



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 377 232** (13) **C2**

(51) МПК

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/06 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007111421/04, 28.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2007

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2008

(45) Опубликовано: 27.12.2009 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 94038634 A1, 10.08.1996. RU 2126788
C1, 27.02.1999. US 7053239 B2, 30.05.2006.
CA 1006533 A1, 08.03.1977. US 5194675 A,
16.03.1993. EP 0625502 A1, 12.04.1994. RU
2185370 C1, 20.07.2002.

Адрес для переписки:

664075, г.Иркутск, а/я 3828, О.Н.Новикову

(72) Автор(ы):

Новиков Олег Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Новиков Олег Николаевич (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛФОРМИАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области органического синтеза, в частности к способу получения метилформиата, использующегося в качестве промежуточного продукта при получении органических кислот, таких как муравьиная, уксусная, пропионовая и их эфиров, а также в качестве добавок к дизельным топливам. Способ получения метилформиата из газа, содержащего смесь окиси углерода и водорода, заключается в том, что смесь водорода и окиси углерода обрабатывают щелочью с образованием формиата щелочного металла и очищенного водорода, затем полученный формиат щелочного металла растворяют в воде и

обрабатывают серной кислотой с образованием муравьиной кислоты, отделяя при этом сернистые примеси, которую восстанавливают до метилового спирта водородом с использованием катализатора гидрирования, где восстановление муравьиной кислоты осуществляют до конверсии 50-90 мол.%, охлажденную смесь метилового спирта и муравьиной кислоты ректифицируют в присутствии кислотного катализатора, этерифицируя реакцией до метилформиата. Технический результат состоит в повышении выхода готового продукта с высоким качеством, при использовании сырья различной степени чистоты. 6 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)*C07C 69/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007111421/04, 28.03.2007**(24) Effective date for property rights:
28.03.2007(43) Application published: **10.10.2008**(45) Date of publication: **27.12.2009 Bull. 36**

Mail address:

664075, g.Irkutsk, a/ja 3828, O.N.Novikovu

(72) Inventor(s):

Novikov Oleg Nikolaevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Novikov Oleg Nikolaevich (RU)**(54) METHOD OF PRODUCING METHYL FORMATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to organic synthesis, specifically to a method of producing methyl formate, which is used as an intermediate product during synthesis of organic acids such as formic acid, acetic acid, propionic acid and esters thereof, as well as an additive to diesel fuel. The method of producing methyl formate from a gas which contains a mixture of carbon oxide and hydrogen involves treating the mixture of hydrogen and carbon oxide with alkali with formation of an alkali metal formate and purified hydrogen. The obtained alkali metal formate is then dissolved in

water and treated with sulphuric acid with formation of formic acid, while separating sulphur impurities, and the formic acid is reduced to methanol with hydrogen using a hydrogenation catalyst. The formic acid is reduced until conversion of 50-90 mol %. The cooled mixture of methanol and formic acid is rectified in the presence of an acid catalyst, while esterifying the reaction to methyl formate.

EFFECT: increased output of high-quality end product while using material with various degree of purity.

7 cl, 2 ex

Изобретение относится к области технологии промышленного органического синтеза, в частности к способам получения метилформиата, использующегося в качестве промежуточного продукта при получении органических кислот - муравьиной, уксусной, пропионовой и их эфиров и в качестве добавок к дизельным топливам.

Известен способ получения метилформиата /Патент РФ №2126788, С07С 69/06, С07С 67/36, С07С 51/12, С07С 31/40, 1999 г./ путем карбонилирования метилового спирта оксидом углерода с использованием в качестве катализатора 0,2-6,0% метилата натрия или калия от массы реакционной смеси, при повышенных температуре и давлении, отличающийся тем, что в реакционную смесь добавляют 0,005-0,15 моль/л оксаперфторал-кансульфоната натрия или калия.

Известен способ получения метилформиата /Патент РФ №2185370, С07С 69/06, С07С 67/00, В01J 23/72, В01J 37/08, В01J 35/00, 2002/. Метилформиат получают путем дегидрирования метилового спирта в газовой фазе при температуре 150-350°C и атмосферном давлении в присутствии медьсодержащего катализатора, содержание элементов в котором, в пересчете на металлы, составляет, ат. %: медь 10-30, цинк 10-50, алюминий, и/или хром, и/или цирконий, или кремний.

Известен способ получения метилформиата /Патент ФРГ N 3221239, С07С 69/06, 1983/. Метилформиат получают карбонилированием метилового спирта в присутствии щелочных алкоголятов и добавок олигомеров гидратов окисей олефинов общей формулы $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHRO})_n\text{H}$, где $\text{R}=\text{H}$ или CH_3 и $n=2-1000$, а также добавки пиридина в реакционную смесь карбонилирования. Процесс ведут при 60-120°C и давлении оксида углерода ниже 3,0 МПа, концентрация метилата натрия равна 2-6 мас. %. Добавки олигомеров гидратов окисей олефинов замедляют осаждение продуктов разложения катализатора в реакционной аппаратуре, тем самым устраняется опасность забивок и появляется возможность отделить твердый осадок в одной точке технологической схемы (на фильтре). При использовании пиридина совместно с олигомерами гидратов окисей олефинов и метилатом натрия в качестве каталитической системы карбонилирования метилового спирта наблюдается некоторое повышение производительности процесса (съем метилформиата 110-200 г/л за час).

Ближайшим аналогом является способ получения метилового спирта и метилформиата /Заявка РФ №94038634, С07С 29/156, С07С 31/04, 1996/. Способ осуществляют путем взаимодействия оксида углерода и водорода при 50-120°C и давлении 5-100 атм в присутствии каталитической системы, включающей А-соль никеля органической кислоты и В-метилат щелочного металла при мольном отношении В:А, равном 5:10, с добавлением или без добавления третичного спирта и/или Д-воды, причем мольное отношение Д:А равно до 2,5.

Недостатком известных способов является недостаточно высокий выход готового продукта, использование катализаторов, не выпускаемых промышленностью, низкое качество готового продукта и высокие требования к чистоте сырья (в частности, к содержанию серы).

Задачей предлагаемого изобретения является создание способа, позволяющего повысить выход готового продукта с высоким качеством, использовать промышленно выпускаемые катализаторы.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения метилформиата из газа, содержащего смесь окись углерода и водорода, смесь водорода и окиси углерода, обрабатывают щелочью с образованием формиата щелочного металла и очищенного водорода, затем полученный формиат щелочного металла растворяют в воде и

обрабатывают серной кислотой с образованием муравьиной кислоты, отделяя при этом сернистые примеси, которую восстанавливают до метилового спирта водородом с использованием катализатора гидрирования, где восстановление муравьиной кислоты осуществляют до конверсии 50-90 мол.%, охлажденную смесь муравьиной кислоты и метилового спирта ректифицируют в присутствии кислотного катализатора, этерифицируя реакцией до метилформиата.

Полученную смесь в присутствии кислотного катализатора подвергают этерификации без разделения.

Полученный при растворении формиата щелочного металла в воде и обработкой серной кислотой сульфат регенерируют обработкой постоянным электрическим током в мембранном электролизере, из анолита получают кислоту.

После обработки формиата щелочного металла кислотой сернистые примеси отделяют от муравьиной кислоты в процессе перегонки в виде сероводорода.

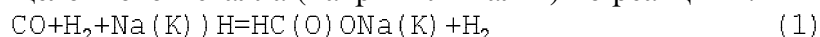
После обработки формиата щелочного металла серной кислотой реакционную смесь охлаждают до кристаллизации гидрата сернокислой соли щелочного металла, а жидкую муравьиную кислоту отделяют от твердого кристаллогидрата декантацией или фильтрованием.

В процессе обработки смеси метилового спирта и муравьиной кислоты на катализаторе этерификации, реакционную смесь многократно последовательно пропускают через слой катализатора, осушителя.

В процессе обработки муравьиной кислотой на катализаторе восстановления водородом, реакционную смесь многократно последовательно пропускают через слой катализатора, осушителя.

Способ осуществляется следующим образом.

Газифицируют твердое, жидкое или газообразное углеродсодержащее сырье водяным паром при температуре 800-1100°C, получая при этом смесь окиси углерода с водородом. Ниже 800°C реакция идет слишком медленно, выше 1000°C спекается зола и наблюдается неполная конверсия. Смесь может содержать примеси: азот, аммиак, сероводород и другие примеси. Этот газ называется водяным. Водяной газ можно получить взаимодействием водяного пара с углем, попутным газом, природным газом, нефтью, торфом или другим углесодержащим материалом или отходом. Газ обрабатывают расплавом щелочи под давлением от 5 атм с образованием формиата щелочного металла (натрия или калия) по реакции 1:

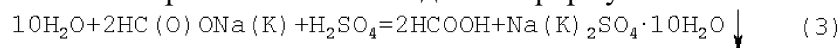


Сероводород поглощается щелочью по формуле 2.



Очищенный водород под давлением используется в дальнейшем для гидрирования.

Формиат щелочного металла в виде водного раствора обрабатывают серной кислотой при сильном охлаждении - формула 3.

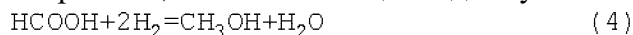


При этом концентрацию формиата и серной кислоты (в виде водных растворов) выбирают таким образом, чтобы образовался кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) и муравьиная кислота, или соответствующий аналог с калием.

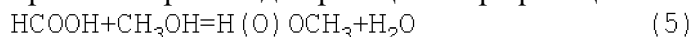
После охлаждения реакционной массы кристаллогидрат кристаллизуется и отделяется декантацией или фильтрованием.

Муравьиную кислоту восстанавливают очищенным водородом до метилового спирта над катализатором (никелем Ренея, платиной, палладием или другими

промышленно выпускаемыми катализаторами), пропуская пары муравьиной кислоты выше температуры ее кипения (100,8°C) с водородом над катализатором со скоростью, обеспечивающей заданную конверсию (от 50 до 90%) по реакции 4.

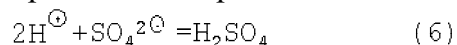


Смесь метилового спирта с муравьиной кислотой подвергают ректификации в присутствии кислотного катализатора, например сульфокатионита КУ-2×8 КУ-23П, при этом происходит реакция этерификации 5.



Воду отделяют на ректификационной колонне, смещая равновесие в сторону продукта реакции (метилформиат). Смесь метилового спирта с метилформиатом (легкая фракция ректификации) используют в качестве жидкого топлива. Изменяя конверсию через скорость пропускания сквозь колонну с катализатором регулируют качество топлива (цетановое число) по соотношению метилового спирта к метилформиату в готовом продукте.

Сульфат натрия (калия) в виде кристаллогидрата плавят разогреванием до 60°C, помещают в мембранный электролизер. При электролизе в прианодном пространстве происходит образование кислоты по реакциям 6.



В прикатодном пространстве - щелочь 7.



Щелочь после упаривания используют для поглощения окиси углерода, а кислоту для получения муравьиной кислоты.

Пример 1.

Через кварцевую трубку с бурым углем (12 г). Помещенную в трубчатую печь с температурой 1000°C пропускают водяной пар (18 г). Образующийся водяной газ подают в трубку с измельченным едким натром (щелочь) в количестве (40 г), под давлением 5 атм и при температуре 100-150°C. Белый порошок едкого натра превращается в светло-желтый формиат натрия. Через 1 час трубку взвешивают, получается 68 г формиата натрия. Водород собирают в аспираторе (22,3 л). Формиат натрия растворяют в воде и смешивают с 40%-ной серной кислотой (125 г) при сильном охлаждении (0°C). При реакции выделяется тепло, которое отводят, охлаждая реактор льдом. После окончания реакции выпадает кристаллогидрат в виде крупных белых кристаллов. Маточный раствор декантируют. Получают 45 г муравьиной кислоты (неочищенной) и 148 г кристаллогидрата (глауберовой соли). Муравьиную кислоту перегоняют. При перегонке выделяется сероводород.

Муравьиную кислоту (45 г) помещают в колбу, нагревают колбу до температуры кипения (100,8°C). Пропускают водород через колбу барботированием из аспиратора. Пары осушают безводным силикагелем в колонне, затем пропускают через кварцевую трубку с 5 г с никелем Ренея при 200°C. Пары охлаждают в холодильнике, собирая жидкую фракцию, содержащую 23 г муравьиной кислоты и 16 г метилового спирта. Смесь осушают безводным силикагелем, перегоняют в ректификационной колонне, заполненной катионитом КУ-23П и силикагелем, уложенным в три отдельных слоя каждый, отделяя метилформиат от воды. Осушитель извлекает воду из паровой фазы, способствуя получению метилформиата. Получают 30 г метилформиата (легкая фракция). Содержание основного вещества 99,2 мас.%. Выход от теоретического 99%.

В электролизер с катионообменной мембраной МК, анионной мембраной МА, двумя электродами из электротехнического графита площадью 25 см² помещают

глауберову соль в центральную камеру. Воду в количестве 100 г помещают в анодную и катодную камеры. Подают напряжение 44 В. Соль нагревается, плавится.

Электролиз продолжается 18 часов при токе 3 А. В центральной камере остается 4 г сульфата калия в 100 г воды, в катодной камере - 38 г щелочи в 100 г раствора, в анодной камере - 4 г серной кислоты в 100 г раствора. Часть воды испаряется. Щелочь упаривают досуха и измельчают. Силикагель осушают в сушильном шкафу.

Пример 2.

По примеру 1 вместо щелочи используют едкий калий (КОН) в количестве 57 г получают смесь, содержащую 27 г метилформиата и 3 г метилового спирта. Чистота продукта 90%. Выход от теоретического 99%.

Предлагаемый способ позволяет за счет последовательно проводимых реакций повысить выход готового продукта, а также получать продукт с высоким качеством, при использовании сырья различной степени чистоты.

Формула изобретения

1. Способ получения метилформиата из газа, содержащего смесь окиси углерода и водорода, отличающийся тем, что смесь водорода и окиси углерода обрабатывают щелочью с образованием формиата щелочного металла и очищенного водорода, затем полученный формиат щелочного металла растворяют в воде и обрабатывают серной кислотой с образованием муравьиной кислоты, отделяя при этом сернистые примеси, которую восстанавливают до метилового спирта водородом с использованием катализатора гидрирования, где восстановление муравьиной кислоты осуществляют до конверсии 50-90 мол.%, охлажденную смесь метилового спирта и муравьиной кислоты ректифицируют в присутствии кислотного катализатора, этерифицируя реакцией до метилформиата.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученную смесь в присутствии кислотного катализатора подвергают этерификации без разделения.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученный при растворении формиата щелочного металла в воде и обработкой серной кислотой сульфат регенерируют обработкой постоянным электрическим током в мембранном электролизере, из анолита получают кислоту.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что после обработки формиата щелочного металла кислотой сернистые примеси отделяют от муравьиной кислоты в процессе перегонки в виде сероводорода.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что после обработки формиата щелочного металла серной кислотой реакционную смесь охлаждают до кристаллизации гидрата сернокислой соли щелочного металла, а жидкую муравьиную кислоту отделяют от твердого кристаллогидрата декантацией или фильтрованием.

6. Способ по п.3, отличающийся тем, что в процессе обработки смеси метилового спирта и муравьиной кислоты на катализаторе этерификации реакционную смесь многократно последовательно пропускают через слой катализатора, осушителя.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в процессе обработки муравьиной кислотой на катализаторе восстановления водородом реакционную смесь последовательно пропускают через слой осушителя.