



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 893.511

Classif. Internat.: **c07c**

Mis en lecture le:

14 -12- 1982

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu le procès-verbal dressé le 14 juin 1982 à 15 h. 40
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à MM. Oleg A. TAGAEV, Nikolai M. ZHAVORONKOV, Ilya I. MOISEEV, Jury A. PAZDERSKY, Igor V. KALECHITS et Vitaly F. KOCHUBEI,*
resp. : ulitsa Pushkina, 30, kv.I., Borislav, Lvovskoi oblasti,
: ulitsa Ryleeva, 6, kv. 12, Moscou,
: ulitsa Khalturinskaya, 9, korpus 3, kv. 65, Moscou
: ulitsa Lenina , 49, kv. 10, Borislav Lvovskoi oblasti
: Semenovskaya naberezhnaya , 3/1, korpus 1, kv. 56a, Moscou,
: ulitsa Lenina, 12, kv. 47, Borislav Lvovskoi oblasti, (Union des Républiques Socialistes Soviétiques)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

Un brevet d'invention pour : Procédé de préparation de méthylformiate et produit ainsi obtenu,

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 décembre 19 82

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

893511

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

OLEG ALEXEEVICH TAGAEV
NIKOLAI MIKHAILOVICH ZHAVORONKOV
ILYA IOSIFOVICH MOISEEV
JURY ANTONOVICH PAZDERSKY
IGOR VADIMOVICH KALECHITS
VITALY FEODOSIEVICH KOCHUBEI

pour :

"Procédé de préparation de méthylformiate et produit ainsi
obtenu"



"Procédé de préparation de méthylformiate et produit obtenu"

La présente invention concerne le domaine de la synthèse des produits organiques principaux et, plus précisément, des procédés de préparation de méthylformiate. Le méthylformiate est une matière première de valeur dans la production de l'acide formique, de l'oxamide, du formamide et du diméthylformamide, des matériaux polymères; il est appliqué dans la synthèse organique préparatoire pour la production des dérivés formylés.

On connaît un procédé d'obtention du méthylformiate par carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur, notamment du méthylate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux en phase liquide. On conduit le processus à une température de 60 à 140°C, à une pression partielle de l'oxyde de carbone de 25 à 50 bar et à une concentration en méthylate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux de 1,0 à 2,0 % en poids (en calculant sur le métal), l'admission du méthanol et de l'oxyde de carbone étant réalisée à contre-courant dans un réacteur vertical (brevet d'invention en République Fédérale allemande n° 863046 du 15.05.1952).

L'inconvénient du procédé indiqué tient à

b

la précipitation d'un résidu cristallin de sels d'un
métal alcalin ou alcalino-terreux dans la solution
réactionnelle. Le résidu de sels colmate l'armature de
verrouillage, les conduites et l'appareillage en pro-
5 voquant des complications technologiques sérieuses pour
l'industrialisation du processus.

On connaît également un procédé de prépara-
tion de méthylformiate par carbonylation du méthanol
dans un réacteur du type colonne à plateaux à une tem-
10 pérature de 50 à 130°C et à une pression partielle de
l'oxyde de carbone de 49 à 147 bar, à une concentra-
tion du catalyseur-méthylate de sodium de 0,4 à
0,7 % en poids (en calculant sur le métal), la durée
de contact de l'oxyde de carbone et du méthanol étant
15 maintenue entre 300 et 1500 sec. (brevet d'invention
en République Fédérale allemande n° 2243811, du
30.10.1975).

Le procédé indiqué permet de réaliser la
carbonylation, sans formation de résidu de sels de so-
20 dium dans le réacteur, mais à condition d'utiliser le
méthanol à une teneur en eau ne dépassant pas 0,1 %
en poids et le catalyseur à une faible concentration.
Cependant les deux conditions indiquées n'aboutissent
qu'à une faible conversion du méthanol de départ en
25 méthylformiate. La teneur du produit fini en méthyl-
formiate n'est pas supérieure à 20-60 % en poids.

Un inconvénient du procédé indiqué tient à
la nécessité de conduire le processus aux pressions
partielles élevées de l'oxyde de carbone pour assurer
30 une haute productivité du procédé. A la pression
partielle de l'oxyde de carbone dans le réacteur de



147 bar, le rendement en méthylformiate par litre du volume réactionnel est de 346,5 à 1200 g/h, la durée de contact étant de 350 à 900 secondes respectivement. La réduction de la pression de l'oxyde de carbone
5 jusqu'à 49 bar entraîne un abaissement de la productivité jusqu'à 286 g/h.l.

Dans le brevet d'invention en Grande-Bretagne n° 1511961 du 24.05.1978 est décrite une possibilité de réalisation d'une haute productivité du volume réactionnel lors de la carbonylation du méthanol jusqu'au
10 méthylformiate à une température de 70 à 110°C, à une pression partielle de l'oxyde de carbone de 20 à 110 bar, de préférence de 50 à 105 bar et à une concentration du catalyseur (méthylate d'un métal alcalin) de
15 0,1 à 1,7 % en poids, en calculant sur le métal. On atteint ce but en augmentant la surface de contact entre le méthanol et l'oxyde de carbone (jusqu'à 750-5000 m² par m³ de liquide). Le rendement en méthylformiate par litre du volume réactionnel est alors
20 égal à 290-5160 g/h, à une pression de l'oxyde de carbone à 99,2 % égale à 44 jusqu'à 100 bar respectivement.

L'inconvénient du procédé mentionné est la nécessité de réaliser le processus à des pressions
25 partielles élevées de l'oxyde de carbone, la surface de contact des phases étant grande afin d'assurer une haute productivité du processus. En outre, dans les conditions dudit procédé, même à de faibles concentrations du catalyseur, il se forme dans le réacteur un
30 résidu insoluble de sel d'un métal alcalin.

Le procédé le plus proche d'après le sens



technique et les résultats obtenus est le procédé de
préparation de méthylformiate par carbonylation du
méthanol en phase liquide avec de l'oxyde de carbone ga-
zeux à une température de 75 à 90°C et à une pression
5 partielle de l'oxyde de carbone de 25 à 30 bar en pré-
sence de catalyseur (du méthylate d'un métal alcalin)
pris à raison de 1,6 à 2,5 % en poids, en calculant
sur le métal (brevet d'invention en République Fédérale
allemande n° 880588 du 16.10.1952). Le processus
10 s'effectue dans un réacteur à colonne verticale du ty-
pe à barbotage.

L'inconvénient du procédé connu est un bas
rendement par l du volume réactionnel égal à 100,7
g/h de méthylformiate à une pression partielle de l'o-
15 xyde de carbone de 30 bar ainsi que la formation d'un
résidu insoluble de sels de sodium dans le réacteur.

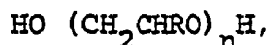
De ce fait, l'inconvénient commun à tous
les procédés connus de préparation de méthylformiate
est la formation dans le mélange réactionnel d'un dé-
20 pôt de sels de métaux alcalin ou alcalino-terreux ce
qui complique la procédure technologique ainsi que la
nécessité de hautes pressions partielles de l'oxyde
de carbone pour une carbonylation hautement productive.

Le but de l'invention est d'éliminer les in-
25 convénients indiqués.

On s'est donc proposé de modifier les con-
ditions de réalisation du processus dans le procédé
de préparation de méthylformiate con-
sistant en une carbonylation de méthanol en phase li-
30 quide par de l'oxyde de carbone gazeux à une tempéra-
ture de 60 à 100°C et à une pression partielle de

l'oxyde de carbone de 15 à 30 bar en présence d'un alcoolate de métal alcalin de façon à exclure la formation d'un dépôt de sels de métaux alcalins dans le réacteur, à simplifier le processus technologique et
5 à augmenter la productivité de l'appareillage réactionnel aux basses pressions partielles de l'oxyde de carbone.

La solution consiste en ce qu'on effectue la carbonylation de méthanol par de l'oxyde de carbone gazeux en présence d'additif d'oligomères d'hydroxydes d'oléfines répondant à la formule générale
10



où R = H et/ou CH_3 , et $n = 2-1000$, l'additif indiqué étant alors utilisé à raison de 0,1 à 25 % en poids.

Grâce à l'emploi de l'additif indiqué, la précipitation des sels de métaux alcalins dans l'appareillage réactionnel est exclue ce qui rend plus facile le processus technologique. Les sels de métaux alcalins, qui sont des produits de décomposition, ne
15 se cristallisent pas dans le réacteur, sur l'armature de verrouillage, sur les surfaces d'échange de chaleur, et ils sont facilement isolés dans le mélange réactionnel par les procédés ordinaires, notamment par cristallisation.
20

Il est recommandé d'utiliser l'additif d'oligomères d'hydroxydes d'oléfines répondant à la formule générale indiquée à raison de 0,1 à 25 % en poids. Si l'on utilise l'additif en quantité inférieure aux limites indiquées, il est impossible de prévenir la
25 cristallisation du résidu de sels de métaux alcalins dans l'appareillage réactionnel. En cas d'utilisation
30



de l'additif d'oligomères à une concentration supérieure à 25 % en poids, la productivité du processus se voit réduite. Le plus avantageux est d'utiliser l'additif d'oligomères d'hydroxydes d'oléfines dans le
5 mélange réactionnel à raison de 1 à 10 % en poids.

L'emploi de l'additif de la formule générale mentionnée permet d'utiliser des concentrations plus élevées en catalyseur, notamment en un alcoolate de métal alcalin (de 2,5 jusqu'à 10,5 % en poids, en calculant sur le métal alcalin). Ce fait permet, à son
10 tour, d'élever la productivité du processus de carbonylation à de basses pressions partielles d'oxyde de carbone (15-30 bar).

Toutefois le procédé suivant l'invention
15 permet de réaliser la carbonylation à des concentrations plus basses en catalyseur, à savoir de 1,6 à 2,5 % en poids, en calculant relativement au métal alcalin.

Dans ce cas on atteint le but essentiel de
20 l'invention, c'est-à-dire que la cristallisation du résidu de sels de métaux alcalins est éliminée dans l'appareillage réactionnel ; par contre la productivité du processus, en comparaison avec la solution technique la plus proche, n'augmente pas.

25 Afin d'élever la productivité de la carbonylation du méthanol, il est rationnel d'effectuer le processus en présence d'une addition de solvant, à savoir de la pyridine, à raison de 0,1 à 30 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids.

30 La pyridine augmente la basicité totale de la solution d'alcoolate de métal alcalin, dans le méthanol, ce qui contribue à la désolvatation de l'al-

coolate de métal alcalin, en rendant plus facile sa réaction avec l'oxyde de carbone qui est une réaction intermédiaire dans la formation de méthylformiate à partir de l'oxyde de carbone et du méthanol. L'augmentation de la vitesse de la réaction intermédiaire conduit à une augmentation du processus dans son entier.

L'utilisation de la pyridine à raison de moins de 0,1 % en poids ne conduit pas à une augmentation de la productivité du processus et en cas d'une concentration de plus de 30 % en poids l'effet positif de l'augmentation de la vitesse du processus est nivelée par la suite d'une dissolution du méthanol dans le mélange de départ. De cette façon, l'utilisation de la pyridine n'assure une augmentation de la productivité du processus qu'en cas d'une concentration de l'additif indiquée dans le mélange de départ égale à 0,1 - 30 % en poids.

Comme il a été dit plus haut, l'augmentation de la productivité de la carbonylation de méthanol est atteinte pour le compte de l'augmentation de la concentration du catalyseur dans le mélange réactionnel jusqu'à 3,5 % en poids, calculée par rapport au métal alcalin. Si l'on utilise toutes les possibilités technologiques du procédé suivant l'invention on atteint, dans les conditions de basses pressions partielles de l'oxyde de carbone (15-30 bar), un rendement en méthylformiate par litre du volume réactionnel de 336,8 g/h. Le résultat indiqué dépasse sensiblement les caractéristiques du procédé connu le plus proche quant au sens technique.

Dans le procédé suivant l'invention, pour la



carbonylation du méthanol, on peut utiliser en tant que matière première tant l'oxyde de carbone gazeux à un taux de pureté de 99-100 % que l'oxyde de carbone faisant partie d'un gaz contenant 50-90 % en volume d'oxyde de carbone et 10-50 % en volume d'hydrogène et/ou de gaz inerte. Le gaz de composition indiquée apparaît en grandes quantités sous forme de gaz perdus résultant de la production de l'ammoniac et des processus de haut fourneau.

10 Le procédé de préparation de méthylformiate est réalisé comme suit.

On prépare au préalable une solution de catalyseur-alcoolate de métal alcalin et d'additif d'oligomères d'hydroxydes d'oléfines répondant à la formule générale indiquée dans du méthanol. La concentration du catalyseur dans la solution est alors égale à 1,6-3,5 % en poids, en calculant sur le métal, et celle des oligomères est de 0,1-25 % en poids. On ajoute dans la solution 0,1-30 % en poids de pyridine afin de rendre le processus plus productif. Ensuite on admet à contre-courant dans un réacteur vertical à colonne la solution de catalyseur et d'additif dans le méthanol ainsi que de l'oxyde de carbone ou un gaz contenant de l'oxyde de carbone, la solution étant alors admise dans la partie supérieure du réacteur et l'oxyde de carbone ou le gaz contenant l'oxyde de carbone par un dispositif de barbotage étant introduit dans la partie inférieure du réacteur. Le processus s'effectue à une pression partielle d'oxyde de carbone de 15 à 30 bar.

30 Etant donné que la réaction de carbonylation est hautement exothermique, il est nécessaire de main-

6

tenir le régime de température dans le réacteur dans des limites comprises entre 60 et 100°C, par utilisation dans ce but d'une chemise de refroidissement ou par recirculation d'une partie des produits de carbonylation liquides dans le réacteur avec un refroidissement simultané desdits produits dans un réfrigérant autonome.

La carbonylation s'effectue sous brassage à l'aide d'un agitateur ou par la recirculation indiquée ci-dessus d'une partie des produits de carbonylation liquides.

Les produits de carbonylation liquides du bas du réacteur (ou une partie de ceux-ci en cas de recirculation) sont en continu admis dans une colonne de rectification. Le méthylformiate est évacué de la colonne de rectification sous forme de produit distillé qu'on recueille dans un collecteur. Le méthanol non entré en réaction, en mélange avec le catalyseur et les additifs, est envoyé de l'alambic de la colonne de rectification, avec brassage préalable avec du méthanol frais, dans le réacteur de carbonylation du méthanol.

Les oligomères d'hydroxydes d'oléfines utilisés dans le procédé suivant l'invention sont obtenus par oxy-alcoylation d'éthylène-glycol ou de propylène-glycol en présence d'alcali à une température de 100 à 130°C. La longueur de la chaîne d'une macromolécule d'oligomère (nombre moyen n de motifs monomères) est réglée par le taux de conversion, c'est-à-dire par la durée du processus (cf. N.N. Lebedev. "khimia i tekhnologia osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo

sinteza", Moscou, Ed. "Khimia", 1981, p. 288). Les plus simples oligomères utilisés dans le procédé suivant l'invention, notamment le diéthylène-glycol et le dipropylène-glycol, sont des produits de synthèse organique très répandus.

Par conséquent, le procédé suivant l'invention permet d'exclure la cristallisation de sels de métaux alcalins dans le réacteur et d'augmenter sensiblement la productivité de la carbonylation aux basses pressions partielles de l'oxyde de carbone. Les additifs d'oligomères d'hydroxydes d'oléfinés et de pyridine sont également des produits accessibles.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples concrets de réalisation.

Exemple 1

Pour obtenir du méthylformiate par carbonylation de méthanol, on utilise un réacteur cylindrique doté d'une chemise de refroidissement et d'une pompe de circulation pour un brassage effectif du mélange gazeux-liquide.

On prépare une solution de départ de catalyseur dans du méthanol par dissolution de sodium métallique dans du méthanol à raison de 2,63 g par 9,37 g de méthanol avec une addition subséquente de diéthylène-glycol ($R=H$, $n=2$) à raison de 5 g par 95 g de solution de méthylate de sodium.

Le mélange initial pour la carbonylation du méthanol contenant 2,5 % en poids de méthylate de sodium (en calculant sur le métal) et 5,0 % en poids de diéthylène-glycol est admis à la vitesse de 218 g/h

✓

dans un réacteur maintenu de manière thermostatique à 80°C. Le réacteur rempli du mélange de départ, après soufflage avec de l'azote, est balayé par de l'oxyde de carbone à 99,2 %, la pression partielle de l'oxyde de carbone étant de 30 bar. Pendant l'essai on admet en continu dans le réacteur l'oxyde de carbone à un taux de pureté de 99,2 % à une vitesse de 56,3 g/h, et le mélange initial de carbonylation du méthanol à une vitesse de 218,3 g/h. On effectue le brassage par recirculation d'une partie des produits de carbonylation dans le réacteur à l'aide d'une pompe de circulation : on admet en continu les produits indiqués à partir du bas du réacteur dans la partie supérieure à une vitesse volumétrique de 6 l/h.

On évacue en continu, à partir du bas du réacteur, 270 g/h de produits de carbonylation liquides contenant 41,0 % en poids de méthylformiate et on les sépare par rectification, en obtenant 110,7 g/h de méthylformiate.

La solution de catalyseur et de diéthylène-glycol dans le méthanol non entré en réaction est mélangée avec du méthanol frais à la solution de départ et on la recycle dans le réacteur.

Pendant toute la durée du processus on n'observe pas de précipitation de sels de sodium dans l'appareillage de réaction.

Le rendement en méthylformiate par litre du volume réactionnel constitue 110,7 g/l.

Exemple 2

On effectue le processus comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on admet, dans le

- réacteur maintenu de manière thermostatique à 100°C, 257 g/h de mélange initial, préalablement préparé, de carbonylation contenant 2,5 % en poids de méthylate de sodium (en calculant sur le sodium métallique) et
- 5 1,0 % en poids de dipropylène-glycol ($R = CH_3$, $n = 2$). On admet au réacteur, à la pression partielle de 30 bar, 64,3 g/h d'oxyde de carbone à 99,2 %. L'agitation du mélange gaz-liquide dans le réacteur s'effectue à l'aide d'un agitateur.
- 10 On évacue en continu, à partir du réacteur, 316,0 g/h de produits de carbonylation liquides contenant 40 % en poids de méthylformiate. Après la séparation par rectification des produits indiqués, on obtient 126,4 g/h de méthylformiate.
- 15 Pendant la durée du processus on n'observe pas de précipitation de sels de sodium dans l'appareillage de réaction.
- Le rendement en méthylformiate par l du volume réactionnel est de 126,4 g/h.
- 20 Exemple 3
- Le processus est effectué comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on admet, dans le réacteur maintenu de manière thermostatique à 80°C, 326,9 g/h de mélange initial préalablement préparé pour
- 25 la carbonylation contenant 2,5 % en poids de méthylate de sodium (calculé sur le sodium), 5 % en poids de polyéthylène-glycol ($R = H$, $n = 1000$) et 5 % en poids de pyridine. A la pression partielle de 30 bar, on admet dans le réacteur 100 g/h d'oxyde de carbone à 99,2 %.
- 30 On évacue en continu du réacteur 420,0 g/h de produits de carbonylation liquides contenant 47,5 %
- 

en poids de méthylformiate. On isole par rectification 199,5 g/h de méthylformiate.

La solution de contact, libérée du méthylformiate et mélangée à du méthanol frais, est renvoyée dans le réacteur.

Durant tout le processus on n'observe pas de précipitation de sels de sodium dans l'appareillage de réaction.

Le rendement en méthylformiate par litre du volume réactionnel est de 199,5 g/h.

Exemple 4

La réaction est réalisée comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on utilise, comme catalyseur, du méthylate de potassium, le mélange de départ de carbonylation renfermant une addition de pyridine.

On admet, dans un réacteur maintenu de manière thermostatique à 80°C, 221,5 g/h de mélange initial préalablement préparé de carbonylation renfermant 3,5 % en poids de méthylate de potassium (calculé sur le potassium), 10 % en poids de diéthylène-glycol (R = H, n = 2), et 6,0 % en poids de pyridine. On admet dans le réacteur à la pression partielle de 30 bar 87 g/h d'oxyde de carbone à 99,2 %.

On évacue en continu du réacteur 296 g/h de produits de carbonylation liquides contenant 54,2 % en poids de méthylformiate. Après l'isolement par rectification de 160,4 g/h de méthylformiate, on mélange la solution de contact à du méthanol frais et on la recycle dans le réacteur. Pendant le processus on n'observe pas de précipité de sels de potassium. Le

rendement en méthylformiate par litre du volume réactionnel est de 160,4 g/h.

Exemple 5

On effectue le processus comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on utilise un mélange de carbonylation de départ contenant une addition de pyridine, la carbonylation du méthanol étant effectuée par un gaz constitué de 50 % en volume d'oxyde de carbone et de 50 % en volume d'hydrogène, tandis qu'on utilise à titre de catalyseur du butylate de rubidium.

On prépare au préalable, sous atmosphère d'azote, le catalyseur, en ajoutant à 5 g de rubidium métallique, pendant 2 heures, 100 g de butanol à une température de 20°C. L'excès de butanol est éliminé par évaporation, sous atmosphère d'azote sec. Le butylate de rubidium est dissous dans l'alcool méthylique dans un rapport de 5,0 g d'alcoolate (calculé sur le rubidium) et de 95,0 g de méthanol.

Dans la suite, suivant le processus décrit dans l'exemple 1, on prépare le mélange de départ de carbonylation contenant 2,5 % en poids de butylate de rubidium (calculé sur le métal), 5,0 % en poids de diéthylène-glycol et 30 % en poids de pyridine dans le méthanol.

Le réacteur pour la carbonylation est maintenu de manière thermostatique à 80°C.

On admet le mélange de carbonylation de départ dans le réacteur à une vitesse de 461,4 g/h et le gaz est admis à la vitesse de 160 g/h. La réaction est effectuée à la pression totale de 60 bar (pression partielle de l'oxyde de carbone: 29,5 bar).

2

On évacue en continu du bas du réacteur
594,6 g/h de produits de carbonylation liquides con-
tenant 48 % en poids de méthylformiate. Après isole-
ment par rectification de 285,4 g/h de méthylformiate,
5 on mélange la solution de contact avec du méthanol
frais et on la renvoie au réacteur. Pendant toute la
durée de la réaction on n'observe pas de précipitation
de sels de rubidium dans l'appareillage réactionnel.
Le rendement en méthylformiate par litre du volume
10 réactionnel est de 285,4 g/h.

Exemple 6

On réalise le processus comme dans l'exemple
1, à cette différence près qu'on utilise, en qualité
de catalyseur, de l'éthylate de sodium, et à titre de
15 source d'oxyde de carbone, un gaz contenant 80 % en vo-
lume d'oxyde de carbone, 10 % en volume d'hydrogène et
10 % en volume d'azote, le mélange de carbonylation
de départ contenant aussi une addition de pyridine.

Le réacteur est maintenu de manière thermo-
20 statique à 80°C. On admet, à une vitesse de 220,3
g/h, le mélange de carbonylation de départ contenant
2,5 % en poids d'éthylate de sodium (calculé sur le
métal), 5,0 % en poids de diéthylène-glycol, 0,1 %
en poids de pyridine et 92,4 % en poids de méthanol.
25 La pression totale dans le réacteur étant 30 bar, on
admet en continu 67,5 g/h du gaz de la composition in-
diquée ci-dessus ce qui correspond à une pression
partielle d'oxyde de carbone de 24 bar.

On évacue en continu, du bas du réacteur,
30 270 g/h de produits de carbonylation liquides conte-
nant 39,4 % en poids de méthylformiate. Après l'iso-



lement par rectification de 106,5 g/h de méthylformiate, on mélange la solution de contact avec du méthanol frais et on la renvoie dans le réacteur. Durant tout le processus on n'observe pas de précipitation de sels de sodium dans le réacteur. Le rendement en méthylformiate par litre du volume réactionnel est de 106,5 g/h.

Exemple 7

On effectue la réaction comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on utilise un mélange de carbonylation de départ contenant une addition de pyridine et la carbonylation est réalisée à la température de 60°C.

On admet en continu, dans un réacteur maintenu de manière thermostatique à 60°C, 217,8 g/h de mélange de carbonylation de départ contenant 1,6 % en poids de méthylate de sodium (calculé sur le métal), 0,1 % en poids de diéthylène-glycol, 10,0 % en poids de pyridine et 88,3 % en poids de méthanol. A la pression totale de 33 bar on introduit dans le réacteur 65,5 g/h d'un gaz contenant 90 % en volume d'oxyde de carbone et 10 % en volume d'azote. La pression partielle d'oxyde de carbone est de 29,5 bar.

On évacue en continu du réacteur 274,4 g/h de produits de carbonylation liquides renfermant 44,2 % en poids de méthylformiate.

La cristallisation de sels de sodium dans le réacteur est absente. Le rendement en méthylformiate par litre du volume réactionnel est de 121,3 g/h.

Exemple 8



On réalise la réaction d'une façon analogue à celle de l'exemple 1, à cette différence près qu'on utilise le catalyseur (méthylate de sodium) et l'additif d'oligomère en quantités maximales.

5 On utilise, en qualité d'additif indiqué, un oligomère d'hydroxydes d'oléfines contenant 30 % de motifs monomères où $R = CH_3$ et 70 % de motifs monomères où $R = H$, le nombre moyen n de motifs monomères dans une macromolécule étant égal à 600. La carbonylation du méthanol est réalisée par un gaz contenant
10 50 % en volume d'oxyde de carbone et 50 % en volume d'azote.

Le réacteur pour la carbonylation du méthanol est maintenu de manière thermostatique à 80°C. On
15 admet en continu, dans la partie supérieure du réacteur, 220 g/h de mélange de carbonylation de départ contenant 3,5 % en poids de méthylate de sodium (calculé sur le métal), 71,5 % en poids de méthanol et 25 % en poids d'un oligomère obtenu par interaction de
20 l'éthylène-glycol avec de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène à 120°C en présence de NaOH et dont une macromolécule renferme 30 % de motifs monomères où $R = CH_3$ et 70 % de motifs monomères où $R = H$, n étant égal à 600. On introduit dans le réacteur, à
25 la pression totale de 30 bar, 142,0 g/h de gaz de la composition mentionnée (pression partielle de l'oxyde de carbone : 15 bar).

On évacue en continu du réacteur 285,2 g/h de produits de carbonylation liquides contenant 49,1 %
30 en poids de méthylformiate. On obtient par rectification 140 g/h de méthylformiate. Pendant toute la

1

5

10

15

20

25

30

✓

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de méthylformiate par carbonylation de méthanol en phase liquide avec de l'oxyde de carbone gazeux, à une température de 60 à 100°C et à une pression partielle d'oxyde de carbone de 15 à 30 bar, en présence d'alcoolates de métaux alcalins, caractérisé en ce que la carbonylation s'effectue en présence d'un additif d'oligomères d'hydroxydes d'oléfines répondant à la formule générale.

HO (CH₂CHRO)_n H, dans laquelle
10 R = H et/ou CH₃, et n = 2-1000, l'additif indiqué étant alors utilisé à raison de 0,1 à 25 % en poids.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise l'additif d'oligomères d'hydroxydes d'oléfines de la formule générale indiquée ci-dessus à raison de 1 à 10 % en poids.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise les alcoolates de métaux alcalins à raison de 1,6 à 3,5 % en poids, en calculant sur le métal.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on réalise la carbonylation en présence d'une addition de pyridine à raison de 0,1 à 30 % en poids.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise l'addition de pyridine à raison de 1 à 10 % en poids.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de source d'oxyde de carbone gazeux, un gaz constitué de 50-90 % en volume d'oxydes de carbone et



de 10-50 % en volume d'hydrogène et/ou d'un gaz inerte.

7. Procédé de préparation de méthylformiate, tel que décrit ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

- 5 8. Méthylformiate, tel qu'obtenu selon le procédé de préparation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.

14 juin 1982

OLEG ALEXEEVICH TAGAEV, NIKOLAI MIKHAILO-
VICH ZHAVORONKOV, ILYA IOSIFOVICH
MOISEEV, MURY ANTONOVICH
GAZDERSKY, IGOR VADIMOVICH
KALECHITS, VITALY FEODOSIEVICH
KOCHUBEI.