

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
2. Mai 2013 (02.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/060580 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 1/24 (2006.01) C07C 67/055 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/070261
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
12. Oktober 2012 (12.10.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 085 165.8
25. Oktober 2011 (25.10.2011) DE
- (71) **Anmelder:** WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) **Erfinder:** RÜDINGER, Christoph; Moosbichlstr. 26,
82319 Starnberg (DE).
- (74) **Anwälte:** POTTEN, Holger et al.; Wacker Chemie AG,
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2013/060580 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING VINYL ACETATE

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VINYLACETAT

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing vinyl acetate, wherein ethylene is reacted with acetic acid and oxygen into vinyl acetate in a heterogeneously catalyzed oxacylation reaction on a noble metal catalyst. The invention is characterized in that the ethylene has been obtained by dehydrating ethanol of biological origin, and the ethylene inflow to the reactor has a CO concentration of 30 to 500 parts per million volume (ppmv).

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat bei dem in einem Reaktor Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff in einer heterogen katalysierten Oxacylierungsreaktion an einem Edelmetallkatalysator zu Vinylacetat umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen durch Dehydratisierung von Ethanol biologischen Ursprungs gewonnen wurde und der Ethylenzustrom zum Reaktor eine CO-Konzentration 30 bis 500 part per million volume (ppmv) aufweist.

Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat.

5

Vinylacetat ist ein wichtiges Monomer für die industrielle Herstellung von Vinylacetat-Homopolymeren und Vinylacetat-Ethylen-Copolymeren. Vinylacetat kann über verschiedene Verfahren hergestellt werden. Das wirtschaftlichste und entsprechend heute
10 dominierende Verfahren ist die Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff in einem heterogen katalysierten Gasphasenprozess. Als Katalysatoren bei diesem Prozess werden edelmetallhaltige Katalysatoren eingesetzt (z.B. WO 2010/056299 oder US Patent Application 20100022796).

15

Etabliert ist die Herstellung von Ethylen aus fossilen Rohstoffen speziell Kohlenwasserstoffen wie etwa Ethan, Butan, Naphtha (Leichtbenzin aus der Erdölraffination) und die Reinigung d.h. die Entfernung der aus dem Herstellprozess spezifisch herrührenden Verunreinigungen, des derart gewonnenen Ethylens auf
20 marktgängige Qualitätsstufen. Aufgrund der Endlichkeit fossiler Rohstoffe und der ständig steigenden Preise von Rohöl-basierten Produkten wurden Anstrengungen unternommen chemische Ausgangsverbindungen, speziell Ethylen und Vinylacetat aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen. Das zu diesem Zweck derzeit bevorzugte Verfahren zur Herstellung von Ethylen ist die Dehydratisierung von Ethanol, das aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnen wurde. Verfahren zur Herstellung von Ethylen aus Ethanol sind unter anderem in WO 2008/138775 und WO 2008/062157 beschrieben.
30 Ausgehend von diesem Ethylen können chemische Zwischenprodukte unter anderem Vinylacetat und Polymere wie z.B. Polyethylen oder Polyvinylacetat-Ethylen-Copolymere auf nachwachsender Rohstoffbasis hergestellt werden (WO 2010/010291, WO 2010/055257, CN 101798265 Maschinenübersetzung).

35

Viele Prozesse, die Ethylen als Edukt nutzen setzen Katalysatoren ein. Diese Katalysatoren werden durch Katalysatorgifte in ihrer Funktion beeinträchtigt. Ethylen für diese Prozesse muss deswegen besondere Reinheitsanforderungen erfüllen. Üblicher-

weise wird Rohethylen über eine Tieftemperaturdestillation gereinigt. Zu diesem Zweck muss das Rohgas erst in einem 4- bis 5-stufigen Kompressionsprozess auf einen Druck von 3,2 bis 3,8 MPa verdichtet werden und dann einer sehr aufwändig Sauergaswäsche und Trocknung unterzogen werden, um bei der Tieftemperaturdruckdestillation störende Verunreinigungen vorher abzutrennen, z.B. CO₂ < 0,2 ppm. Das Ethylen wird dann bei Kopfdrücken zwischen 1,7 bis 2,8 MPa und Kopftemperaturen von 0 bis -50°C mit hohen Rückflussverhältnissen (ca. 4) und sehr hohen Bodenzahlen um 100 fraktioniert (Heinz Zimmermann and Roland Walzl, Ethylene, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim, Germany, Vol.12, S. 531 bis 583). Diese aufwändige Ethylenreinigung bestimmt einen hohen Anteil der Ethylenherstellkosten.

Bei der Herstellung von Ethylen aus Ethanol pflanzlichen Ursprungs entstehen andere Verunreinigungen als bei der etablierten Herstellung von Ethylen in Crackern aus Kohlenwasserstoffen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt dieses aus Ethanol gewonnenen Ethylen direkt ohne weitere Aufreinigung einzusetzen (CN 101798265 Maschinenübersetzung). Im Rahmen der Versuche, die zur vorliegenden Erfindung führten zeigte sich, dass das aus Ethanol über Dehydratisierung nach bekannten Verfahren gewonnene Ethylen Verunreinigungen enthält, die die Anwendung dieses Ethylens in Verfahren mit Edelmetallkatalysatoren (Pd, Au, Rh, Ir, Ru, Pt) behindern, da diese Edelmetallkatalysatoren partiell oder sogar vollständig vergiftet werden.

Ethylen aus der Dehydratisierung von Ethanol nach dem Stand der Technik (Heinz Zimmermann and Roland Walzl, Ethylene, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany Vol.12, S. 531 bis 583; Kochar et al., CEP, Juni 1981; Bijlani et al. Chemical Age of India, Vol. 32, No. 5 (1981); Arenamart et al. Internat. J. of Applied Science and Engineering, (2006) 4, 1:21-32; US 1,914,722; US 3,244,766; US 4,134,926, US 4,423,270; US 4,698,452, US 4,670,620) enthält üblicherweise ohne weitere Reinigung direkt aus dem Produktionsprozess 100 bis über 1000

ppmv (parts per million by volume) Kohlenmonoxid. Je höher die Produktivität und Umsatzrate in der Ethanoldehydratisierung gewählt wird, umso höher fällt üblicherweise der CO-Gehalt im produzierten Ethylen aus. Diese Konzentration der Verunreinigung Kohlenmonoxid ist zu hoch für eine direkte Verwendung des Ethylens in Prozessen mit Edelmetallkatalysatoren. Kohlenmonoxid in einer so hohen Konzentration vergiftet die Edelmetallzentren der Katalysatoren und verringert drastisch die Aktivität der Katalysatoren. Die Zielreaktion kommt daher zum Erliegen oder wird stark verlangsamt, was die Wirtschaftlichkeit der Prozesse, bei Verwendung eines solchen Ethylens mit zu hohem Kohlenmonoxidgehalt unwirtschaftlich macht.

Bei der Verwendung von Ethylen, das durch Dehydratisierung aus Ethanol biologischen Ursprunges hergestellt wurde in der Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff zu Vinylacetat mit Edelmetall-haltigen Katalysatoren (Pd, Au, Rh, Ir, Ru, Pt), speziell an Pd/Au-Katalysatoren, speziell auf SiO₂-Katalysatorträgern, kommt es zu einer drastischen Verminderung der Raum-Zeit-Leistung (RZL s. Vergleichsbeispiel). Die Raum-Zeit-Leistung des Katalysators ist neben der Selektivität die entscheidende Größe für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, da eine Reduktion der RZL um 50% eine Halbierung der Produktionskapazität einer Anlage bedeutet.

Etablierte Marktspezifikationen für Ethylen aus fossilen Rohstoffen für die allgemeine industrielle Verwendung liegen zwischen 1 bis 10 ppmv CO als Obergrenze (Heinz Zimmermann and Roland Walzl, Ethylene, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim, Germany, Vol.12, S. 531 bis 583 und Verkaufsspezifikationen von Eastman max. 5 ppm CO; GHC-Standardspezifikation Ethen 3.5 max. 10 ppm CO; Petkim Ethylene max. 2 ppm CO; Sinopec Premium grade max. 1 ppm CO; Sabic max. 2 ppm CO; Sunoco max. 5 ppm CO; Braskem max. 2 ppm CO). Es ist Stand der Technik, dass für die Verwendung von Ethylen als Edukt für die Vinylacetat -Erzeugung eine Qualitätsspezifikation von 2-10 ppmv CO als ausreichend angesehen wird (Chemical Process Design: Computer Aided Case

Studies, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 978-3-527-31403-4, S. 287 bis 311). Die Entfernung des Kohlenmonoxides bis zu einer solch niedrigen Konzentration ist aber aufwändig und teuer. Somit weist das aus der Ethanoldehydratisierung stammende Ethylen
5 ohne weitere Maßnahmen einen zu hohen Kohlenmonoxidgehalt auf, um ohne zusätzliche Aufreinigung oder reduzierte Produktivität in den Folgeprozessen direkt in Prozessen mit Edelmetallkatalysatoren eingesetzt zu werden.

10 Ziel der Erfindung war es, ein möglichst ökonomisches Verfahren für die Herstellung Vinylacetat unter Einsatz eines Edelmetallkatalysators und von Ethylen hergestellt aus Ethanol, das aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, zur Verfügung zu stellen.

15

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren bei dem in einem Reaktor Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff in einer heterogen katalysierten Oxacylierungsreaktion an einem Edelmetallkatalysator zu Vinylacetat umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen durch Dehydratisierung von Ethanol biologischen Ursprungs gewonnen wurde und der Ethylenzustrom zum Reaktor eine CO-Konzentration 30 bis 500 part per million volume (ppmv) aufweist.

25 Vorzugsweise beträgt die CO-Konzentration 50 bis 150 ppmv.

Vorzugsweise enthält der Katalysator eines oder mehrere der Metalle Ru, Rh, Pd, Ir und Pt, besonders bevorzugt enthält der Katalysator Palladium oder Palladium/Gold.

30

Vorzugsweise wird das Ethylen aus Ethanol durch einen Dehydratisierung gewonnen, wobei der Dehydratisierungsprozess so modifiziert ist, dass der Kohlenmonoxidgehalt im erzeugten Ethylen ohne weitere externe Reinigungsmaßnahmen unter 500 ppmv, bevorzugt unter 150 ppmv besonders bevorzugt unter 50ppmv liegt.

35

Der CO-Gehalt im Ethylen aus der Dehydratisierung von Ethanol kann auf verschiedene Wege auf einen erfindungsgemäßen Wert eingestellt werden.

5 Durch Verdünnung mit einem Stoffstrom der einen geringeren CO-Gehalt aufweist kann der CO-Gehalt im Ethylen aus der Dehydratisierung von Ethanol biologischen Ursprunges auf den erfindungsgemäß erforderlichen Wert verringert werden, so dass keine
10 störende Blockierung der Edelmetallzentren auf dem Katalysator mehr eintritt. Eine für den Prozess zur Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff zu Vinylacetat erfindungsgemäß ausreichende Konzentration von CO im Ethylen liegt zwischen 50-500 ppmv CO, je nach den Reaktionsbedingungen im Oxacylierungsprozess und den spezifischen Eigenschaften des Oxacylierungskatalysators. Geeignete Reaktionsbedingungen für den Oxacylierungsprozess sind vorzugsweise ein Reaktionsdruck von 1-25 bar Überdruck, bevorzugt 6-16 bar Überdruck, besonders bevorzugt 8-10 bar Überdruck. Die Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas vor dem Reaktor am Eingang zur Katalysatorschüttung muss unterhalb der Sauerstoffgrenzkonzentration, bei welcher das Reaktionsgasgemisch nicht mehr zündfähig ist, liegen. In Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der übrigen Gaszusammensetzung liegt diese Sauerstoffgrenzkonzentration unter den genannten üblichen Reaktionsbedingungen der Oxacylierung im Bereich
20 von 10-12 Vol.-% Sauerstoffgehalt. Entsprechend ist ein Sauerstoffgehalt unterhalb von 10 Vol.-% für die Oxacylierung bevorzugt, zwischen 5-8 Vol.-% besonders bevorzugt. Der Ethylengehalt im Reaktionsgas liegt zwischen 25 und 80 Vol.-%. Die Kühlmitteltemperatur des Reaktors wird bevorzugt im Bereich zwischen 100 und 200°C gewählt wobei sich eine Katalysatortemperatur von bevorzugt 120 bis 200°C einstellen soll.
30

Eine weitere Möglichkeit den CO-Gehalt des Ethylens auf einen erfindungsgemäßen Konzentration zu senken ist die Umwandlung
35 von CO in CO₂, da CO₂ den Katalysator zur Herstellung von Vinylacetat wesentlich weniger beeinträchtigt als CO. Diese Umwandlung kann stöchiometrisch über leicht Sauerstoff-abgebende Stoffe erfolgen, oder unter Mithilfe eines Katalysators mit

sonstigen Sauerstoffträgern oder gasförmigem Sauerstoff erfolgen. Geeignete Methoden sind z.B. aus US 7,544,634; US 6,548,446; US 6,849,571; US 7,560,410 oder US 5,045,297 bekannt.

5

Eine weitere Möglichkeit den CO-Gehalt des Ethylens auf eine erfindungsgemäßen Konzentration zu senken ist die Umwandlung von CO in CH_4 , da CH_4 den Katalysator zur Herstellung von Vinylacetat wesentlich weniger beeinträchtigt als CO. Dazu wird
10 das zu behandelnde Gasgemisch mit reduzierenden, Wasserstoffübertragenden Reagenzien behandelt, bevorzugt einem Hydrierungs- bzw. Methanisierungskatalysator und molekularem Wasserstoff. Derartige Verfahren sind beispielsweise aus US 4,172,053, US 2010/0093525, oder US 7,560,496 bekannt.

15

Das Kohlenmonoxid kann aber auch mit einem flüssigen oder festen Absorptionsmittel direkt oder nach Umwandlung des CO in CO_2 oder eine andere Verbindung aus dem Ethylen abgetrennt werden. Bevorzugt nutzt man ein Adsorptionsmittel, welches Kohlenmonoxid stärker bindet als Ethylen (C_2H_4). Besonders geeignet sind
20 flüssige oder feste Adsorbentien die Kupfer enthalten (US 4,277,452; US 2010/0115994; US 5,922,640; US 4,950,462; US 3,658,463; J. A. Hogendoorn et al., The Chemical Engineering Journal 59 (1995) 243-252). Geeignete kommerzielle Adsorbentien
25 sind z.B. die Festadsorbentien, Typ Puristar[®] R3-16 käuflich erhältlich bei BASF und PolyMax[®] 301 käuflich erhältlich bei Süd-Chemie AG.

Kohlenmonoxid und Ethylen können auch über ihre unterschiedlichen Membranpermeation getrennt, bzw. der Kohlenmonoxidgehalt im
30 Ethylen reduziert werden. Bevorzugt benutzt man eine Membran die Kohlenmonoxid leichter gegenüber C_2H_4 passieren lässt.

Alle in den Beispielen beschriebenen Versuche wurden in einem
35 in Fig. 1 dargestelltem Reaktionssystem bei einem Reaktionsüberdruck von 8,8 bar durchgeführt. Über die Dosierung 1 wird Essigsäure, die Dosierung 2 Ethylen und die Dosierung 3 Argon einem Verdampfer zugeführt. Das homogen gemischte Gas bestehend

aus Ar, C₂H₄ und CH₃COOH wird in der Mischdüse 4 mit Sauerstoff 4a gemischt. Die Gasmischung aus O₂, C₂H₄, Ar und CH₃COOH wird einem Rohrreaktor 5 mit ölgekühlter Außenwand (Ölkühler 5a), der eine Festbettkatalysatorschüttung 6 enthält, zugeführt. Als
5 Katalysator kommt ein Legierungskatalysator vom Pd/Au-Typ wie er z.B. in US 20100022796, WO/1998/052688, US 5,691,267 oder US 6,207,610, beschrieben ist, vorzugsweise auf einem ringförmigen, rein mesoporösen SiO₂-Träger zum Einsatz. Durch Überleiten des Gasgemisches über den Katalysator wird Vinylacetat erzeugt.
10 Das Vinylacetat-haltige Gasgemisch wird über die Leitung 7 zum Kondensator 8 geleitet. Im Kondensator 8 wird eine Vinylacetat-verarmte Gasphase gewonnen die nach einer analytischen Bestimmung der Komponenten dieser Mischung einer Abgasverbrennung 9 zugeführt wird. Die flüssige Phase aus dem Kondensator 8 wird
15 über Leitung 10 abgeführt und nach der Bestimmung des Wasser-, Essigsäure- und Vinylacetatgehaltes sowie Massenstromes der weiteren Verwendung zugeführt.

Die Raum-Zeit-Leistung für Vinylacetat wurde in allen Beispielen nach folgender Formel berechnet:
20

$$RZL_{VAC} = \text{Vinylacetatproduktion [g/h]} / \text{Katalysatorvolumen [l]}$$

Die Selektivität der Reaktion zu Vinylacetat wurde in allen Beispielen folgendermaßen berechnet:
25

$$S_{VAC} = \text{Vinylacetatproduktion [mol/h]} * 4 / (\text{Vinylacetatproduktion [mol/h]} * 4 + \text{CO}_2\text{-Produktion [mol/h]})$$

30 Im Reaktorabstrom konnte kein Kohlenmonoxid nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 10 ppmv). Die technisch übliche Kreislaufführung des Vinylacetatprozesses mit Rückführung der nicht-kondensierbaren Anteile des Reaktorabstromes (Ethylen/Argon/CO₂) zum Reaktoreintritt ist also auch mit einem Kohlenmonoxidgehalt von 30-500 ppmv ohne Anreicherung des Kohlenmonoxides im Kreisgas des Prozesses möglich.
35

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel nicht erfindungsgemäß) zeigt die Leistung die in der Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff erzielt wird wenn Ethylen aus fossilen Quellen mit einer CO-Spezifikation < 10 ppmv eingesetzt wird.

5

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel nicht erfindungsgemäß) zeigt die Leistung die in der Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff erzielt wird, wenn Ethylen eingesetzt wird, das aus der Dehydratisierung von Ethanol biologischen Ursprunges
10 stammt, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurde und einen CO-Gehalt von 850 ppmv aufwies.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß) zeigt die Leistung die in der Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff erzielt
15 wird, wenn Ethylen eingesetzt wird, das aus der Dehydratisierung von Ethanol biologischen Ursprunges stammt und einen CO-Gehalt von ca. 289 ppmv aufwies.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß) zeigt die Leistung die in der Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff erzielt
20 wird, wenn Ethylen eingesetzt wird, das aus der Dehydratisierung von Ethanol biologischen Ursprunges stammt und einen CO-Gehalt von ca. 278 ppmv aufwies.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel nicht erfindungsgemäß) zeigt die Leistung die in der Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff erzielt wird, wenn unter den Versuchsbedingungen von
25 Beispiel 3 und 4 Ethylen aus fossilen Quellen mit einer CO-Spezifikation < 10 ppmv eingesetzt wird.

30

Beispiel 6 (erfindungsgemäß) zeigt die Leistung die in der Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff erzielt
35 wird, wenn Ethylen eingesetzt wird, das aus der Dehydratisierung von Ethanol biologischen Ursprunges stammt und einen CO-Gehalt von 90 ppmv aufwies.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß) zeigt die Leistung die in der Oxacylierung von Ethylen mit Essigsäure

und Sauerstoff erzielt wird, wenn unter den Versuchsbedingungen von Beispiel 6 (erfindungsgemäß) Ethylen eingesetzt wird, das einen CO-Gehalt von unter 10 ppmv aufwies.

Tabelle 1 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse bei einem Reaktionsüberdruck von 8,8 bar.

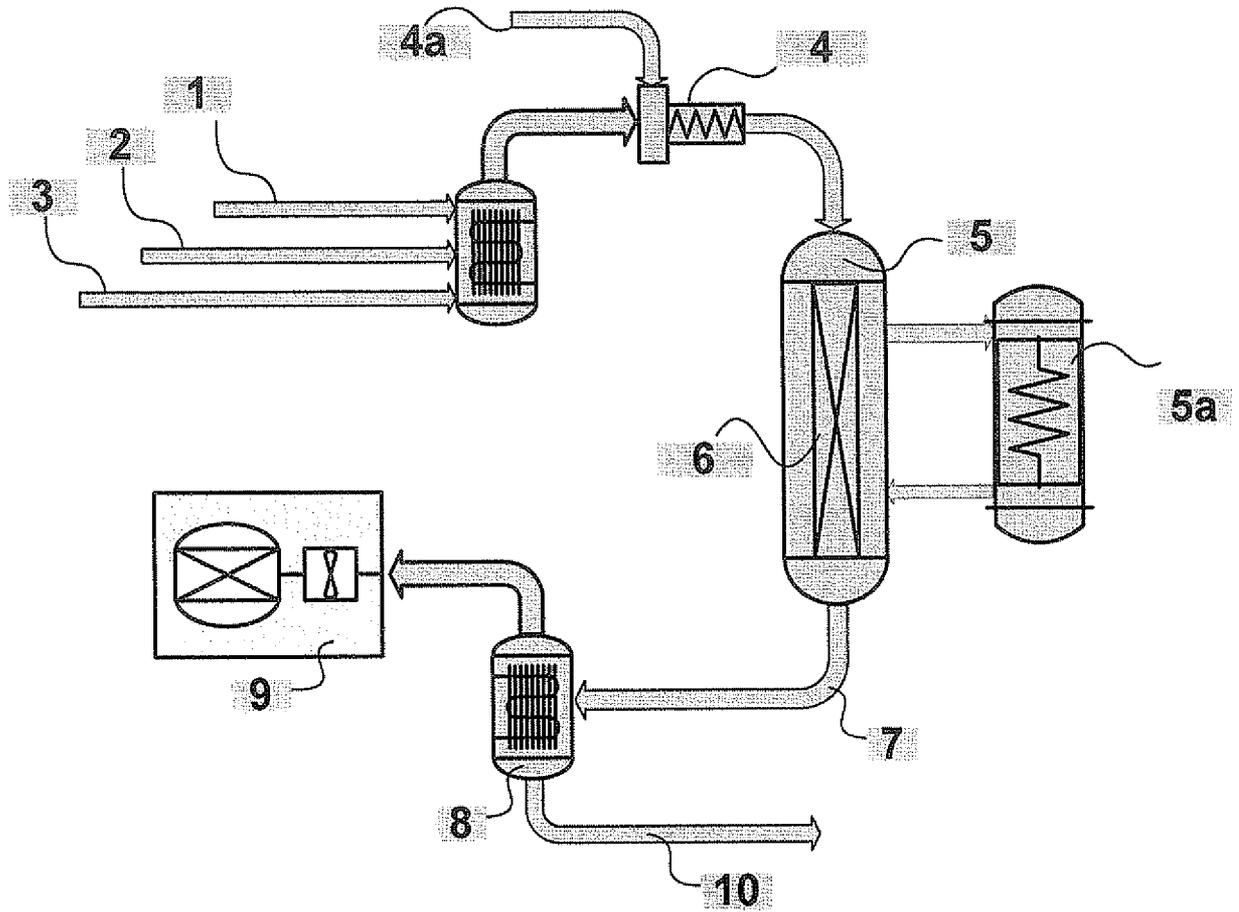
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
	Vergleich	Vergleich	erfindungsgemäß	erfindungsgemäß	Vergleich	erfindungsgemäß	Vergleich
CO-Gehalt im Ethylen	< 10	850	289	278	<10	90	<10
Ölbadtemperatur	137	147	146,5	148,4	148	145	145
Hot-Spot-Temperatur	169	170	176	165	167	160	160
Ethylen-Dosierung	255,0	255	159	148,7	148,7	148,34	148,65
Essigsäure-Dosierung	152,6	152,6	190,6	146,7	146,7	146,7	146,7
Sauerstoff-Dosierung	23,37	23,37	26,01	23,9	23,9	23,9	23,9
Argon-Dosierung	89,2	89,2	263	305,4	305,4	305,3	305,3
Vinylacetat Selektivität	91	80	85	82	91	93,5	93,7
Vinylacetat RZL	787	150	532	323	485	545	530

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat bei dem in einem Reaktor Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff in einer heterogen katalysierten Oxacylierungsreaktion an einem Edelmetallkatalysator zu Vinylacetat umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen durch Dehydratisierung von Ethanol biologischen Ursprungs gewonnen wurde und der Ethylenzustrom zum Reaktor eine CO-Konzentration 30 bis 500 part per million volume (ppmv) aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die CO-Konzentration zwischen 50-150 ppmv liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Edelmetallkatalysator eines oder mehrere der Metalle Ru, Rh, Pd, Ir und Pt, bevorzugt Palladium oder Palladium/Gold enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die CO-Konzentration im Ethylen durch Oxidation von CO zu CO₂ erniedrigt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die CO-Konzentration im Ethylen durch Hydrierung von CO zu CH₄ erniedrigt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die CO-Konzentration im Ethylen durch Adsorption von CO an einem flüssigen oder festen selektiven Adsorptionsmittel erniedrigt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 u. 6, dadurch gekennzeichnet, dass das selektive Adsorptionsmittel Kupfer enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen aus Ethanol durch Dehydratisierung gewonnen wird und der Dehydratisierungsprozess so modifiziert ist,

dass der Kohlenmonoxidgehalt im erzeugten Ethylen ohne weitere externe Reinigungsmaßnahmen unter 500 ppmv, vorzugsweise unter 150 ppmv, besonders bevorzugt unter 50 ppmv liegt.

Fig. 1: Vinylacetat-Reaktionssystem



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/070261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C1/24 C07C67/055
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101 798 265 A (UNIV TIANJIN) 11 August 2010 (2010-08-11) cited in the application the whole document	1,3-8
A	----- US 2011/160419 A1 (DUBOIS JEAN-LUC [FR]) 30 June 2011 (2011-06-30) claims	1-8
A	----- KLAUSMEIER WILLIAM H: "Biomass chemicals production by thermochemical conversion", BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING SYMPOSIUM, JOHN WILEY & SONS, US, no. 13, 1 January 1983 (1983-01-01), pages 81-97, XP002519624, ISSN: 0572-6565 page 87; table IV ----- -/--	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 March 2013	Date of mailing of the international search report 08/04/2013
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer O'Sullivan, Paul
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/070261

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GÜNTER ROSCHER: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Vinyl Esters", 15 June 2000 (2000-06-15), ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO KGAA, WEINHEIM, PAGE(S) 1 - 18, XP002519625, page 6</p> <p>-----</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/070261

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101798265	A	11-08-2010	NONE

US 2011160419	A1	30-06-2011	CN 102099325 A 15-06-2011
			CN 102216252 A 12-10-2011
			EP 2300411 A2 30-03-2011
			EP 2303808 A2 06-04-2011
			FR 2934264 A1 29-01-2010
			JP 2011528705 A 24-11-2011
			JP 2012501299 A 19-01-2012
			KR 20110041535 A 21-04-2011
			US 2011124913 A1 26-05-2011
			US 2011160419 A1 30-06-2011
			WO 2010010291 A2 28-01-2010
			WO 2010010298 A2 28-01-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/070261

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C1/24 C07C67/055
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 101 798 265 A (UNIV TIANJIN) 11. August 2010 (2010-08-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,3-8
A	US 2011/160419 A1 (DUBOIS JEAN-LUC [FR]) 30. Juni 2011 (2011-06-30) Ansprüche	1-8
A	KLAUSMEIER WILLIAM H: "Biomass chemicals production by thermochemical conversion", BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING SYMPOSIUM, JOHN WILEY & SONS, US, Nr. 13, 1. Januar 1983 (1983-01-01), Seiten 81-97, XP002519624, ISSN: 0572-6565 Seite 87; Tabelle IV	1-8
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. März 2013	08/04/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter O'Sullivan, Paul
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GÜNTER ROSCHER: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Vinyl Esters", 15. Juni 2000 (2000-06-15), ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO KGAA, WEINHEIM, PAGE(S) 1 - 18, XP002519625, Seite 6</p> <p>-----</p>	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/070261

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 101798265	A	11-08-2010	KEINE

US 2011160419	A1	30-06-2011	CN 102099325 A 15-06-2011
			CN 102216252 A 12-10-2011
			EP 2300411 A2 30-03-2011
			EP 2303808 A2 06-04-2011
			FR 2934264 A1 29-01-2010
			JP 2011528705 A 24-11-2011
			JP 2012501299 A 19-01-2012
			KR 20110041535 A 21-04-2011
			US 2011124913 A1 26-05-2011
			US 2011160419 A1 30-06-2011
			WO 2010010291 A2 28-01-2010
			WO 2010010298 A2 28-01-2010
