



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 19 285 T2** 2005.09.08

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 985 655 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 19 285.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 305 874.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C07C 67/055**

**C07C 69/01, B01J 23/38, B01J 23/54,  
B01J 23/89**

(30) Unionspriorität:

**9817365      11.08.1998      GB**

(73) Patentinhaber:

**BP Chemicals Ltd., London, GB**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**Kitchen, Simon James, Hull HU12 8DS, GB;  
Williams, Bruce Leo, Hull HU12 8DS, GB; Salem,  
George Frederick, Naperville, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren für die Herstellung von Vinylacetat**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat.

**[0002]** Vinylacetat wird industriell im Allgemeinen durch In-Kontakt-Bringen von Essigsäure und Ethylen mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines für die Herstellung von Vinylacetat aktiven Katalysators hergestellt.

**[0003]** Ein zur Verwendung bei der Herstellung von Vinylacetat geeigneter Katalysator kann ein Metall der Gruppe VIII, einen Katalysator-Promotor und einen wahlweisen Copromotor umfassen. Beispielsweise offenbart EP-A-0672453 ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat durch die katalytische Oxidation von Ethylen in Gegenwart von Essigsäure, wobei der Katalysator ein getragener Palladiumkatalysator ist, der einen Promotor und einen Copromotor umfasst. EP-A-0685451 offenbart ein ähnliches Verfahren für die Herstellung von Vinylacetat.

**[0004]** Es wurde gefunden, dass, wenn der Katalysator in einem Wirbelschichtreaktor verwendet wird und die Essigsäure in flüssiger Form in den Reaktor eingeführt wird, die Katalysatorteilchen klebrig werden können und sich miteinander verbinden und somit, insbesondere über längere Betriebszeiträume, Klumpen bilden. In extremen Fällen kann die Fluidisierung verloren gehen, was ein Abschalten des Reaktors nach sich ziehen kann.

**[0005]** Die Europäische Patentveröffentlichung EP-A-0847982 betrifft ein Wirbelschichtverfahren für die Herstellung von Vinylacetat, wobei Flüssigkeit zur Wärmeabfuhr in den Wirbelschichtreaktor eingeführt wird. Die in die Wirbelschicht eingeführte Flüssigkeit kann ein Reaktant, einschließlich des Essigsäurereaktanten, sein. Ein Promotor, wie Kaliumacetat, kann in der flüssigen Zuführung für die Schicht gelöst sein.

**[0006]** In dem darin beschriebenen Beispiel hat der Katalysator eine Metallbeladung von 0,44 Pd, 0,36 Au und 2,5 K (Gewichtsprozent). Diese Kaliummenge entspricht 6,3 Gewichtsprozent Kaliumacetat. Obwohl angegeben wird, dass der Katalysator nicht agglomerierte und die Fluidisierung nicht aufhob, gibt es keinen Hinweis über das Ausmaß des Versuches oder wie lange das Experiment ausgeführt wurde.

**[0007]** Wir haben nun gefunden, dass das Problem der Klebrigkeit durch Begrenzen der Menge an Copromotormaterial in der Katalysatorzusammensetzung vermieden werden kann.

**[0008]** Folglich stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat bereit, das Zuführen von Ethylen, flüssiger Essigsäure und einem Sauerstoffenthaltenden Gas in einen Wirbelschichtreaktor und Umsetzen des Ethylens, der Essigsäure und des Sauerstoffs in dem Wirbelschichtreaktor bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Wirbelschicht-Katalysatormaterials umfasst, wobei das Katalysatormaterial ein Metall der Gruppe VIII, einen Promotor und einen Copromotor umfasst, wobei der Copromotor in dem Reaktor in einer Menge von bis zu 6 Gewichtsprozent des Katalysators vorliegt.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat bereit, das das Problem der Katalysatorklebrigkeit und letztendlich Klumpenbildung, insbesondere über längere Betriebszeiträume (beispielsweise mehr als 7 Tage), vermeidet.

**[0010]** Der erfindungsgemäße Katalysator ist ein Wirbelschicht-Katalysatormaterial, umfassend ein Metall der Gruppe VIII, einen Promotor und ein Copromotorsalz. Diese Verbindungen befinden sich geeigneterweise auf einem Träger.

**[0011]** Bezüglich des Metalls der Gruppe VIII ist das bevorzugte Metall Palladium. Geeignete Quellen von Palladium schließen Palladium(II)chlorid, Natrium- oder Kaliumtetrachloropalladat(II), ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  oder  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ), Palladiumacetat,  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , Palladium(II)nitrat oder Palladium(II)sulfat ein. Das Metall kann in einer Konzentration von mehr als 0,2 Gewichtsprozent, vorzugsweise mehr als 0,5 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht an Katalysator, vorliegen. Die Metallkonzentration kann so hoch wie 10 Gewichtsprozent sein.

**[0012]** Zusätzlich zu dem Metall der Gruppe VIII umfasst der Katalysator einen Promotor. Geeignete Promotoren schließen Gold-, Kupfer-, Cadmium- und/oder Nickelverbindungen ein. Ein bevorzugter Promotor ist Gold. Geeignete Goldquellen schließen Goldchlorid, Tetrachlorogoldsäure ( $\text{HAuCl}_4$ ),  $\text{NaAuCl}_4$ ,  $\text{KAuCl}_4$ , Dimethylgoldacetat, Bariumacetoaurat oder Goldacetat ein. Die bevorzugte Goldverbindung ist  $\text{HAuCl}_4$ . Das Promotormetall kann in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent in dem fertigen Katalysator vorliegen.

**[0013]** Die Katalysatorzusammensetzung umfasst ein Copromotormaterial, das in einer Konzentration von bis zu 6 Gewichtsprozent der Katalysatorzusammensetzung vorliegt. Geeignete Copromotoren schließen Gruppe I, Gruppe II, Lanthanid oder Übergangsmetalle, beispielsweise Cadmium, Barium, Kalium, Natrium, Eisen, Mangan, Nickel, Antimon und/oder Lanthan, ein, die in dem fertigen Katalysator als Salze, beispielsweise ein Acetatsalz, vorliegen. Die bevorzugten Salze sind Kalium- oder Natriumacetat. Der Copromotor wird in der Katalysatorzusammensetzung in einer Konzentration von bis zu 6 Gewichtsprozent Katalysator gehalten. Vorzugsweise ist die Konzentration 3,5 bis 5,5 Gewichtsprozent Katalysator, insbesondere etwa 5 Gewichtsprozent.

**[0014]** Das Katalysatormaterial ist ein getragener Katalysator. Geeignete Katalysatorträger schließen poröses Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid/Aluminiumoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid/Titanoxid, Zirkoniumoxid oder Kohlenstoff ein. Vorzugsweise ist der Träger Siliziumdioxid. Geeigneterweise kann der Träger ein Porenvolumen von 0,2 bis 3,5 ml pro Gramm Träger, eine Oberfläche von 5 bis 800 m<sup>2</sup> pro Gramm Träger und eine scheinbare Schüttdichte von 0,3 bis 1,5 g/ml aufweisen. Der Träger kann typischerweise eine solche Teilchengrößenverteilung aufweisen, dass mindestens 60% der Katalysatorteilchen einen Teilchendurchmesser von unter  $2 \times 10^{-4}$  m (200 Mikrometer) aufweisen. Vorzugsweise haben mindestens 50%, bevorzugter mindestens 80%, besonders bevorzugt mindestens 90%, der Katalysatorteilchen einen Teilchendurchmesser von weniger als  $1,05 \times 10^{-9}$  m (105 Mikrometer). Vorzugsweise haben nicht mehr als 40% der Katalysatorteilchen einen Durchmesser von weniger als  $4 \times 10^{-5}$  m (40 Mikrometer).

**[0015]** Der Katalysator kann durch ein beliebiges geeignetes Verfahren hergestellt werden, wie jenes, das in EP-A-0672453 im Einzelnen angegeben wurde. Geeigneterweise beinhaltet die erste Stufe des Katalysatorherstellungsverfahrens Imprägnierung des Trägermaterials mit einer das geforderte Metall der Gruppe VIII und das Promotormetall in Form von löslichen Salzen enthaltenden Lösung. Beispiele für solche Salze sind lösliche Halogenidderivate. Die Imprägnierungslösung ist vorzugsweise eine wässrige Lösung und das Volumen der verwendeten Lösung ist derart, dass es zwischen 50 und 100 % des Porenvolumens des Trägers, vorzugsweise 50 bis 99% des Porenvolumens, entspricht.

**[0016]** Der imprägnierte Träger wird vor der Metallreduktion bei Umgebungs- oder vermindertem Druck und bei Umgebungstemperatur bis 150°C, vorzugsweise 60 bis 130°C, getrocknet. Um solche Materialien in den metallischen Zustand umzuwandeln, wird der imprägnierte Träger mit einem Reduktionsmittel, wie Ethylen, Hydrazin, Formaldehyd oder Wasserstoff, behandelt. Wenn Wasserstoff verwendet wird, ist es gewöhnlich notwendig, den Katalysator auf 100 bis 850°C zu erhitzen, um vollständige Reduktion zu bewirken.

**[0017]** Nachdem die vorstehend beschriebenen Schritte ausgeführt wurden, wird der reduzierte Katalysator mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Der getrocknete Träger wird dann mit der geforderten Menge an Copromotor imprägniert und anschließend getrocknet. Alternativ wird das feuchte, reduzierte, gewaschene Material mit Copromotor imprägniert, dann getrocknet.

**[0018]** Das Verfahren der Katalysatorherstellung kann zum Optimieren der Katalysatorleistung, bezogen auf das Maximieren von Vinylacetatausbeute und der Selektivität, variiert werden.

**[0019]** Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst Umsetzen von Ethylen, Essigsäure und einem Sauerstoff-enthaltenden Gas in Gegenwart des Katalysatormaterials. Ethylen kann in im Wesentlichen reiner Form, oder angemischt mit einem oder mehreren von Stickstoff, Methan, Ethan, Kohlendioxid und Wasser in Form von Dampf, oder einem oder mehreren von Wasserstoff, C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Alkenen oder -Alkanen, verwendet werden. Das Ethylen in der kombinierten Zuführung zu dem Reaktor kann mindestens 60 Mol% sein.

**[0020]** Das Sauerstoff-enthaltende Gas kann geeigneterweise Luft oder ein Gas, das reicher oder ärmer an molekularem Sauerstoff als Luft ist, sein. Geeigneterweise kann das Gas Sauerstoff, verdünnt mit einem geeigneten Verdünnungsmittel, beispielsweise Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid, sein. Vorzugsweise ist das Gas Sauerstoff.

**[0021]** Die Essigsäure wird in den Reaktor in flüssiger Form eingeführt. Gegebenenfalls kann ein Teil der Säure in der Dampfform eingeführt werden. Die Essigsäure ist vorzugsweise rohe Essigsäure. Geeigneterweise kann die flüssige Essigsäure in den Wirbelschichtreaktor durch eine beliebige geeignete Injektionsvorrichtung, beispielsweise eine Düse, die eine Gas-induzierte Zerstäuberdüse oder Düsen vom nur Flüssigkeitssprühtyp sein kann, eingeführt werden. Eine oder mehrere Düsen können für diesen Zweck angewendet werden. Zusätzlich kann zurückgeführte Essigsäure in den Reaktor eingeführt werden. Die zurückgeführte Essigsäure kann mit der rohen Essigsäure vorgemischt werden oder kann in den Reaktor unter Verwendung einer getrennt-

ten Einspritzvorrichtung eingeführt werden. Die zurückgeführte Essigsäure kann geeigneterweise Wasser umfassen. Geeigneterweise ist die Wasserkonzentration in dem Rückführstrom derart, dass die Wasserkonzentration, die in den Reaktor gespeist wird, weniger als 6 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 4%, bevorzugter weniger als 3%, der gesamten Säure- und Wasserzuführung in den Reaktor ist. Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen zur Einführung einer Flüssigkeit in eine Wirbelschicht sollten vorgenommen werden, wie das Vermeiden von kalten Oberflächen.

**[0022]** Es ist bei solchen katalytischen Verfahren im Allgemeinen bekannt, dass die Katalysatoraktivität mit der Zeit aus verschiedenen Gründen sinkt. Insbesondere auf Grund der flüchtigen Beschaffenheit des Copromotors sinkt der Anteil an Copromotor in dem Katalysatormaterial mit der Zeit. Dies ist ein Verlust an Katalysatoraktivität und ein Verlust an Selektivität. Um eine konstante Konzentration an Copromotor auf dem Katalysator zu halten, wobei die Konzentration weniger als 6 Gewichtsprozent ist, kann frischer Copromotor während der Reaktion zu dem Katalysator gegeben werden. Dies kann geeigneterweise durch Zuführen des Copromotormaterials zu der flüssigen Essigsäurezuführung oder zu der flüssigen zurückzuführenden Essigsäure ausgeführt werden. Alternativ kann der zusätzliche Copromotor als eine Lösung, beispielsweise in Wasser oder in Säure, direkt durch Sprühen in den Reaktor durch eine geeignete Einspritzvorrichtung, wie eine Düse, eingeführt werden. In jedem Fall kontaktiert der Copromotor das Katalysatormaterial.

**[0023]** Das Verfahren wird in einem Wirbelschichtreaktor ausgeführt und kann geeigneterweise bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, vorzugsweise 140 bis 210°C, und einem Druck von  $10^5$  bis  $2 \times 10^6$  Pa Überdruck (1 bis 20 barg), vorzugsweise  $6 \times 10^5$  bis  $1,5 \times 10^6$  Pa Überdruck (6 bis 15 barg), insbesondere  $7 \times 10^5$  bis  $1,2 \times 10^6$  Pa Überdruck (7 bis 12 barg), betrieben werden.

**[0024]** Die vorliegende Erfindung wird nun mit Bezug auf [Fig. 1](#) und auf die nachstehenden Beispiele erläutert, wobei [Fig. 1](#) eine schematische Wiedergabe eines Reaktorsystems zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung darstellt.

**[0025]** Die Beispiele wurden in einer Pilotanlage mit vollständiger Zurückführung ausgeführt, die im Beharungszustand arbeitete (Steady State). Die Vorrichtung ist wie in [Fig. 1](#) gezeigt und schließt ein Zuführungssystem, Reaktorgas/Flüssigtrennung, Gasrückführung, Produktgewinnung und Flüssigkeitsrückführung ein. Mit Bezug auf [Fig. 1](#) werden frische Essigsäure von Speicher (1) und zurückgeführte Essigsäure, zusammen mit etwas zurückgeführtem Gas (3), zu der Zwillingsfluiddüse innerhalb der Wirbelschicht (2) gepumpt. Der Rest der Rückführgaszuführung (3), frisches Ethylen (4) und Sauerstoff (5) gelangen in den Gasberuhigungsraum und durch eine gesinterte Platte in den Reaktor. Frischer Sauerstoff (6) kann direkt in die Wirbelschicht eingespeist werden. Ein erweiterter Raum (freeboard) wird zum Ablösen des Katalysators (7) bereitgestellt. Die gasförmigen Produkte verlassen den Reaktor über Ausgang (8) durch gesinterte Filterelemente (nicht gezeigt). Die Reaktortemperatur wird unter Verwendung eines Pumpsystems gesteuert, wobei heißes Wärmeübertragungsfluid durch drei Mäntel (nicht gezeigt), die an der Reaktorwand angebracht sind, geleitet wird. Die gesamte Ausrüstung ist aus Edelstahl 316L aufgebaut.

**[0026]** Beispiel 1 ist ein erfindungsgemäßes Beispiel. Vergleichsbeispiel A ist nicht erfindungsgemäß, wobei das Verfahren einen nicht erfindungsgemäßen Katalysator anwendet, der mehr als 6 Gewichtsprozent Copromotor enthält.

#### Beispiel 1

##### (a) Herstellung von Katalysatorträger

**[0027]** Der Träger wurde durch Sprühtrocknen eines Gemisches von Silikasol 1060 (erhalten von Nalco Chemical Company) und Aerosil® Silica (erhalten von Degussa Chemical Company) hergestellt. In dem getrockneten Träger kamen 80% Silikasol von dem Sol und 20% von dem Siliziumdioxid kamen vom Aerosil. Die sprühgetrockneten Mikrokugeln wurden in Luft bei 640°C für 4 Stunden calciniert. Die Teilchengrößenverteilung des Trägers, die für die Katalysatorherstellung verwendet wurde, ist wie nachstehend:

Teilchengröße (Mikrometer)	%
$>3 \times 10^{-4}$ m ( $>300$ )	2
$4,4 \times 10^{-5}$ m – $3 \times 10^{-4}$ m (44–300)	68
$<4,4 \times 10^{-5}$ m ( $<44$ )	30

**[0028]** Es sollte selbstverständlich sein, dass die vorstehend angegebene Teilchengrößenverteilung nicht als

Begrenzung vorgesehen ist und dass Variationen in dieser Verteilung in Abhängigkeit von der Reaktorgröße und den Arbeitsbedingungen denkbar sind.

#### (b) Herstellung von Katalysator

**[0029]** Der von vorstehendem Schritt (a) erhaltene Siliziumdioxidträger (54,4 kg) wurde mit einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 1000 g Pd) und  $\text{AuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 400 g Au) in destilliertem Wasser durch innewohnende Feuchtigkeit imprägniert. Das erhaltene Gemisch wurde sorgfältig vermischt, 1 Stunde stehen lassen und über Nacht getrocknet.

**[0030]** Das imprägnierte Material wurde dann langsam zu einer 5%igen Lösung von  $\text{N}_2\text{H}_4$  in destilliertem Wasser gegeben und das Gemisch unter gelegentlichem Rühren stehen lassen. Anschließend wurde das Gemisch filtriert und mit  $4 \times 400$  Liter destilliertem Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde über Nacht getrocknet.

**[0031]** Das Material wurde mit einer Lösung von Kaliumacetat (2,8 kg) durch Anfangsfeuchte imprägniert. Das erhaltene Gemisch wurde sorgfältig vermischt, 1 Stunde stehen lassen und über Nacht getrocknet. Der Katalysator wurde dann gesiebt, um Teilchen mit einer Teilchengröße größer als 106 Mikrometer zu entfernen.

**[0032]** Der erhaltene Katalysator umfasste 1,45 Gewichtsprozent Palladium, 0,65 Gewichtsprozent Gold und 4,3 Gewichtsprozent Kaliumacetat.

#### (c) Herstellung von Vinylacetat

**[0033]** 4,5 kg von vorstehend in Schritt (b) hergestelltem Katalysator wurden in den Reaktor geladen. Der Reaktor wurde bei  $8 \times 10^5$  Pa Überdruck (8 barg) mit einem Schichttemperaturprofil von: Boden  $145^\circ\text{C}$ , Mitte  $152,5^\circ\text{C}$ , Spitze  $155^\circ\text{C}$ , arbeiten lassen. Die Zuführungszusammensetzung in Molprozent, die in die Katalysatorschicht gelangte, betrug insgesamt Ethylen:Sauerstoff:Essigsäure:inerten Stoffen 58,9:4,9:11: 25,2, bezüglich einer Gesamtreaktoreinlassgeschwindigkeit von 13,2 cm/s, bei Verfahrensbedingungen mit einem Gasgewichtsverhältnis von Zwillingsfluiddüsenflüssigkeit 2,05:1. Das Verfahren wurde unter diesen Bedingungen mehr als 28 Tage ohne arbeitsbedingte Unannehmlichkeiten ausgeführt.

#### Beispiel A (Vergleichsbeispiel)

##### (a) Herstellung von Katalysatorträger

**[0034]** Der Träger wurde wie in Beispiel 1 vorstehend angegeben hergestellt.

##### (b) Herstellung von Katalysator

**[0035]** Der vorstehend aus (a) erhaltene Siliziumdioxidträger (54,4 kg) wurde mit einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 1850 g Pd) und  $\text{AuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 740 g Au) in destilliertem Wasser durch Anfangsfeuchte imprägniert. Das erhaltene Gemisch wurde sorgfältig vermischt, 1 Stunde stehen lassen und über Nacht getrocknet.

**[0036]** Ein Teil des imprägnierten Materials (18 kg) wurde langsam zu einer 10%igen Lösung von  $\text{N}_2\text{H}_4$  in destilliertem Wasser gegeben und das Gemisch unter gelegentlichem Rühren über Nacht stehen lassen. Anschließend wurde das Gemisch filtriert und mit  $4 \times 200$  Liter destilliertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde dann über Nacht getrocknet.

**[0037]** Das Material wurde mit einer wässrigen Lösung von Kaliumacetat (1,4 kg) durch Anfangsfeuchte imprägniert. Das erhaltene Gemisch wurde sorgfältig vermischt, 1 Stunde stehen lassen und über Nacht getrocknet.

**[0038]** Der erhaltene Katalysator umfasste 3,1 Gewichtsprozent Palladium, 1,26 Gewichtsprozent Gold und 6,3 Gewichtsprozent Kaliumacetat.

##### (c) Herstellung von Vinylacetat

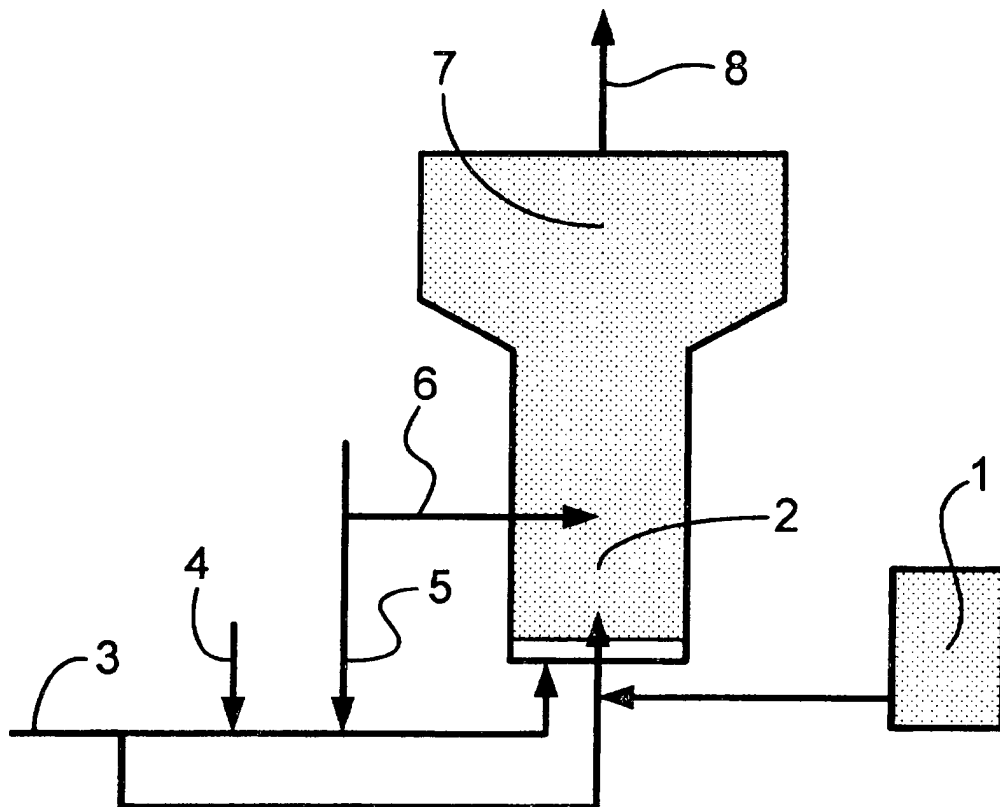
**[0039]** 3,45 kg gemäß vorstehendem Schritt (b) hergestellten Katalysators, enthaltend 6,3 Gewichtsprozent

Kaliumacetat, wurden zu dem Reaktor geladen. Der Reaktor wurde bei  $8 \times 10^5$  Pa Überdruck (8 barg) mit einem Schichttemperaturprofil von: Boden 150°C, Mitte 155°C, Spitze 155°C, arbeiten lassen. Die Gesamtzuführungszusammensetzung in Molprozent, die in die Katalysatorschicht gelangte, war Ethylen:Sauerstoff:Essigsäure:inerten Stoffen 47:3:22:28, bezüglich einer Gesamtreaktoreinlassgeschwindigkeit von 6,7 cm/s, bei Verfahrensbedingungen mit einem Gasgewichtsverhältnis von Zwillingsfluiddüsenflüssigkeit von 2,14:1. Nach 7 Tagen Betrieb stieg der am Reaktorausgang nachgewiesene Sauerstoff plötzlich stark an, mit einem Abfall der Produktionsgeschwindigkeit nahe null. Dies lässt vermuten, dass die Katalysatorschicht nicht hinreichend fluidisierend war und möglicherweise „klebrig“ wurde, sodass sie sich mit der Gaszuführung nicht hinreichend mischte. Das Verfahren wurde heruntergefahren und der Katalysator für 12 Stunden bei 150°C getrocknet. Nach Entnahme des Katalysators aus dem Reaktor wurden sowohl frei fließender Katalysator als auch Klumpen gewonnen. Die Analyse ergab, dass der frei fließende Katalysator 2,1 Gewichtsprozent Kali enthielt, und die Klumpen 4,8 Gewichtsprozent Kalium enthielten. Das Ergebnis lässt vermuten, dass eine Wanderung stattgefunden hatte, wenn das Bett „klebrig“ wurde und schlecht fluidisierte.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat, das Zuführen von Ethylen, flüssiger Essigsäure und einem Sauerstoffenthaltenden Gas in einen Wirbelschichtreaktor und Umsetzen des Ethylens, der Essigsäure und des Sauerstoffs in dem Wirbelschichtreaktor bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Wirbelschicht-Katalysatormaterials umfasst, wobei das Katalysatormaterial ein Metall der Gruppe VIII, einen Promotor und ein Copromotorsalz umfasst, wobei das Copromotorsalz in dem Reaktor in einer Menge von bis zu 6 Gewichtsprozent des Katalysators gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metall der Gruppe VIII Palladium ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Metall der Gruppe VIII in einer Konzentration von mehr als 0,2 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts des Katalysators und bis zu 10 Gewichtsprozent des Gewichts des Katalysators vorliegt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Promotor aus der Gruppe, bestehend aus Gold, Kupfer, Cadmium, Nickel und Gemischen davon, ausgewählt ist.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Promotor in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent als Metall in dem Katalysatormaterial vorliegt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Copromotor aus der Gruppe, bestehend aus Salzen der Gruppe I, Gruppe II, Lanthaniden und Übergangsmetallen, ausgewählt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Copromotor aus der Gruppe, bestehend aus Salzen von Cadmium, Barium, Kalium, Natrium, Eisen, Mangan, Nickel, Antimon, Lanthan und Gemischen davon, ausgewählt ist.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Copromotor in einer Konzentration von 3,5 bis 5,5 Gewichtsprozent des Katalysators, vorzugsweise etwa 5 Gewichtsprozent, vorliegt.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Copromotor während der Reaktion zu dem Katalysator gegeben wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der zugegebene Copromotor der flüssigen Essigsäurezuführung oder einer flüssigen, zurückzuführenden Essigsäure zugesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der zugegebene Copromotor als Lösung, die über eine Einspritzvorrichtung in den Reaktor gesprüht wird, zugesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der zugegebene Copromotor als Lösung in Wasser oder in Säure zugegeben wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen



**Fig. 1**