



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(21) Patentansøgning nr.: 3348/87

(22) Indleveringsdag: 30 jun 1987

(41) Alm. tilgængelig: 31 dec 1988

(44) Fremlagt: 17 apr 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *Haldor Topsøe A/S; Nymøllevej 55; 2800 Lyngby, DK

(72) Opfinder: John Bøgild *Hansen; DK, Finn Høgni *Joensen; DK, Haldor Frederik Axel *Topsøe; DK

(51) Int.Cl.⁵

C 07 C 53/08

C 07 C 53/12

C 07 C 69/14

C 07 C 51/145

C 07 C 67/36

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af eddikesyre, metylacetat, eddikesyreanhydrid eller blandinger deraf

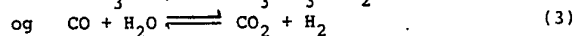
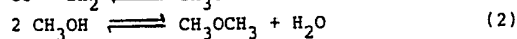
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

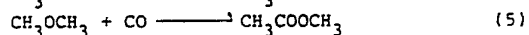
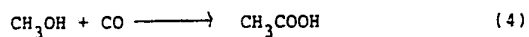
3348-87

Fremgangsmåde til fremstilling af eddikesyre, metyl-
acetat, eddikesyreanhydrid eller blandinger deraf

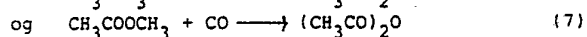
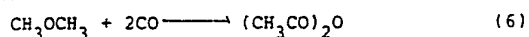
Ud fra syntesegas i hovedsagen bestående af hydro-
gen og kuloxider fremstiller man ved i og for sig kendte reak-
tioner et eddikesyreprodukt bestående af eddikesyre, eddi-
kesyreanhydrid og/eller metylacetat ved et teknisk enkelt
reaktionsforløb og med høj omdannelsesgrad, når man kombi-
nerer reaktionerne således at man i et første reaktions-
trin ved et tryk på 5-200 bar og en temperatur på 150-
400°C i en første reaktor omdanner fødegassen katalytisk
til metanol, hvorefter i det mindste en væsentlig del i samme
reaktor omdannes til dimetylæter, i nærværelse af en eller
flere katalysatorer der tilsammen katalyserer reaktioner-
ne



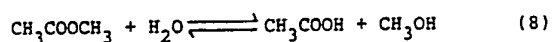
idet reaktionsparametrene i denne reaktor vælges så der i effluenten derfra opnås et molforhold Re på 0,1:1 - 0,3:1, defineret ved ligningen $Re = CO/(CH_3OH + 2CH_3OCH_3)$. Hele denne effluent føres derefter, eventuelt under til-sætning af H_2O til opnåelse af et molforhold H_2O /dimetyl-æter på nul til ca. 1, til en anden reaktor hvor metanol og dimetylæter ved et tryk på 1-800 bar og en temperatur på 100-500°C karbonyleres til det ønskede eddikesyrepro-dukt i nærværelse af en eller flere katalysatorer der til-sammen katalyserer reaktionerne



og om ønsket



samt eventuelt tillige hydrolysen



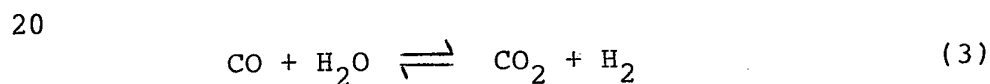
og eventuelt også vandgasreaktionen (3). Effluenten fra anden reaktor føres til et separationssystem fra hvilket der udvindes mindst én strøm af det ønskede eddikesyrepro-dukt samt fraskilles en eller flere afgangsstrømme og/eller recirkulationsstrømme.

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af eddikesyre, eddikesyremetylester eller eddikesyreanhydrid eller blandinger deraf ved omdannelse af en syntesegas hovedsagelig indeholdende hydrogen og kuloxider ved at syntesegassen først katalytisk omdannes til en gasblanding indeholdende metanol og dimetylæter og denne blanding derefter karbonyleres katalytisk til eddikesyre og/eller metylacetat og/eller eddikesyreanhydrid.

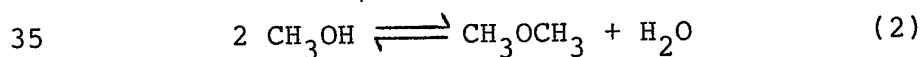
Det er velkendt at omdanne en syntesegasblanding som angivet katalytisk til metanol i henhold til reaktionen



Eksempler på egnede metanolsyntesekatalysatorer er oxider af zink og krom; oxider af zink, kobber og krom; og oxider af zink, kobber og aluminium; samt zink-kobber-krom-lantanoxider. Under typiske reaktionsbetingelser vil disse katalysatorer tillige katalysere vandgasreaktionen (shiftreaktionen)



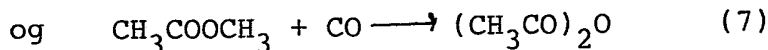
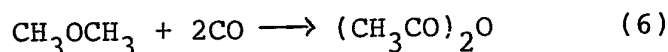
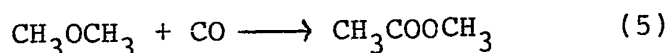
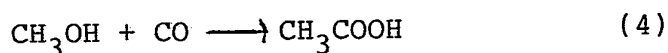
Ved konventionel metanolsyntese, der typisk sker ved 220-400°C og 10-500 kg/cm² er omdannelsesgraden pr. passage som regel lav på grund af en ugunstig ligevægt for metanoldannelse i reaktion (1), hvorfor der behøves høje recirkulationsforhold, som regel fra 4:1 til 10:1. For at forbedre ligevægten er det (i forbindelse med omdannelse af syntesegas til benzin) i US patentskrift nr. 3.894.102 foreslået at kombinere metanolsyntesen med katalytisk omdannelse af en væsentlig del af den dannede metanol til dimetylæter i henhold til metanoldehydratiseringsreaktionen



Mange materialer vides at katalysere denne reaktion, især de såkaldte sure dehydratiseringskatalysatorer som fx γ -aluminiumoxid (der bruges i henhold til ovennævnte patentskrift), siliciumdioxid, siliciumdioxid-aluminium-oxid og krystallinske aluminosilikater såsom zeolitter.

Reaktionerne (1)-(3) gennemføres normalt heterogent i gasfase over en fast, eventuelt båret katalysator.

Det er velkendt at karbonylere alkanoler og ætere katalytisk til karboxylsyrer indeholdende ét kulstofatom mere end udgangsmaterialet, og estere eller anhydrider deraf, specielt at karbonylere metanol og dimetylæter til edikesyre, dens anhydrid eller metylacetat i henhold til reaktionerne



Disse reaktioner har været foretaget dels i væskefase, dels i gasfase over fast katalysatorleje, og en række forskellige katalysatorer har været foreslået, især ædelmetalkatalysatorer. Nogle få publikationer angående disse reaktioner skal nævnes i det følgende.

I US patentskrift nr. 3.689.533 angives der en række ulemper ved ældre karbonyleringsreaktioner (4) og (5), især lav omdannelsesgrad og mange, til dels vanskeligt bortskaffelige biprodukter. For at overvinde disse ulemper foreslår dette patentskrift at metanol og dimetylæter omsættes med kulmonoxid i gasfase ved en temperatur på 50-500°C og et CO-partialtryk på 0,07 til 1050 kg/cm² abs., navnlig 0,7-50 kg/cm² abs., i nærværelse af en båret rhodiumkatalysator der er promoteret med jod, brom eller forbindelser deraf. Det fremgår af skriftet at CO tilføres i ren form, idet der dog i visse tilfælde kan være vanddamp til stede.

Det lidt ældre britiske patentskrift nr. 1.233.121 opregner samme ulemper ved kendte karbonyleringsreaktioner som ovennævnte US patentskrift og foreslår en lignende reaktion som dette, men gennemført i væskefase (homogen katalyse), nemlig karbonylering af en alkylforbindelse med n kulstofatomer (hvor n er et helt tal 6-20) i form af en alkohol, et halogenid, en ester eller en æter ved omsætning ved en temperatur på mindst 50°C med kulmonoxid i nærværelse af en katalysator af rhodium eller en rhodiumforbindelse og en promotor udvalgt blandt brom, jod og forbindelser deraf. Denne proces, der når alkylforbindelsen er metanol kendes som Monsanto-processen og som har fundet industriel udbredelse oplyses i Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. udgave, bind A1 p. 47, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, at føre til karbonylering af metanol til eddikesyre med et udbytte på 99% regnet fra metanol, 90% regnet fra CO. Væsentlige biprodukter angives at være hydrogen og kuldioxid dannet via vandgasreaktionen (3), som vides katalyseret af rhodium under homogene procesbetingelser (Ullmann, l.c. p. 49 og J.Am.Chem.Soc. 99, 2791, 1977), ledsaget af signifikant tab af kostbart CO. Ved denne proces tilføres tilføjede metanol i ren form. Metanolprocessen lider som nævnt af ugunstige ligevægtsforhold, der ud over højt reaktionstryk kræver afkøling af hele processtrømmen, kondensation af metanol og recirkulation af resterende store mængder uomsat syntesegas.

Fra US patentskrift nr. 4.356.320 er det desuden kendt at foretage karbonyleringen ved hjælp af en uædelmetalkatalysator, nemlig en nikkelkatalysator i nærværelse af en organofosfor(III)forbindelse og under anvendelse af et jodid. Også i dette tilfælde tilføres CO og metanol i ren form.

Det er karakteristisk for de nævnte karbonyleringsprocesser at karbonyleringsreaktionen er af nulte orden i såvel kulmonoxid som metanol og dimetylæter. Da endvidere reaktionerne (4)-(7) er forskudt praktisk taget fuldstændigt til gunst for produkterne kan man således vælge rumhastighed, tryk og tempe-

ratur på en sådan måde at man ved en enkelt passage gennem reaktoren opnår tæt ved fuld omdannelse af reaktanterne.

Fra tysk patentskrift nr. 26 10 036 kendes der
5 en proces til fremstilling af symmetriske eller usymmetriske karboxylsyreanhydrider med formlen $(RCO)_2O$ hvor R betegner C_{1-4} alkyl og således specifikt eddikesyreanhydrid ud fra tilsvarende alkylalkanoater eller alkylætere, altså specifikt i henhold til reaktionerne (6) og (7),
10 under i det væsentlige vandfri betingelser i nærværelse af ædelmetalkatalysatorer af det periodiske systems gruppe VIII og en kompleks promotor der mindst indeholder en organonitrogen- eller organofosforforbindelse hvor N og P er trivalente, sammen med et metal hørende til det periodiske systems gruppe IVa, Va eller VIa; omsætningen sker
15 ved et CO-partialtryk på 0,07-678 bar og en temperatur på 25-350°C. Skriftet oplyser at karbonylering ved lave tryk tidligere kun har kunnet føre til eddikesyre, mens karbonylering til eddikesyreanhydrid ved tidligere metoder
20 kun har kunnet gennemføres ved meget høje tryk, en ulempe der oplyses afhjulpet ved anvendelse af ovennævnte katalysatorsystem. Reaktionen gennemføres normalt ved moderat forhøjet tryk, fx 1-69 og fortrinsvis 2-14 bar og reaktionstiden er i området 0,1-20 timer i afhængighed af temperatur og tryk. Den gennemføres fordelagtigt i væske-
25 fase (homogent) med et opløsnings- eller fortyndingsmiddel til stede. Som ædelmetalkatalysator bruges fortrinsvis en rhodiumforbindelse.

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 34 40 646 beskriver fremstilling af monokarboxylsyreanhydrider $(RCO)_2O$
30 ved omsætning af tilsvarende alkylalkanoater eller alkylætere i gasfase ved gasfasekatalyse med en bårn katalysator med en organosiliciumforbindelse med alkoxy- eller halogengrupper samt organonitrogen-, organofosfor-,
35 organoarsen-, organosvovl-, merkapto- eller tioætergrupper som polyfunktionelt vedhæftningsmiddel mellem på den ene side bæreren og på den anden side en ædelmetalforbin-

delse af gruppen VIII i det periodiske system. Skriftet oplyser at der opnås forbedret katalysatoraktivitet og selektivitet i forhold til anvendelse af bærere imprægneret med katalysatoropløsninger.

5 De fundamentale reaktioner i omsætningen ifølge opfindelsen er således i og for sig velkendte, men det har ikke tidligere været foreslået at kombinere dem i ét reaktionsforløb som her foreslået. Det har imidlertid nu overraskende vist sig at der opnås et teknisk enkelt re-

10 aktionsforløb og en høj omdannelsesgrad, regnet ud fra syntesegas, ved en sådan kombination.

Som nævnt har man ved de kendte fremgangsmåder til karbonylering af metanol og dimetyläter til eddikesyre og metylacetat eller anhydridet tilført det nødvendige kulmonoxid som sådant. I praksis vinder man normalt

15 kulmonoxid ved forskellige reaktioner der indebærer reforming af metan eller højere kulbrinter. I den herved dannede syntesegas er CO til stede sammen med H_2 og CO_2 , der således skal fraskilles, fx ved en kostbar kryogenseparatoration, for at fremskaffe den nødvendige fødegas. Det

20 er en særlig fordel ved den foreliggende fremgangsmåde at man undgår denne fraskillelse, undgår særskilt fremstilling af metanol og i et sammenhængende reaktionsforløb under passende styring af reaktionerne og recirkulationsstrømme kan opnå en høj grad af omdannelse af en

25 syntesegas som angivet til eddikesyre, metylacetat, eddikesyreanhydrid eller blandinger deraf.

Dette opnås, såfremt man anvender den foreliggende fremgangsmåde, der ifølge opfindelsen er ejendommelig

30 ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

Katalysatorerne i den første reaktor kan være intimt sammenblandet i et enkelt leje eller i en serie alternerende lejer, eller metanolsyntesekatalysatoren (der hyppigt også er virksom i vandgasreaktionen) kan være af-

35 sat på en bærer der er aktiv som katalysator i metanoldehydratiseringsreaktionen.

Som katalysatorsystem i trin (i) kan der særligt hensigtsmæssigt anvendes en blanding af $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ med sammensætning af ca. 60 atom% Cu, 25 atom% Zn og 15 atom% Al, samt siliciumrige zeolitter, fx af typen HZSM-5, der har
5 et atomforhold Si/Al på over 5.

Såfremt det i trin (ii) valgte katalysatorsystem ikke er virksomt i vandgasreaktionen (3), er det vigtigt at vælge reaktionsparametrene i trin (i) på en sådan måde at molforholdet Re mellem kulmonoxid på den ene side og
10 metanol og dimetylæter på den anden side, hvor Re er defineret ved ligningen

$$\text{Re} = \text{CO}/(\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{OCH}_3)$$

er omtrent støkiometrisk med hensyn til det eller de produkter der ønskes dannet i trin (ii), dvs. ca. 0,5 hvis
15 der ønskes metylacetat og ca. 1 hvis der ønskes eddikesyre eller dens anhydrid. Dersom der ønskes en produktblanding, fx af metylacetat og eddikesyreanhydrid, kan Re antage værdier mellem 0,5 og 1. Der bør i alle tilfælde efter reaktionerne i trin (i) være den fornødne mængde kulmonoxid til stede, der skal bruges i trin (ii). Effluenten
20 fra trin (i) kan være nær ligevægt forskudt til højre med hensyn til vandgasreaktionen (3) og indeholder typisk væsentlige mængder uomsat hydrogen og kuldioxid, der begge opfører
25 sig som inertgasser i selve karbonyleringsreaktionerne (4) og (5).

Den ønskede værdi af Re i effluenten fra trin (i) opnås ved at man for en given fødegassammensætning justerer trykket og temperaturen i reaktoren samt eventuelt
30 rumhastigheden. I omstående eksempel 1 er dette forhold 1,02 for den pågældende fødegasblanding (33,4 rumfangs% H_2 , 2,0 rumfangs% H_2O , 51,7 rumfangs% CO, 11,8 rumfangs% CO_2) og opnået ved valg af et totaltryk på 65 bar og en reaktionstemperatur på 260°C samt en sådan rumhastighed
35 at reaktionerne (1) til (3) er nær ligevægt ved disse betingelser, hvilket sædvanligvis vil være tilfældet. Værdien $\text{Re} = 1,02$ kunne dog også have været opnået ved valg

af andre samhørende sæt af tryk og temperatur, fx 45 bar og 245°C eller 118 bar og 285°C. Ønsker man en lavere værdi af Re kan man under i øvrigt lignende omstændigheder fx have reaktionstrykket eller sænke temperaturen eller foretage en passende kombination af disse forholdsregler; og tilsvarende kan man forøge værdien af Re ved under i øvrigt uændrede forhold at sænke reaktionstrykket eller hæve temperaturen eller foretage en kombination heraf. Det beror på at ligevægtene af reaktionerne (1) til (3) afhænger på uens måde at de nævnte parametre. Eksempler på samhørende værdier af tryk, temperatur og forhold Re er vist i nedenstående tabel 1, idet der i alle tilfælde er brugt samme fødegassammensætning som i eksempel 1:

15

Tabel 1

fødegas		effluent,			mol%
mol%		1	2	3	4
	temp., °C	275	260	260	260
	tryk, bar	65	50	65	100
33,4	H ₂	11,9	11,1	8,5	5,2
2,0	H ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,1
51,7	CO	36,2	35,4	33,7	31,5
11,8	CO ₂	35,0	36,2	38,7	42,1
1,1	CH ₄	1,7	1,7	1,8	1,9
	CH ₃ OH	1,3	1,1	1,1	1,1
	CH ₃ OCH ₃	13,6	14,3	15,9	18,1
	Re	1,27	1,20	1,02	0,84

30

I omstående eksempel 2 er der anvendt en fødegas og reaktionsbetingelser, der fører til en lav værdi af Re, nemlig Re = 0,46.

Ved hjælp af nedenstående tabeller 2-11 og de tilhørende figurer 2-11 (idet fig. 2 svarer til tabel 2, fig. 3 til tabel 3 og så fremdeles) belyses det nærmere hvorledes forholdet Re, der er anført som ordinat i disse figurer, varierer med en række forskellige tryk P, udtrykt

35

i bar, og temperaturer T, udtrykt i °C, for to forskellige repræsentative syntesegasser hvis sammensætning er vist i de respektive figurer. Værdierne er baseret på termodynamisk ligevægt med hensyn til reaktionerne (1)-(3). Af praktiske grunde er syntesegasserne specificeret som værende vandfri. Da imidlertid vandgasreaktionen katalyseres i trin (i), vil hver af de i tabel 2-11/fig. 2-11 definerede syntesegasser tillige repræsentere tilsvarende våde syntesegasser som, når vandgasreaktionen (3) forskydes længst muligt mod højre, resulterer i den tørre syntesegas med den i vedkommende figur viste sammensætning, der ved ligevægt med hensyn til de ovennævnte reaktioner resulterer i samme værdi af Re for samme sæt temperatur og tryk.

Tabel 2-11

Værdier af molforholdet $Re = CO/(CH_3OH + 2CH_3OCH_3)$ i mol% som funktion af reaktionstryk P (bar abs.) og reaktionstemperatur (°C) for 10 repræsentative syntesegassammensætninger angivet (i mol%) over hver tabel og i de tilhørende figurer 2-11

Tabel 2

$[H_2, CO, CO_2] = [50, 50, 0]$

P	T:	200	220	240	260	280	300
20		0,21	0,34	0,57	0,99	1,82	3,54
30		0,15	0,24	0,39	0,64	1,09	1,95
40		0,12	0,19	0,30	0,48	0,79	1,33
50		0,11	0,16	0,25	0,39	0,62	1,01
60		0,09	0,14	0,22	0,33	0,52	0,82
80		0,08	0,12	0,18	0,26	0,40	0,60
100		0,07	0,10	0,15	0,22	0,32	0,48

Tabel 3
 $[\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2] = [50, 40, 10]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
5	20		0,15	0,32	0,63	1,29	2,91	7,78
	30		0,10	0,20	0,38	0,73	1,46	3,19
	40		0,07	0,14	0,27	0,51	0,95	1,88
	50		0,05	0,11	0,21	0,38	0,70	1,32
	60		0,04	0,09	0,17	0,31	0,55	1,00
10	80		0,03	0,06	0,12	0,22	0,39	0,67
	100		0,02	0,05	0,09	0,17	0,30	0,50

Tabel 4
 $[\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2] = [50, 30, 20]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
15	20		0,16	0,35	0,77	1,80	4,84	15,65
	30		0,09	0,21	0,43	0,92	2,06	5,34
	40		0,07	0,14	0,29	0,60	1,24	2,80
	50		0,05	0,11	0,22	0,43	0,87	1,80
	60		0,04	0,08	0,18	0,34	0,65	1,30
20	80		0,03	0,06	0,12	0,23	0,43	0,81
	100		0,02	0,04	0,09	0,17	0,32	0,58

Tabel 5
 $[\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2] = [60, 40, 0]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
30	20		0,07	0,15	0,32	0,65	1,33	2,74
	30		0,04	0,09	0,19	0,37	0,73	1,43
	40		0,03	0,06	0,13	0,25	0,48	0,92
	50		0,02	0,05	0,09	0,19	0,35	0,67
	60		0,02	0,04	0,07	0,15	0,27	0,51
35	80		0,01	0,02	0,05	0,10	0,18	0,33
	100		0,01	0,02	0,04	0,07	0,14	0,24

Tabel 6
 $[\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2] = [60, 30, 10]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
5	20		0,09	0,20	0,45	1,00	2,43	6,81
	30		0,05	0,12	0,25	0,53	1,14	2,66
	40		0,03	0,08	0,16	0,34	0,71	1,50
	50		0,03	0,06	0,12	0,25	0,49	1,00
	60		0,02	0,04	0,09	0,19	0,37	0,73
10	80		0,01	0,03	0,06	0,12	0,24	0,46
	100		0,01	0,02	0,05	0,09	0,17	0,32

Tabel 7
 $[\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2] = [60, 20, 20]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
15	20		0,12	0,28	0,66	1,63	4,62	14,90
	30		0,07	0,15	0,34	0,78	1,86	5,01
	40		0,04	0,10	0,22	0,48	1,06	2,52
	50		0,03	0,07	0,16	0,33	0,71	1,57
20	60		0,03	0,06	0,12	0,25	0,52	1,10
	80		0,02	0,04	0,08	0,17	0,32	0,64
	100		0,01	0,03	0,06	0,11	0,23	0,44

Tabel 8
 $[\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2] = [70, 30, 0]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
30	20		0,05	0,11	0,24	0,52	1,11	2,35
	30		0,03	0,06	0,14	0,29	0,58	1,19
	40		0,02	0,04	0,09	0,18	0,37	0,74
	50		0,01	0,03	0,06	0,13	0,26	0,51
	60		0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,38
	80		0,01	0,01	0,03	0,06	0,13	0,24
35	100		-	0,01	0,02	0,04	0,09	0,17

Tabel 9
 $[H_2, CO, CO_2] = [70, 20, 10]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
5	20		0,07	0,18	0,41	0,96	2,44	7,11
	30		0,04	0,10	0,22	0,48	1,08	2,62
	40		0,03	0,06	0,14	0,30	0,64	1,42
	50		0,02	0,04	0,10	0,21	0,43	0,91
	60		0,01	0,03	0,07	0,15	0,32	0,65
10	80		0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,39
	100		0,01	0,01	0,03	0,07	0,13	0,26

Tabel 10
 $[H_2, CO, CO_2] = [40, 60, 0]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
15	20		0,86	0,99	1,25	1,77	2,83	5,05
	30		0,82	0,89	1,05	1,34	1,90	3,00
	40		0,80	0,85	0,95	1,15	1,52	2,21
	50		0,78	0,82	0,90	1,05	1,32	1,80
	60		0,78	0,81	0,87	0,99	1,19	1,56
20	80		0,76	0,79	0,83	0,91	1,06	1,33
	100		0,76	0,78	0,81	0,87	0,97	1,15
	150		0,75	0,77	0,79	0,82	0,88	0,98
25								

Tabel 11
 $[H_2, CO, CO_2] = [40, 50, 10]$

	P	T:	200	220	240	260	280	300
30	20		0,57	0,78	1,18	2,02	4,11	10,5
	30		0,50	0,63	0,84	1,31	2,25	4,49
	40		0,46	0,55	0,72	1,02	1,60	2,81
	50		0,44	0,51	0,64	0,87	1,28	2,08
	60		0,43	0,49	0,59	0,77	1,03	1,67
35	80		0,41	0,45	0,53	0,65	0,87	1,24
	100		0,40	0,44	0,49	0,59	0,75	1,02
	150		0,39	0,41	0,45	0,51	0,61	0,77

Som nævnt kan man desuden øge værdien af Re ved at øge rumhastigheden idet man herved opnår en lavere omdannelsesgrad af syntesegas til metanol og dimetylæter og derfor en større mængde uomsat syntesegas, herunder en større mængde kulmonoxid.

Som katalysator for karbonyleringsreaktionerne i trin (ii) bruges der særlig hensigtsmæssigt en forbindelse af et ædelmetal hørende til det periodiske systems gruppe VIII, kombineret med en promotor bestående af jod, brom eller en organisk eller uorganisk forbindelse indeholdende jod og/eller brom. En kendt heterogen katalysator er aktiveret kul imprægneret med rhodium(III)klorid og en jodforbindelse såsom metyljodid.

Hydrolysen (8) af metylacetat til eddikesyre og metanol vil under reaktionsbetingelserne normalt indstille sig momentant til ligevægt på grund af det sure medium og de anvendte tryk- og temperaturforhold.

Tilsætning af vand eller vanddamp imellem første og anden reaktor afhænger således af hvorvidt der fortrinsvis ønskes fremstillet eddikesyre eller metylacetat/eddikesyreanhydrid.

I tilfælde af at eddikesyreanhydrid eller metylacetat er det ønskede hovedprodukt, er det klart at der ikke bør tilføres H_2O mellem de to reaktorer. Det er desuden i så tilfælde hensigtsmæssigt at vælge en katalysator som ikke har nogen væsentlig aktivitet med hensyn til vandgasreaktionen, samt i det hele taget at gennemføre reaktionen i trin (ii) under vandfri eller tilnærmelsesvis vandfri betingelser, hvilket som det fremgår af omstående eksempler let opnås ved passende valg af syntesegassens sammensætning, fx som anført i eksempel 1 og den foranstående tabel 1, hvor effluents fra trin (i) er tilnærmelsesvis vandfri på grund af de herskende ligevægtsforhold. Det skal i denne sammenhæng bemærkes at der kendes katalysatorsystemer som ikke katalyserer vandgasreaktionen, hvilket blandt andet fremgår af omstående eksempler.

Som nævnt kan man vælge syntesegassammensætningen

og reaktionsbetingelserne i den første reaktor, trin (i) så ligevægten for alle tre reaktioner er forskudt langt til højre, hvorved det ovenfor definerede forhold Re bliver lavere end støkiometrien for det ønskede eddikesyreprodukt kræver. I så fald kan det ifølge opfindelsen være hensigtsmæssigt at have en katalysator der katalyserer vandgasreaktionen (3) til stede i den reaktor, hvor trin (ii) gennemføres. Det vil som nævnt være tilfældet når der anvendes en rhodiumkatalysator i homogen fase. Da vandgasreaktionen er reversibel, suppleres indholdet af CO i effluenten fra trin (i) så ved at H_2 og CO_2 fra denne effluent leverer den nødvendige mængde CO til reaktionerne (4) til (7) efterhånden som CO forbruges i trin (ii). I tilfælde hvor katalysatorsystemet i trin (ii) har signifikant aktivitet for vandgasreaktionen, kan man således med fordel vælge reaktionsbetingelser i trin (i) ved hvilke forholdet Re i effluenten fra dette trin er lavere end støkiometrisk krævet i trin (ii) til fuld omdannelse af metanol og dimetylæter. Dette underskud af kulmonoxid afhjælpes som ovenfor forklaret via vandgasreaktion i trin (ii), der ud fra H_2 og CO_2 leverer supplerende CO efterhånden som CO bruges i karbonyleringsreaktionerne (4) til (7). På denne måde kan der opnås tæt ved fuldstændig omdannelse af syntesegas ved blot én passage gennem reaktorsystemet.

Det skal i øvrigt bemærkes at et forhold Re på ca. 1,0 i effluentgassen fra trin (i) kan være fordelagtigt når eddikesyre eller eddikesyreanhydrid ønskes som hovedprodukt, selv om CO -mængden som ovenfor beskrevet kan reguleres ved vandgasreaktion i tilfælde af at det er mindre.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det følgende forklares nærmere ved hjælp af det på tegningen. På denne viser

fig. 1 et principskema for processen og

fig. 2-11 kurver over forholdet Re som funktion af temperaturen for de ti i tabel 2-11 beskrevne syntesegasser.

På figur 1 angiver 5 en frisk syntesegas der fx stammer fra omdannelse af naturgas eller andre kulbrinter med damp og/eller kuldioxid, eventuelt suppleret med en nedenfor nærmere omtalt recirkulationsstrøm 9a der udgår
5 fra et separatorsystem 3. Syntesegassen kan også stamme fra forgasning af kul eller andre råmaterialer. Syntesegassen 5 indeholder hovedsagelig hydrogen og kuloxider.

Syntesegasstrømmen 5 kan i sin helhed føres direkte,
10 uden vask, som en strøm 5a,6 til en første reaktor 1, eller den kan som en strøm 5b helt eller delvis passere et vasketrin 4 i hvilket den befries mere eller mindre for kuldioxid, og derfra videre som strømmen 6 til den første reaktor 1.

15 I reaktoren 1, der fortrinsvis er en kølet reaktor men kan være adiabatisk, og i hvilken der, mest hensigtsmæssigt ved et tryk på 5-200 bar og en temperatur på 150-400°C, sker katalytisk omdannelse i gasfase af syntesegasstrømmen 6 til en blanding indeholdende metanol og væsentlige mængder di-
20 metylæter. Hele effluenten fra reaktoren 1 føres som en strøm 7 til en anden reaktor 2, eventuelt efter at være blevet blandet med en første og en anden recirkulationsstrøm, henholdsvis 11 og 12, fra separationssystemet 3. Såfremt der ikke skal fremstilles rent eddikesyreanhydrid eller rent metylacetat kan strømmen 7 desuden supple-
25 res med en strøm 13 af vand eller vanddamp i en sådan mængde at den til reaktoren 2 førte strøm 7 har et molforhold H_2O /dimetylæter mellem nul og 10.

I reaktoren 2 sker der karbonylering med kulmon-
30 oxid af metanol og dimetylæter til eddikesyre, metylacetat, eddikesyreanhydrid eller blandinger deraf, og effluenten fra reaktoren 2 føres som en strøm 8 til separator-systemet 3. Her opdeles i ovennævnte strømme, nemlig en afgangsstrøm 9 hovedsagelig bestående af hydrogen, kul-
35 oxider og inertgasser og som bortledes eller eventuelt helt eller delvis som en strøm 9a bruges som varmekilde eller som supplement til eller fremstilling af føde-syntesegassen

5; en første recirkulationsstrøm 11 der i hovedsagen består af lavtkogende organiske forbindelser, herunder dimetylæter og eventuelt organiske jodider såsom metyljodid, eller bromider; en anden recirkulationsstrøm 12 der hovedsagelig består af uønskede karbonyleringsprodukter og eventuelt vand og som tillige kan indeholde en eller flere katalysatorkomponenter, herunder organiske og uorganiske jodider; og mindst én produktstrøm 10 af det ønskede reaktions-produkt, dvs. eddikesyre, dens metylester eller anhydrid eller en blanding af to af disse eller alle tre. Hvis der i det samlede reaktionsforløb er en nettoproduktion af vand, hvilket kan være tilfældet når der indgår vandgasreaktion (3) i reaktoren 2, bortledes dette vand som en særskilt strøm 14. I det mindste nogle af strømmene afkøles. Separation kan fx ske ved destillation.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det følgende belyses nærmere, dels ved tre regneeksempler, udført i overensstemmelse med foranstående beskrivelse af principskemaet, dels tre i laboratoriet i lille målestok gennemførte forsøg. I regneeksemplerne er eventuelle indhold af katalysatorkomponenter i strømmene fra reaktoren 2 ikke specificeret.

Eksempel 1

I dette regneeksempel, hvor sammensætningen af de vigtigste gasstrømme fremgår af nedenstående tabel 12 udtrykt som mol%, anvendtes der en syntesegas dannet ved reforming af en gas indeholdende CO_2 og CH_4 i molforholdet 2:1 og CH_4 og H_2 i molforholdet 0,1:1. I tabel 12 refererer strømmenes numre til tegningen.

En syntesegasstrøm 5 på $5009 \text{ Nm}^3/\text{h}$ føres direkte til reaktoren 1, hvor der sker partiel katalytisk omdannelse til CH_3OH og CH_3OCH_3 ved et tryk på 65 bar og en temperatur på 260°C .

Der fremkommer en effluentstrøm på $3018 \text{ Nm}^3/\text{h}$ der før tilblanding af $479 \text{ Nm}^3/\text{h}$ vanddamp 13 har den i tabel 2 under 7 angivne sammensætning ($\text{Re}=1,02$); disse to strømme føres

sammen ind i reaktoren 2, hvor omdannelse til eddikesyreproduktet udføres ved tilnærmelsesvis samme tryk som i reaktoren 1 og ved en temperatur på 140°C.

Udgangsstrømmen fra reaktoren 2 deles i separatorsystemet 3 i 995 Nm³/h eddikesyre 10 og en afgangsstrøm eller recirkulationsstrøm 9 (9a) på 1503 Nm³/h.

Tabel 12

Strøm nr.	5	7	9	10
<u>Sammensætning, mol%</u>				
H ₂	33,4	8,5	17,0	
H ₂ O	2,0	0,2		
CO	51,7	33,7	1,5	
CO ₂	11,8	38,7	77,8	
CH ₄	1,1	1,8	3,6	
CH ₃ OH		1,1		
CH ₃ OCH ₃		15,9		
CH ₃ COOH				100

Eksempel 2

Dette regneeksempel belyser forløbet når man i reaktoren 2 kombinerer karbyleringen til dannelse af eddikesyre med vandgasreaktionen. De vigtigste gasstrømme er anført i tabel 13 udtrykt som sammensætningerne i mol%. Også i tabel 13 svarer strømmenes numre til tegningen.

En syntesegasstrøm 5 på 5848 Nm³/h føres direkte til den første reaktor 1, hvor der udføres partiel katalytisk omdannelse til metanol og dimetylæter ved et tryk på 48 bar og en temperatur på 270°C.

Der opnås en udgangsstrøm 7 på 3017 Nm³ (Re=0,46), der føres direkte til den anden reaktor 2, hvor metanol og dimetylæter omdannes til eddikesyre samtidig med at hydrogen og kuldioxid omdannes til vanddamp og kulmonoxid ved et tryk på ca. 48 bar og en temperatur på 140°C.

Der vindes en produktstrøm 10 af eddikesyre på 1402

Nm³/h, en vanddampstrøm 14 på 114 Nm³/h og en afgangsgasstrøm 9 på 99 Nm³/h. Praktisk taget al indkommen syntegas er således omdannet til eddikesyre.

5		<u>Tabel 13</u>			
	Strøm nr.	5	7	9	10
	<u>Sammensætning, mol%</u>				
	H ₂	49,8	27,8	82,1	
	H ₂ O	1,9	0,6		
10	CO	48,2	21,3		
	CO ₂	0	25,1	0,4	
	CH ₄	0,2	0,3	9,5	
	CH ₃ OH		2,6	2,7	
	CH ₃ OCH ₃		22,1	5,3	
15	CH ₃ COOH				100

20

25

30

35

Eksempel 3

I dette regneeksempel er syntesegassammensætning og reaktionsbetingelser i reaktoren 1 valgt således at metyl-
 5 acetat bliver slutprodukt. Endvidere er størrelse og sammensætning af recirkulationsstrømme specificeret.

Syntesegasstrømmen 6 føres til reaktoren 1, hvor den ved en temperatur på 257°C og et tryk på 50 bar omdannes katalytisk til metanol og dimetylæter. Effluenten 7 (Re=0,50)

10 føres efter tilblending af recirkulationsstrømmene 11 og 12 til reaktoren 2, hvor metanol og dimetylæter karbonyleres ved en temperatur på 250°C og tilnærmelsesvis samme tryk som i reaktor 1. Effluenten, der indeholder eddikesyre og metylacetat i ligevægt, føres til separatorsystemet 3, hvorfra der udgår en strøm 9 eller 9a hovedsagelig indeholdende hydrogen, metan og kuldioxid, en vandstrøm 14, en produktstrøm 10 af metylacetat og de førnævnte recirkulationsstrømme 11 og 12.

Tabel 14

Strøm nr	6	7	8	9	10	11	12	14
Flow (Nm ³ /h)	18250	9434	8300	4910	2200	290	778	113
Sammensætning, mol-%								
H ₂	44,2	16,2	18,4	31,1				
H ₂ O	1,0	0,3	1,4					100
CO	48,7	23,4						
CO ₂	1,9	27,8	31,6	53,4				
CH ₄	4,2	8,1	9,2	15,5				
CH ₃ OH		1,8	0,5				5,1	
CH ₃ OCH ₃		22,5	3,5			100		
CH ₃ COOH			8,9				94,8	
CH ₃ COOCH ₃			26,6		100			

Eksempel 4

5,00 g af en under ét tabletteret katalysator bestående af 90 vægt% af en blanding af CuO, ZnO, Al₂O₃ og indeholdende Cu, Zn og Al i molforholdet 60:25:15 samt 10 vægt% zeolit HZSM-5 med et Si/Al forhold på 35 anbragtes i en reaktor og aktiveredes ved opvarmning i en gasstrøm (strømningshastighed ca 4 Nl/h) indeholdende ca 2 rumfangs% hydrogen i nitrogen ved atmosfæretryk ved en temperatur stigende fra omgivelsernes til 250°C med en hastighed på 0,04°C/minut. I en anden reaktor anbragtes forinden 2,50 g af en karbonyleringskatalysator indeholdende ca 0,5 vægt% rhodium, fremstillet ved imprægnering af aktivt kul med en vandig opløsning af rhodium(III)klorid. Denne katalysator aktiveredes ved 120°C og atmosfæretryk samtidig med katalysatoren i den første reaktor, idet der som aktiveringsgas anvendtes afgangsgassen fra den første reaktor. Efter at temperaturen i den første reaktor havde nået 250°C, skiftedes til en fødegas sammensat så den simulerede en fødegas dannet ved på kendt måde at reforme naturgas med CO₂ og bestående af (rumfangs%): 36,2% H₂, 47,1% CO og 13,0% CO₂. Endvidere indeholdt gassen 3,62% Ar, der tjente som intern standard. Denne gas passerende herefter gennem begge de to reaktorer i serie med en hastighed målt ved indgangen til reaktor 1 på ca 4 Nl/h. Nu hævedes temperaturen i reaktor 2 til 180°C og reaktoren sættes under et tryk på 51 bar, hvorefter gashastigheden ind i reaktor 1 øgedes til 19 Nl/h. Forbindelsen mellem de to reaktorer blev holdt varm (250°C) for at undgå eventuel kondensation af reaktionsprodukter. Nu tilledtes metyljodid i en mængde af 0,53 g/h til produktstrømmen fra reaktor 1 for delvist af simulere den på figuren skitserede recirkulationsstrøm 11.

Karakteristika for ind- og afgangsstrømme omkring de to reaktorer samt udbytter af slutprodukterne er givet i tabel 15 nedenfor:

Tabel

	Indgang		Afgang		Indgang		Afgang		Udbytte beregnet ud fra syn-tesegas - CO-basis	CO+CO ₂ -basis
	1. reaktor		1. reaktor		2. reaktor		2. reaktor			
Tryk (bar)	51		51		51		51			
Temperatur (°C)	250		250		180		180			
Gashastighed (Nl/h)	19,03		12,71		(12,80)		11,55			
Komponentstrøm (mmol/hr.)										
Ar	30,7		(30,7)		(30,7)		(30,7)			
H ₂	307		71,5		71,4		70,6			
H ₂ O							0,17			
CO	400		204		204		157			
CO ₂	110		177		177		176			
CH ₄										
CH ₃ OH			13,0		13,0		1,8			
CH ₃ OCH ₃			69,2		69,2		33,3			
CH ₃ I					3,74		3,62			
CH ₃ CO ₂ H							9,8		4,9%	3,8%
CH ₃ CO ₂ CH ₃							37,0		27,8%	21,8%
(CH ₃ CO) ₂ O							1,75		1,1%	1,4%

Det beregnes, at Re i dette eksperiment antager værdien 1,34. Det bemærkes endvidere ved inspektion af strømmene ind og ud af reaktor 2, at ligevægten for vandgasreaktionen ikke er indstillet samt at der ikke under gassens
5 passage gennem anden reaktor er sket påviselige ændringer i den absolutte mængde af hydrogen og kuldioxid.

Eksempel 5

10 Dette forsøg er udført på tilsvarende måde som eksempel 4, men adskiller sig fra dette deri at ikke blot metyljodid, men også vanddamp sættes til produktstrømmen fra første reaktor. Karakteristika for strømmene ind og ud af de to reaktorer samt udbytter af slutprodukterne er inde-
15 holdt i tabel 16 nedenfor.

20

25

30

35

Tabel 16

	Indgang		Afgang		Indgang		Afgang		Udbytte bereg-	
	1. reaktor		1. reaktor		2. reaktor		2. reaktor		net ud fra	CO+CO ₂ -basis
Tryk (bar)	51		51		51		51			
Temperatur (°C)	250		250		180		180			
Gashastighed (NL/h)	30,54		22,4		(23,18)		21,87			
Komponentstrøm (mmol/h)										
Ar	48,0		(48,0)		(48,0)		(48,0)			
H ₂	486		181		181		181			
H ₂ O					32,8		27,0			
CO	658		415		414		375			
CO ₂	169		249		249		247			
CH ₄										
CH ₃ OH			26		26		10,8			
CH ₃ OCH ₃			80,1		80,1		57,6			
CH ₃ I					3,31		3,25			
CH ₃ CO ₂ H							12,3		6,6%	4,0%
CH ₃ CO ₂ CH ₃							27,2		21,8%	13,1%
(CH ₃ CO) ₂ O							0,0			

Det ses af tabel 16 hvorledes den højere rumhastighed i dette eksempel sammenlignet med eksempel 4 forårsager en forhøjet værdi af forholdet Re i produktstrømmen fra første reaktor nemlig fra 1,34 i eksempel 4 til 2,2 i eksempel 5. Som i eksempel 4 bemærkes at katalysatoren ikke udviser påviselig aktivitet for vandgasreaktionen.

Eksempel 6

10

15

20

25

30

35

Dette forsøg er udført på lignende måde som det i eksempel 4 beskrevne, men adskiller sig herfra ved væsentligt lavere rumhastigheder samt et lidt højere reaktionstryk, nemlig 60 bar, foruden at syntesegassens sammensætning er ændret til (rumfangs%): 35,1% H_2 , 47,6% CO , 13,0% CO_2 samt 4,34% Ar (som intern standard). I anden reaktor er mængden af rhodiumkatalysator øget til 3,00 g. Karakteristika for strømmene til og fra de to reaktorer samt udbytter af slutprodukterne fremgår af tabel 17 (bemærk at Re i dette eksempel antager værdien 1,07):

Tabel 17

	Udbytte bereg-			
	Indgang	Afgang	Indgang	Afgang
	1. reaktor	1. reaktor	2. reaktor	2. reaktor
Tryk (bar)	60	60	60	60
Temperatur (°C)	250	250	180	180
Gashastighed (nl/h)	7,00	4,38	(4,44)	4,03
Komponentstrøm (mmol/h)				
Ar	13,6	(13,6)	(13,6)	(13,6)
H ₂	110,0	14,8	14,8	14,6
H ₂ O				
CO	149,1	69,8	69,8	53,9
CO ₂	40,8	64,0	64,0	64,2
CH ₄				
CH ₃ OH		1,8	1,8	1,1
CH ₃ OCH ₃		31,6	31,6	15,0
CH ₃ I			2,88	2,98
CH ₃ CO ₂ H				0,5
CH ₃ CO ₂ CH ₃				15,7
(CH ₃ CO) ₂ O				0,2
				0,5%
				0,7%
				24,8%
				0,4%

Af tabellens kolonne 2 beregnes $Re = 1,07$. Som for de foregående eksempler bemærkes ingen vandgasaktivitet for karbonyleringskatalysatoren.

5

10

15

20

25

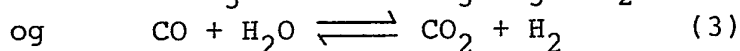
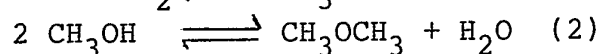
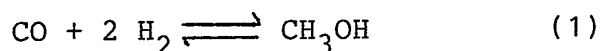
30

35

P a t e n t k r a v

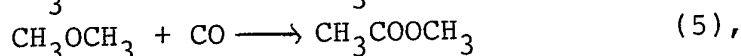
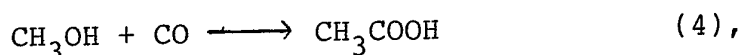
1. Fremgangsmåde til fremstilling af et produkt bestående af eddikesyre, metylacetat, eddikesyreanhydrid eller blandinger af to eller tre af disse forbindelser
 5 ud fra en syntesegas hovedsagelig bestående af hydrogen og kuloxider, ved hvilken fremgangsmåde syntesegassen først katalytisk omdannes til en gasblanding indeholdende metanol og dimetylæter og denne blanding derefter karbonyleres katalytisk til eddikesyre og/eller metyl-
 10 acetat og/eller eddikesyreanhydrid, k e n d e t e g - n e t ved at de to sæt reaktioner kombineres ved at man

(i) fører syntesegassen til en første reaktor i hvilken den i gasfase ved et tryk på 5-200 bar og en temperatur på 150-400°C i nærværelse af en eller flere
 15 katalysatorer der samtidig katalyserer reaktionerne

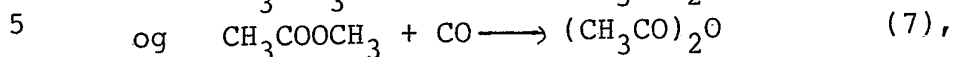
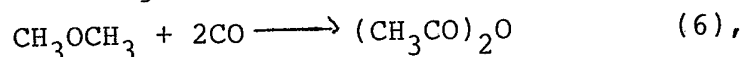


20 omdannes til metanol, hvoraf i det mindste en væsentlig del i samme reaktor videreomdannes til dimetylæter, idet reaktionsparametrene reguleres på en sådan måde at der i effluenten fra den første reaktor opnås et molforhold Re på 0,1:1 til 3:1 mellem kulmonoxid og metanol + dimetyl-
 25 æter, hvor Re er defineret ved ligningen $\text{Re} = \text{CO}/(\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{CH}_3\text{OCH}_3)$, hvorpå man

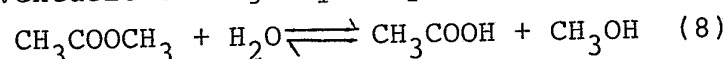
(ii) fører hele effluenten fra den første reaktor, om ønsket efter at have tilsat H_2O i en sådan mængde at den indeholder H_2O og dimetylæter i et molforhold
 30 på fra nul til 10, til en anden reaktor i hvilken man omdanner metanol og dimetylæter til det ønskede produkt i gasfase eller væskefase, ved et tryk på 1-800 bar og en temperatur på 100-500°C, i nærværelse af en eller flere katalysatorer der samtidig katalyserer karbonyle-
 35 ringsreaktionerne



og om ønsket også



samt eventuelt tillige hydrolysen



10 og om ønsket vandgasreaktionen (3) til tilvejebringelse af en tilstrækkelig mængde kulmonoxid til fuldførelse af omdannelse af metanol og dimetylæter til det ønskede produkt såfremt molforholdet Re er væsentligt under hvad der støkiometrisk behøves hertil, hvorefter man

15 (iii) af effluenten fra den anden reaktor udvin- der mindst én produktstrøm bestående af et produkt som defineret ovenfor, idet der fraskilles en eller flere afgangsstrømme og recirkulationsstrømme.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved at omdannelsen i trin (ii) gennemføres ved i 20 det væsentlige samme tryk som i trin (i).

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved at reaktionsparametrene tryk, temperatur og gassammensætning i trin (i) indstilles på basis af ta- 25 bellerne 2-11 og figurerne 2-11 på en sådan måde at molforholdet Re bliver tilnærmelsesvis 1 til dannelse af overvejende eddikesyreanhydrid.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved at reaktionsparametrene tryk, temperatur og sammensætning i trin (i) indstilles på basis af tabel- 30 lerne 2-11 og figurerne 2-11 på en sådan måde at molforholdet Re bliver tilnærmelsesvis 1 til dannelse af overvejende eddikesyre.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved at reaktionsparametrene tryk, temperatur og gassammensætning i trin (i) indstilles på basis af tabel- 35 lerne 2-11 og figurerne 2-11 på en sådan måde at molforholdet Re bliver mindre end 1, såfremt vandgasreaktionen

er aktiv under karbonyleringsreaktionerne i trin (ii), til dannelse af overvejende eddikesyre.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved at reaktionsparametrene tryk, temperatur og
5 gassammensætning i trin (i) indstilles på basis af tabellerne 2-11 og figurerne 2-11 på en sådan måde at molforholdet Re bliver tilnærmelsesvis 0,5 til dannelse af overvejende metylacetat.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
10 n e t ved at reaktionsparametrene tryk, temperatur og gassammensætning i trin (i) indstilles på basis af tabeller 2-11 og figurerne 2-11 på en sådan måde at molforholdet Re bliver mindre end 0,5, såfremt vandgasreaktionen er aktiv under karbonyleringsreaktionerne i trin
15 (ii), til dannelse af overvejende metylacetat.

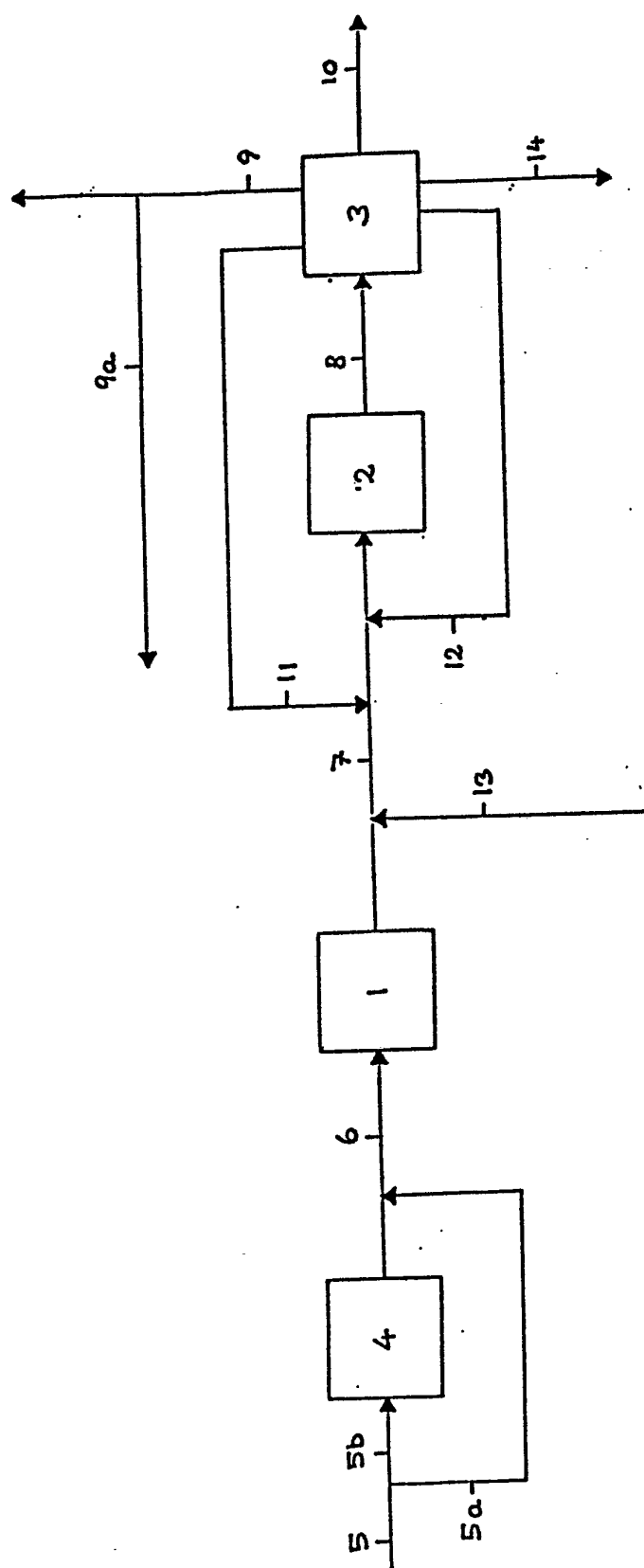
8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved at der i trin (i) for reaktion (1) anvendes katalysatorer indeholdende oxider af zink og krom; oxider af zink, kobber og krom; eller oxider af zink, kobber og aluminium, og for reaktion (2) γ -alumina, silica,
20 silica-alumina eller et krystallinsk aluminosilikat.

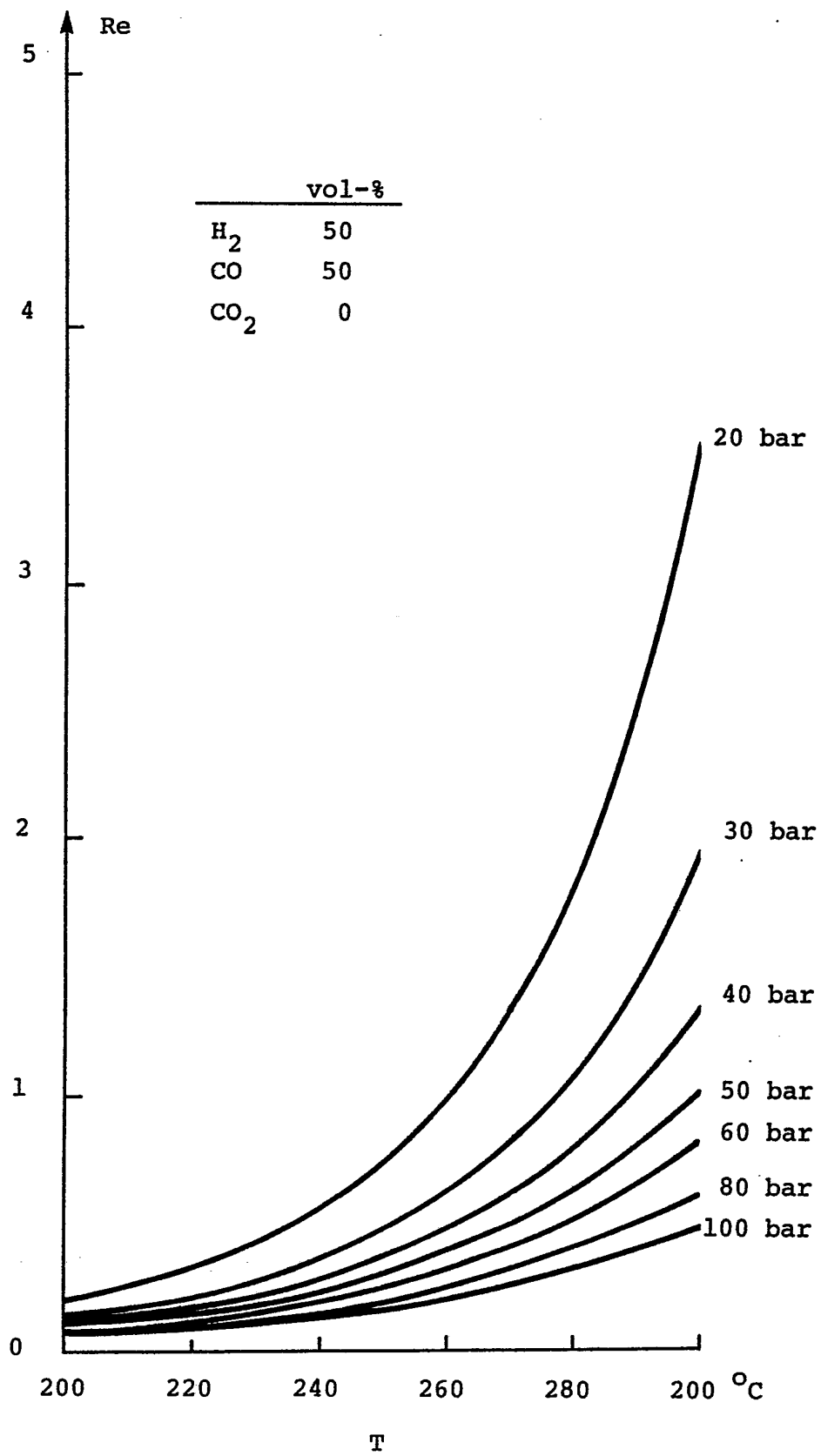
9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g -
n e t ved at der som katalysator i trin (i) anvendes en blanding af zeolitten HZSM-5 med et atomforhold Si/Al
25 på over 5 og en $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -katalysator med sammensætningen 50-70 atom% Cu, 20-30 atom% Zn og 10-20 atom% Al.

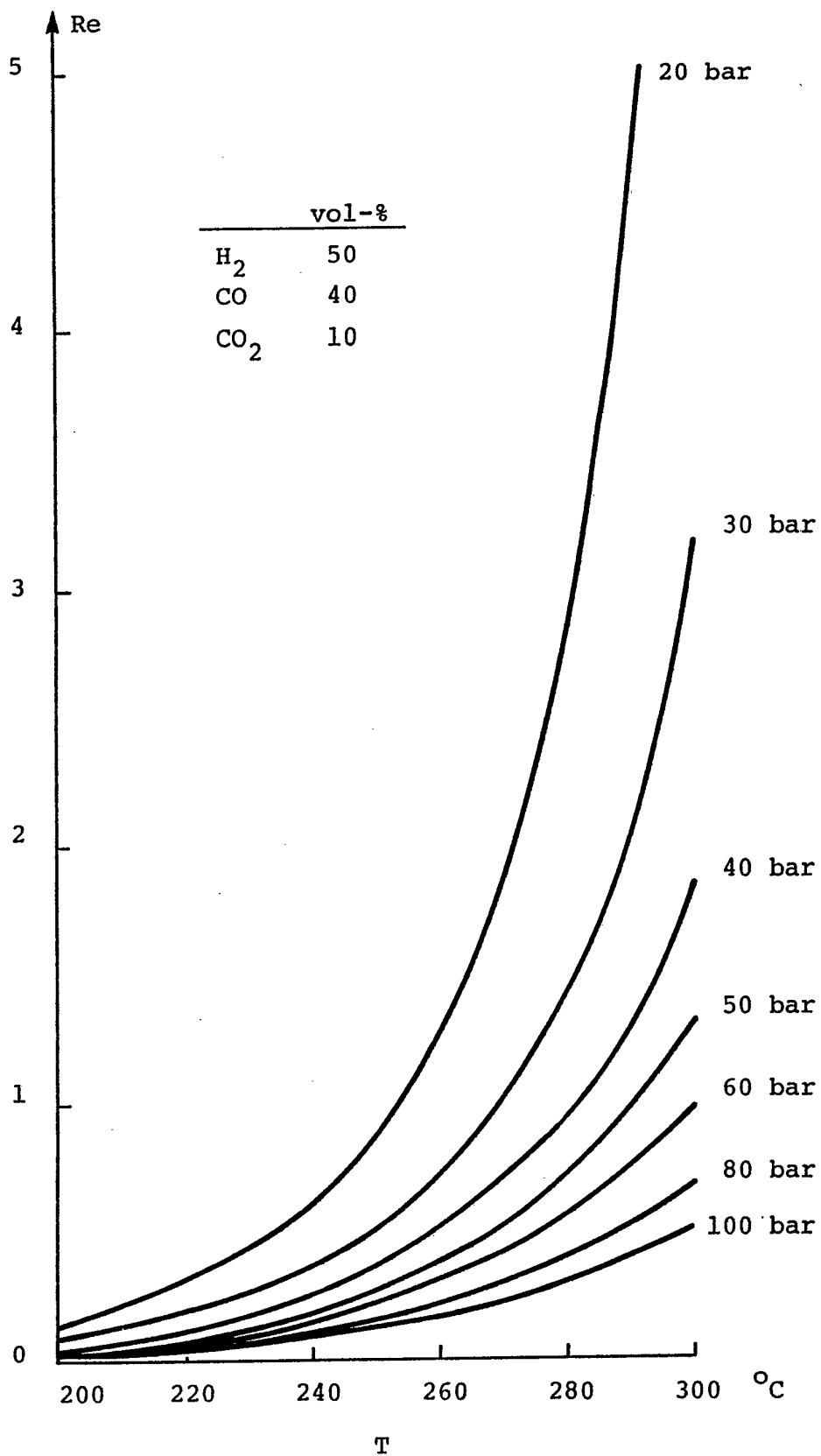
30

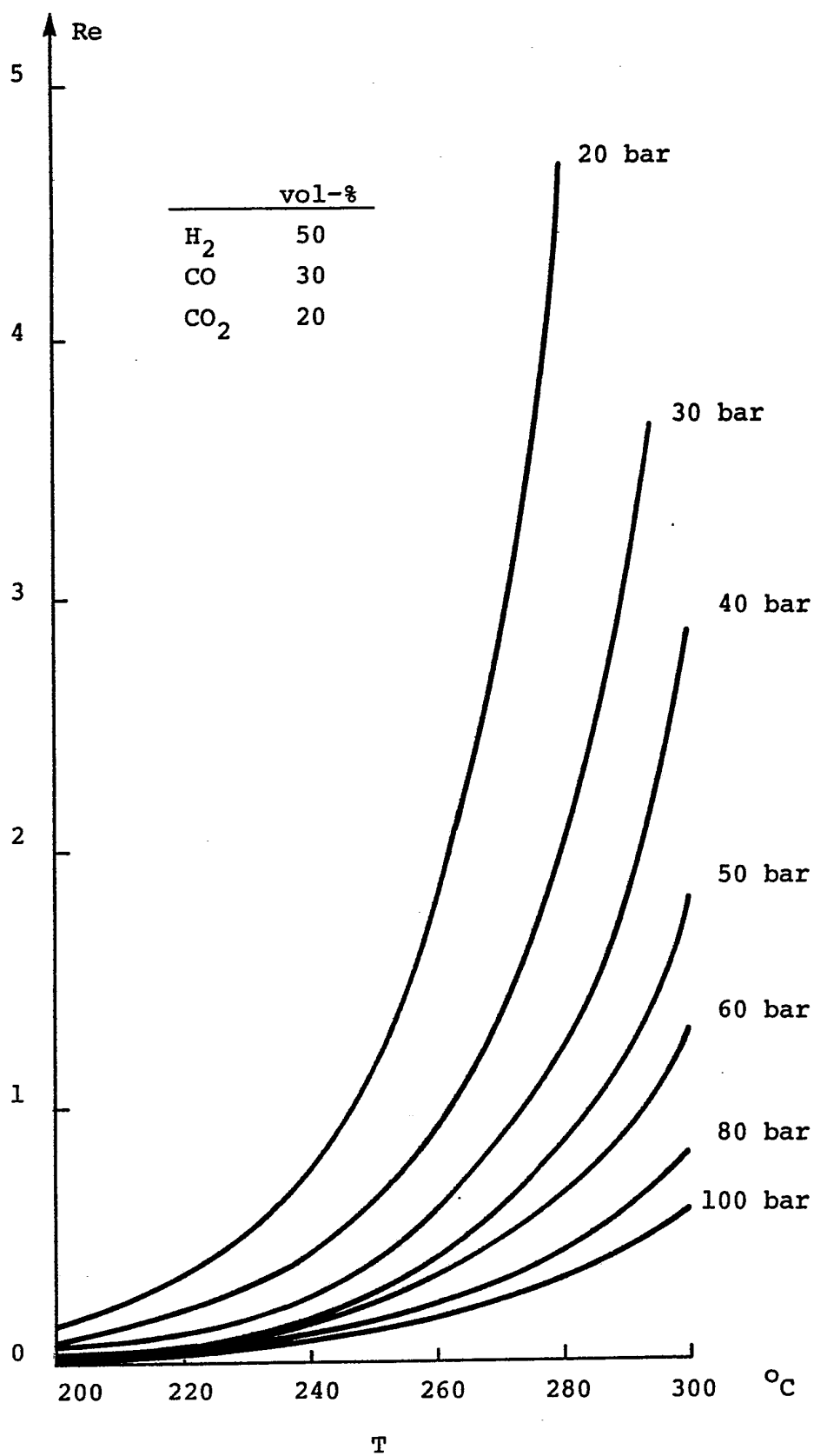
35

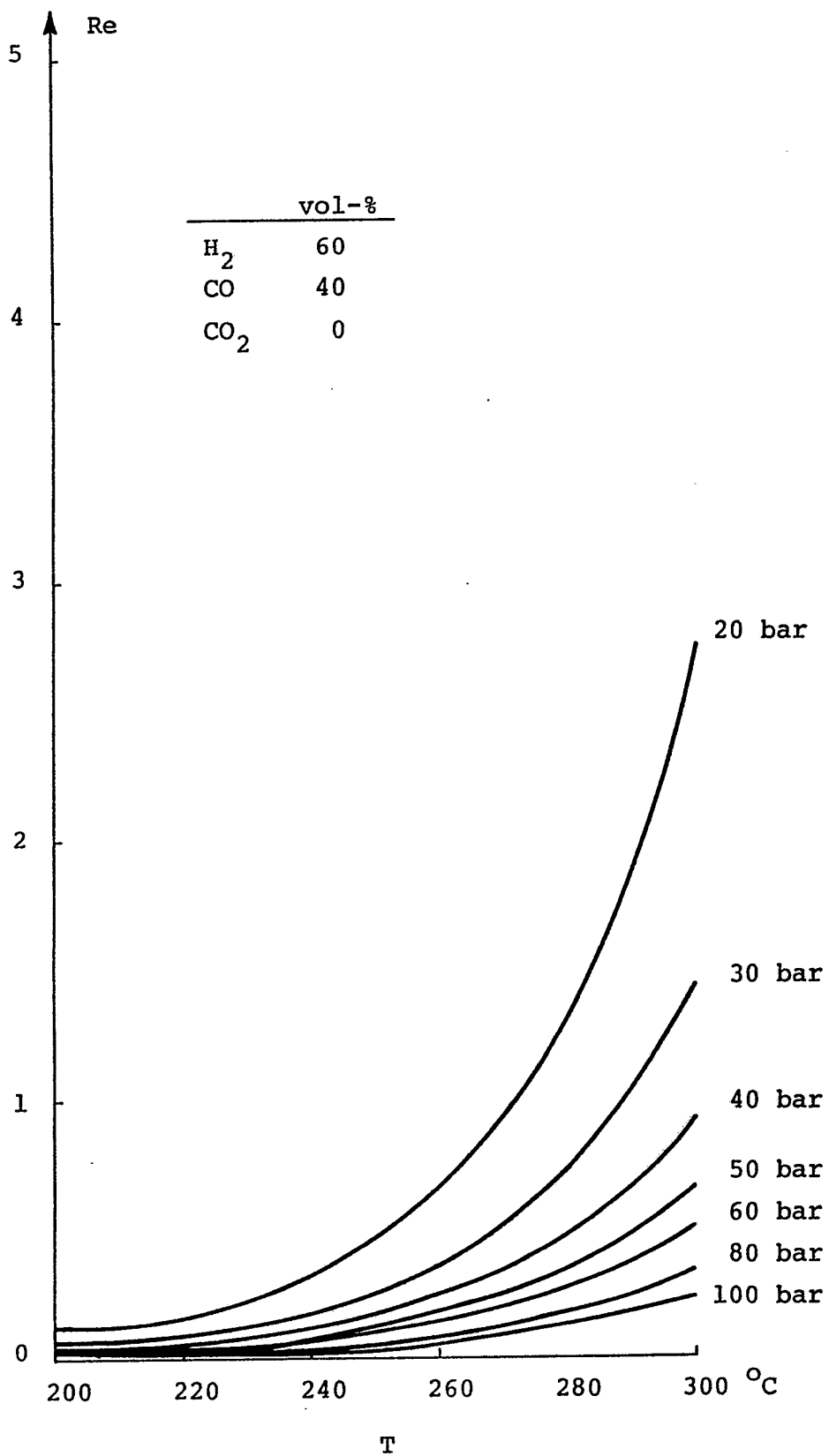
Fig. 1

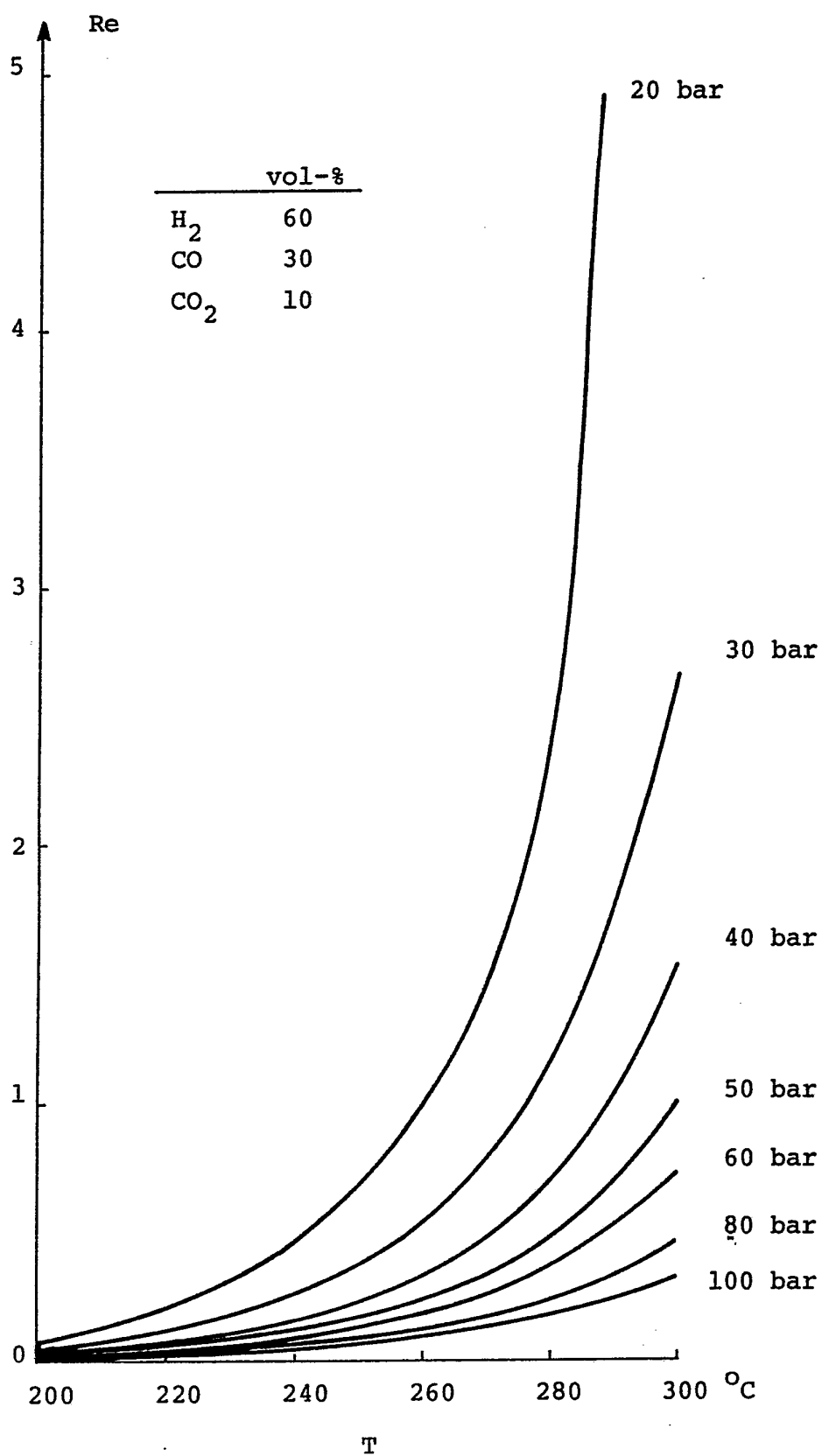


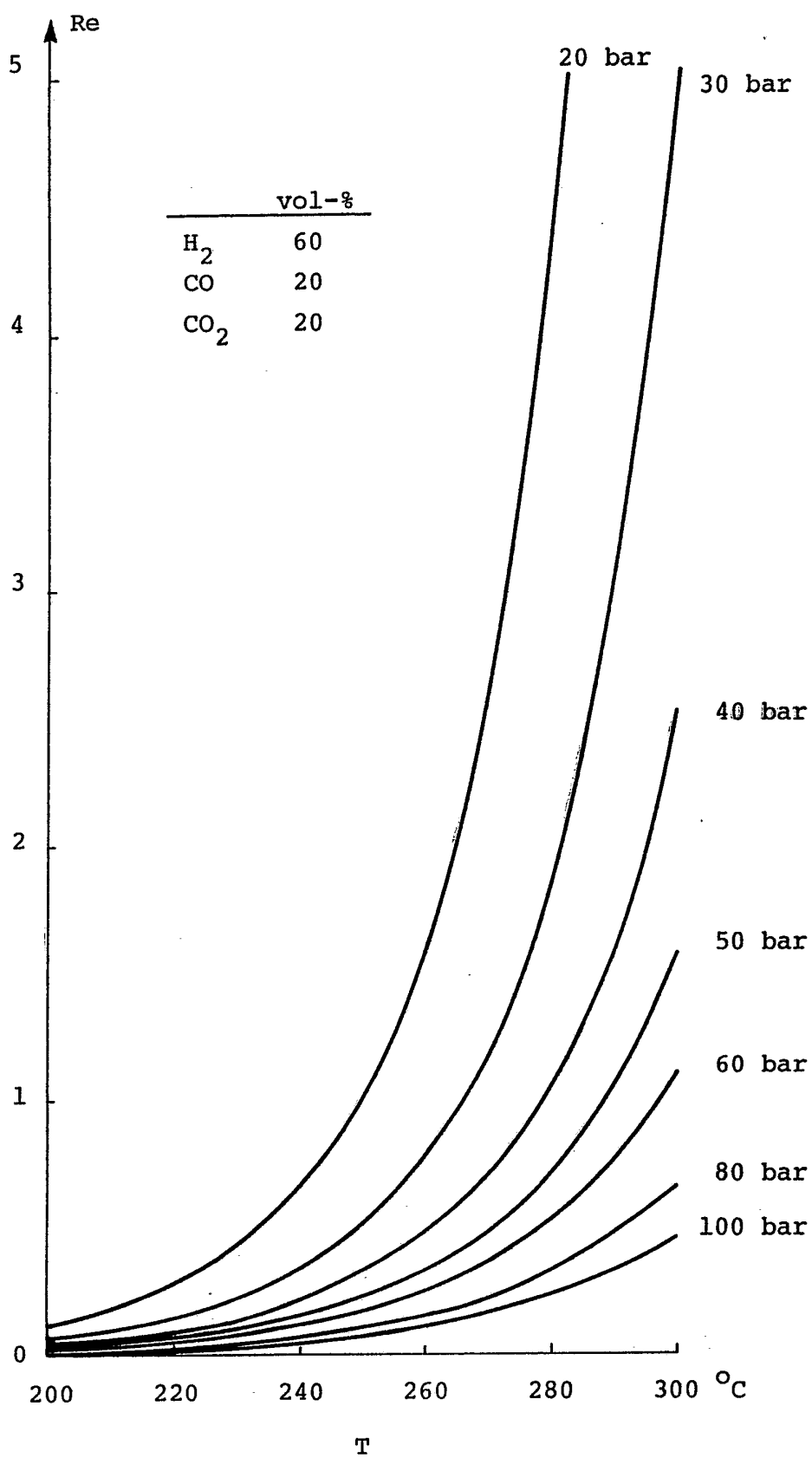
Fig. 2

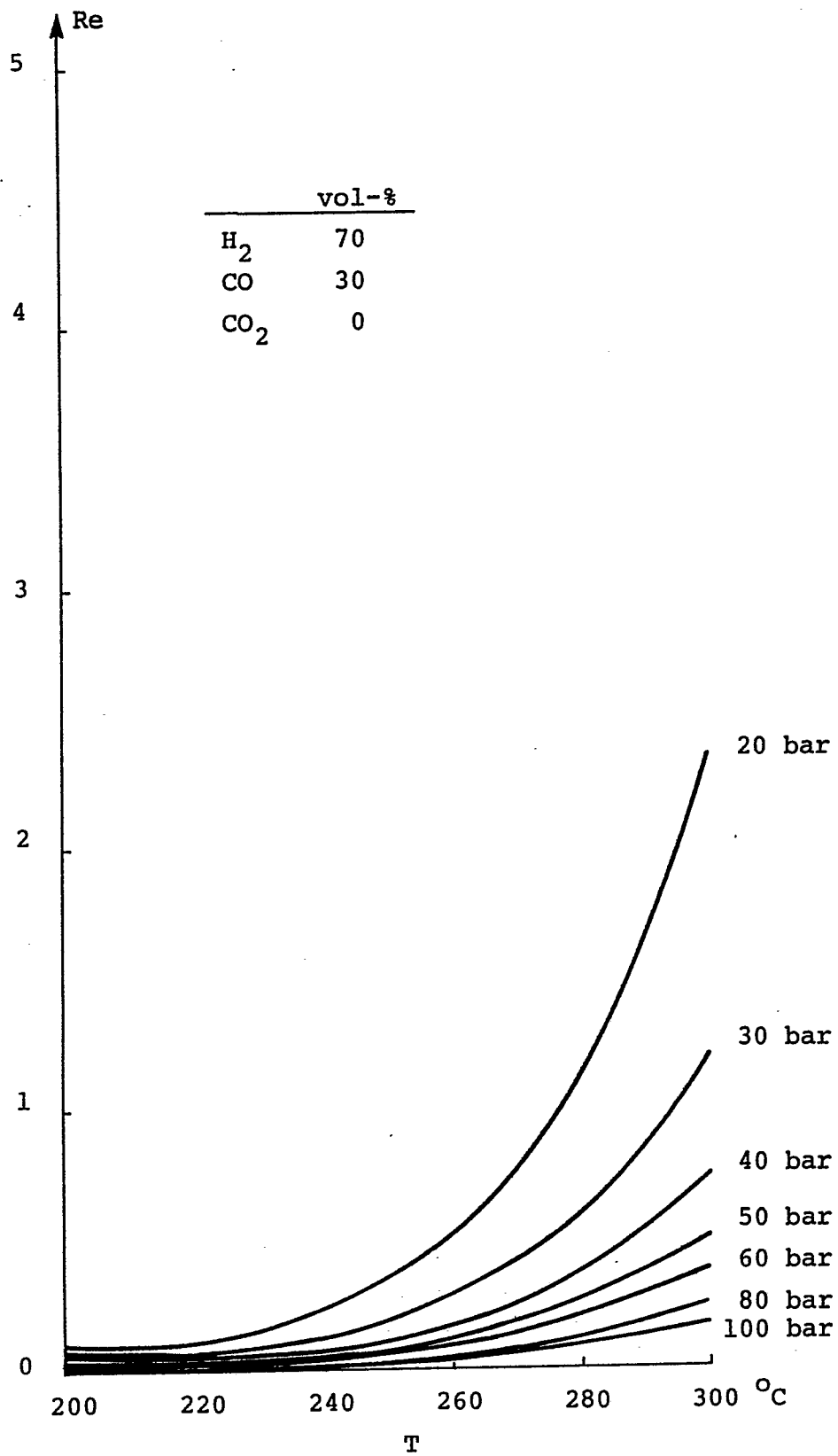
Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

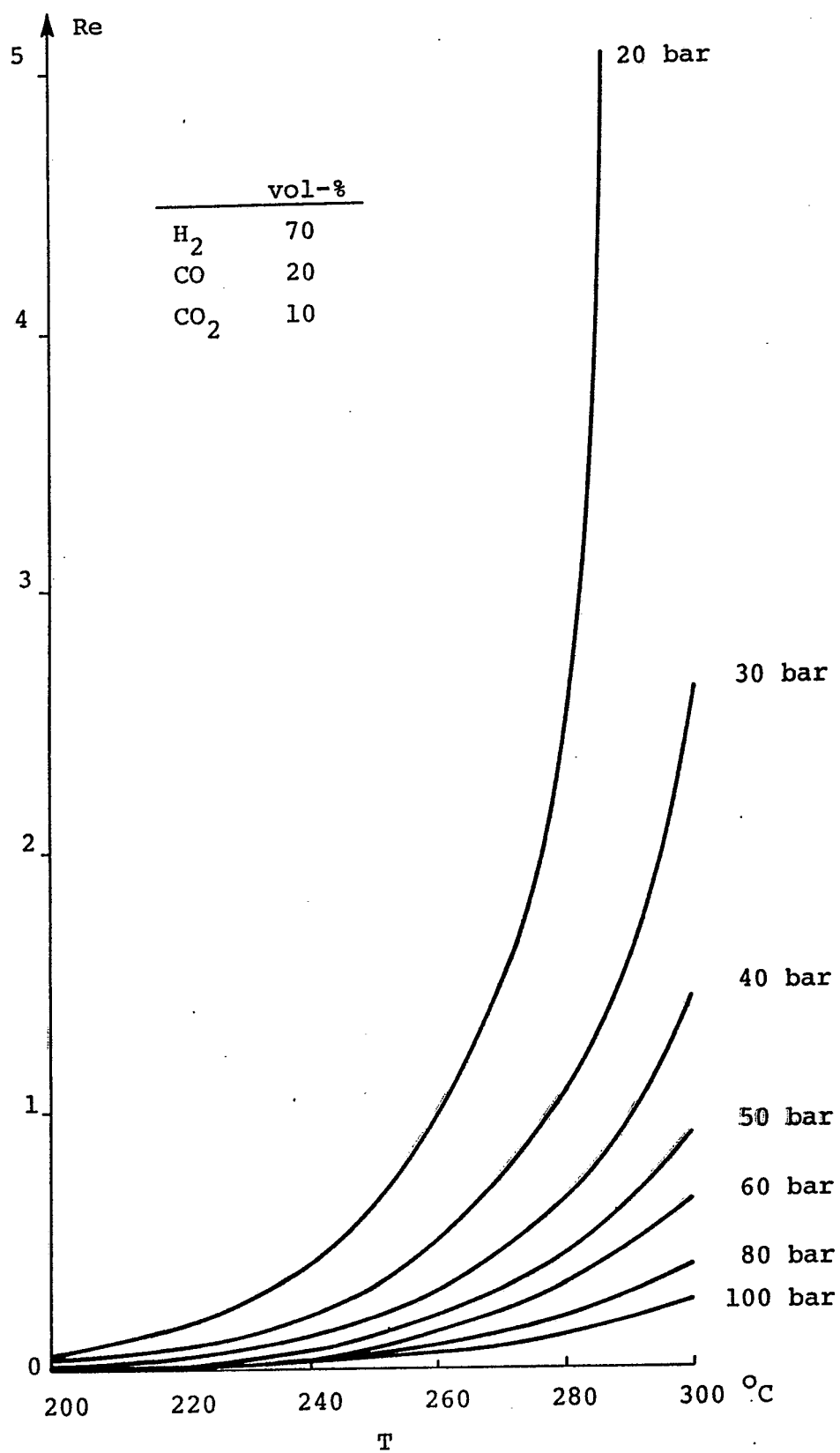
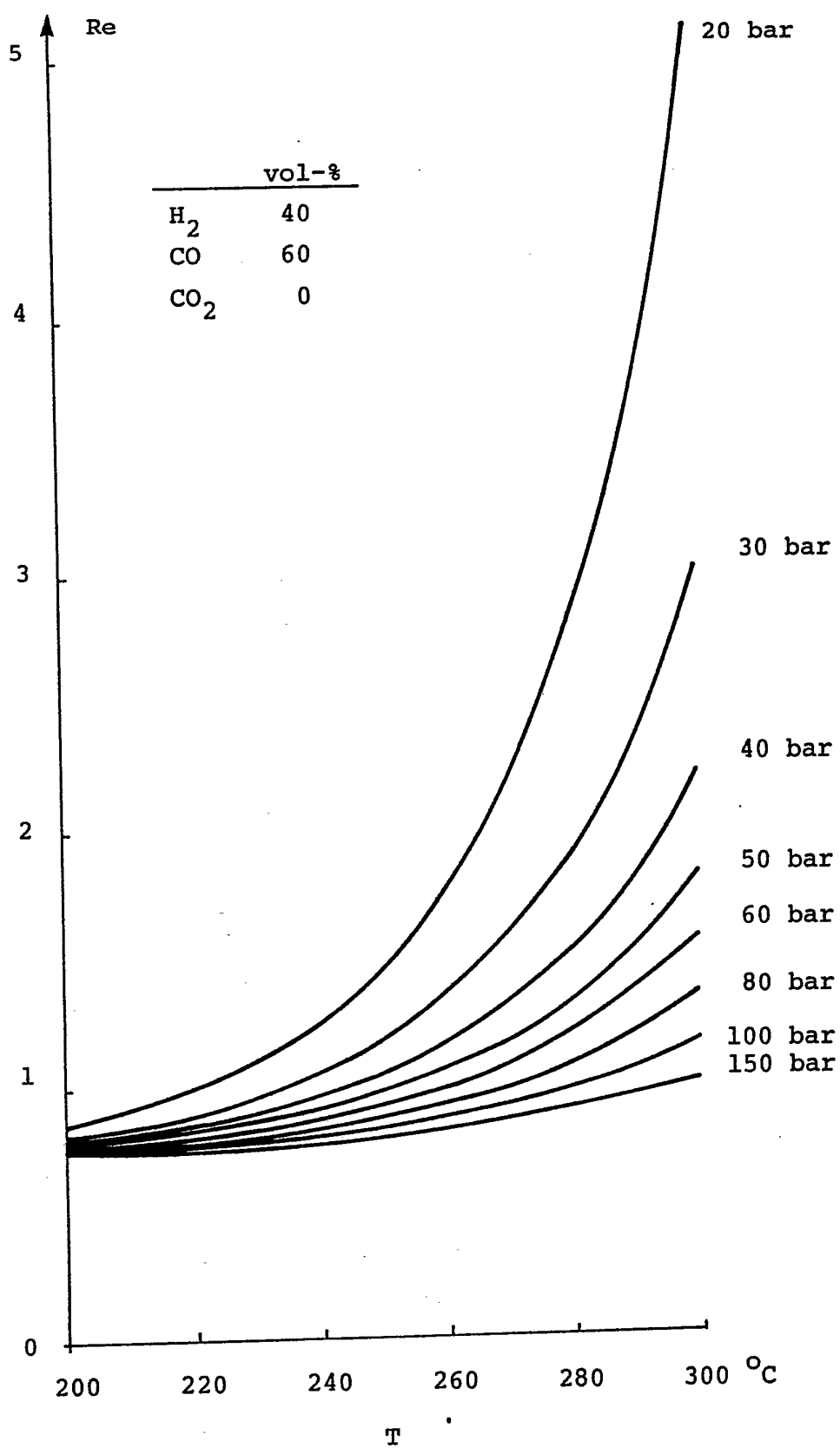
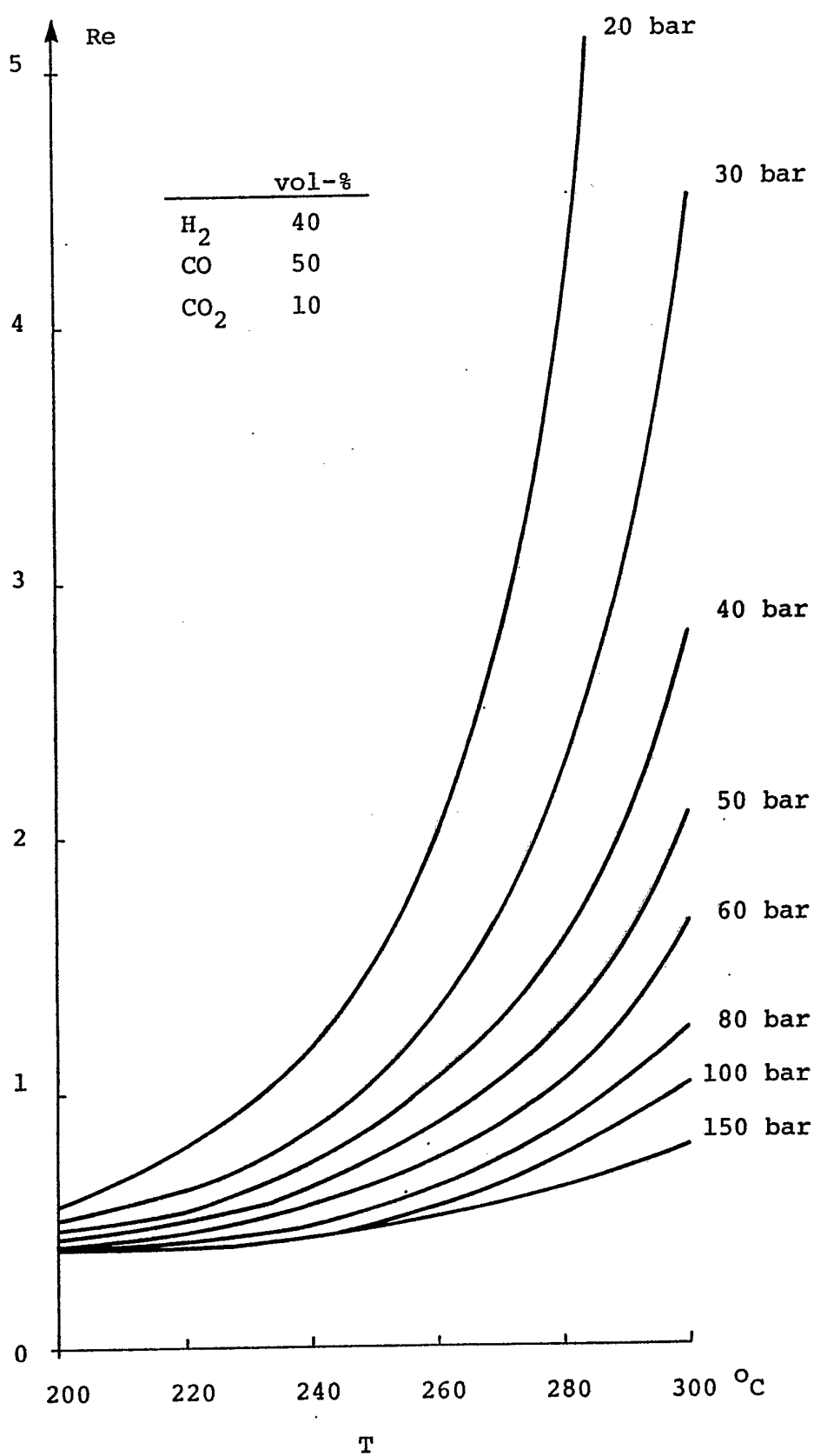


Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11