

(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

19. Januar 2017 (19.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/009243 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 53/86 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/066317

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. Juli 2016 (08.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102015213030.4 13. Juli 2015 (13.07.2015) DE

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hamns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: DAFINGER, Willibald; Adalbert-Stifter-Str. 1, 94133 Röhrnbach (DE). ECKERT, Marc; Pfarrer-Hilz-Str. 12, 84556 Kastl (DE). RUDOLF, Günther; Münchener Str. 36 d, 84453 Mühldorf (DE).

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael et al.; Wacker Chemie AG, Hamns-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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCESS FOR REMOVING OXYGEN FROM A GAS MIXTURE COMPRISING HYDROCARBON AND OXYGEN

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON SAUERSTOFF AUS EINEM KOHLENWASSERSTOFF UND SAUERSTOFF ENTHALTENDEN GASGEMISCH

(57) Abstract: The invention provides a process for removing oxygen from a gas mixture comprising hydrocarbon and oxygen, wherein the oxygen is at least partly converted in the presence of a catalyst to carbon dioxide and water, characterized in that the catalyst used is an eggshell catalyst composed of a catalyst support in the form of a shaped body with an outer shell comprising a) gold and b) one or more precious metals from the group consisting of palladium, platinum, rhodium, iridium and ruthenium, each of which may independently be in metallic form, in the form of an alloy and in the form of salts, and not comprising any alkali metals or alkali metal salts.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff aus einem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, wobei der Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators zumindest teilweise zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Schalenkatalysator eingesetzt wird, aus einem als Formkörper ausgebildeten Katalysatorträger mit einer äußeren Schale, welche a) Gold und b) ein oder mehrere Edelmetalle aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium, Iridium und Ruthenium, enthält welche unabhängig voneinander in metallischer Form, als Legierung und in Form von Salzen vorliegen können, und welche keine Alkalimetalle oder Alkalimetallsalze enthält.



WO 2017/009243 A1

Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff aus einem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff
5 aus einem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch,
wobei der Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators zumindest teil-
weise zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wird.

Gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Ethylen, sind Stan-
10 dardgrundstoffe der chemischen Industrie. Solche Gase können bei-
spielsweise Sauerstoff als Verunreinigung enthalten, der bei der wei-
teren Verwendung der Kohlenwasserstoffgase hinderlich ist und aus den
Kohlenwasserstoffgasen entfernt werden sollte. Dies kann beispiels-
weise durch oxidative Reinigung erfolgen, bei der der Sauerstoff mit
15 dem Kohlenwasserstoff zur Reaktion gebracht wird, unter Bildung von
Kohlendioxid und Wasser.

Diese katalytische, oxidative Reinigung wird bei Gasgemischen mit re-
lativ geringen Sauerstoff-Anteilen von kleiner als 5 Vol.-% schon
20 lange praktiziert. Als Katalysatoren werden dazu Palladium oder Pla-
tin eingesetzt, welche auf Träger aus Aluminiumoxid, Titanoxid oder
Siliziumoxid aufgetragen sind. So beschreibt beispielsweise die US
4,093,703 die oxidative Entfernung von Ethylen aus Gasgemischen, die
bis zu 1,8 Vol. % Ethylen enthalten. Zur Reinigung von Ethylen aus
25 Crackern lehrt die US 2010/0048972 A1 den Einsatz von Ruthenium-
Katalysatoren. Die darin beschriebenen zu reinigenden Gase enthalten
Sauerstoff im ppm-Bereich. Die EP 0 499 087 A1 befasst sich mit der
Entfernung von Stickoxid-, Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoff-
Spuren aus Sauerstoff-reichen Abgasen von Gasturbinen. Die GB 883,945
30 beschreibt Verfahren zur Reinigung von Abgasen aus der oxidativen Um-
setzung von Ammoniak zu Salpetersäure, bei der Stickoxide und Sauer-
stoff durch Zusatz von ungesättigten Verbindungen und Sulfiden ent-
fernt werden. Van de Beld beschreibt in Chemical Engineering and Pro-
cessing 34, 1995, Seiten 469 bis 478 die Totaloxidation von Ethen und
35 Propan an Pd-Katalysatoren mit Al_2O_3 -Träger.

Rusu diskutiert in Environmental Engineering and Management Journal, 2003, Vol. 2, No. 4, Seiten 273 bis 302 die Oxidation von Ethen, wobei Pd oder Pt auf TiO_2 -, Al_2O_3 - oder SiO_2 -Träger eingesetzt werden. Hosseini empfiehlt in Catalysis Today, 122, (2007), Seiten 391 bis 396 für die Totaloxidation von Propen Pd und Au auf TiO_2 als Katalysator. Aus der EP 2 656 904 A1 sind Katalysatoren zur Reinigung von Abgasen aus Dieselmotoren bekannt. Die Katalysatoren enthalten eine katalytische Beschichtung mit Pt, Pd und einer kohlenstoffspeichernden Verbindung, wie Zeolith, sowie eine weitere Beschichtung mit Pd und Au.

Problematisch wird die katalytische, oxidative Reinigung wenn die Abgase überwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehen und zusätzlich O_2 -Konzentrationen von mehr als 5 Vol.-% vorliegen. Denn jeder Katalysator benötigt zum Erreichen der katalytischen Aktivität eine bestimmte Temperatur, ab der er wirksam wird, die sogenannte Anspring- oder light-off-Temperatur. Unterhalb dieser Temperatur ist der Katalysator wenig wirksam bis unwirksam und die Reaktion findet nur mit ungenügend kleinen Konversionsraten statt. Oberhalb der Anspringtemperatur kann es aber bei Gasgemischen mit größeren Anteilen an Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff, zu einem explosiven Verlauf der Oxidationsreaktion kommen, und zu unerwünschten Nebenreaktionen bei dem höheren Temperaturniveau, wobei Letzteres das geringere Problem ist.

Insbesondere dann, wenn ein Gasgemisch vorliegt mit hoher Kohlenwasserstoff-Konzentration und/oder hohem Sauerstoffgehalt, und der Katalysator eine hohe Anspring-Temperatur benötigt, potenziert sich die Gefahr einer durchgehenden Reaktion. In der deutschen Patentanmeldung vom 20.11.2014 mit dem Anmeldeaktenzeichen 102014223759.9 wird vorgeschlagen, das oxidativ zu reinigende Gasgemisch mit einem bereits gereinigten Gasgemisch zu verdünnen. Dies bedeutet aber einen zusätzlichen apparativen Aufwand und eine Erhöhung des Abgasvolumens. In der deutschen Patentanmeldung vom 28.11.2014 mit dem Anmeldeaktenzeichen 102014224470.6 wird vorgeschlagen, die Anspring-Temperatur eines Palladium/Gold-Katalysators mittels Dotierung mit einem Alkalimetall ab-

zusunken. Dies bedeutet einen erhöhten Aufwand bei der Katalysatorherstellung und damit eine Verteuerung.

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur katalytischen oxidativen Reinigung von Gasgemischen bereitzustellen, die zum Großteil aus Kohlenwasserstoffen bestehen und erhebliche Anteile an Sauerstoff enthalten. Dabei sollten die oben genannten Probleme gelöst werden können, und insbesondere die Bildung von Nebenprodukten minimiert, und Explosionen unterbunden werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff aus einem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, wobei der Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators zumindest teilweise zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Schalenkatalysator eingesetzt wird, aus einem als Formkörper ausgebildeten Katalysatorträger mit einer äußeren Schale, welche

a) Gold und

b) ein oder mehrere Edelmetalle aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium, Iridium und Ruthenium, enthält

welche unabhängig voneinander in metallischer Form, als Legierung und in Form von Salzen vorliegen können, und welche keine Alkalimetalle oder Alkalimetallsalze enthält.

Die Gasgemische enthalten vorzugsweise Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und am meisten bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome. Die Kohlenwasserstoffe liegen bei einem Druck von 1 bar_{abs.} vorzugsweise in Form eines Gases vor. Die Kohlenwasserstoffe haben bei einem Druck von 1 bar_{abs.} Siedepunkte von vorzugsweise $\leq -20^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq -40^{\circ}\text{C}$ und am meisten bevorzugt $\leq -60^{\circ}\text{C}$. Die Kohlenwasserstoffe können gesättigt oder vorzugsweise ethylenisch ungesättigt sein. Beispiele für gesättigte Kohlenwasserstoffe sind Methan, Ethan, Propan, Butan oder Pentan. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind Propen, Butadien, Acetylen und insbesondere Ethylen.

Die Kohlenwasserstoffe tragen vorzugsweise keine funktionellen Gruppen, wie Alkohol-Gruppen oder Halogenide, insbesondere keine Sauerstoffatome, Schwefelatome, Halogenatome oder Stickstoffatome enthaltende funktionelle Gruppen.

Das zu reinigende Gasgemisch enthält ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen in einer Menge von mindestens 50 Vol.-%, vorzugsweise 60 bis 95 Vol.-%, besonders bevorzugt 70 bis 90 Vol.-%. Das Gasgemisch enthält Sauerstoff im Allgemeinen in einer Menge von bis zu 10 Vol.-%, vorzugsweise von 2 bis 10 Vol.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 10 Vol.-%. Es können noch weitere Gase im Gasgemisch enthalten sein, beispielsweise Stickstoff, Edelgase, Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserdampf, im Allgemeinen in einer Menge von 0 bis 40 Vol.-%. Die Angaben in Vol.-% beziehen sich auf das Gesamtvolumen des jeweiligen Gasgemisches und addieren sich jeweils insgesamt auf 100 Vol.-% auf.

Als Katalysator wird ein Schalenkatalysator eingesetzt, der einen als Formkörper ausgebildeten Katalysatorträger mit einer äußeren Schale umfasst. Bei einem sogenannten Schalenkatalysator wird der als Formkörper ausgebildete Katalysatorträger nicht vollständig von den katalytisch wirkenden Aktivkomponenten durchdrungen. Diese sind nur in einem mehr oder weniger tiefen äußeren Bereich des Formkörpers enthalten, das heißt nur in der Schale enthalten, während der weiter innen liegende Bereich des Trägers frei von Aktivkomponenten ist.

Aus dem Stand der Technik sind die gängigen Katalysatorformen bekannt, beispielsweise Kugeln, (Hohl)Zylinder oder Ringe. Die Dimensionierung der Katalysatorformkörper hängt von den Abmessungen des Reaktors (Reaktionsrohr) ab. Im Allgemeinen werden Kugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 6 mm, Zylinder mit einem Durchmesser von 3 bis 6 mm und einer Länge von 3 bis 6 mm, und Hohlzylinder oder Ringe mit einem Durchmesser von 3 bis 6 mm und einer Länge von 3 bis 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 bis 2 mm eingesetzt. Je nach Abmessung des

Katalysatorträgers beträgt die Dicke der Schale vorzugsweise 0,1 bis 1 mm.

Als Trägermaterialien eignen sich Metalloxide wie Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid oder auch Siliziumdioxide, insbesondere pyrogen hergestellte Metalloxide wie pyrogene Siliziumdioxide, oder auch natürlich vorkommende Schichtsilikate, insbesondere Bentonit. Als Trägermaterial bevorzugt wird Bentonit. Als Bentonit bezeichnet man tonhaltige Gesteine, welches als Hauptbestandteil, im Allgemeinen mehr als 50 Gew.-%, Montmorillonit enthalten, ein Aluminiumhydrosilikat, das zur Gruppe der Phyllosilikate (Blätterstruktur-Silikate) gehört.

Die Herstellung der Formkörper aus den pulverförmigen Trägermaterialien erfolgt in bekannter Weise mittels Pressen, oder Extrusion, gegebenenfalls unter Verwendung von Wasser, Bindern und Gleitmitteln, um stabile Formkörper zu erhalten. Die damit erhaltenen Formkörper werden anschließend getrocknet, vorzugsweise bei einer Temperatur von 25°C bis 100°C. Dem Trocknungsschritt schließt sich die Kalzinierung der Formkörper an. Die Kalzinierung kann in einem Ofen unter Luftatmosphäre, gegebenenfalls unter Schutzgas, erfolgen. Im Allgemeinen wird dazu auf eine Temperatur von 500°C bis 1000°C erhitzt.

Die Überführung des Katalysator-Formkörpers in einen aktiven Katalysator geschieht durch Aufbringen der katalytisch aktiven Komponenten Gold und Edelmetall b) oder deren Precursor-Verbindungen. Zur Beladung mit Gold und dem Edelmetall b) können die Katalysator-Formkörper mit einer Goldsalz und Edelmetallsalz enthaltenden Lösung imprägniert werden. Die Imprägnierung der Katalysator-Formkörper erfolgt jeweils mittels Tränken oder Besprühen der Katalysator-Formkörper unter Ausbildung der Schalenstruktur. Der fertige Katalysator kann anschließend bis auf eine Restfeuchte von weniger als 5 % getrocknet werden. Die Trocknung kann an Luft, gegebenenfalls unter Stickstoff, als Inertgas erfolgen.

Der Gold-Gehalt des Schalenkatalysators beträgt 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Schalenkatalysators. Als Edelmetallkomponente b) wird Palladium bevorzugt. Der Gehalt an der Edelmetallkomponente b) beträgt 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Schalenkatalysators.

Die Entfernung von Sauerstoff aus dem Gasgemisch kann in herkömmlichen Reaktoren in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Bevorzugte Reaktoren sind Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren. Die Reaktoren werden mit dem Schalenkatalysator beschickt. Der Reaktor wird von dem zu reinigenden Gasgemisch durchströmt. Vorzugsweise beträgt die Raumgeschwindigkeit GHSV des Gasgemisches 2000 bis 4000 h⁻¹, besonders bevorzugt 3000 bis 4000 h⁻¹ und am meisten bevorzugt 3500 bis 4000 h⁻¹ (GHSV = Gas Hourly Space Velocity = Quotient aus dem Volumenstrom des Gasgemisches in m³/h und dem Reaktorvolumen in m³).

Das zu reinigende Gasgemisch kann mehrfach, vorzugsweise nur einmal durch den Reaktor geführt werden. Im Reaktor herrscht ein Druck von vorzugsweise 1 bis 20 bar abs. und besonders bevorzugt 5 bis 15 bar abs. . Das Gasgemisch hat bei Eintritt in den Reaktor eine Temperatur von vorzugsweise ≤ 200°C, besonders bevorzugt ≤ 160°C. Nach Durchführung der erfindungsgemäßen Entfernung von Sauerstoff enthalten die Kohlenwasserstoffgase vorzugsweise ≤ 0,01 Vol.-%, besonders bevorzugt ≤ 0,001 Vol.-% und am meisten bevorzugt ≤ 0,0001 Vol.-% (1 Vol.-ppm) Sauerstoff, jeweils bezogen auf das Volumen des Gesamtgasstroms des gereinigten Kohlenwasserstoffgases.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Reinigung von beliebigen Gasgemischen welche sowohl Kohlenwasserstoffe als auch Sauerstoff enthalten. Dies können Abgasströme aus chemischen Prozessen sein. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Reinigung von Produktströmen aus chemischen Prozessen, beispielsweise zur Entfernung von Sauerstoff aus dem Kreisgas der Vinylacetatmonomer-Herstellung.

Der Herstellungsprozess von Vinylacetat-Monomer (VAM) ist beispielsweise in der WO 2015/082450 A1 beschrieben. Bei der Herstellung von Vinylacetat-Monomer müssen aus dem in den Reaktor zurückgeführten Kreisgas die Inerten Argon und Ethan als Hauptkomponenten, in geringerem Maße N_2 und Methan, kontinuierlich ausgeschleust werden, andernfalls käme die Reaktion zu VAM zum Erliegen. Bei einer üblichen Aufarbeitung werden 1 bis 25 Vol.-% des Kreisgases, nach Abtrennung von Vinylacetat und Essigsäure, zur Entfernung von Inerten einer thermischen Entsorgung (Verbrennung) zugeführt. Im Allgemeinen enthält dieses Kreisgas, nach Abtrennung von Vinylacetat und Essigsäure, etwa 70 Vol.-% Ethylen und etwa 5 Vol.-% Sauerstoff. Daher geht dem Prozess dabei ein beträchtlicher Anteil an Ethylen verloren. Es gilt daher das Ethylen so zurückzugewinnen, dass es wieder in den VAM-Prozess zurückgeführt werden kann. Eine Voraussetzung dafür ist es, den Sauerstoffanteil im zurückzuführenden Ethylen zu reduzieren. Die Entfernung von Sauerstoff aus dem nicht umgesetzten Ethylen im VAM-Kreisgas-System kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgen.

Der Anteil des Kreisgases, welcher zur Ausschleusung von Inerten aus dem Kreisprozess entfernt wird, wird zunächst mit dem erfindungsgemäßen Verfahren von Sauerstoff befreit. Vorzugsweise enthält der so behandelte Kreisgasanteil ≤ 300 Vol.-ppm Sauerstoff. Danach wird dieser Kreisgasanteil in einem Kreisgaswäscher von Kohlendioxid befreit. Dazu wird dieses in einer Kolonne vorzugsweise mit einer wässrigen NaOH-Lösung gewaschen. Besonders bevorzugt ist eine Kreisgaswäsche in der zunächst in einer ersten Kolonne mit einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung gewaschen wird, und in einer zweiten Kolonne mit einer wässrigen NaOH-Lösung gewaschen. Anschließend wird dem so behandelten Kreisgasanteil das Wasser entzogen. Dies kann beispielsweise mittels Molsieb-Trocknung erfolgen.

Der so behandelte Kreisgasanteil ist vorzugsweise annähernd frei von Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser und enthält nur noch Ethylen und die Inerten Methan, Ethan, Argon und Stickstoff). Der Ethylenanteil

kann daher mittels fraktionierter Tiefkaltkondensation bei einer Temperatur von -140°C bis -100°C auskondensiert werden. Das Ethylen wird dann dem VAM-Kreisgasprozess wieder zugeführt. Die Inerten werden der Verbrennung zugeführt.

5

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Vergleichsbeispiel 1:

10 Als Vergleichskatalysator wurde ein Trägerkatalysator eingesetzt, aus einem Träger aus Bentonit in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 5 mm, welcher mit 3,8 Gew.-% Palladium und 3,8 Gew.-% Gold und mit 2,5 Gew.-% Kalium-Acetat, jeweils bezogen das Gewicht des Bentonit-Trägers, durchimprägniert war.

15

Beispiel 2:

Es wurde ein Trägerkatalysator eingesetzt, aus einem Träger aus Bentonit in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 5 mm, welcher mit 1,6 Gew.-% Palladium und 0,8 Gew.-% Gold, jeweils bezogen das Gewicht
20 des Bentonit-Trägers, so imprägniert war, dass die Aktivkomponenten nur in einer Oberflächenschichtdicke von circa 0,5 mm enthalten waren.

Zur Testung wurde jeweils ein mit Öl temperierter Strömungsreaktor
25 (Reaktorlänge 1200 mm, Innendurchmesser 19 mm) mit den Trägerkatalysatoren aus Vergleichsbeispiel 1 oder Beispiel 2 befüllt. Als Kohlenwasserstoff und Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch wurde das Kreisgas aus einer Anlage zur Vinylacetatmonomer-Herstellung eingesetzt, mit einer Zusammensetzung, welche man nach Abtrennung von Vinylacetatmonomer und Essigsäure erhält: 75 Vol.-% Ethylen, 10 Vol.-% Sauerstoff,
30 5 Vol.-% Ar, 0,5 Vol.-% Methan, 1,5 Vol.-% CO_2 , 4 Vol.-% Ethan und 4 Vol.-% N_2 .

Getestet wurde bei einer Temperatur des Gasgemisches von 170°C , bei
35 einem Druck von 9,5 bar abs. und einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) des

Gasgemisches von 3000 h^{-1} . Die Gasgemische wurden jeweils am Ausgang des Reaktors mittels online Gaschromatographie analysiert.

5 Mit dem Trägerkatalysator aus Vergleichsbeispiel 1 wurde nach Austritt des Gasgemisches aus dem Reaktor ein Sauerstoff-Anteil von 0,3 Vol.-% gemessen, das heißt 97 % Umsatz des Sauerstoffs.

10 Mit dem Trägerkatalysator aus Beispiel 2 konnte nach Austritt des Gasgemisches aus dem Reaktor kein Sauerstoff gemessen werden, das heißt 100 % Umsatz des Sauerstoffs.

15 Damit zeigt sich, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, trotz einer deutlich geringeren Edelmetall-Konzentration, die Anspringtemperatur deutlich niedriger ist, da bei 170°C der komplette Sauerstoff verschwunden ist. Ausschlaggebend für die niedrige light-off Temperatur ist die Konzentrierung der Aktivkomponenten auf der Oberfläche des Katalysator-Trägers (Schalenkatalysator).

20

25

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff aus einem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, wobei der Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators zumindest teilweise zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Schalenkatalysator eingesetzt wird, aus einem als Formkörper ausgebildeten Katalysatorträger mit einer äußeren Schale, welche
 - a) Gold und
 - b) ein oder mehrere Edelmetalle aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium, Iridium und Ruthenium, enthält welche unabhängig voneinander in metallischer Form, als Legierung und in Form von Salzen vorliegen können, und welche keine Alkalimetalle oder Alkalimetallsalze enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial für den Katalysatorträger Bentonit verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schale des Katalysatorträgers 0,1 bis 1 mm beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an a) Gold 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt, und der Gehalt an der Edelmetallkomponente b) 1 bis 10 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Schalenkatalysators.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Edelmetallkomponente b) Palladium enthalten ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem Druck von 1 bis 20 bar abs. und einer Temperatur des Gasgemisches von $\leq 200^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gasgemisch gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen enthält.

5 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gasgemisch ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe in einer Menge von mindestens 50 Vol.-%, Sauerstoff in einer Menge von bis zu 10 Vol.-%, und gegebenenfalls noch weitere Gase in einer Menge von 0 bis 40 Vol.-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Gasgemisches.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gasgemisch aus Abgasströmen aus chemischen Prozessen oder aus Produktströmen aus chemischen Prozessen stammt.

15

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Gasgemisch das Kreisgas aus der Vinylacetatmonomer-Herstellung verwendet wird, welches nach Abtrennung von Vinylacetat und Essigsäure erhalten wird, und nach der Entfernung von Sauerstoff aus dem Gasgemisch, dieses von Kohlendioxid befreit wird, danach das Wasser entzogen wird, und der Anteil an Ethylen mittels fraktionierter Tiefkalkondensation auskondensiert wird.

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/86 B01J23/44 B01J23/52 B01J35/00
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)

C01B B01D B01J

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, 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	US 2010/048972 A1 (SUN MINGYONG [US] ET AL) 25 February 2010 (2010-02-25) abstract; table 1 paragraphs [0001], [0008], [0009], [0011] - [0021], [0023], [0024] -----	1-10
A	EP 0 603 767 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 29 June 1994 (1994-06-29) abstract; examples 1a,7a page 3, lines 8-22 page 4, lines 3-36 -----	1-10
A	GB 2 067 216 A (TOA NENRYO KOGYO KK) 22 July 1981 (1981-07-22) abstract; table 1 page 1, line 28 - page 2, line 53 ----- -/-	1-10



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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 2016

Date of mailing of the international search report

09/09/2016

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

Howe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066317

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 056 646 A (COHN JOHANN G E ET AL) 2 October 1962 (1962-10-02) column 1, line 49 - column 2, line 48; example 1; table 1 -----	1-10
A	US 2013/108531 A1 (MITARITEN MICHAEL J [US]) 2 May 2013 (2013-05-02) paragraphs [0046], [0055] -----	1-10
A	EP 0 545 559 A2 (BOC GROUP INC [US]) 9 June 1993 (1993-06-09) page 4, lines 15-25 -----	1-10
A	DE 197 55 023 A1 (CELANESE GMBH [DE]; CELANESE INT CORP [US]) 24 June 1999 (1999-06-24) abstract page 2, line 41 - page 3, line 13 page 5, lines 8-25, 54-68 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066317

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2010048972	A1	25-02-2010	CN	102105563 A		22-06-2011
			EA	201170071 A1		30-08-2011
			EP	2318482 A2		11-05-2011
			US	2010048972 A1		25-02-2010
			WO	2010022318 A2		25-02-2010

EP 0603767	A1	29-06-1994	CA	2111480 A1		23-06-1994
			DE	69308784 D1		17-04-1997
			DE	69308784 T2		04-09-1997
			EP	0603767 A1		29-06-1994
			ES	2101934 T3		16-07-1997
			US	5320818 A		14-06-1994
			ZA	9309529 B		20-06-1995

GB 2067216	A	22-07-1981	AU	542823 B2		14-03-1985
			AU	6584980 A		02-07-1981
			CA	1144183 A		05-04-1983
			DE	3048637 A1		17-09-1981
			FR	2472409 A1		03-07-1981
			GB	2067216 A		22-07-1981
			JP	S5695126 A		01-08-1981
			JP	S5823848 B2		18-05-1983
			NL	8007056 A		16-07-1981
			US	4299800 A		10-11-1981

US 3056646	A	02-10-1962	DE	1151247 B		11-07-1963
			FR	1271090 A		08-09-1961
			GB	935951 A		04-09-1963
			US	3056646 A		02-10-1962

US 2013108531	A1	02-05-2013	NONE			

EP 0545559	A2	09-06-1993	AU	649567 B2		26-05-1994
			DE	69220652 D1		07-08-1997
			DE	69220652 T2		02-01-1998
			DK	0545559 T3		02-02-1998
			EP	0545559 A2		09-06-1993
			ES	2103899 T3		01-10-1997
			NZ	244623 A		26-05-1995
			US	5229089 A		20-07-1993
			ZA	9207688 B		15-04-1993

DE 19755023	A1	24-06-1999	AR	015201 A1		18-04-2001
			AR	021053 A2		12-06-2002
			AT	264713 T		15-05-2004
			AU	737468 B2		23-08-2001
			AU	2156899 A		28-06-1999
			BR	9813535 A		10-10-2000
			CA	2314247 A1		17-06-1999
			CN	1281384 A		24-01-2001
			CZ	20002160 A3		13-12-2000
			DE	19755023 A1		24-06-1999
			DE	59811249 D1		27-05-2004
			DK	1083988 T3		16-08-2004
			EP	1083988 A1		21-03-2001
			ES	2217620 T3		01-11-2004
			HU	0100635 A2		28-06-2001
			JP	4249389 B2		02-04-2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066317

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2001525380 A	11-12-2001
		MY 118607 A	31-12-2004
		NO 20002879 A	28-07-2000
		NZ 504819 A	01-02-2002
		PL 341032 A1	26-03-2001
		RU 2193553 C2	27-11-2002
		TR 200001685 T2	20-04-2001
		TW 448154 B	01-08-2001
		UA 64776 C2	15-12-2000
		US 6579824 B1	17-06-2003
		US 2002198404 A1	26-12-2002
		WO 9929418 A1	17-06-1999
		YU 35900 A	03-09-2004
		ZA 9811287 B	09-06-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01D53/86 B01J23/44 B01J23/52 B01J35/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B B01D B01J

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2010/048972 A1 (SUN MINGYONG [US] ET AL) 25. Februar 2010 (2010-02-25) Zusammenfassung; Tabelle 1 Absätze [0001], [0008], [0009], [0011] - [0021], [0023], [0024] -----	1-10
A	EP 0 603 767 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 29. Juni 1994 (1994-06-29) Zusammenfassung; Beispiele 1a,7a Seite 3, Zeilen 8-22 Seite 4, Zeilen 3-36 -----	1-10
A	GB 2 067 216 A (TOA NENRYO KOGYO KK) 22. Juli 1981 (1981-07-22) Zusammenfassung; Tabelle 1 Seite 1, Zeile 28 - Seite 2, Zeile 53 ----- -/-	1-10



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

31. August 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/09/2016

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

Howe, Patrick

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 056 646 A (COHN JOHANN G E ET AL) 2. Oktober 1962 (1962-10-02) Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 2, Zeile 48; Beispiel 1; Tabelle 1 -----	1-10
A	US 2013/108531 A1 (MITARITEN MICHAEL J [US]) 2. Mai 2013 (2013-05-02) Absätze [0046], [0055] -----	1-10
A	EP 0 545 559 A2 (BOC GROUP INC [US]) 9. Juni 1993 (1993-06-09) Seite 4, Zeilen 15-25 -----	1-10
A	DE 197 55 023 A1 (CELANESE GMBH [DE]; CELANESE INT CORP [US]) 24. Juni 1999 (1999-06-24) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 41 - Seite 3, Zeile 13 Seite 5, Zeilen 8-25, 54-68 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066317

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010048972 A1	25-02-2010	CN 102105563 A	22-06-2011
		EA 201170071 A1	30-08-2011
		EP 2318482 A2	11-05-2011
		US 2010048972 A1	25-02-2010
		WO 2010022318 A2	25-02-2010
EP 0603767 A1	29-06-1994	CA 2111480 A1	23-06-1994
		DE 69308784 D1	17-04-1997
		DE 69308784 T2	04-09-1997
		EP 0603767 A1	29-06-1994
		ES 2101934 T3	16-07-1997
		US 5320818 A	14-06-1994
		ZA 9309529 B	20-06-1995
GB 2067216 A	22-07-1981	AU 542823 B2	14-03-1985
		AU 6584980 A	02-07-1981
		CA 1144183 A	05-04-1983
		DE 3048637 A1	17-09-1981
		FR 2472409 A1	03-07-1981
		GB 2067216 A	22-07-1981
		JP S5695126 A	01-08-1981
		JP S5823848 B2	18-05-1983
		NL 8007056 A	16-07-1981
		US 4299800 A	10-11-1981
US 3056646 A	02-10-1962	DE 1151247 B	11-07-1963
		FR 1271090 A	08-09-1961
		GB 935951 A	04-09-1963
		US 3056646 A	02-10-1962
US 2013108531 A1	02-05-2013	KEINE	
EP 0545559 A2	09-06-1993	AU 649567 B2	26-05-1994
		DE 69220652 D1	07-08-1997
		DE 69220652 T2	02-01-1998
		DK 0545559 T3	02-02-1998
		EP 0545559 A2	09-06-1993
		ES 2103899 T3	01-10-1997
		NZ 244623 A	26-05-1995
		US 5229089 A	20-07-1993
		ZA 9207688 B	15-04-1993
DE 19755023 A1	24-06-1999	AR 015201 A1	18-04-2001
		AR 021053 A2	12-06-2002
		AT 264713 T	15-05-2004
		AU 737468 B2	23-08-2001
		AU 2156899 A	28-06-1999
		BR 9813535 A	10-10-2000
		CA 2314247 A1	17-06-1999
		CN 1281384 A	24-01-2001
		CZ 20002160 A3	13-12-2000
		DE 19755023 A1	24-06-1999
		DE 59811249 D1	27-05-2004
		DK 1083988 T3	16-08-2004
		EP 1083988 A1	21-03-2001
		ES 2217620 T3	01-11-2004
		HU 0100635 A2	28-06-2001
		JP 4249389 B2	02-04-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066317

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		JP 2001525380 A	11-12-2001
		MY 118607 A	31-12-2004
		NO 20002879 A	28-07-2000
		NZ 504819 A	01-02-2002
		PL 341032 A1	26-03-2001
		RU 2193553 C2	27-11-2002
		TR 200001685 T2	20-04-2001
		TW 448154 B	01-08-2001
		UA 64776 C2	15-12-2000
		US 6579824 B1	17-06-2003
		US 2002198404 A1	26-12-2002
		WO 9929418 A1	17-06-1999
		YU 35900 A	03-09-2004
		ZA 9811287 B	09-06-1999
