

Verfahren zur Acetoxylierung von Olefinen in der Gasphase

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
5 Acetoxylierung von Olefinen, bei dem man einen gasförmigen
Reaktionsstrom, enthaltend ein Olefin, Essigsäure und
molekularen Sauerstoff, über mindestens zwei nacheinander
angeordnete Katalysatorschichten unterschiedlicher Reaktivität
leitet. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Katalysatorsystem
10 zur Gasphasenoxidation von Olefinen zu acetoxylierten
Produkten, insbesondere zur Herstellung von Vinylacetat, das
aus mindestens zwei schichtweise angeordneten Katalysatorlagen
mit an den Reaktionsverlauf angepasster Reaktivität besteht.

15 Von besonderem technischen Interesse sind insbesondere die
Verfahren zur Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase.
Aus der Literatur ist bekannt, dass Acetoxylierungen technisch
durch katalytische Gasphasenoxidation von Olefinen, wie
beispielsweise Ethen oder Propen, in Festbettreaktoren
20 durchgeführt werden. Vorzugsweise werden diese Reaktionen in
Rohrbündelreaktoren durchgeführt. Mit dieser Reaktion werden
unter anderem ungesättigte Ester, wie beispielsweise
Vinylacetat, hergestellt. Allgemein leitet man bei dieser
Reaktion ein gasförmiges Gemisch bestehend aus molekularem
25 Sauerstoff, einem Olefin und Essigsäure durch einen Reaktor.
Üblicherweise verwendet man dabei einen sogenannten
Rohrbündelreaktor, in dem eine Vielzahl von Reaktionsrohren
parallel angeordnet sind und in denen sich jeweils eine
einheitliche Katalysatorfüllung befindet. Die dabei entstehende
30 überschüssige Reaktionswärme wird durch ein Wärmeträgermedium
abgeführt. Ein Beispiel hierfür ist ein Siedewasserreaktor.

Als katalytisch aktive Komponenten der hier verwendeten
Katalysatoren können u. a. Palladium und/oder dessen
35 Verbindungen und Alkaliverbindungen eingesetzt werden, sowie
zusätzlich Gold und/oder dessen Verbindungen (System
Pd/Alkali/Au). Auch Systeme aus Cadmium und/oder dessen
Verbindungen (System Pd/Alkali/Cd) oder Barium und/oder dessen

Verbindungen (System Pd/Alkali/Ba) kommen neben Systemen enthaltend Palladium, Alkaliverbindungen und Mischungen aus Gold und/oder Cadmium und/oder Barium zum Einsatz. Alle diese Systeme liegen dabei üblicherweise auf einem geeigneten Trägermaterial vor. Bevorzugt werden industriell Palladium/Gold-Katalysatorsysteme eingesetzt.

Als Alkaliverbindungen werden üblicherweise Kaliumverbindungen, wie beispielsweise Kaliumacetat, eingesetzt. Während des Betriebs erfolgt üblicherweise eine Zudosierung der Alkaliverbindung um entsprechende Alkaliverluste innerhalb der Katalysatorschüttung auszugleichen.

Trotz verschiedener aus dem Stand der Technik bekannter Temperaturregelungen kann es in der Katalysatorschüttung zu einer lokalen Ausbildung einer stationären Temperaturspitze kommen, in der eine höhere Temperatur vorherrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung.

Diese Temperaturspitzen (sogenannte "hot spots") fördern eine Reihe von unerwünschten Effekten während des Reaktionsverlaufes. Zum einen limitieren sie eine weitere Erhöhung der Eduktkonzentration (Beladung), was gleichbedeutend mit einer Limitierung der Raum-Zeit-Leistung ist, zum anderen kann es zu einer Vermehrung einer Totaloxidation im Reaktionsgemisch kommen (Selektivitätsminderung für das Zielprodukt). Letzteres macht sich insbesondere in einem höheren spezifischen Rohstoffeinsatz bemerkbar und beeinflusst die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens signifikant negativ. Weiterhin fördern hot spots die vorzeitige Alterung des Katalysators.

Gerade bei frischen Katalysatorschüttungen sowie bei Reaktionsführungen mit hohen Sauerstoffbeladungen kann es in diesem sensiblen Bereich mit ungenügender Wärmeabführung zu einer irreversiblen Schädigung des Katalysators kommen.

Weiterhin kommt es im Verlauf des Reaktionsfortschritts entlang der Katalysatorschüttung zu einer Abnahme der Eduktkonzentration, verbunden mit einer gleichzeitigen Zunahme der Produktkonzentration. Letztere kann dann wiederum zu einer
5 Produkthemmung und damit zu einer Verschlechterung der Selektivität und Umsatz führen.

Von wirtschaftlich großer Bedeutung sind Verfahren zur Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase, die zu hohen
10 Ausbeuten an Vinylacetat führen.

WO 2008/071610 offenbart ein Verfahren und ein Katalysatorsystem mit einem auf einen SiO_2 -Träger mit hoher Oberfläche aufgebracht Katalysator, bestehend aus Palladium,
15 Gold und Kaliumacetat, der mit einer Raum-Zeit-Ausbeute von mehr als 800 $[\text{g(VAM)}/\text{lKat}\cdot\text{h}]$ bei Ethen-Selektivitäten von mehr als 92 %, und bei niedriger Ethylacetatbildungsrate bezogen auf Vinylacetat gefahren werden kann.

20 Aus US 5 179056 ist ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat durch Umsetzung von Ethylen und Essigsäure in Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Gases an einem hochreaktiven Palladium/Gold Schalenkatalysator bekannt.

25 US 6 399 813 offenbart einen hochaktiven Fließbett-Vinylacetat Katalysator auf einem Träger aus inerten microsphäroidalen Teilchen mit definierter Porenverteilung aus Silicium-, Zircon- oder Aluminiumoxid.

30 In Anbetracht der großen wirtschaftlichen Bedeutung von acetoxylierten Produkten und den auf dem Stand der Technik bekannten Hochleistungskatalysatoren besteht großer Optimierungsbedarf des Reaktionsverlaufes, hinsichtlich Umsatz, Selektivität und Lebensdauer des Katalysators.

35 Aus WO 2007/101749 sowie WO 2006/042659 sind beispielsweise Synthesereaktoren zur Herstellung von Vinylacetat-Monomer mit erhöhter Selektivität und Produktivität bekannt, in welchen

gasförmiges Ethylen und Essigsäure sowie ein Sauerstoff
enthaltendes Gas katalytisch reagieren, wobei der
Synthesereaktor ein Wandreaktor ist und die katalytische
Synthese in einer Vielzahl von Reaktionsräumen erfolgt und
5 mindestens eine Wand der Reaktionsräume mit Katalysator
beschichtet ist und mindestens eine Wand der Reaktionsräume
indirekt gekühlt wird.

Ebenfalls sind aus dem Stand der Technik Reaktionen bekannt,
10 die eine Hintereinanderschaltung von mindestens zwei Reaktoren
beschreiben, die mit unterschiedlich reaktiven Katalysatoren
befüllt sein können. Nachteilig an dieser Anordnung ist aber
der große apparative Aufwand.

15 Die Aufgabe der Erfindung war es, ein neues Verfahren zur
Acetoxilierung von Essigsäure mit einem Katalysatorsystem
bereitzustellen, mit dem insbesondere hohe Raum-Zeit-Ausbeuten,
hohe Selektivitäten bei geringer Nebenproduktbildung, sowie ein
möglichst isothermes Temperaturprofil im Katalysatorbett
20 erreicht werden, wodurch eine Verlängerung der Lebenszeit wie
auch kurze Anfahrzeiten von frischem Katalysator erzielt werden
können, und gleichzeitig die Verwendung von herkömmlichen
Rohrbündelreaktoren beibehalten werden kann.

25 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Anwendung
eines Katalysatorsystems, das aus mindestens zwei
unterschiedlich reaktiven Katalysatorschichten besteht, welche
schichtweise in Strömungsrichtung angeordnet werden, eine
höhere Raum-Zeit-Ausbeute, bessere Selektivitäten bei geringer
30 Nebenproduktbildung, verbunden mit einem nahezu isothermen
Temperaturprofil im Katalysatorbett erreicht werden konnte.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Acetoxylie-
rung von Olefinen in einem gasförmigen Reaktionsstrom, enthaltend
35 ein Olefin, Essigsäure und ein sauerstoffhaltiges Gas, dadurch
gekennzeichnet, dass das Reaktionsgas über mindestens zwei
nacheinander angeordnete Katalysatorlagen unterschiedlicher
Reaktivität geleitet wird, wobei sich die Katalysatorlagen in

einem oder mehreren nebeneinander angeordneten Reaktionsrohren befinden.

Als sauerstoffhaltiges Gas wird bevorzugt molekularer Sauerstoff verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung ungesättigter Ester aus Olefinen, organischen Säuren und Sauerstoff in der Gasphase verwendet werden. Insbesondere kann es für die Produktion von Vinylacetatmonomer verwendet werden. Dazu werden Ethen, Essigsäure und molekularer Sauerstoff, beziehungsweise Luft, in der Gasphase, gegebenenfalls unter Zusatz von Inertgasen, bei Temperaturen von 100 bis 250 °C und bei normalem bzw. erhöhtem Druck, zum Beispiel 1 bis 25 bar, in Gegenwart des erfindungsgemäßen mehrlagigen Katalysatorsystems zur Reaktion gebracht. Typischer Weise werden in technischen Rohrbündelreaktoren Raumgeschwindigkeiten in Bezug auf die Gasphase von 1000 bis 10000 Normliter Gasgemisch pro Liter Katalysator und pro Stunde realisiert.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Vinylacetatmonomer kann das Katalysatorsystem mit unterschiedlichen Aktivitäten der einzelnen Katalysatorlagen, gegenüber einer herkömmlichen einheitlichen Katalysatorlage von bestimmter Aktivität, schnell auf hohe Raum-Zeit-Leistung mit deutlich verbesserter Selektivität hochgefahren werden. Nach dem Stand der Technik erreichen einheitliche Katalysatoren mit einheitlicher Aktivität gewöhnlich erst nach Tagen oder Wochen ihr endgültiges Niveau.

Die erfindungsgemäße Anordnung des Katalysators kann auch zur Acetoxylierung von Olefinen, wie beispielsweise Propen, eingesetzt werden.

Es wurde überraschend gefunden, dass bereits die Aneinanderreihung von zwei Katalysatorlagen mit unterschiedlicher Aktivität bei der Herstellung insbesondere von Vinylacetat aus Ethen, Essigsäure und Sauerstoff in der

Gasphase zu einer deutlichen Erhöhung der Raum-Zeit-Leistung und Selektivität führt. Erfindungsgemäß werden mindestens zwei Katalysatorlagen mit unterschiedlicher Aktivität aneinander gereiht. Eine Aneinanderreihung von mehr als zwei Lagen ist
5 ebenfalls möglich und Teil dieser Erfindung.

Vorzugsweise weist die zur Gaseintrittseite hin gelegene Katalysatorlage eine niedrigere Aktivität auf und die sich daran anschließenden Katalysatorlagen besitzen in ihrer
10 Reihenfolge bis hin zur Gasaustrittsseite eine steigende Aktivität.

Dadurch, dass auf der Gaseintrittsseite eine aktivitätsgedämpfte Katalysatorlage vorliegt, ist eine
15 erhebliche Verkürzung der Zeitdauer erzielbar, die bei der ersten Inbetriebnahme des Katalysators benötigt wird, um die gewünschte maximale Raum-Zeit-Leistung unter stabilen Betriebsbedingungen zu erreichen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren der Verwendung eines mehrlagigen Katalysators ist es unerheblich, ob der Katalysator in Form einer Katalysatorschüttung (beispielsweise einem Festbettkatalysator in einem Rohrbündelreaktor) vorliegt oder in Form von einzelnen Bereichen (beispielsweise relativ dünnen
20 Katalysatorbeschichtungen in einer Mikrostruktur) aufgebracht ist.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist die Aneinanderreihung von drei Katalysatorlagen, wobei die zur
30 Gaseintrittseite hin gelegene erste Katalysatorlage gegenüber der zur Gasaustrittsseite hin gelegenen zweiten und dritten Katalysatorlagen die niedrigste Aktivität, und die dritte Katalysatorlage die höchste Aktivität aufweist. Dieses Katalysatorsystem mit einem Aktivitätsgradienten von der
35 Gaseintrittseite hin zur Gasaustrittsseite führt hinsichtlich Raum-Zeit-Leistung und Selektivitäten zu weiteren erheblichen Verbesserungen.

Zur Steuerung der Aktivität der einzelnen Katalysatorschichten können eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen verwendet werden:

- a.) Variation des Gehaltes an aktivitätssteuerenden Promotoren im Katalysator (Kaliumacetat, Lithiumacetat, Natriumacetat, Cäsiumacetat, Rubidiumacetat oder Mischungen aus diesen)
- b.) Einsatz unterschiedlicher Metallgehalte an Gold, Palladium, Cadmium bezogen auf den Katalysatorträger
- 10 c.) Variation des Mischungsverhältnisses der Edelmetalle, wie beispielsweise Pd:Au
- d.) Verwendung unterschiedlicher BET-Oberflächen der verwendeten Katalysatorträger
- e.) Einsatz verschiedener Schüttdichten der Katalysatorträger
- 15 f.) Einsatz verschiedener Katalysatorträgergeometrien
- g.) Verwendung unterschiedlicher Metalldispersionen
- h.) Verdünnung eines zu aktiven/„super-aktiven“ Vinylacetatmonomer-Katalysators mittels Inertmaterial
- i.) Verwendung unterschiedlicher Acidität und/oder Hydrophilie
20 des Katalysatorträgers
- j.) Variation der Dicke der aktiven Edelmetallschicht auf dem Katalysatorträger.

Als Trägerformen der eingesetzten Katalysatoren können alle dem
25 Fachmann bekannten Geometrien eingesetzt werden, wie beispielsweise Kugeln, Zylinder, Ringe, Formkörper mit einem oder mehreren Durchtrittskanälen, Kronenringe, Wagenräder, Monolithe, Trilobes oder Tetralobes.

30 Bestimmte Katalysatorformkörper, wie beispielsweise Ringe, Kronenringe, Ringe mit mehreren Durchtrittskanälen, ermöglichen niedrige Druckverluste sowie niedrige Schüttdichten.

In einer Ausführung der Erfindung werden in dem mehrschichtigen
35 Katalysatorsystem verschiedene Geometrien von Katalysatorformkörpern eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Ausführung bei der eine oder mehrere Katalysatorschichten dabei

aus Ringen mit einer Wandstärke kleiner 2 mm, besonders bevorzugt kleiner 1 mm besteht.

Mit Hilfe von mehrlagigen Katalysatorsystemen sowie
5 unterschiedlicher Katalysatorformkörpergeometrien kann das Wärmemanagement, abhängig von der Rohrgeometrie des Reaktors hervorragend angepasst werden.

Insbesondere werden VAM-Katalysatoren auf SiO₂-Trägern oder
10 Mischoxid-Trägern verwendet, wobei die eingesetzten Metalloxide natürlichen Ursprungs, z.B. Bentonite, sein können oder pyrogen hergestellt wurden. Besonders bevorzugt sind SiO₂-Träger, insbesondere SiO₂-Träger auf Basis von pyrogener Kieselsäure. Ferner ist es möglich, dass diese Träger durch gezielte
15 Dotierung modifiziert oder durch Waschen vorbehandelt werden.

Als Katalysatorträger können hoch-oberflächige, hoch-reine Siliziumdioxidträger wie in WO 2008/071610 (incorporated by
reference) beschrieben verwendet werden, die BET-Oberflächen
20 zwischen 30 m²/g und 500 m²/g aufweisen. Ebenso können gezielt metall-dotierte SiO₂-Materialien verwendet werden.

Für die Synthese von Vinylacetatmonomer ist es zweckmäßig, den Katalysator mit 0,1 bis 5,0 Gew.-% Palladium und 0,2 bis 3,5
25 Gew.-% Gold oder 0,1 bis 3,5 Gew.-% Cadmium oder 0,1 bis 3,5 Gew.-% Barium und 0,5 bis 15 Gew.-% Alkali, jeweils bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Trägers, zu belegen. Die Beladungen können dabei je nach eingesetztem Katalysatortyp (Pd/Au-Typ, Pd/Cd-Typ oder Pd/Ba-Typ), variieren.

30 Der Palladium-Gehalt der Pd/Alkali/Au-Katalysatoren beträgt 0,2 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 3,0 Gew.-%.

Der Gold-Gehalt der Pd/Alkali/Au-Katalysatoren beträgt 0,2 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 3,0 Gew.-%.

35 Der Alkali-Gehalt der Pd/Alkali/Au-Katalysatoren beträgt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%.

Der Palladium-Gehalt der Pd/Alkali/Cd beziehungsweise Pd/Alkali/Ba-Katalysatoren beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 4,0 Gew.-%.

Der Cadmium-Gehalt der Pd/Alkali/Cd-Katalysatoren beträgt 0,1
5 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3,0 Gew.-%.

Der Barium-Gehalt der Pd/Alkali/Ba-Katalysatoren beträgt 0,1 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3,0 Gew.-%. Der Ba-Gehalt liegt dabei vorzugsweise im gleichen Bereich wie der Cd-Gehalt bei Cd-Typen.

10 Der Alkali-Gehalt der Pd-Alkali/Cd- bzw. Pd/Alkali/Ba-Katalysatoren beträgt 0,3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher
15 erläutert werden.

Allgemeine Testbedingungen:

Aktivität und Selektivität der Katalysatoren aus den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen werden über die Dauer von
20 bis zu 200 Stunden gemessen. Die Katalysatoren werden in einem Öl temperierten Strömungsrohr (Reaktorlänge 1200 mm, Innendurchmesser 19 mm) bei einem absoluten Druck von 9,8 bar und einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 4000 - 5000 Nm³ / (m³*h) mit folgender Gaszusammensetzung geprüft: 60 Vol.-%
25 Ethen, 19,5 Vol.-% Argon, 13 Vol.-% Essigsäure und 7,5 Vol.-% Sauerstoff. Die Katalysatorsysteme werden im Temperaturbereich von 130 bis 180 °C (Gaseintrittstemperatur vor Katalysatorbett) getestet. Um den Reaktionsverlauf zu charakterisieren wird das Temperaturprofil mit Hilfe eines Multipoint-Thermoelements im
30 Katalysatorbett erfasst. Die Reaktionsprodukte und nicht umgesetzte Edukte werden im Ausgang des Reaktors mittels online Gaschromatographie analysiert. Als Maß für die Katalysatoraktivität wird die Raum-Zeit-Ausbeute des Katalysatorsystems in Gramm Vinylacetatmonomer pro Stunde und
35 Liter Katalysator (g(VAM)/lKat.*h) bestimmt. Die Selektivität wird durch das Verhältnis von gebildetem Vinylacetat zu umgesetztem Ethen bestimmt.

Zusätzlich zur Bestimmung der Reaktionsprodukte in der Gasphase werden die flüssigen Reaktionsprodukte in einem auf 10 bis 15 °C temperierten Behälter kondensiert und das erhaltene Kondensat mittels Gaschromatographie analysiert.

5

Herstellung der Katalysatoren:

Die Herstellung und Charakterisierung der einzelnen Katalysatoren für die Beispiele sowie Vergleichsbeispiele ist in WO 2008/071610 ausführlich beschrieben. Die BET-Oberfläche der Katalysatorträger wird gemäß DIN 66131 mit Stickstoff bestimmt.

10

Die Angaben der Füllhöhen der einzelnen Schichten beziehen sich auf die Gesamtlänge (100 %) des beschriebenen Testreaktors. Je nach Reaktionsrohrdimensionierung können sich andere optimale Füllhöhen ergeben.

15

Die Angaben der Katalysatorlagen beziehen sich auf die Lage hinsichtlich der Strömungsrichtung des Gases, womit als erste Lage die Katalysatorschicht am Gaseintritt des Reaktors gemeint ist.

20

Für das erfindungsgemäße Mehrlagenkatalysatorsystem ist es unerheblich, ob bei einem Reaktor (beispielsweise einem stehenden Rohrbündelreaktor) die Reaktionsstoffe von unten nach oben oder von oben nach unten strömen.

25

Beispiel 1: (Katalysator Pd/Au-Typ mit unterschiedlichem Promotorengehalt)

30

Hierzu wurde ein Katalysator gemäß WO 2008/071610 hergestellt mit der Ausnahme, dass der Katalysator der 1. Lage 6,5 Gew.-% Kalium und der Katalysator in der 2. Lage 3,0 Gew.-% Kalium enthält.

35

Bezeichnung	1. Lage	2. Lage	3. Lage
relative Länge [%]	50	50	-
SiO ₂ -Träger BET (m ² /g)	200	200	-
Pd (Gew.-%)	2,0	2,0	-
Au (Gew.-%)	2,0	2,0	-
K (Gew.-%)	6,5	3,0	-

Mit diesem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem lassen sich beim Test im Reaktor unter den beschriebenen Bedingungen max. Raum-Zeit-Leistungen von 980 g(VAM)/lKat.*h bei max. Ethen-
 5 Selektivitäten von 93,2 % erreichen.

Beispiel 2: (Katalysator Pd/Au Typ mit unterschiedlicher BET Trägeroberfläche und Promotorengehalt)

- 10 Es wurden zwei Katalysatoren gemäß WO 2008/071610 synthetisiert, die sich darin unterscheiden, dass der Katalysator in der 1. Lage auf SiO₂-Trägern mit einer BET Oberfläche von 150 m²/g und einem Kaliumgehalt von 6,5 Gew.-% und der Katalysator in der 2. Lage auf SiO₂-Trägern mit einer
 15 BET Oberfläche von 220 m²/g und einem Kaliumgehalt von 3,0 Gew.-% hergestellt wurden.

Bezeichnung	1. Lage	2. Lage	3. Lage
relative Länge [%]	50	50	-
SiO ₂ -Träger BET (m ² /g)	150	220	-
Pd (Gew.-%)	2,0	2,0	-
Au (Gew.-%)	2,0	2,0	-
K (Gew.-%)	6,5	3,0	-

Mit diesem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem lassen sich beim Test im Reaktor unter den beschriebenen Bedingungen max. Raum-Zeit-Leistungen von 1050 g(VAM)/lKat.*h bei max. Ethen-Selektivitäten von 93,5 % erreichen. Figur 1 zeigt das

5 Temperaturprofil dieses Zweischicht-Katalysatorsystems mit einem weitgehend isothermen Temperaturverlauf unter optimierter Katalysator Ausnutzung im hinteren Bereich des Reaktors. Figur 1 zeigt das Temperaturprofil bei 7,5 Vol.-% O₂, 4500 Nm³ / (m³*h) und einer Gaseintrittstemperatur von 138 °C.

10

Beispiel 3: (Katalysator Pd/Au Typ mit unterschiedlichem EM-Gehalt)

15 Es wurden zwei Katalysatoren gemäß WO 2008/071610 synthetisiert, die sich darin unterscheiden, dass der Katalysator in der 1. Lage auf SiO₂-Trägern mit einer BET Oberfläche von 180 m²/g und einem Pd- und Au-Gehalt von jeweils 2,0 Gew.-% und der Katalysator in der 2. Lage auf SiO₂-Trägern

20 mit einer BET Oberfläche von 220 m²/g und einem Pd- und Au-Gehalt von jeweils 2,3 Gew.-% hergestellt wurden.

Bezeichnung	1. Lage	2. Lage	3. Lage
relative Länge [%]	60	40	-
SiO ₂ -Träger BET (m ² /g)	180	220	-
Pd (Gew.-%)	2,0	2,3	-
Au (Gew.-%)	2,0	2,3	-
K (Gew.-%)	6,5	3,0	-

25 Mit diesem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem lassen sich beim Test im Reaktor unter den beschriebenen Bedingungen max. Raum-Zeit-Leistungen von 1200 g(VAM)/lKat.*h bei Ethen-Selektivitäten von 94,0 % erreichen.

Beispiel 4: (Drei Katalysatorlagen mit unterschiedlichen Trägergeometrien)

Es wurden drei Katalysatoren gemäß WO 2008/071610

- 5 synthetisiert, die sich durch unterschiedliche BET Oberflächen der SiO₂-Träger, EM- und Kalium-Gehalte unterscheiden sowie durch eine verringerte Wandstärke in der 3. Lage.

Bezeichnung	1. Lage	2. Lage	3. Lage
relative Länge [%]	50	30	20
SiO ₂ -Träger BET (m ² /g)	200	200	220
Trägergeometrie	Ringe	Ringe	Ringe
Wandstärke [mm]	1,8	1,8	1,3
Pd (Gew.-%)	2,0	2,3	2,6
Au (Gew.-%)	2,0	2,3	2,6
Cd (Gew.-%)	0	0	0
K (Gew.-%)	6,5	3,5	2,0

10

Mit diesem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem lassen sich beim Test im Reaktor unter den beschriebenen Bedingungen max. Raum-Zeit-Leistungen von 1250 g(VAM)/lKat.*h bei max. Ethen-
 15 Selektivitäten von 94,5 % erreichen.

Beispiel 5: (Zwei Katalysatorlagen mit geringer Wandstärke)

Es wurden zwei Katalysatoren gemäß WO 2008/071610

- 20 synthetisiert, die sich durch unterschiedliche Wandstärken der SiO₂-Träger und Kalium-Gehalte unterscheiden.

Bezeichnung	1. Lage	2. Lage	3. Lage
relative Länge [%]	60	40	-
SiO ₂ -Träger BET (m ² /g)	200	200	-
Trägergeometrie Wandstärke [mm]	Ringe 0,6	Ringe 1,3	-
Pd (Gew.-%)	2,0	2,3	-
Au (Gew.-%)	2,0	2,3	-
Cd (Gew.-%)	0	0	-
K (Gew.-%)	5,5	2,5	-

Mit diesem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem lassen sich beim Test im Reaktor unter den beschriebenen Bedingungen max. Raum-Zeit-Leistungen von 1100 g(VAM)/lKat.*h bei max. Ethen-
 5 Selektivitäten von 94,0 % erreichen.

Vergleichsbeispiel 1: (Katalysator Pd/Au-Typ)

- 10 Es wurde ein Katalysator gemäß der Beschreibung in WO 2008/071610 hergestellt, der folgende Zusammensetzung aufweist:

Bezeichnung	1. Lage	2. Lage	3. Lage
relative Länge [%]	100	-	-
SiO ₂ -Träger BET (m ² /g)	200	-	-
Pd (Gew.-%)	2,0	-	-
Au (Gew.-%)	2,0	-	-
K (Gew.-%)	6,5	-	-

- 15 Mit diesem nicht-erfindungsgemäßen (einlagigen) Katalysator lassen sich beim Test im Reaktor unter den beschriebenen Testbedingungen max. Raum-Zeit-Leistungen von

850 g(VAM)/lKat.*h bei max. Ethen-Selektivitäten von 92,0 % erreichen.

In Figur 2 ist das Temperaturprofil eines nicht-erfindungsgemäßen Katalysators (einlagig) gezeigt, mit

- 5 deutlicher Ausbildung eines Hot-Spots im vorderen Reaktorbereich. Das Temperaturprofil zeigt das einlagige Katalysatorsystem bei 7,5 Vol.-% O₂, 4500 Nm₃ / (m³*h) und einer Gaseintrittstemperatur von 138 °C.

- 10 Die Ergebnisse der einzelnen Beispiele (Bsp.) und Vergleichsbeispiele (Vgl. Bsp.) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15 Tabelle 1:

Bezeichnung	Vergl. Bsp. 1	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Katalysator- füllhöhe [%]						
1. Lage	100	50	50	60	50	60
2. Lage	-	50	50	40	30	40
3. Lage	-	-	-	-	20	-
RZA g(VAM)/lKat. *h	850	980	1050	1200	1250	1100
Selektivität Ethen [%]	92,0	93,2	93,5	94,0	94,5	94,0
Hot Spot [°C]	163	164	164	170	172	165
1. Lage	-	163	163	163	166	162
2. Lage	-	-	-	-	164	-
3. Lage						

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Acetoxylierung von Olefinen in einem gasförmigen Reaktionsstrom, enthaltend ein Olefin,
5 Essigsäure und ein sauerstoffhaltiges Gas, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgas über mindestens zwei nacheinander angeordnete Katalysatorlagen unterschiedlicher Reaktivität geleitet wird, wobei sich die Katalysatorlagen in einem oder mehreren nebeneinander angeordneten Reaktionsrohren befinden.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als sauerstoffhaltiges Gas molekularer Sauerstoff verwendet wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ethen und Essigsäure zu Vinylacetatmonomer umgesetzt werden.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Gaseintrittseite hin gelegene Katalysatorlage eine niedrigere Aktivität aufweist und die sich daran anschließenden Katalysatorlagen in ihrer Reihenfolge bis hin zur Gasaustrittsseite eine steigende Aktivität
25 aufweisen.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung der Aktivität der einzelnen Katalysatorschichten durch eine oder mehrere der folgenden
30 Maßnahmen erfolgt:
 - a.) Variation des Gehaltes an aktivitätssteuerenden Promotoren im Katalysator (Kaliumacetat, Lithiumacetat, Natriumacetat, Cäsiumacetat, Rubidiumacetat oder Mischungen aus diesen)
 - 35 b.) Einsatz unterschiedlicher Metallgehalte an Gold, Palladium, Cadmium bezogen auf den Katalysatorträger
 - c.) Variation des Mischungsverhältnisses der Edelmetalle, wie beispielsweise Pd:Au

- d.) Verwendung unterschiedlicher BET-Oberflächen der verwendeten Katalysatorträger
 - e.) Einsatz verschiedener Schüttdichten der Katalysatorträger
 - f.) Einsatz verschiedener Katalysatorträgergeometrien
 - 5 g.) Verwendung unterschiedlicher Metalldispersionen
 - h.) Verdünnung eines zu aktiven/„super-aktiven“ Vinylacetatmonomer-Katalysators mittels Inertmaterial
 - i.) Verwendung unterschiedlicher Acidität und/oder Hydrophilie des Katalysatorträgers
 - 10 j.) Variation der Dicke der aktiven Edelmetallschicht auf dem Katalysatorträger.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Form des Katalysatorträgers in einer oder
- 15 mehreren Katalysatorschichten in Form von Kugeln, Zylindern, Ringen, Formkörpern mit einem oder mehreren Durchtrittskanälen, Kronenringen, Wagenrädern, Monolithen, Trilobes oder Tetralobes vorliegt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
- 20 Ringe mit einer Wandstärke kleiner 2 mm verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Katalysatoren auf SiO₂-Trägern oder
- 25 Mischoxid-Trägern vorliegen, wobei die eingesetzten Metalloxide natürlichen Ursprungs sein können oder pyrogen hergestellt wurden.