



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1541203 A1**

(51) 5 C 07 C 53/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

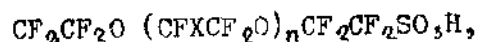
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4308570/23-04
(22) 23.09.87
(46) 07.02.90, Бюл. № 5
(72) В.П. Скачко, М.Д. Гашук,
И.И. Моисеев, М.К. Старчевский,
В.М. Гида и Ю.А. Наздерский
(53) 547.291;07 (088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 841248, кл. C 07 C 53/02, 1981.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ
КИСЛОТЫ
(57) Изобретение касается производ-
ства карбоновых кислот, в частности
получения муравьиной кислоты, приме-
няемой в производстве фармацевтичес-
ких препаратов. Цель - повышение про-

изводительности процесса. Процесс аци-
долиза метилформиата уксусной кислотой
ведут в присутствии кислых катализа-
торов и добавок воды (0,1-0,7 моль/л)
и при значении функции кислотности ре-
акционной среды H_0 , равной $(-1,02)-$
 $(+0,2)$. Предпочтительно процесс ве-
дут при 80-140°C, используя в ка-
честве катализатора оксоперфторалкан-
сульфокислоту общей формулы CF_3-CF_2-
 $-O-(CFX-CF_2O)_n-CF_2-CF_2S(O)_2OH$, где
 $X=F, CF_3$; $n=0-2$. Эти условия позво-
ляют повысить производительность по
муравьиной кислоте с 217-327 до 355-
4991 г/л.ч. 1 з.п.ф.-ты, 1 ил.,
2 табл.

Изобретение относится к усовер-
шенствованному способу получения
муравьиной кислоты (МК), которая на-
ходит применение в производстве фар-
мацевтических препаратов, диметил-
формамида, а также в ряде других об-
ластей народного хозяйства.

Цель изобретения - повышение про-
изводительности процесса. Цель дос-
тигается путем проведения реакции
ацидолиза метилформиата (МФ) уксус-
ной кислотой (УК) в присутствии кис-
лых катализаторов и добавок воды
в количестве 0,1-0,7 моль/л и зна-
чении функции кислотности реакцион-
ной среды H_0 , равной $(-1,02)-(+0,2)$.
Реакцию осуществляют при 80-140°C,
используя в качестве катализатора
оксоперфторалкансульфокислоту общей
формулы



где $X = F, CF_3$;
 $n = 0-2$.

На чертеже приведена установка,
реализующая способ.

Установка состоит из проточного
трубчатого реактора 1 (объем 147 мл,
диаметр 25 мм), дросселирующей емкос-
ти 2, ректификационной колонны 3 для
разделения продуктов ацидолиза, рек-
тификационных колонн разделения эфир-
ной 4 и кислотной фракций.

В реактор 1 подают смесь метилфор-
миата и УК, содержащую 0,1-0,7 моль/л
воды и 0,05-1,0 мас.% катализатора
(для создания требуемой кислотности
среды H_0). В реакторе поддерживают
температуру 80-140°C и давление 5-
26 ат (для поддержания реакционной
массы в жидком состоянии). Поток

РИО-К

(19) **SU** (11) **1541203 A1**

жидких продуктов из реактора дросселируется в емкости 2 до 1-2 ат, вследствие чего часть МФ и метилацетата (МА) испаряется. Жидкость из емкости 2, содержащей УК, МК, катализатор, остатки неиспарившихся МФ и МА, а также добавки воды, подают в ректификационную колонну 3, в которой сложные эфиры отделяют от смеси кислот. Дистиллят колонны 3 вместе с парами из емкости 2 направляют на разделение в ректификационную колонну 4.

Кубовый продукт колонны 3 разделяют в колонне 5 на МК (дистиллят) и раствор катализатора, воды и остатка МК в УК (кубовый продукт), который возвращают в реактор 1.

В ходе процесса контролируют содержание воды в реакционной смеси реактора 1 (по методу Фишера) и определяют функцию кислотности среды в реакторе 1 фотоколориметрически с использованием в качестве индикатора ортонитроанилина. Продукты анализируют газохроматографически.

Пример 1. Процесс получения МК осуществляют по описанной методике в присутствии 0,3 мас.% перфторэтоксиперфторэтансульфокислоты ($C_2F_5OC_2F_4SO_3H$) с добавками в реакционную смесь воды в количестве 0,44 моль/л. Функция кислотности исходной реакционной смеси 0,78.

Основные технологические параметры приведены в табл.1 и 2.

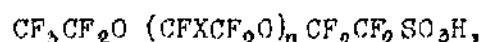
Производительность реактора 351,4 г МК/л реактора в 1 ч или 82,95 г МК/г катализатора в 1 ч.

Проведение процесса предлагаемым способом позволяет повысить производительность реактора с 217-327 до 355-499 г/л в 1 ч, т.е. в 1,1-15,3 раз.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения муравьиной кислоты ацидлизом метилформиата уксусной кислотой в присутствии кислых катализаторов при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью повышения производительности процесса, взаимодействие проводят в присутствии добавок воды: 0,1-0,7 моль/л и значении функции кислотности реакционной среды H_0 , равной (-1,2) - (+0,2).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие проводят при 80-140°C при использовании в качестве катализатора оксоперфторалкансульфокислоты общей формулы



где X - F, CF_3 ;

n = 0-2.

Т а б л и ц а 1

Номер тока или аппарата	Расходы компонентов, моль/ч					Расход катализатора, ммоль/ч	Давление, ат	Флегмовое число	Температура, °C		
	МФ	УК	МА	МК	Вода				Верх	Низ	Средняя
а	1,123	1,123	-	-	0,01	-	1,0	-	-	-	20
б	1,542	1,707	0,033	0,198	0,092	2,0417	5,0	-	-	-	80
в	0,375	0,540	1,200	1,365	0,092	2,0417	5,0	-	-	-	80
г	0,330	-	0,100	-	-	-	1,0	-	-	-	60
д	0,045	0,540	1,100	1,365	0,092	2,0417	1,0	-	-	-	60
е	0,089	-	1,056	-	-	-	1,0	-	-	-	52
ж	-	0,584	-	1,321	0,092	2,0417	1,2	-	-	-	109
з	0,419	-	0,044	-	-	-	2,0	-	-	-	52
к	-	-	1,123	-	-	-	2,2	-	-	-	78
л	-	-	-	1,123	0,01	-	1,0	-	-	-	101
м	-	0,584	-	0,198	0,092	2,0417	1,2	-	-	-	123
1	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	80
2	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	60
3	-	-	-	-	-	-	1,0	1,4	52	109	80,5
4	-	-	-	-	-	-	1,2	2,0	52	78	65,0
5	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0	101	123	112

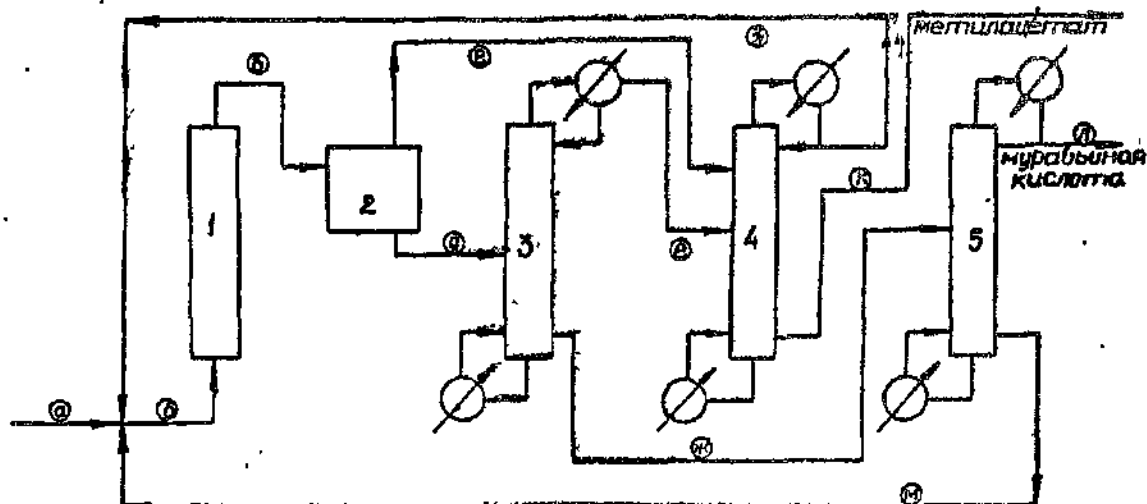
* Соотношение МФ:УК 1 1,107. Расход катализатора 0,3 мас.%,

Т а б л и ц а 2

Опыт	Т, °C	Состав исходной смеси, моль/л (поток б)						Катализатор		II	λ _с	Расход смеси, г/ч	Съем МК с 1 л объема, г/ч	Концентрация МК в продуктах, моль/л	Съем муравьиной кислоты с 1 г катализатора, г/ч
		CH ₃ COOH	HC ₂ H ₃ O ₂	HCOOH	CH ₃ COOCH ₃	λ _с D	тип кислото-	г/л	мг-экв						
1	80	8,171	7,381	0,948	0,158	0,44	2	3,10	9,81	0,78	6,03	208,9	351,4	6,534	82,95
2	80	8,400	7,179	0,780	0,149	0,70	2	4,58	14,50	0,78	6,03	403,7	465,0	4,521	39,77
3	140	8,272	7,193	0,853	0,227	0,44	6	8,244	17,10	1,00	10,0	402,4	632,7	4,332	19,415
4	80	8,158	7,317	0,859	0,280	0,44	4	8,77	16,0	0,586	3,85	284,5	333,7	4,608	19,66
5	80	8,401	7,568	0,672	0,143	0,44	2	5,06	16,0	1,02	10,47	436,0	543,2	4,653	36,21
6	80	8,580	7,460	0,544	0,212	0,44	3	1,57	16,0	0,976	9,462	414,1	529,7	4,632	119,93
7	80	8,509	7,464	0,811	0,187	0,10	2	1,26	4,0	0,969	9,311	207,9	247,7	4,618	138,55
8	140	8,568	7,387	0,603	0,331	0,1	2	1,27	4,02	0,969	9,311	2876,9	4597,6	5,210	185,0
9	120	8,354	7,426	0,685	0,258	0,70	2	3,79	12,0	0,703	5,045	3135,5	4991,3	5,772	61,69
10	120	8,598	7,542	0,567	0,111	0,44	2	3,16	10,0	0,805	6,382	2845,4	4685,6	5,833	76,63
11	120	8,681	7,635	0,551	0,087	0,10	2	1,27	4,03	0,969	9,311	910,0	1558,7	6,025	197,80
12	120	8,509	7,806	0,431	0,155	0,10	2	0,512	1,62	0,545	3,058	337,5	585,25	5,972	497,80
13	120	8,426	7,591	0,385	0,280	0,70	2	0,50	1,57	{-}0,20	0,631	416,0	736,5	6,042	520,53
14	120	8,301	7,412	0,701	0,197	0,70	6	10,27	21,3	0,913	8,184	3258,5	5643,1	6,325	26,79
15	80	8,390	7,581	0,373	0,280	0,10	2	0,97	3,08	0,780	6,03	152,3	222,1	5,033	220,99
16	80	8,408	7,563	0,563	0,138	0,25	2	1,912	6,05	0,780	6,030	180,1	286,3	5,643	122,22
17	80	8,222	7,442	0,339	0,641	0,44	2	0,326	1,03	-0,20	0,630	168,3	218,0	4,478	584,3
18	80	8,200	7,477	0,541	0,393	0,44	2	1,053	3,33	0,250	1,780	202,4	307,9	5,402	212,35
19	80	8,200	7,417	0,594	0,349	0,44	2	1,63	5,15	0,560	3,630	202,3	338,5	5,941	150,90
20	80	8,183	7,386	0,248	0,536	0,44	2	3,810	12,07	0,87	7,410	230,0	397,6	5,772	66,52
21	80	8,158	7,317	0,761	0,313	0,44	2	5,39	17,05	1,02	10,471	314,6	549,1	6,339	47,60
22	80	8,255	7,453	0,630	0,245	0,44	3	2,504	25,56	0,780	6,030	201,1	356,4	6,293	104,03
23	80	8,172	7,395	0,575	0,360	0,44	4	4,95	9,04	0,790	6,17	197,6	358,7	6,376	53,91
24	80	8,247	7,425	0,622	0,268	0,44	5	3,29	16,46	0,770	5,890	197,6	349,6	6,276	79,02
25	80	8,112	7,258	0,845	0,347	0,25	6	5,29	10,98	0,800	6,310	201,1	357,6	6,528	49,42
26	80	8,325	7,517	0,630	0,174	0,44	2	3,13	9,90	1,02	10,471	192,6	333,4	6,022	79,24
27	100	8,197	7,395	0,182	0,609	0,44	2	3,10	9,81	0,785	6,10	700,5	1229,9	5,793	83,26
28	120	8,222	7,363	0,577	0,369	0,44	2	3,10	9,81	0,795	6,24	2792,5	4674,3	5,917	79,24
29	80	8,189	7,799	0,443	0,211	0,44	7	1,205	12,05	0,790	6,166	205,2	355,1	5,973	211,7
30	80	8,038	7,999	0,581	0,222	0,44	8	0,553	5,51	0,820	6,607	202,1	360,5	6,044	454,42
31	80	8,437	7,878	0,399	0,105	0,44	9	1,241	5,33	0,660	4,571	201,5	345,4	5,887	203,42
32	80	8,187	8,106	0,251	0,112	0,44	10	8,369	85,4	-0,86	0,138	276,2	103,2	1,445	6,56
33	80	8,762	7,888	-	-	0,04	1**	349	1640,3	не определяют		123,6	216,9	5,688	0,668
34	80	8,750	7,850	0,031	0,023	0,05	1**	513	2452,1	не определяют		183,9	326,6	5,706	0,509

* 1 - катионит КУ-23; 2 - $C_2F_5OC(C_2F_5)_2SO_3H$; 3 - H_2SO_4 ; 4 - $C_2F_5O(C_2F_5O)_2C_2F_4SO_3H$; 5 - $C_2F_5SO_3H$; 6 - $C_2F_5OCF(CF_3)OCF_2OC_2F_5SO_3H$; 7 - HSO_3F ; 8 - $HClO_4$; 9 - $Cl_2C_2F_4SO_3H$; 10 - H_3PO_4 .

** Обменная емкость катионита КУ-23 4,78 мг-экв/г.



1541203

Редактор Н. Гулько	Составитель Н. Капитанова Техред Л. Олийник	Корректор И. Муска
Заказ 261	Тираж 343	Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5		

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101