



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 11 707 T2 2004.04.29

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 985 657 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 11 707.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 305 876.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 23.07.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 15.03.2000

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 01.10.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.04.2004

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

C07C 69/01

(30) Unionspriorität:  
**9817362** 11.08.1998 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:  
**BP Chemicals Ltd., London, GB**

(72) Erfinder:  
**Williams, Bruce Leo, Hull HU12 8DS, GB; Bristow,  
Timothy Crispin, Hull HU12 8DS, GB; Clarke,  
Robert William, Hull HU12 8DS, GB; Baker,  
Michael James, Sunbury on Thames, Middlesex,  
TW16 7LN, GB**

(74) Vertreter:  
**Lederer & Keller, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **Verbessertes Verfahren zur 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 eingeleitet, 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 kann durch Acetoxylierung von Ethylen in Gegenwart eines palladiumhaltigen Katalysators hergestellt werden. Zusätzlich zu Vinylacetat wird Kohlendioxid als Nebenprodukt erzeugt.
- [0003] Beim kommerziellen Betrieb werden Vinylacetatprodukt und nicht umgesetztes Ethylen aus den Gasen, die das Reaktionsgefäß verlassen, gewonnen. Nicht umgesetztes Ethylen wird zusammen mit frischem Ethylen in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Das zurückgeführte Ethylen enthält etwas Kohlendioxid und andere Nebenprodukte ebenso wie Inertgase, wie Stickstoff und/oder Argon. Die Gegenwart dieser Komponenten begrenzt die Konzentration von Ethylen in der Beschickung zu dem Reaktionsgefäß.
- [0004] Die Faktoren, die die Selektivität des Verfahrens hin zu Vinylacetat beeinflussen, werden nicht vollständig verstanden. Die allgemeine Ansicht, die von Fachleuten hierzu eingenommen wird, ist, dass sobald die Konzentration von Ethylen in der Reaktantenmischung einen Schwellenwert überschreitet, die Bildungsrate für Vinylacetat von der Konzentration von Ethylen unabhängig wird. Die Begründung für diese Ansicht liegt darin, dass auch, wenn Ethylen an der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe beteiligt ist, die Rate der Bildung von Vinylacetat im Hinblick auf Ethylen nach null geht, sobald eine Menge, die größer als die stöchiometrische Menge an Ethylen ist, überschritten wird. In anderen Worten, solange ein Überschuss von Ethylen in der Reaktantenmischung vorhanden ist, sollte die Größenordnung dieses Überschusses keinen Einfluss auf die Menge an erzeugtem Vinylacetat haben.
- [0005] Diese allgemeine Ansicht oder dieses technische Vorurteil wird gestützt durch experimentelle Daten bei Davidson et al.
- [0006] (Front. Chem. React. Eng., 1984, (1) 300–313). Die Daten zeigen, dass bei Acetoxylierungsreaktionen, die bei atmosphärischem Druck ausgeführt werden, die Menge an Vinylacetat, die erzeugt wird, im Wesentlichen konstant bleibt, wenn die Ethylenkonzentration auf 31,6 Mol-% bis 47,4 Mol-% erhöht wird.
- [0007] Das technische Vorurteil erstreckt sich auch auf Acetoxylierungsreaktionen, die über atmosphärischem Druck ausgeführt werden. Bei Abel et al. (Chem. Eng. Technol. 17 (1994) 112–118) werden Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff zusammen bei einem Gesamtdruck von 8 barg umgesetzt. Das Dokument gibt an, dass die Bildungsrate für Vinylacetat unabhängig von der Konzentration von Ethylen in der Reaktionsmischung ist, vorausgesetzt, dass die Konzentration des Ethylens, das den Reaktor verlässt, über 30 Mol-% liegt. Um sicherzustellen, dass die Konzentration im Effluens diesen Wert übersteigt, werden Ethylenbeschickungskonzentrationen von 57 Mol-% angewendet.
- [0008] R. S. Shetty und S. B. Chandalia schlagen in Metall and Minerals Review Dec. 1970, 35–40 vor, dass bei einem industriellen Verfahren eine Ethylenkonzentration von mehr als etwa 65% ausgewählt werden kann, um außerhalb der Explosionsgrenze zu bleiben. In einem Versuch unter Verwendung einer Gasmischung, die ein Molverhältnis von Ethylen : Sauerstoff von 69,3 : 30,7 enthält, verändert sich jedoch die Katalysatoraktivität rapid mit der Zeit. Weiterhin ist die Konzentration von Essigsäure und damit die Ethylenkonzentration nicht erkennbar. Es ist auch nicht klar, ob Ethylen gewonnen und zurückgeführt wurde.
- [0009] Nakamura et al. beschreiben in J. Catal. 17 (1970) 366–374 die Wirkung von Kaliumacetat auf die katalytische Aktivität eines Palladiumkatalysators mit einem Beschickungsgas aus Ethylen : Sauerstoff : Essigsäure 80 : 10 : 10 (**Fig. 4**). Es ist jedoch nicht erkennbar, dass Ethylen rückgeführt würde, noch wird irgendeine nützliche Wirkung einer hohen Ethylenkonzentration beschrieben.
- [0010] Samanos et al. beschreiben in J. Catal. (1971) 23, 19–30, dass die Reaktionsrate, mit der Vinylacetat gebildet wird, linear mit dem Ethylenpartialdruck variiert, wohingegen die Rate, mit der Kohlendioxid gebildet wird, konstant bleibt. Es ist jedoch nicht erkennbar, ob bei diesem Versuch Ethylen gewonnen und rückgeführt wird.
- [0011] EP-A 0 847 952 und EP-A 0 685 449 offenbaren Verfahren für die Acetoxylierung von Ethylen bei der Herstellung von Vinylacetat, wobei die Menge an Ethylen in der Beschickung in Molin einem Bereich von 30 bis 70% liegt.
- [0012] Es wurde nun gefunden, dass dann, wenn Vinylacetat über atmosphärischen Druck erzeugt wird, die Selektivität hin zu Vinylacetat ansteigt, wenn die Konzentration von Ethylen in der Reaktantenmischung 72 Mol-% bis 85 Mol-% ist. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu dem technischen Vorurteil im Stand der Technik.
- [0013] Somit liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat, wobei das Verfahren die Stufen umfasst, dass:
- (a) Ethylen, Essigsäure und ein sauerstoffhaltiges Gas in einen Reaktor eingeleitet werden,
  - (b) Ethylen, Essigsäure und sauerstoffhaltiges Gas in Gegenwart eines Katalysatormaterials in dem Reaktor umgesetzt werden, um Vinylacetat oberhalb atmosphärischem Druck herzustellen,
  - (c) aus dem Reaktor Gase abgezogen werden, die nicht umgesetztes Ethylen, Vinylacetat, Kohlendioxid als Nebenprodukt und Inertgase, wie Stickstoff und/oder Argon enthalten;
  - (d) aus den aus dem Reaktor abgezogenen Gasen nicht umgesetztes Ethylen gegebenenfalls zusammen

mit kleineren Mengen an Kohlendioxid und Inertgasen gewonnen wird und

(e) das in Stufe (d) wiedergewonnene Ethylen und zusätzliches Ethylen in den Reaktor in Stufe (a) eingeleitet wird, wobei die Menge an Ethylen in der vereinigten Beschickung in den Reaktor 72 bis 85 Mol-% ist.

[0014] Bevorzugt beinhaltet das Verfahren weiterhin die Stufe, dass das erzeugte Vinylacetat gewonnen wird.

[0015] Die vorliegende Erfindung liefert einen neuen und kosteneffektiven Weg zur Herstellung von Vinylacetat oberhalb atmosphärischem Druck, 0 Pa (0 barg) Überdruck. Die Reaktion kann bei einem Druck zwischen  $5 \times 10^4$  Pa Überdruck (0,5 barg) und  $2 \times 10^6$  Pa Überdruck (**20** barg), bevorzugt zwischen  $6 \times 10^5$  Pa Überdruck (6 barg) und  $1,4 \times 10^6$  Pa Überdruck (**14** barg) und am meisten bevorzugt zwischen  $7 \times 10^5$  Pa Überdruck (7 barg) und  $1,2 \times 10^6$  Pa Überdruck (**12** barg) durchgeführt werden. Es wird angenommen, dass diese Druckbedingungen die Wechselwirkung zwischen Ethylen und der Oberfläche des Katalysators so beeinflussen, dass ein Anstieg der Selektivität hin zur Erzeugung von Vinylacetat beobachtet wird, wenn die Menge an Ethylen in der Beschickung 72 bis 85 Mol-% ist. Diese Wirkung ist überraschend: Es wird erwartet, dass die Rate der Vinylacetaterzeugung bezogen auf Ethylen nullter Ordnung ist, sobald eine Anfangsethylenkonzentration von mindestens 57 Mol-% angewendet wird, wie von Abel et al. (Chem. Eng. Technol. 17 (1994), 112–118) gelehrt.

[0016] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, kann der Anstieg der Selektivität erklärt werden durch eine Kombination von zwei Faktoren. Es wurde auch gefunden, dass zusätzlich zur Erhöhung der Menge an erzeugtem Vinylacetat ein Anstieg der Menge an Ethylen in der Beschickung die Menge an erzeugtem Kohlendioxid als Nebenprodukt reduziert. Dies kann wiederum die Menge an Kohlendioxid vermindern, die von dem wiedergewonnenen nicht umgesetzten Ethylen abgetrennt wird und/oder die Menge an Kohlendioxid, die in den Reaktor mit dem gewonnenen Ethylen zurückgeführt wird.

[0017] Der Katalysator der vorliegenden Erfindung kann ein Festbett oder Wirbelbettkatalysator sein. Bevorzugt wird ein Wirbelbettkatalysator in einem Wirbelbettreaktor angewendet.

[0018] Der Katalysator enthält geeigneterweise ein Metall der Gruppe VIII und einen Promotor. Bevorzugt enthält der Katalysator weiterhin einen Co-Promotor. Diese Verbindungen sind geeigneterweise auf einem Träger.

[0019] Im Hinblick auf das Metall der Gruppe VIII ist das bevorzugte Metall Palladium. Das Metall kann in einer Konzentration von mehr als 0,2 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,5 Gew.-%, insbesondere etwa 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, vorhanden sein. Die Metallkonzentration kann bis zu 10 Gew.-% sein. Geeignete Quellen für Palladium schließen Palladium(II)chlorid, Natrium- oder Kaliumtetrachloropalladat(II) ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  oder  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ), Palladiumacetat, Palladium(II)nitrat,  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  oder Palladium(II)sulfat ein.

[0020] Zusätzlich zu dem Metall der Gruppe VIII enthält der Katalysator einen Promotor. Geeignete Promotoren schließen Gold, Kupfer und/oder Nickel ein. Ein bevorzugter Promotor ist Gold. Geeignete Quellen für Gold schließen Goldchlorid, Tetrachlorgoldsäure ( $\text{HAuCl}_4$ ),  $\text{NaAuCl}_4$ ,  $\text{KAuCl}_4$ , Dimethylgoldacetat, Bariumacetatoaurat oder Goldacetat ein. Die bevorzugte Goldverbindung ist  $\text{HAuCl}_4$ . Das Promotormetall kann in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% des fertigen Katalysators vorhanden sein.

[0021] Die Katalysatorzusammensetzung kann ein Co-Promotormaterial enthalten. Geeignete Co-Promotoren schließen Metalle der Gruppe I, der Gruppe II, Lanthanide oder Übergangsmetalle ein, z. B. Cadmium, Barium, Kalium, Natrium, Eisen, Mangan, Nickel, Antimon und/oder Lanthan, die in dem fertigen Katalysator als Salze vorhanden sind, z. B. Acetatsalz. Die bevorzugten Salze sind Kalium- oder Natriumacetat. Der Co-Promotor kann in der Katalysatorzusammensetzung in einer Konzentration von bis zu 15% vorhanden sein. Wenn der Katalysator ein Festbettkatalysator ist, liegt die Co-Promotorkonzentration bevorzugt zwischen 3 und 11 Gew.-%. Wenn der Katalysator ein Wirbelbettkatalysator ist, und die Essigsäure in den Reaktor in flüssiger Form eingeleitet wird, kann der Co-Promotor in einer Konzentration von bis zu 6 Gew.-%, bevorzugt 3,5 bis 5,5 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% vorhanden sein. Wenn der Katalysator ein Wirbelbettkatalysator ist und die Essigsäure in den Reaktor in Dampfform eingeleitet wird, kann der Co-Promotor in einer Konzentration von bis zu 11 Gew.-% bezogen auf den Gesamtkatalysator vorhanden sein.

[0022] Die Aktivität des Katalysators kann mit der Zeit abnehmen. Insbesondere aufgrund der flüchtigen Natur des Co-Promotors nimmt der Anteil des Co-Promotors in dem Katalysatormaterial mit der Zeit ab, was zu einem Verlust an Katalysatoraktivität führt. Um eine konstante Konzentration an Co-Promotor in dem Katalysator aufrechtzuerhalten, kann frischer Co-Promotor zu dem Katalysator während der Reaktion zugegeben werden. Dies kann geeigneterweise durchgeführt werden, indem das Co-Promotormaterial zu der flüssigen Essigsäurebeschickung oder der flüssigen Recycle-Essigsäure zugegeben wird. Alternativ kann zusätzlicher Co-Promotor als Lösung, z. B. in Wasser, eingeleitet werden oder in Säure direkt durch Sprühen durch eine geeignete Injektionsvorrichtung, z. B. eine Düse.

[0023] Das Katalysatormaterial ist ein Katalysator auf einem Träger. Geeignete Katalysatoreenträger schließen poröses Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Siliciumdioxid/Titanoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid oder Kohlenstoff ein. Bevorzugt ist der Träger Siliciumdioxid. Geeigneterweise kann der Träger ein Porenvolumen von 0,2 bis 3,5 ml/g Träger, eine Oberfläche von 5 bis 800 m<sup>2</sup>/g Träger und eine scheinbare Schütttdichte von 0,3 bis 1,5 g·ml haben. Der Träger kann typischerweise eine solche Teilchengröße/Verteilung haben, dass mindestens 60% der Katalysatorteilchen einen Teilchendurchmesser unter  $2 \times 10^{-4}$  m (200 µm)

haben. Bevorzugt haben mindestens 50%, bevorzugter mindestens 80% und am meisten bevorzugt mindestens 90% der Katalysatorteilchen einen Teilchendurchmesser von weniger als  $1,05 \times 10^{-4}$  m (105 µm). Bevorzugt haben nicht mehr als 40% der Katalysatorteilchen einen Durchmesser von weniger als  $4 \times 10^{-5}$  m (40 µm). [0024] Der Katalysator kann mit jeder geeigneten Methode hergestellt werden. Geeigneterweise beinhaltet die erste Stufe des Katalysatorherstellungsverfahrens die Imprägnierung des Trägermaterials mit einer Lösung, die das erforderliche Metall der Gruppe VIII und das Promotormetall in Form löslicher Salze enthält. Beispiele für solche Salze sind lösliche Halogenidderivate. Die Imprägnierungslösung ist bevorzugt eine wässrige Lösung und das Volumen der verwendeten Lösung ist so, dass es 50 bis 100 des Porenvolumens des Trägers, bevorzugt 50 bis 99% des Porenvolumens entspricht.

[0025] Der imprägnierte Träger wird bei Umgebungsdruck oder vermindertem Druck und bei Umgebungstemperatur bis 150°C, bevorzugt 60 bis 130°C getrocknet vor der Reduktion der Metalle. Um die 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 eine vollständige Reduktion zu bewirken.

[0026] Nachdem die oben beschriebenen Stufen durchgeführt worden sind, wird der reduzierte Katalysator mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Der getrocknete Träger wird dann mit der erforderlichen Menge an Co-Promotor imprägniert und danach getrocknet. Alternativ wird das nasse, reduzierte, gewaschene Material mit dem Co-Promotor imprägniert und dann getrocknet.

[0027] Die Methode der Katalysatorherstellung kann variiert werden, um die Katalysatorleistung zu optimieren im Hinblick auf die Maximierung der Vinylacetatausbeute und Selektivität.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst, dass Ethylen, flüssige Essigsäure und ein sauerstoffhaltiges Gas in Gegenwart des Katalysatormaterials umgesetzt werden. Ethylen kann in im Wesentlichen reiner Form oder vermischt mit einem oder mehreren der Gase Stickstoff, Methan, Ethan, Kohlendioxid und Wasser in Form von Dampf vermischt oder mit einem oder mehreren der Gase Wasserstoff, C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Alkenen oder Alkanen vermischt verwendet werden.

[0029] Die Menge an Ethylen in der vereinigten Beschickung des Reaktors ist 72 bis zu 85 Mol-%. Die obere Grenze der Ethylenkonzentration bei der vereinigten Beschickung wird bestimmt durch eine Anzahl von Faktoren einschließlich (a) der Notwendigkeit, Sauerstoff und Essigsäurerestkanten in der Beschickung zu haben und (b) dem Verlust von Ethylen in der Gasspülung aus dem Reaktor, um Kohlendioxid und andere Nebenprodukte, und Inertgase, wie Stickstoff und/oder Argon zu entfernen. Bevorzugt ist die Menge an Ethylen in der vereinigten Beschickung im Bereich von 72 bis 80 Mol-%.

[0030] Der Betrieb mit höheren Ethylenkonzentrationen kann zu einem erhöhten Verlust von Ethylen in den aus dem Reaktionssystem zur Entfernung von Kohlendioxid und Inertgasen entlüfteten Gasen führen. Wenn die Menge der Inertgase in dem System jedoch reduziert werden kann, kann die Menge an Spülgas, die entlüftet werden muss, reduziert werden und somit kann auch der Verlust von Ethylen reduziert werden. Die Notwendigkeit, Spülgas aus dem Reaktor zu entlüften, um Inertgase, wie Stickstoff und/oder Argon zu entfernen, kann auf einem oder mehreren der folgenden Wege reduziert werden:

[0031] Die Inertgase, wie Stickstoff, Methan und Ethan in dem Ethylenbeschickungsgas werden reduziert/minimiert.

[0032] Die Inertgase, wie Stickstoff und Argon in dem Sauerstoffbeschickungsgas werden reduziert/minimiert.

[0033] Die Inertgase, wie gelöster Stickstoff in der Essigsäurebeschickung werden reduziert/minimiert.

[0034] Die Inertgasspülungen der Vorrichtungen werden reduziert/ vermieden, z. B. indem Ethylen oder Kohlendioxid als Spülgas für die Vorrichtungen verwendet wird.

[0035] Kohlendioxid wird als Spülgas verwendet.

[0036] Inertgase von den Katalysatortransferschritten werden reduziert/minimiert oder Ethylen oder Kohlendioxid wird verwendet.

[0037] Die Leckage von Stickstoff in den Sauerstoff über das Nachspülungssystem wird reduziert/vermieden.

[0038] Die Luftpumpe in das Vakuumsystem bei der Produktgewinnung wird reduziert/vermieden.

[0039] Inertgase in Wasser, das für den Abgasvorwäscher verwendet wird vor dem Kohlendioxidentfernungs- system (Benfield) werden reduziert/minimiert.

[0040] Das Sauerstoffinjektionssystem wird so ausgebildet, dass die Verwendung von Inertgasen reduziert/minimiert wird.

[0041] Das sauerstoffhaltige Gas kann geeigneterweise Luft oder ein Gas, das an molekularem Sauerstoff reicher oder ärmer als Luft ist, sein. Geeigneterweise kann das Gas Sauerstoff, verdünnt mit einem geeigneten Verdünnungsmittel, z. B. Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid, sein. Bevorzugt ist das Gas Sauerstoff. Die Menge an Sauerstoff in der vereinigten Beschickung in den Reaktor wird bestimmt durch Faktoren, wie die Umwandlung und die Entflammbarkeitsgrenzen der den Reaktor verlassenden Gase. Bevorzugt ist die Menge an Sauerstoff in der vereinigten Beschickung für den Reaktor im Bereich von 4 bis 15 Mol-%, geeigneterweise 4 bis 12 Mol-%.

[0042] Die Essigsäure kann in den Reaktor in flüssiger Form eingeleitet werden. Gegebenenfalls kann etwas Essigsäure in Dampfform eingeleitet werden. Die Essigsäure muss nicht hochgereinigt sein, es kann rohe Essigsäure sein. Geeigneterweise kann die flüssige Essigsäure in den Wirkelbettreaktor mit irgendeiner geeigneten Injektionseinrichtung eingeleitet werden, z. B. durch eine Düse, in der ein Gas verwendet wird, um die Zerstäubung der Flüssigkeit zu fördern, oder es können Düsen nur zum Versprühen von Flüssigkeit verwendet werden. Außerdem kann recycelte Essigsäure in den Reaktor eingeleitet werden. Die recycelte Essigsäure, die gegebenenfalls geringe Mengen an Wasser enthält, kann mit der rohen Essigsäure vorgemischt werden oder kann in den Reaktor unter Verwendung einer getrennten Injektionseinrichtung eingeleitet werden. Geeigneterweise ist die Menge der Essigsäure in der vereinigten Beschickung für den Reaktor im Bereich von 10 bis 20 Mol-% und die Menge an Wasser ist kleiner als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, bevorzugter weniger als 3 Gew.-% der Gesamtmenge an Essigsäure und Wasser, die in den Reaktor eintritt.

[0043] Das Verfahren wird in einem Reaktor durchgeführt und kann geeigneterweise bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, bevorzugt 140 bis 210°C betrieben werden.

[0044] Das Verfahren kann in einem Festbett- oder Wirkelbettreaktor durchgeführt werden.

[0045] Nicht umgesetztes Ethylen kann aus den aus dem Reaktor abgezogenen Gasen gewonnen werden mit den Stufen, dass (i) kondensierbare Produkte aus den Gasen durch Kondensation abgetrennt werden und (ii) die Gase von Stufe (i) behandelt werden, um Ethylen zu gewinnen, z. B. durch Membrantrennung oder chemische Behandlung. Die kondensierbaren Produkte können von den abgezogenen Gasen durch Kondensation abgetrennt werden, z. B. indem ein Wärmeaustauscher verwendet wird oder indem die Gase im Gegenstrom zu einem Strom flüssiger Essigsäure und/ oder kondensierbarer Produkte, die das Vinylacetatprodukt absorbieren, abgeschreckt werden.

[0046] Die chemische Behandlung kann die Stufen umfassen, dass (a') die Gase von Stufe (i) mit Essigsäure in einem Wäscher in Kontakt gebracht werden, um restliches Vinylacetatprodukt zu entfernen; (b) das Produkt von Stufe (a') mit Wasser in einem Wäscher behandelt wird, um Essigsäure zu entfernen und (c') Kohlendioxid aus dem Ethylen in dem Produkt für Stufe (b') entfernt wird, indem es mit Kaliumcarbonat in Kontakt gebracht wird. Ein Benfield-System kann verwendet werden.

[0047] Diese und weitere Aspekte der Erfindung werden nun unter Bezugnahme auf die folgenden Versuche und beigefügten Figuren beschrieben, worin

[0048] **Fig. 1** eine schematische Darstellung eines Wirkelbettreaktors zur Verwendung in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist,

[0049] **Fig. 2** ein Diagramm der Rate der Vinylacetaterzeugung aufgetragen gegen die Ethylenkonzentration für Versuch 1 ist,

[0050] **Fig. 3** ein Diagramm der Rate der Kohlendioxiderzeugung aufgetragen gegen die Ethylenkonzentration für Versuch 1 ist,

[0051] **Fig. 4** ein Diagramm der Selektivität der Vinylacetaterzeugung aufgetragen gegen die Ethylenkonzentration für Versuch 1 ist und

[0052] **Fig. 5** ein Diagramm der Selektivität der Vinylacetatproduktion aufgetragen gegen die Ethylenkonzentration für Versuch 2 ist.

## Versuch 1

### (a) Herstellung des Wirkelbettkatalysatorträgers

[0053] Ein Siliciumdioxidträger in Form von Mikrokügelchen wurde hergestellt, indem eine Mischung von Nalco Silicasol 1060 (erhalten von Nalco Chemical Company) und Degussa Aerosil® Siliciumdioxid (erhalten von Degussa Chemical Company) sprühgetrocknet wurde. In dem getrockneten Träger kamen 80% des Siliciumdioxids aus dem Sol und 20% des Siliciumdioxids aus dem Aerosil®. Die sprühgetrockneten Mikrokügelchen wurden 4 Stunden lang bei 640°C in Luft calciniert.

[0054] Die Teilchengrößeverteilung des Trägers ist wie folgt:

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

[0055] Es versteht sich, dass die Teilchengrößeverteilung, die oben angegeben ist, nicht beschränkend sein soll und dass Variationen dieser Verteilung abhängig von Reaktorgröße und Betriebsbedingungen in Betracht gezogen werden.

## (b) Herstellung des Katalysators

- [0056] Der Siliciumdioxidträger oben (1,0 kg) wurde mit einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 21,4 g Pd) und  $\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 7,23 g Au) in destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur beginnenden Nässe imprägniert. Die entstehende Mischung wurde sorgfältig gemischt, 1 Stunde lang stehen gelassen und über Nacht getrocknet.
- [0057] Das imprägnierte Material wurde dann langsam zu einer 2%igen Lösung von  $\text{N}_2\text{H}_4$  in destilliertem Wasser zugegeben und die Mischung unter gelegentlichem Rühren stehen gelassen. Danach wurde die Mischung filtriert und mit  $4 \times 8,3 \text{ l}$  destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Der Feststoff wurde dann über Nacht getrocknet.
- [0058] Das Material wurde mit einer wässrigen Lösung von KOAc (76,7 g) bis zur beginnenden Nässe imprägniert. Die entstehende Mischung wurde sorgfältig gemischt, 1 Stunde lang stehen gelassen und über Nacht getrocknet.

## (c) Herstellung von Vinylacetat

- [0059] Vinylacetat wurde erzeugt unter Verwendung eines Wirbelbettreaktors mit einem Durchmesser von 0,0381 m (1,5"). Eine schematische Darstellung des Reaktors ist in Fig. 1 unten gezeigt.
- [0060] Der Reaktor **10** definiert ein rohrförmiges Gehäuse **12** mit einem Auslass **14** und erstem und zweitem Einlass **16, 18**. Der Reaktor **10** weist weiterhin eine gesinterte Gitterplatte **20** auf, die innerhalb des Gehäuses **12** angeordnet ist.
- [0061] Im Betrieb wird der Reaktor **10** mit 300 g Wirbelbettkatalysator beschickt, um ein Wirbelbett zu bilden. Beschickungsgas mit Ethylen, Stickstoff, Sauerstoff, verdampfter Essigsäure und gegebenenfalls verdampftem Wasser wird in den Reaktor **10** über den ersten Einlass **16** eingeleitet. Sauerstoff und/oder Stickstoff werden in den Reaktor **10** über den zweiten Einlass **18** eingeleitet.
- [0062] Der Gasstrom durch die Einlässe **16, 18** wird durch Massenströmungskontrolleinrichtungen kontrolliert (nicht gezeigt). Die Essigsäure wird in den Reaktor **10** in einer Rate von 273 g/h eingeführt. Sauerstoff wird über den ersten und zweiten Einlass **16, 18** so eingeleitet, dass die Gesamtrate von Sauerstoff in den Reaktor **10** 83,3 g/h ist. Der Ethylenstrom wird variiert, wie in Tabelle 1 gezeigt. Ein konstanter volumetrischer Gasdurchsatz wird aufrechterhalten, indem der Stickstoffstrom entsprechend eingestellt wird.
- [0063] Der Druck in dem Reaktor **10** wird auf 8 barg kontrolliert und die Reaktortemperatur wird auf 152°C gehalten (gemessen an 6 Punkten innerhalb des Wirbelbetts). Alle Leitungen (nicht gezeigt), die zu dem Reaktor **10** hin und davon wegführen, werden erwärmt und auf 160°C gehalten, um zu verhindern, dass Reaktorbeschickungen und/oder Produkte darin kondensieren.
- [0064] Das gasförmige Effluens wird online analysiert unter Verwendung eines Chrompack Modell CP9000-Gaschromatographen, der sowohl mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) als auch einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) ausgestattet ist. Ethylen und Kohlendioxid werden getrennt unter Verwendung einer Poraplot-U-Säule und quantitativ ausgewertet mit TCD. Sauerstoff und Stickstoff werden auf einer Molekularsiebsäule getrennt und quantitativ ausgewertet mit TCD. Vinylacetat und Essigsäure und andere Nebenprodukte werden auf einer DB1701-Kapillarsäule getrennt und quantitativ mit FID ausgewertet.

## Ergebnisse und Diskussion

- [0065] Die Ergebnisse von Versuch 1 sind in Tabelle 1 unten gezeigt.

Tabelle 1

Bsp.	Mol-% Ethylen in Be- schi- ckung	g/h Ethylen in Be- schi- ckung	g/h Stick- stoff in Beschi- ckung	gVA/h in Pro- dukt	gCO <sub>2</sub> /h in Pro- dukt	gVA/kg -cat/h (1)	%VA Se- lekti- vität (2)
1*	20	175	503	118	25,9	393	82,3
2*	28	246	433	135	22,7	449	85,8
3*	36	316	362	141	21,0	471	87,3
4*	40	353	326	149	20,7	496	88,0
5*	40	353	326	151	20,8	503	88,1
6*	44	387	292	148	19,8	495	88,5
7*	52	458	222	158	18,4	525	89,7
8*	60	528	151	164	18,5	548	90,1

\* Vergleichsbeispiele

(1) Gramm Vinylacetat erzeugt pro kg Katalysator pro Stunde

(2) VA Selektivität = VA/(VA + % CO<sub>2</sub>) .

[0066] **Fig. 2** zeigt, wie die Rate des erzeugten Vinylacetats variiert, wenn die Konzentration von Ethylen in der Beschickungszusammensetzung ansteigt. Das Diagramm zeigt, dass dann, wenn die Ethylenkonzentration von 20 Mol-% auf 60 Mol-% erhöht wird, die Rate der Vinylacetatproduktion ansteigt.

[0067] **Fig. 3** zeigt, wie die Rate der Erzeugung von Kohlendioxid variiert, wenn die Konzentration von Ethylen in der Beschickungszusammensetzung ansteigt. Das Diagramm zeigt, dass dann, wenn die Ethylenkonzentration von 20 Mol-% auf 60 Mol-% erhöht wird, die Kohlendioxidrate abnimmt.

[0068] **Fig. 4** zeigt, wie die Selektivität des Verfahrens zunehmend selektiver wird hin zur Erzeugung von Vinylacetat, wenn die Konzentration von Ethylen zunimmt.

## Versuch 2

### (a) Herstellung des Wirbelbettkatalysatorträgers

[0069] In diesem Versuch wird ein Wirbelbettkatalysatorträger, der gemäß Versuch 1 hergestellt wurde, angewendet.

### (b) Herstellung des Katalysators

[0070] Der Wirbelbettkatalysatorträger (54,4 kg) wird mit einer Lösung von Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (enthaltend 1000 g Pd) und HAuCl<sub>4</sub>·x H<sub>2</sub>O (enthaltend 400 g Au) in destilliertem H<sub>2</sub>O bis zur beginnenden Nässe imprägniert. Die entstehende Mischung wird sorgfältig gemischt, 1 Stunde lang stehen gelassen und über Nacht getrocknet.

[0071] Ein Teil des imprägnierten Materials (18 kg) wird langsam zu einer 5%igen Lösung von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in destilliertem Wasser zugegeben. Die Mischung wird unter gelegentlichem Rühren stehen gelassen. Danach wird die Mischung filtriert und mit 4 x 200 l destilliertem H<sub>2</sub>O gewaschen. Der Feststoff wurde dann über Nacht getrocknet.

[0072] Das Material wurde mit einer wässrigen Lösung von KOAc (1,3 kg) durch Benetzen imprägniert. Die entstehende Mischung wurde sorgfältig gemischt, 1 Stunde lang stehen gelassen und über Nacht getrocknet.

### (c) Herstellung von Vinylacetat

[0073] Vinylacetat wird hergestellt unter Verwendung eines Wirbelbettreaktors mit einem Durchmesser von 0,0381 m (1,5") von Versuch 1 oben. Die Essigsäure wird in den Reaktor **10** in einer Rate von 227 g/h einge-

leitet und Sauerstoff wird in einer Rate von 83,3 g/h eingeleitet.

### Ergebnisse und Diskussion

[0074] Die Ergebnisse von Versuch 2 sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

Tabelle 2

Bsp.	Mol-% Ethylen in Be- schi- ckung	g/h Ethylen in Be- schi- ckung	g/h Stick- stoff in Beschi- ckung	gVA/h in Pro- dukt	gCO <sub>2</sub> /h in Pro- dukt	gVA/kg -cat/h (1)	%VA Se- lekti- vität (2)
9*	60	529	173	174	18,6	580	90,5
10*	66	581	120	169	17,4	562	90,8
11	72	634	67,5	175	17,5	585	91,1
12	77,4	682	19,8	167	16,1	557	91,4
13*	60	529	173	164	18,0	548	90,3
14*	54	476	226	155	17,4	517	90,1
15*	47	414	288	149	17,6	495	89,6
16*	40	353	350	144	18,6	479	88,8
17*	60	529	173	147	15,8	491	90,5

\* Vergleichsbeispiele

(1) Gramm Vinylacetat hergestellt pro kg Katalysator pro Stunde

(2) VA Selektivität = VA / (VA +  $\frac{1}{2}$  CO<sub>2</sub>) .

[0075] Die Ergebnisse von Tabelle 2 sind in chronologischer Reihenfolge aufgelistet. Wie aus einem Vergleich der Ergebnisse für die Beispiele 9, 13 und 17 zu sehen ist, wird eine bemerkenswerte Abnahme der katalytischen Aktivität im Verlauf des Versuchs beobachtet. Diese Katalysatordeaktivierung bedeutet, dass die Raten an Vinylacetat- und Kohlendioxiderzeugung der Beispiele nicht direkt verglichen werden können.

[0076] Fig. 5 zeigt, wie die Selektivität des Verfahrens zunehmend selektiv hin zur Produktion von Vinylacetat wird, wenn die Konzentration von Ethylen zunimmt.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat, wobei das Verfahren die Stufen umfasst, dass:
  - (a) Ethylen, Essigsäure und ein sauerstoffhaltiges Gas in einen Reaktor eingeleitet werden,
  - (b) Ethylen, Essigsäure und sauerstoffhaltiges Gas in Gegenwart eines Katalysatormaterials in dem Reaktor umgesetzt werden, um Vinylacetat oberhalb atmosphärischem Druck herzustellen;
  - (c) aus dem Reaktor Gase abgezogen werden, die nicht umgesetztes Ethylen, Vinylacetat, Kohlendioxid als Nebenprodukt und Inertgase, wie Stickstoff und/oder Argon enthalten;
  - (d) aus den aus dem Reaktor abgezogenen Gasen nicht umgesetztes Ethylen gewonnen wird gegebenenfalls zusammen mit kleineren Mengen an Kohlendioxid und Inertgasen und
  - (e) das in Stufe (d) wiedergewonnene Ethylen und zusätzliches Ethylen in den Reaktor in Stufe (a) eingeleitet wird, wobei die Menge an Ethylen in der vereinigten Beschickung für den Reaktor 72 bis 85 Mol-% ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Ethylen aus den aus dem Reaktor abgezogenen Gasen gewonnen wird, durch die Stufen, dass (i) kondensierbare Produkte aus den Gasen abgetrennt werden und (ii) die Gase aus Stufe (i) durch Membrantrennung oder chemische Behandlung behandelt werden, um Ethylen zu gewin-

nen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die kondensierbaren Produkte unter Verwendung eines Wärmeauschers abgetrennt werden oder indem die Gase im Gegenstrom zu einem Strom aus flüssiger Essigsäure und/oder kondensierbaren Produkten, die das Vinylacetatprodukt absorbieren, abgeschreckt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, wobei die chemische Behandlung die Stufen umfasst, dass (a') die Gase von Stufe (i) mit Essigsäure in einem Wäscher in Kontakt gebracht werden, um restliches Vinylacetatprodukt zu entfernen; (b') das Produkt von Stufe (a') mit Wasser in einem Wäscher behandelt wird, um Essigsäure zu entfernen und (c') Kohlendioxid aus dem Ethylen in dem Produkt von Stufe (b') entfernt wird durch Kontakt mit Kaliumcarbonat.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge an Ethylen in der vereinigten Beschickung für den Reaktor im Bereich von 72 bis 80 Mol-% liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge an Sauerstoff in der vereinigten Beschickung für den Reaktor im Bereich von 4 bis 15 Mol-% liegt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge an Essigsäure in der vereinigten Beschickung für den Reaktor im Bereich von 10 bis 20 Mol-% liegt.

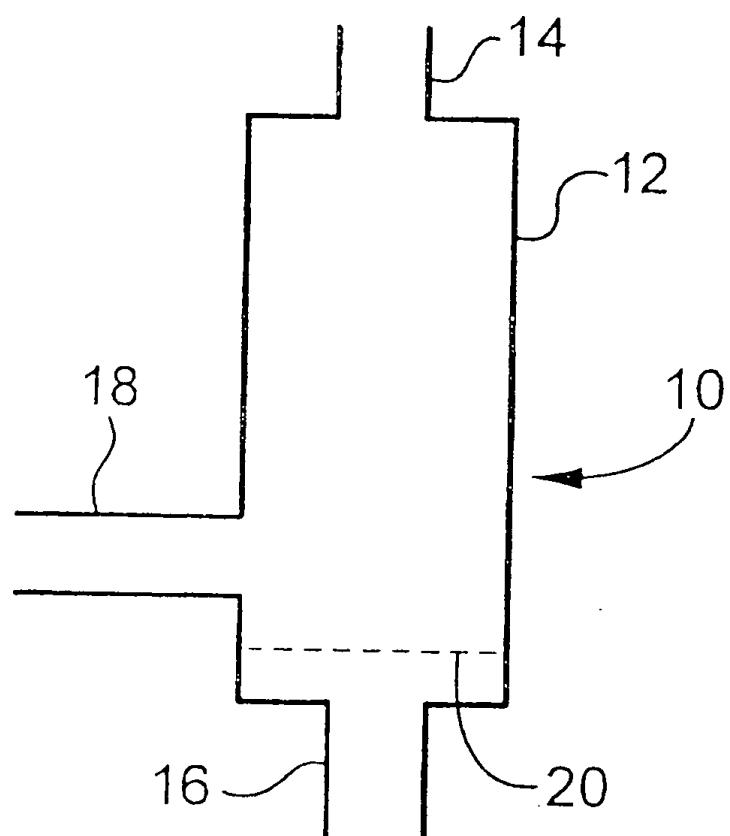
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Ethylen, Essigsäure und sauerstoffhaltiges Gas in dem Reaktor bei einem Druck von  $5 \times 10^4$  Pa Überdruck (0,5 barg) bis  $2 \times 10^6$  Pa Überdruck (**20** barg), bevorzugt  $6 \times 10^5$  Pa Überdruck (6 barg) bis  $1,4 \times 10^6$  Pa Überdruck (**14** barg), am meisten bevorzugt  $7 \times 10^5$  Pa Überdruck (7 barg) bis  $1,2 \times 10^6$  Pa Überdruck (**12** barg) umgesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Katalysatormaterial ein Metall der Gruppe VIII, bevorzugt Palladium, einen Promotor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gold, Kupfer, Nickel und Mischungen davon und gegebenenfalls einen Co-Promotor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Metall der Gruppe I, einem Metall der Gruppe II, einem Lanthanid und einem Übergangsmetall enthält.

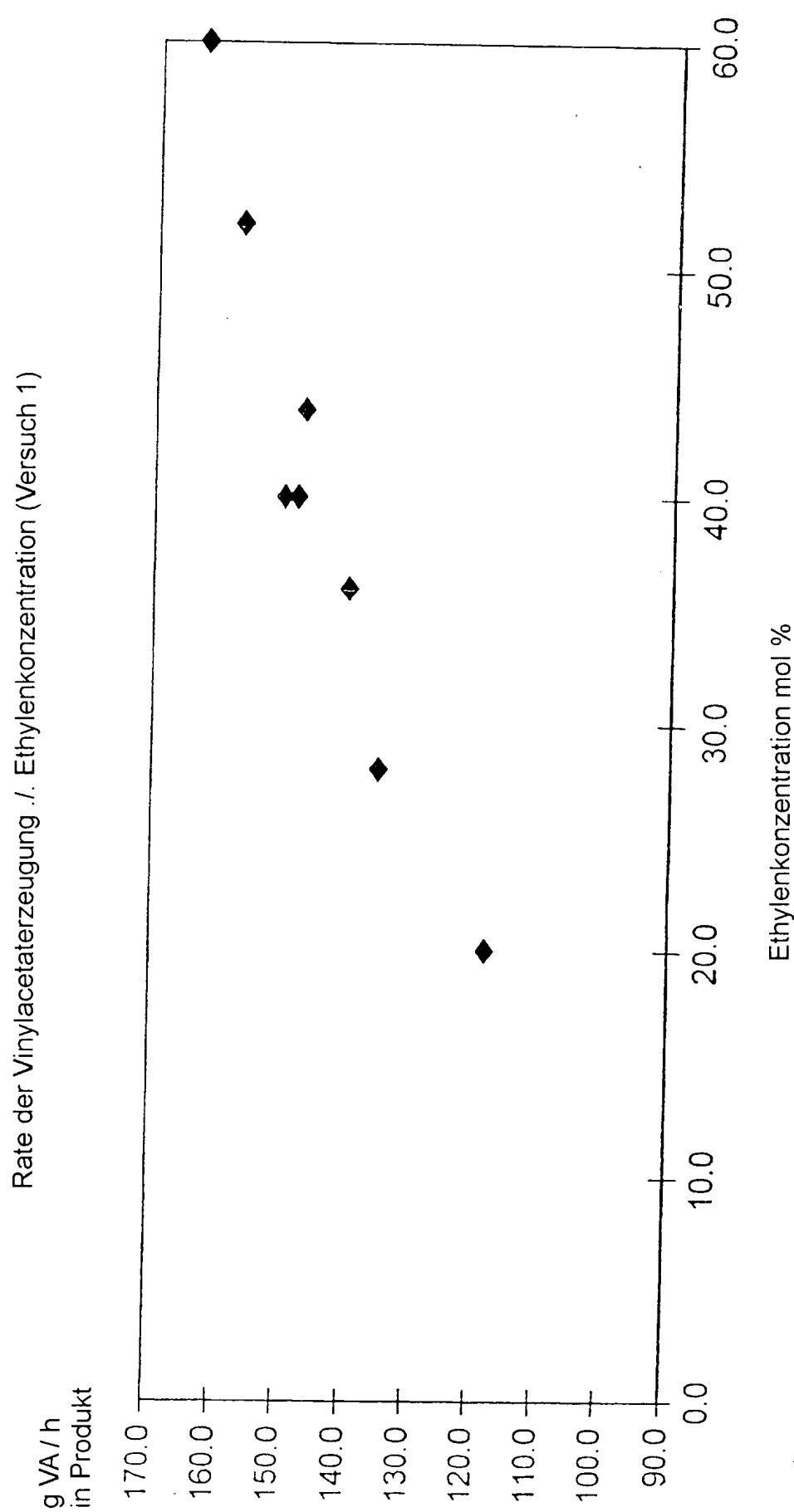
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Reaktor einen Wirbelbettreaktor umfasst und der Katalysator einen Wirbelbettkatalysator enthält.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



*Fig. 1*



*Fig. 2*

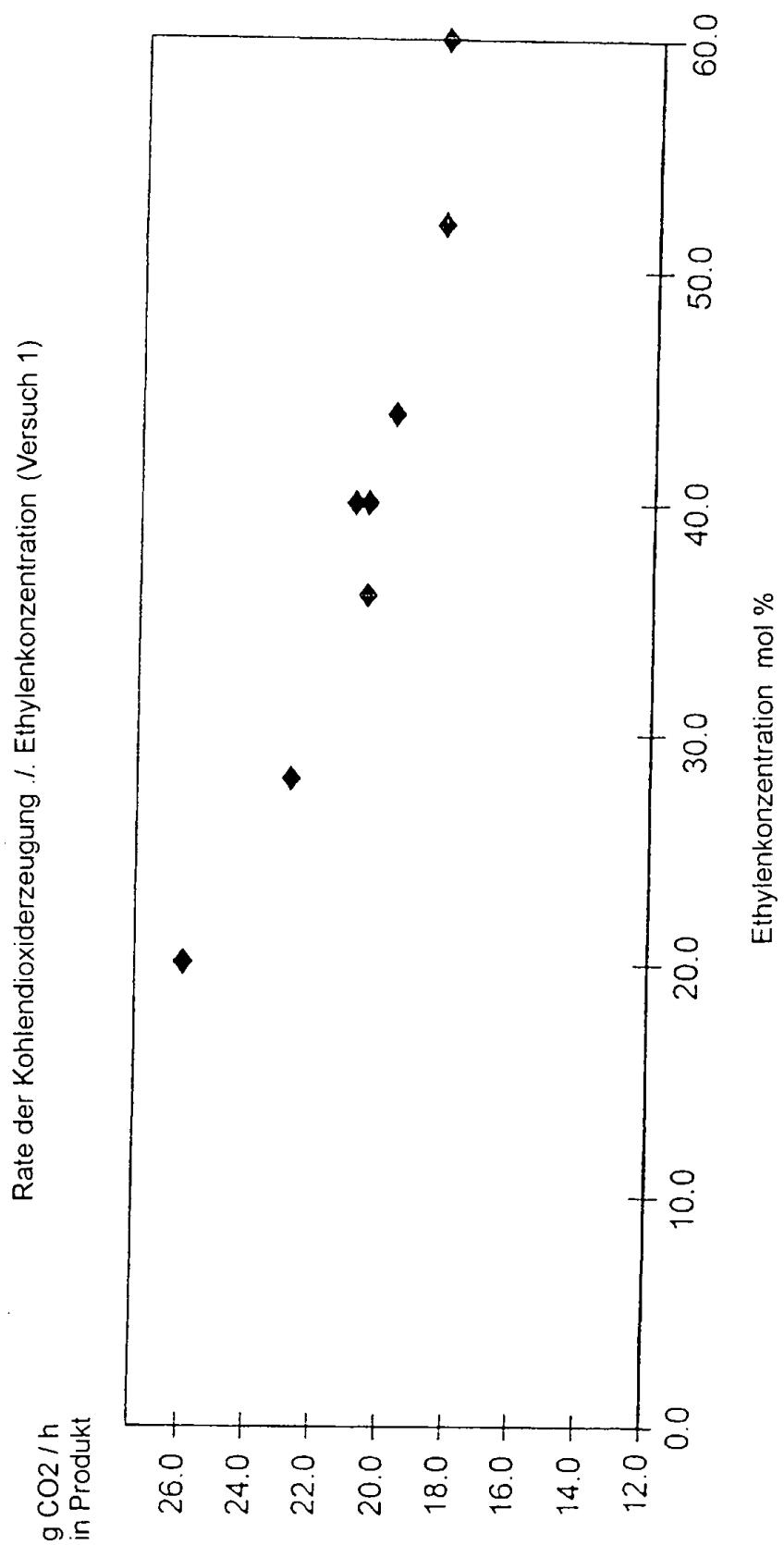
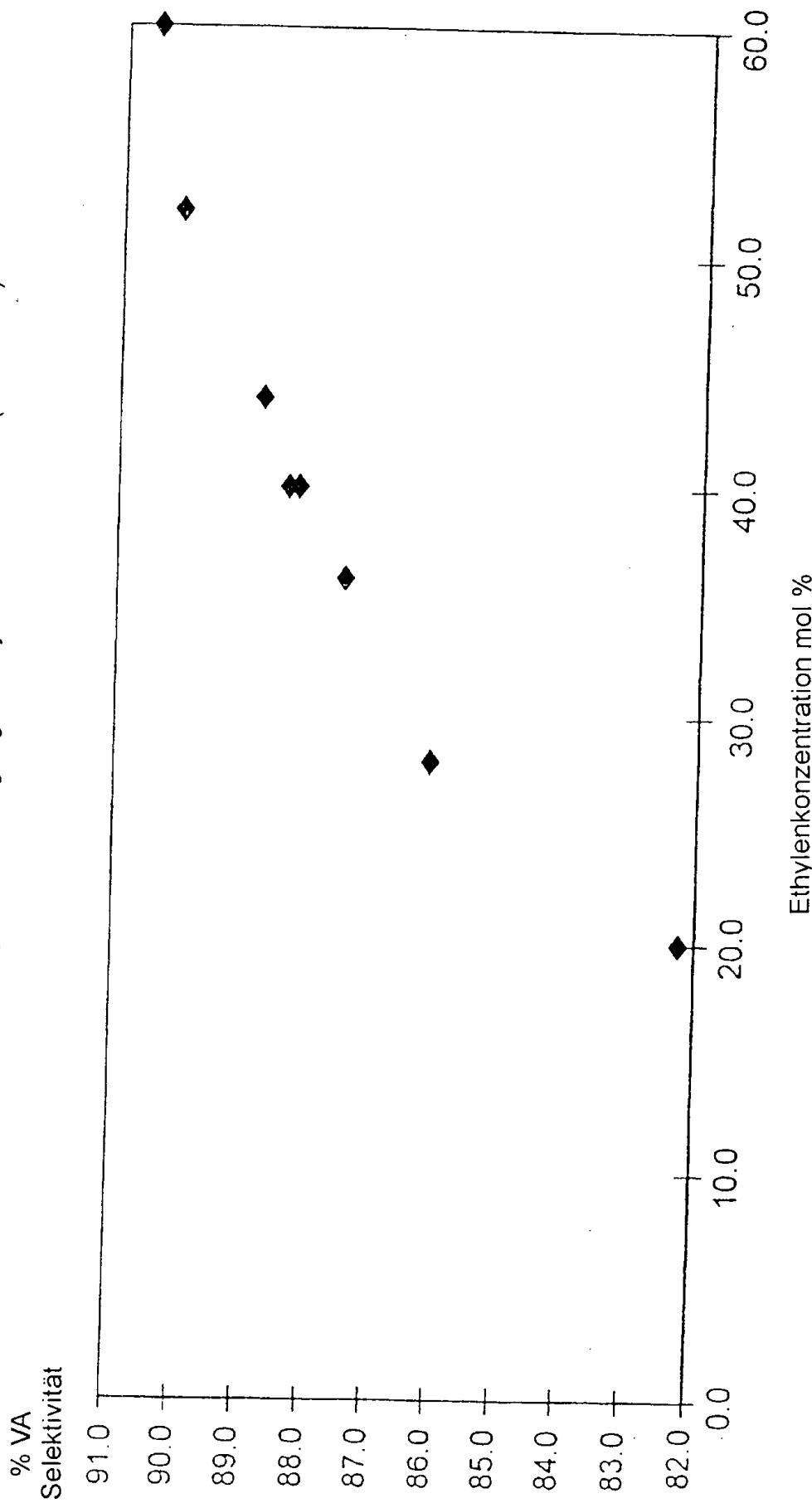


Fig. 3

Selektivität der Vinylacetaterzeugung / Ethylenkonzentration (Versuch 1)



*Fig. 4*

Selektivität der Vinylacetaterzeugung / . Ethylenkonzentration (Versuch 2)

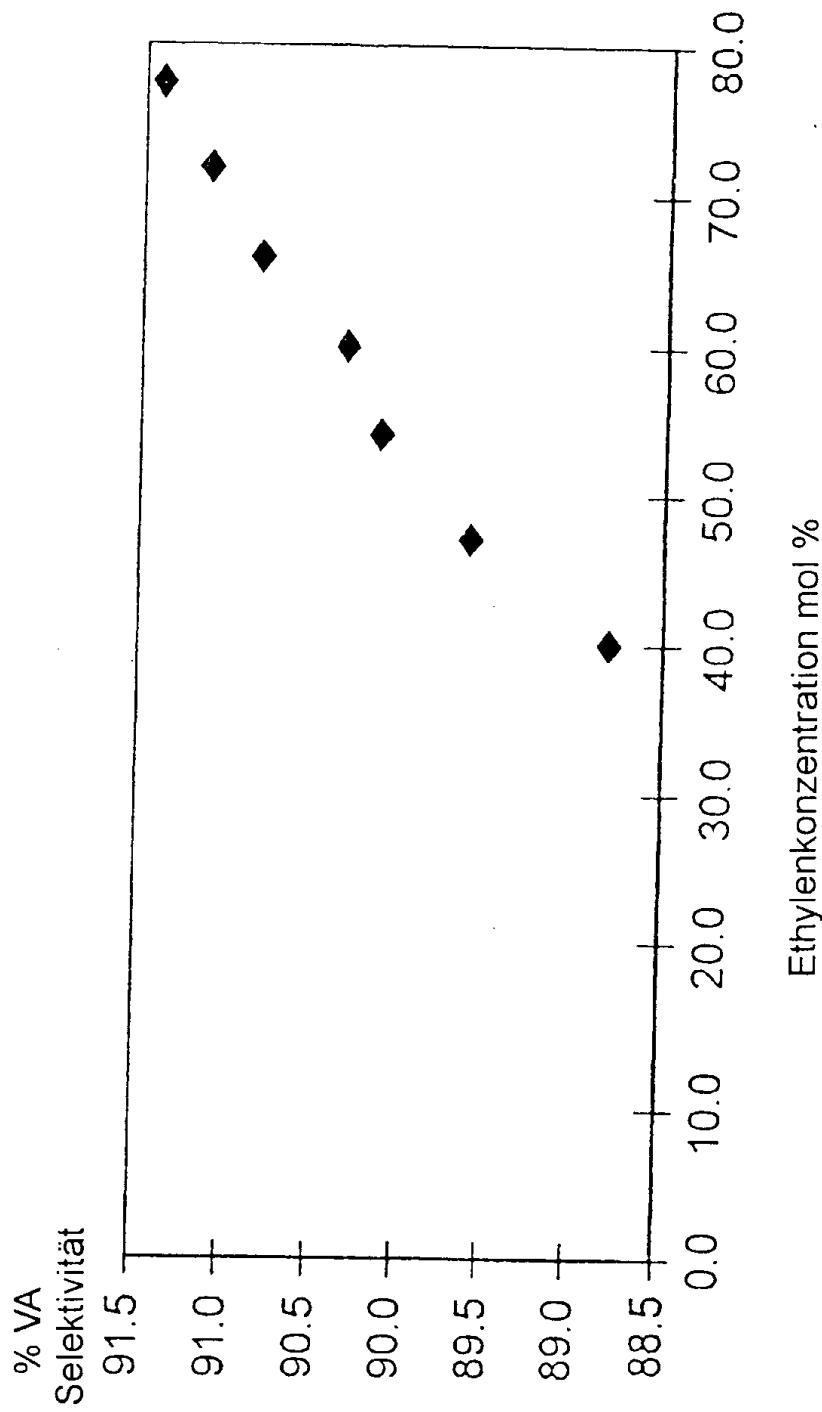


Fig. 5