsschritt kann dabei die Behandlung des Trägers mit Lauge oder Säure beinhalten, je nachdem, ob die Vorläuferverbindung sauer bzw. basisch ist, oder eine Kalzinierung des Trägers zur Überführung der Edelmetall-Komponente/n in eine Hydroxid-Verbindung/en bzw. in ein Oxid. Der Fixierschritt kann auch ausgelassen werden und die Edelmetall-Komponenten direkt reduziert werden, z. B. durch die Behandlung mit einer reduzierend wirkenden Gasphase, z. B. Ethylen, etc. bei erhöhten Temperaturen von 20°C bis 200°C.

[0095] Ebenso ist es möglich, den erfindungsgemäßen Katalysator mittels eines pulverförmigen porösen Trägermaterials, umfassend ein Gemisch von Partikeln eines natürlichen Schichtsilikats, insbesondere eines säurebehandelten (kalzinierten oder unkalzinierten) Bentonits, und Zirkoniumoxid(ZrO₂)-Partikeln, wobei das Trägermaterial mit einer Pd- und einer Au-Vorläuferverbindung oder mit Pd- und Au-Partikeln beladen ist, herzustellen. Das vorbehandelte Trägermaterial kann in Form eines Washcoates auf eine geeignete Trägerstruktur, beispielsweise eine Kugel aus Steatit oder einen KA-160-Träger der SÜD-Chemie AG, aufgezogen und dann durch Kalzinierung und Reduktion zum Katalysator weiterverarbeitet werden.

[0096] Entsprechend betrifft die Erfindung ein zweites Verfahren zur Herstellung eines Schalenkatalysators, insbesondere eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators, umfassend die Schritte des

- a) Bereitstellens eines pulverförmigen porösen Trägermaterials, umfassend ein Gemisch von Partikeln eines natürlichen Schichtsilikats, insbesondere eines säurebehandelten kalzinierten Bentonits, und Zirkoniumoxid(ZrO₂)-Partikeln, wobei das Trägermaterial mit einer Pd- und einer Au-Vorläuferverbindung oder mit

Pd- und Au-Partikeln beladen ist;

b) Auftragens des Trägermaterials auf eine Trägerstruktur in Form einer Schale;

c) Kalzinierens der beladenen Trägerstruktur aus Schritt b);

d) ,gegebenenfalls, Überführens der Pd- und der Au-Komponente der Pd- bzw. Au-Vorläuferverbindung in die metallische Form.

[0097] Alternativ kann das genannte Verfahren auch durchgeführt werden, indem zunächst das edelmetallfreie Trägermaterial auf eine Trägerstruktur aufgetragen und erst danach die Edelmetalle aufgebracht werden.

[0098] Nach dem Beladen mit den Vorläuferverbindungen bzw. nach der Fixierung der Edelmetall-Komponenten kann der Träger kalziniert werden zur Überführung der Edelmetall-Komponenten in die entsprechenden Oxide. Die Kalzinierung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von weniger als 700°C. Besonders bevorzugt zwischen 300–450°C unter Luftzutritt. Die Kalzinierdauer ist abhängig von der Kalziniertemperatur und wird bevorzugt im Bereich von 0,5–6 Stunden gewählt. Bei einer Kalziniertemperatur von etwa 400°C beträgt die Kalzinierdauer bevorzugt 1–2 Stunden. Bei einer Kalziniertemperatur von 300°C beträgt die Kalzinierdauer bevorzugt bis zu 6 Stunden.

[0099] Die Edelmetall-Komponenten werden vor dem Einsatz des Katalysators noch reduziert, wobei die Reduktion in situ, d. h. im Prozessreaktor, oder auch ex situ, d. h. in einem speziellen Reduktionsreaktor, durchgeführt werden kann. Die Reduktion in situ wird vorzugsweise mit Ethylen (5 Vol.-%) in Stickstoff bei einer Temperatur von etwa 150°C über einen Zeitraum von beispielsweise 5 Stunden durchgeführt. Die Reduktion ex situ kann beispielsweise mit 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff, beispielsweise mittels Formiergas, bei Temperaturen im Bereich von vorzugsweise 150–500°C über einen Zeitraum von 5 Stunden durchgeführt werden.

[0100] Gasförmige oder verdampfbare Reduktionsmittel wie beispielsweise CO, NH₃, Formaldehyd, Methanol und Kohlenwasserstoffe können ebenfalls eingesetzt werden, wobei die gasförmigen Reduktionsmittel auch mit Inertgas, wie beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff oder Argon, verdünnt sein können. Vorzugsweise wird ein Inertgas verdünntes Reduktionsmittel eingesetzt. Bevorzugt sind Mischungen von Wasserstoff mit Stickstoff oder Argon, vorzugsweise mit einem Wasserstoffgehalt zwischen 1 Vol.-% und 15 Vol.-%.

[0101] Die Reduktion der Edelmetalle kann auch in flüssiger Phase vorgenommen werden, vorzugsweise mittels der Reduktionsmittel Hydrazin, K-Formiat, H₂O₂, Na-Hypophosphit, Na-Formiat, Ammoniumformiat, Ameisensäure, K-Hypophosphit oder hypophosphorige Säure.

[0102] Die Menge an Reduktionsmittel wird vorzugsweise so gewählt, dass während der Behandlungsdauer zumindest das zur vollständigen Reduktion der Edelmetall-Komponenten nötige Äquivalent über den Katalysator geleitet wird. Bevorzugt wird jedoch ein Überschuss an Reduktionsmittel über den Katalysator geleitet, um eine schnelle und vollständige Reduktion zu gewährleisten.

[0103] Vorzugsweise wird drucklos, d. h. bei einem Absolutdruck von ca. 1 bar, reduziert. Für die Herstellung technischer Mengen an erfindungsgemäßigem Katalysator wird bevorzugt ein Drehrohrföfen oder Wirbelschichtreaktor verwendet, um eine gleichmäßige Reduktion des Katalysators zu gewährleisten.

[0104] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators als Oxidationskatalysator, als Hydrierungs-/Dehydrierungskatalysator, als Katalysator in der hydrierenden Entschwefelung, als Hydrodenitrifizierungskatalysator, als Hydrodesoxigenierungskatalysator oder als Katalysator in der Synthese von Alkenylalkanoaten, insbesondere in der Synthese von Vinylacetat-Monomer, insbesondere in der Gasphasenoxidation von Ethylen und Essigsäure zu Vinylacetat-Monomer.

[0105] Bevorzugt wird der erfindungsgemäße Katalysator zur Herstellung von VAM verwendet. Diese erfolgt im Allgemeinen durch Leiten von Essigsäure, Ethylen und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen von 100–200°C, vorzugsweise 120–200°C, und bei Drücken von 1–25 bar, vorzugsweise 1–20 bar, über den erfindungsgemäßen Katalysator, wobei nicht umgesetzte Edukte im Kreis geführt werden können. Zweckmäßig hält man die Sauerstoffkonzentration unter 10 Vol.-%. Unter Umständen ist jedoch auch eine Verdünnung mit inerten Gasen wie Stickstoff oder Kohlendioxid vorteilhaft. Besonders Kohlendioxid eignet sich zur Verdünnung, da es im Zuge der VAM-Synthese in geringen Mengen gebildet wird. Das entstandene Vinylacetat wird mit Hilfe geeigneter Methoden isoliert, die beispielsweise in der US 5,066,365 A beschrieben sind.

[0106] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen porösen, als Formkörper ausgebildeten Katalysatorträger mit einer äußeren Schale, wobei der Katalysatorträger zumindest im Bereich der äußeren Schale aus einer

ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, insbesondere einer einen säurebehandelten kalzinierten Bentonit umfassenden Matrix, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO_2)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind. Bevorzugt ist es, wenn der gesamte Katalysatorträger aus einer ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO_2)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind.

[0107] Bevorzugt ist es, wenn die Zirkoniumoxidpartikel in dem Katalysatorträger mit einem Anteil von 1 bis 25 Mass.-% enthalten sind, vorzugsweise mit einem Anteil von 3 bis 20 Mass.-% und bevorzugt mit einem Anteil von 5 bis 20 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers.

[0108] Ferner ist es bevorzugt, wenn der Katalysatorträger eine Azidität von zwischen 1 und 150 $\mu\text{val/g}$ aufweist, vorzugsweise eine von zwischen 5 und 130 $\mu\text{val/g}$, bevorzugt eine von zwischen 10 und 100 $\mu\text{val/g}$ und besonders bevorzugt eine von zwischen 10 und 60 $\mu\text{val/g}$. Die Azidität ist dabei die gleiche wie vorstehend definiert.

[0109] Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn der Katalysatorträger einen mittleren Porendurchmesser von 8 bis 30 nm aufweist, vorzugsweise einen von 9 bis 20 nm und bevorzugt einen von 10 bis 15 nm.

[0110] Auch kann es bevorzugt sein, wenn der Katalysatorträger eine BET-Oberfläche von kleiner/gleich 145 m^2/g aufweist, vorzugsweise eine von kleiner als 142 m^2/g , bevorzugt eine von kleiner als 140 m^2/g , weiter bevorzugt eine von kleiner als 137 m^2/g , mehr bevorzugt eine von kleiner als 135 m^2/g , noch mehr bevorzugt eine von kleiner als 133 m^2/g und besonders bevorzugt eine von kleiner als 130 m^2/g .

[0111] Erfindungsgemäß ist es ferner bevorzugt, wenn der Katalysatorträger eine BET-Oberfläche von 145 bis 60 m^2/g aufweist, vorzugsweise eine von zwischen 140 und 65 m^2/g , bevorzugt eine von zwischen 135 und 70 m^2/g , weiter bevorzugt eine von zwischen 120 und 70 m^2/g , mehr bevorzugt eine von zwischen 110 und 70 m^2/g und am meisten bevorzugt eine von zwischen 100 und 70 m^2/g .

[0112] Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn der Katalysatorträger eine Härte von größer/gleich 20 N aufweist, vorzugsweise eine von größer/gleich 25 N, weiter bevorzugt eine von größer/gleich 35 N und am meisten bevorzugt eine von größer/gleich 40 N. Die Härte (Druckhärte) ist dabei die gleiche wie vorstehend definiert.

[0113] Ferner bevorzugt ist es, wenn der Anteil des Katalysatorträgers an natürlichem Schichtsilikat größer/gleich 50 Mass.-% ist, vorzugsweise größer/gleich 60 Mass.-%, bevorzugt größer/gleich 70 Mass.-%, weiter bevorzugt größer/gleich 80 Mass.-%, mehr bevorzugt größer/gleich 90 Mass.-% und am meisten bevorzugt größer/gleich 93 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers.

[0114] Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn der Katalysatorträger ein integrales Porenvolumen nach BJH von zwischen 0,25 und 0,7 ml/g aufweist, vorzugsweise eines von zwischen 0,3 und 0,55 ml/g und bevorzugt eines von 0,35 bis 0,5 ml/g .

[0115] Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysatorträgers ist es bevorzugt, wenn zumindest 80% des integralen Porenvolumens des Katalysatorträgers von Mesoporen und Makroporen gebildet sind, vorzugsweise zumindest 85% und bevorzugt zumindest 90%.

[0116] Auch bevorzugt ist es, wenn der Katalysatorträger eine Schüttdichte von mehr als 0,3 g/ml aufweist, vorzugsweise eine von mehr als 0,35 g/ml und besonders bevorzugt eine Schüttdichte von zwischen 0,35 und 0,6 g/ml .

[0117] Ferner bevorzugt ist es, wenn das im Träger enthaltene natürliche Schichtsilikat einen SiO_2 -Gehalt von zumindest 65 Mass.-% aufweist, vorzugsweise einen von zumindest 80 Mass.-% und bevorzugt einen von 95 bis 99,5 Mass.-%.

[0118] Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn das im Träger enthaltene natürliche Schichtsilikat weniger als 10 Mass.-% Al_2O_3 enthält, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mass.-% und bevorzugt 0,3 bis 1,0 Mass.-%.

[0119] Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysatorträgers ist es bevorzugt, wenn der Katalysatorträger als Kugel, Zylinder, Lochzylinder, Trilobus, Ring, Stern oder als Strang, vorzugsweise als Rippstrang oder Sternstrang, ausgebildet ist, vorzugsweise als Kugel.

[0120] Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn der Katalysatorträger als Kugel mit einem Durchmesser von

größer als 2 mm ausgebildet ist, vorzugsweise mit einem Durchmesser von größer als 3 mm und bevorzugt mit einem Durchmesser von größer als 4 mm.

[0121] Auch kann es bevorzugt sein, wenn der Katalysatorträger mit zumindest einem Oxid eines Metalls dotiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hf, Ti, Nb, Ta, W, Mg, Re, Y und Fe, vorzugsweise mit HfO_2 oder Fe_2O_3 . In diesem Zusammenhang ferner bevorzugt ist es, wenn der Anteil des Katalysatorträgers an Dotierungsoxid zwischen 0 und 20 Mass.-% beträgt, vorzugsweise 1,0 bis 10 Mass.-% und bevorzugt 3 bis 8 Mass.-%.

[0122] Das nachfolgende Ausführungsbeispiel dient der Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

[0123] 500 g verschiedener säurebehandelter getrockneter pulverförmiger Bentonitgemische als Schichtsilikat basierend auf natürlichen Bentoniten mit Hautbestandteil Montmorillonit wurden mit bis zu 50 g handelsüblichen ZrO_2 und 12 g Methylcellulose mittels einer Kugelmühle zu einem innigen Gemisch vermahlen.

[0124] Das resultierende Gemisch wurde mit Wasser aufgenommen und mittels eines Mischer zu einem Teig verarbeitet, aus dem mittels einer Tablettenpresse unter Druck kugelförmige Formkörper hergestellt wurden. Zur Aushärtung wurden die Kugeln bei einer Temperatur von 600°C über einen Zeitraum von 5 h kalziniert. Die so erhaltenen Formkörper weisen die in der Tabelle 3 aufgeführten Charakteristika auf:

Tabelle 3:

Geometrische Form	Kugel
Durchmesser	5 mm
Feuchtegehalt	< 2,0 Mass.-%
Druckfestigkeit	> 35 N
Schüttgewicht	550–600 g l ⁻¹
Wassersaugvermögen	55–70%
spezif. Oberfläche (BET)	130 m ² g ⁻¹
SiO ₂ -Gehalt	80 bis 90 Mass.-%
ZrO ₂ -Gehalt	3,7 bis 9,5 Mass.-%
Andere Oxide	Restmasse in Mass.-%
Glühverlust 1000°C	< 0,4 Mass.-%
Azidität	10 bis 100 µval/g
BJH Porenvolumen N ₂	0,3–0,45 cm ³ g ⁻¹

[0125] 225 g der wie vorstehend hergestellten Kugeln wurden in einer Fließbettvorrichtung des Unternehmens Innojet Technologies (Lörrach, Deutschland) mit der Handelsbezeichnung Innojet® Ventilus gefüllt und mittels auf 80°C temperierter Druckluft (6 bar) in einen Fließbettzustand versetzt, in welchem die Formkörper toroidal umliefen, d. h. sich auf einer vertikal ausgerichteten ellipsoiden und einer dazu senkrecht ausgerichteten horizontalen Kreisbahn bewegten.

[0126] Nachdem die Formkörper auf eine Temperatur von ca. 75°C temperiert waren, wurden auf das Fließbett der Formkörper 300 ml einer wässrigen Edelmetallmischlösung enthaltend 7,5 g handelsübliches Na_2PdCl_4 (Natriumtetrachloropalladat) und 4,6 g handelsübliches NaAuCl_4 (Natriumtetrachloraurat) über einen Zeitraum von 40 min aufgesprüht.

[0127] Nach der Imprägnierung der Katalysatorträger mit der Edelmetallmischlösung wurden die Trägerkugel im Fließbettzustand unter den obigen Bedingungen über einen Zeitraum von 30 min mit einer 0,05 molaren NaOH-Lösung besprüht. Das NaOH ließ man 16 h auf die Formkörper einwirken.

[0128] Nach der NaOH-Einwirkung wurden die Träger ausgiebig in der Fließbettvorrichtung mit Wasser gewaschen, um den Träger weitestgehend von über die Edelmetallverbindungen und NaOH in den Träger ein-

gebrachten Alkalimetall und Chlorid zu befreien.

[0129] Nach dem Waschen wurden die Formkörper in der Fließbettvorrichtung bei einer Temperatur von 90 bis 110°C getrocknet.

[0130] Nach der Trocknung der Formkörper wurden diese mit einem Gasgemisch von Ethylen (5 Vol.-%) in Stickstoff bei einer Temperatur von etwa 150°C in der Fließbettvorrichtung zu einem Pd/Au-Schalenkatalysator reduziert.

[0131] Der resultierende Schalenkatalysator enthielt ca. 1,2 Mass.-% Pd und wies ein Au/Pd-Atomverhältnis von ca. 0,5, eine Schalendicke von ca. 180 µm sowie eine Härte von 33 N auf.

[0132] Die Edelmetallkonzentration des so hergestellten Pd/Au-Schalenkatalysators wich über einen Bereich von 90% der Schalendicke hinweg, wobei der Bereich zur äußeren und inneren Schalengrenze jeweils um 5% der Schalendicke beabstandet ist, von der mittleren Edelmetallkonzentration dieses Bereichs um maximal +/- 10% ab.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- EP 565952 A1 [\[0004\]](#)
- EP 634214 A1 [\[0004\]](#)
- EP 634209 A1 [\[0004\]](#)
- EP 634208 A1 [\[0004\]](#)
- EP 839793 A1 [\[0005\]](#)
- WO 1998/018553 A1 [\[0005\]](#)
- WO 2000/058008 A1 [\[0005\]](#)
- WO 2005/061107 A1 [\[0005\]](#)
- US 5066365 A [\[0105\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, Hollemann Wiberg, de Gruyter, 102. Auflage, 2007 (ISBN 978-3-11-017770-1) oder in „Römpp Lexikon Chemie“, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag unter dem Begriff „Phyllosilikat“ [\[0019\]](#)
- DIN 66132 [\[0031\]](#)
- DIN 66131 [\[0036\]](#)
- ASAP 2010 [\[0036\]](#)
- DIN 66131 [\[0037\]](#)
- E.P. Barret, L.G. Joiner, P.P. Haienda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951, 373) [\[0037\]](#)

Patentansprüche

1. Schalenkatalysator für die Herstellung von Vinylacetat-Monomer (VAM), umfassend einen porösen Katalysatorträger-Formkörper mit einer äußeren Schale, in welcher metallisches Pd und Au enthalten sind, wobei der Katalysatorträger-Formkörper zumindest im Bereich der äußeren Schale aus einer ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, insbesondere aus einer einen säurebehandelten kalzinierten Bentonit umfassenden Matrix, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO_2)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zirkoniumoxidpartikel in dem Katalysatorträger mit einem Anteil von 1 bis 25 Mass.-% enthalten sind, vorzugsweise mit einem Anteil von 3 bis 20 Mass.-% und bevorzugt mit einem Anteil von 5 bis 20 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers.
3. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Azidität von zwischen 1 und 150 $\mu\text{val/g}$ aufweist, vorzugsweise eine von zwischen 5 und 130 $\mu\text{val/g}$, bevorzugt eine von zwischen 10 und 100 $\mu\text{val/g}$ und besonders bevorzugt eine von zwischen 10 und 60 $\mu\text{val/g}$.
4. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger einen mittleren Porendurchmesser von 8 bis 30 nm aufweist, vorzugsweise einen von 9 bis 20 nm und bevorzugt einen von 10 bis 15 nm.
5. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Oberfläche von kleiner/gleich 145 m^2/g aufweist, vorzugsweise eine von kleiner als 142 m^2/g , bevorzugt eine von kleiner als 140 m^2/g , weiter bevorzugt eine von kleiner als 137 m^2/g , mehr bevorzugt eine von kleiner als 135 m^2/g , noch mehr bevorzugt eine von kleiner als 133 m^2/g und besonders bevorzugt eine von kleiner als 130 m^2/g .
6. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Oberfläche von 145 bis 60 m^2/g aufweist, vorzugsweise eine von zwischen 140 und 65 m^2/g , bevorzugt eine von zwischen 135 und 70 m^2/g , weiter bevorzugt eine von zwischen 120 und 70 m^2/g , mehr bevorzugt eine von zwischen 110 und 70 m^2/g und am meisten bevorzugt eine von zwischen 100 und 70 m^2/g .
7. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Härte von größer/gleich 20 N aufweist, vorzugsweise eine von größer/gleich 25 N, weiter bevorzugt eine von größer/gleich 35 N und am meisten bevorzugt eine von größer/gleich 40 N.
8. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Katalysatorträgers an natürlichem Schichtsilikat, insbesondere an säurebehandeltem kalziniertem Bentonit, größer/gleich 50 Mass.-% ist, vorzugsweise größer/gleich 60 Mass.-%, bevorzugt größer/gleich 70 Mass.-%, weiter bevorzugt größer/gleich 80 Mass.-%, mehr bevorzugt größer/gleich 90 Mass.-% und am meisten bevorzugt größer/gleich 93 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers.
9. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger ein integrales Porenvolumen nach BJH von zwischen 0,25 und 0,7 ml/g aufweist, vorzugsweise eines von zwischen 0,3 und 0,55 ml/g und bevorzugt eines von 0,35 bis 0,5 ml/g .
10. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 80% des integralen Porenvolumens des Katalysatorträgers von Mesoporen und Makroporen gebildet sind, vorzugsweise zumindest 85% und bevorzugt zumindest 90%.
11. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Schüttdichte von mehr als 0,3 g/ml aufweist, vorzugsweise eine von mehr als 0,35 g/ml und besonders bevorzugt eine Schüttdichte von zwischen 0,35 und 0,6 g/ml .
12. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das im Träger enthaltene natürliche Schichtsilikat einen SiO_2 -Gehalt von zumindest 65 Mass.-% aufweist, vorzugsweise einen von zumindest 80 Mass.-% und bevorzugt einen von 95 bis 99,5 Mass.-%.
13. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das im Träger enthaltene natürliche Schichtsilikat weniger als 10 Mass.-% Al_2O_3 enthält, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mass.-% und

bevorzugt 0,3 bis 1,0 Mass.-%.

14. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger als Kugel, Zylinder, Lochzylinder, Trilobus, Ring, Stern oder als Strang, vorzugsweise als Rippstrang oder Sternstrang, ausgebildet ist, vorzugsweise als Kugel.

15. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger als Kugel mit einem Durchmesser von größer als 2 mm ausgebildet ist, vorzugsweise mit einem Durchmesser von größer als 3 mm und bevorzugt mit einem Durchmesser von größer als 4 mm.

16. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger mit zumindest einem Oxid eines Metalls dotiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hf, Ti, Nb, Ta, W, Mg, Re, Y und Fe, vorzugsweise mit HfO_2 oder Fe_2O_3 .

17. Katalysator nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Katalysatorträgers an Dotierungsoxid zwischen 0 und 20 Mass.-% beträgt, vorzugsweise 1,0 bis 10 Mass.-% und bevorzugt 3 bis 8 Mass.-%.

18. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale des Katalysators eine Dicke von kleiner als 300 μm aufweist, vorzugsweise eine von kleiner als 200 μm , bevorzugt eine von kleiner als 150 μm , weiter bevorzugt eine von kleiner als 100 μm und mehr bevorzugt eine von kleiner als 80 μm .

19. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale des Katalysators eine Dicke von zwischen 200 und 2000 μm aufweist, vorzugsweise eine von zwischen 250 und 1800 μm , bevorzugt eine von zwischen 300 und 1500 μm und weiter bevorzugt eine von zwischen 400 und 1200 μm .

20. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Katalysators an Pd 0,5 bis 2,5 Mass.-% beträgt, vorzugsweise 0,6 bis 2,3 Mass.-% und bevorzugt 0,7 bis 2 Mass.-% bezogen auf die Masse des mit Edelmetall beladenen Katalysatorträgers.

21. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Au/Pd-Atomverhältnis des Katalysators zwischen 0 und 1,2 liegt, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1, bevorzugt zwischen 0,3 und 0,9 und besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 0,8.

22. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Edelmetallkonzentration des Katalysators über einen Bereich von 90% der Schalendicke hinweg, wobei der Bereich zur äußeren und inneren Schalengrenze jeweils um 5% der Schalendicke beabstandet ist, von der mittleren Edelmetallkonzentration dieses Bereichs um maximal +/- 20% abweicht, vorzugsweise um maximal +/- 15% und bevorzugt um maximal +/- 10%.

23. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen Gehalt an Chlorid von kleiner als 250 ppm aufweist, vorzugsweise einen von kleiner als 150 ppm.

24. Katalysator nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Alkalimetallacetat umfasst, vorzugsweise Kaliumacetat.

25. Katalysator nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Katalysators an Alkalimetallacetat 0,1 bis 0,7 mol/l beträgt, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mol/l.

26. Katalysator nach einem der Ansprüche 24 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall/Pd-Atomverhältnis zwischen 1 und 12 beträgt, vorzugsweise zwischen 2 und 10 und bevorzugt zwischen 4 und 9.

27. Verfahren zur Herstellung eines Schalenkatalysators, insbesondere eines Schalenkatalysators nach einem der voranstehenden Ansprüche, umfassend die Schritte des

a) Bereitstellens eines porösen Katalysatorträger-Formkörpers mit einer äußeren Schale, wobei der Katalysatorträger-Formkörper zumindest im Bereich der äußeren Schale aus einer einen säurebehandelten kalzinieren Bentonit umfassenden Matrix gebildet ist, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO_2)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind;

- b) Auftragens einer Lösung einer Pd-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger-Formkörper;
- c) Auftragens einer Lösung einer Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger-Formkörper;
- d) Überführens der Pd-Komponente der Pd-Vorläuferverbindung in die metallische Form;
- e) Überführens der Au-Komponente der Au-Vorläuferverbindung in die metallische Form.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Pd- und Au-Vorläuferverbindungen ausgewählt sind aus den Halogeniden, insbesondere Chloriden, Oxiden, Nitraten, Nitriten, Formiaten, Propionaten, Oxalaten, Acetaten, Hydroxiden, Hydrogencarbonaten, Aminkomplexen oder organischen Komplexen, beispielsweise Triphenylphosphinkomplexen oder Acetylacetonatkomplexen, dieser Metalle.

29. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pd-Vorläuferverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OAc})_2$, H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HPO}_4)$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, Pd(NH₃)₄-Oxalat, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 und Na_2PdCl_4 .

30. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Au-Vorläuferverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus KAuO_2 , HAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{NO}_2)_4$, AuCl_3 , NaAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$, $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4$, NaAuO_2 , NMe_4AuO_2 , RbAuO_2 , CsAuO_2 , $\text{NaAu}(\text{OAc})_3(\text{OH})$, $\text{RbAu}(\text{OAc})_3\text{OH}$, $\text{CsAu}(\text{OAc})_3\text{OH}$, $\text{NMe}_4\text{Au}(\text{OAc})_3\text{OH}$ und $\text{Au}(\text{OAc})_3$.

31. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pd- und die Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger aufgetragen wird, indem der Katalysatorträger mit der Lösung der Pd-Vorläuferverbindung und mit der Lösung der Au-Vorläuferverbindung oder mit einer Lösung, die sowohl die Pd- als auch die Au-Vorläuferverbindung enthält, getränkt wird.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung der Pd-Vorläuferverbindung und die Lösung der Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger aufgetragen wird, indem die Lösungen auf eine Wirbelschicht oder ein Fließbett des Katalysatorträgers aufgesprüht werden, vorzugsweise mittels eines Aerosols der Lösungen.

33. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger während des Auftragens der Lösungen der Vorläuferverbindungen erwärmt wird.

34. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) eine erste Lösung einer Pd- und/oder einer Au-Vorläuferverbindung bereitgestellt wird;
- b) eine zweite Lösung einer Pd- und/oder einer Au-Vorläuferverbindung bereitgestellt wird, wobei die erste Lösung eine Ausfällung der Edelmetall-Komponente/n der Vorläuferverbindung/en der zweiten Lösung bewirkt und umgekehrt;
- c) die erste und die zweite Lösung auf den Katalysatorträger aufgetragen wird.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorläuferverbindung der ersten Lösung sauer und die der zweiten Lösung basisch ist.

36. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger, nachdem die Pd- und/oder die Au-Vorläuferverbindung auf den Katalysatorträger aufgetragen worden sind/ist, einem Fixierungsschritt unterworfen wird.

37. Verfahren zur Herstellung eines Schalenkatalysators, insbesondere eines Schalenkatalysators nach einem der voranstehenden Ansprüche, umfassend die Schritte des

- a) Bereitstellens eines pulverförmigen porösen Trägermaterials, umfassend ein Gemisch von Partikeln eines natürlichen Schichtsilikats, insbesondere eines säurebehandelten kalzinieren Bentonits, und Zirkoniumoxid(ZrO_2)-Partikeln, wobei das Trägermaterial mit einer Pd- und einer Au-Vorläuferverbindung oder mit Pd- und Au-Partikeln beladen ist;
- b) Auftragens des Trägermaterials auf eine Trägerstruktur in Form einer Schale;
- c) Kalzinierens der beladenen Trägerstruktur aus Schritt b);
- d) ,gegebenenfalls, Überführens der Pd- und der Au-Komponente der Pd- bzw. Au-Vorläuferverbindung in die metallische Form.

38. Verwendung eines Katalysators nach einem der voranstehenden Ansprüche als Oxidationskatalysator, als Hydrierungs-/Dehydrierungskatalysator, als Katalysator in der hydrierenden Entschwefelung, als Hydro-

desoxygenierungskatalysator, als Hydrodenitrifizierungskatalysator oder als Katalysator in der Synthese von Alkenylalkanoaten, insbesondere in der Synthese von Vinylacetat-Monomer, insbesondere in der Gasphasenoxidation von Ethylen und Essigsäure zu Vinylacetat-Monomer.

39. Poröser, als Formkörper ausgebildeter Katalysatorträger mit einer äußeren Schale, wobei der Katalysatorträger zumindest im Bereich der äußeren Schale aus einer ein natürliches Schichtsilikat umfassenden Matrix gebildet ist, insbesondere aus einer einen säurebehandelten kalzinierten Bentonit umfassenden Matrix, in welcher Zirkoniumoxid(ZrO_2)-Partikel gleichmäßig verteilt enthalten sind.

40. Katalysatorträger nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Zirkoniumoxidpartikel in dem Katalysatorträger mit einem Anteil von 1 bis 25 Mass.-% enthalten sind, vorzugsweise mit einem Anteil von 3 bis 20 Mass.-% und bevorzugt mit einem Anteil von 5 bis 20 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers.

41. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Azidität von zwischen 1 und 150 $\mu\text{val/g}$ aufweist, vorzugsweise eine von zwischen 5 und 130 $\mu\text{val/g}$, bevorzugt eine von zwischen 10 und 100 $\mu\text{val/g}$ und besonders bevorzugt eine von zwischen 10 und 60 $\mu\text{val/g}$.

42. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger einen mittleren Porendurchmesser von 8 bis 30 nm aufweist, vorzugsweise einen von 9 bis 20 nm und bevorzugt einen von 10 bis 15 nm.

43. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Oberfläche von kleiner/gleich 145 m^2/g aufweist, vorzugsweise eine von kleiner als 142 m^2/g , bevorzugt eine von kleiner als 140 m^2/g , weiter bevorzugt eine von kleiner als 137 m^2/g , mehr bevorzugt eine von kleiner als 135 m^2/g , noch mehr bevorzugt eine von kleiner als 133 m^2/g und besonders bevorzugt eine von kleiner als 130 m^2/g .

44. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Oberfläche von 145 bis 60 m^2/g aufweist, vorzugsweise eine von zwischen 140 und 65 m^2/g , bevorzugt eine von zwischen 135 und 70 m^2/g , weiter bevorzugt eine von zwischen 120 und 70 m^2/g , mehr bevorzugt eine von zwischen 110 und 70 m^2/g und am meisten bevorzugt eine von zwischen 100 und 70 m^2/g .

45. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Härte von größer/gleich 20 N aufweist, vorzugsweise eine von größer/gleich 25 N, weiter bevorzugt eine von größer/gleich 35 N und am meisten bevorzugt eine von größer/gleich 40 N.

46. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Katalysatorträgers an natürlichem Schichtsilikat, insbesondere an säurebehandeltem kalziniertem Bentonit, größer/gleich 50 Mass.-% ist, vorzugsweise größer/gleich 60 Mass.-%, bevorzugt größer/gleich 70 Mass.-%, weiter bevorzugt größer/gleich 80 Mass.-%, mehr bevorzugt größer/gleich 90 Mass.-% und am meisten bevorzugt größer/gleich 93 Mass.-% bezogen auf die Masse des Katalysatorträgers.

47. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger ein integrales Porenvolumen nach BJH von zwischen 0,25 und 0,7 ml/g aufweist, vorzugsweise eines von zwischen 0,3 und 0,55 ml/g und bevorzugt eines von 0,35 bis 0,5 ml/g .

48. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 80% des integralen Porenvolumens des Katalysatorträgers von Mesoporen und Makroporen gebildet sind, vorzugsweise zumindest 85% und bevorzugt zumindest 90%.

49. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger eine Schüttdichte von mehr als 0,3 g/ml aufweist, vorzugsweise eine von mehr als 0,35 g/ml und besonders bevorzugt eine Schüttdichte von zwischen 0,35 und 0,6 g/ml .

50. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das im Träger enthaltene natürliche Schichtsilikat einen SiO_2 -Gehalt von zumindest 65 Mass.-% aufweist, vorzugsweise einen von zumindest 80 Mass.-% und bevorzugt einen von 95 bis 99,5 Mass.-%.

51. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das im Träger enthaltene natürliche Schichtsilikat weniger als 10 Mass.-% Al_2O_3 enthält, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mass.-% und bevorzugt 0,3 bis 1,0 Mass.-%.

52. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger als Kugel, Zylinder, Lochzylinder, Trilobus, Ring, Stern oder als Strang, vorzugsweise als Rippstrang oder Sternstrang, ausgebildet ist, vorzugsweise als Kugel.

53. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger als Kugel mit einem Durchmesser von größer als 2 mm ausgebildet ist, vorzugsweise mit einem Durchmesser von größer als 3 mm und bevorzugt mit einem Durchmesser von größer als 4 mm.

54. Katalysatorträger nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger mit zumindest einem Oxid eines Metalls dotiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hf, Ti, Nb, Ta, W, Mg, Re, Y und Fe, vorzugsweise mit HfO_2 oder Fe_2O_3 .

55. Katalysatorträger nach Anspruch 54, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Katalysatorträgers an Dotierungsoxid zwischen 0 und 20 Mass.-% beträgt, vorzugsweise 1,0 bis 10 Mass.-% und bevorzugt 3 bis 8 Mass.-%.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen