

Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff in einem Hydrierreaktor in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend ein Element aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems, eines tertiären Amins und eines polaren Lösungsmittels, unter  
10 Bildung von Ameisensäure-Amin-Addukten, die anschließend thermisch zu Ameisensäure und tertiärem Amin gespalten werden.

Addukte aus Ameisensäure und tertiären Aminen können thermisch in freie Ameisensäure und tertiäres Amin gespalten werden und dienen daher als Intermediate  
15 in der Herstellung von Ameisensäure.

Ameisensäure ist ein wichtiges und vielseitig einsetzbares Produkt. Sie wird beispielsweise zum Ansäuern bei der Herstellung von Futtermitteln, als Konservierungsmittel, als Desinfektionsmittel, als Hilfsstoff in der Textil- und  
20 Lederindustrie, als Gemisch mit ihren Salzen zur Enteisung von Flugzeugen und Start- und Landebahnen sowie als Synthesebaustein in der chemischen Industrie verwendet.

Die genannten Addukte aus Ameisensäure und tertiären Aminen können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden, beispielsweise (i) durch direkte  
25 Umsetzung des tertiären Amins mit Ameisensäure, (ii) durch Hydrolyse von Methylformiat zu Ameisensäure in Gegenwart des tertiären Amins, (iii) durch katalytische Hydratisierung von Kohlenmonoxid in Gegenwart des tertiären Amins oder (iv) durch Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure in Gegenwart des tertiären Amins. Das letztgenannte Verfahren der katalytischen Hydrierung von Kohlendioxid hat  
30 den besonderen Vorteil, dass Kohlendioxid in großen Mengen verfügbar und hinsichtlich seiner Quelle flexibel ist.

EP 0 181 078 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch thermische Spaltung von Addukten aus Ameisensäure und einem tertiären Amin.  
35 Gemäß EP 0 181 078 umfasst das Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure die folgenden Schritte:

i) Umsetzen von Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines flüchtigen tertiären Amins und eines Katalysators unter Erhalt des Addukts aus  
40 Ameisensäure und dem flüchtigen tertiären Amin,

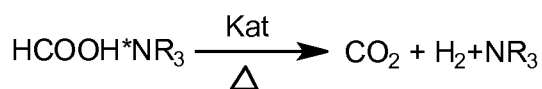
## 2

- ii) Abtrennung des Addukts aus Ameisensäure und flüchtigem tertiären Amin vom Katalysator und den gasförmigen Komponenten in einem Verdampfer,
- iii) Abtrennung des nicht umgesetzten flüchtigen tertiärenamins in einer Destillationskolonne oder in einer Phasentrennvorrichtung vom Addukt aus Ameisensäure und dem flüchtigen tertiären Amin,
- iv) Basenaustausch des flüchtigen tertiärenamins in dem Addukt aus Ameisensäure und dem flüchtigen tertiären Amin durch eine weniger flüchtige und schwächere Stickstoffbase, wie beispielsweise 1-n-Butylimidazol,
- v) thermische Spaltung des Addukts aus Ameisensäure und der weniger flüchtigen und schwächeren Stickstoffbase unter Erhalt von Ameisensäure und der weniger flüchtigen und schwächeren Stickstoffbase.

In der EP 0 181 078 muss vor der thermischen Spaltung zwingend das flüchtige tertiäre Amin im Ameisensäure-Addukt durch eine weniger flüchtige und schwächere Stickstoffbase, wie beispielsweise 1-n-Butylimidazol ausgetauscht werden. Das Verfahren gemäß EP 0 181 078 ist daher, insbesondere im Hinblick auf den zwingenden Basenaustausch, sehr aufwändig.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil des Verfahrens gemäß EP 0 181 078 ist die Tatsache, dass die Abtrennung des Addukts aus Ameisensäure und flüchtigem tertiären Amin gemäß dem vorstehend beschriebenen Schritt ii) EP 0 181 078 in einem Verdampfer in Gegenwart des Katalysators erfolgt.

Hierdurch wird die Rückspaltung des Addukts aus Ameisensäure und flüchtigem tertiären Amin zu Kohlendioxid, Wasserstoff und flüchtigem tertiären Amin gemäß folgender Reaktionsgleichung katalysiert:



Die Rückspaltung führt zu einer deutlichen Verringerung der Ausbeute an Addukt aus Ameisensäure und flüchtigem tertiären Amin und somit zu einer Verringerung der Ausbeute des Zielprodukts Ameisensäure.

In der EP 0 329 337 wird zur Lösung dieses Problems die Zugabe eines Inhibitors vorgeschlagen, der den Katalysator inhibiert. Als bevorzugte Inhibitoren sind Carbonsäuren, Kohlenmonoxid und Oxidationsmittel genannt. Die Herstellung von Ameisensäure umfasst daher die vorstehend in EP 0 181 078 beschriebenen Schritte i)

## 3

bis v), wobei die Zugabe des Inhibitors nach Schritt i) und vor oder während Schritt ii) erfolgt.

Nachteilig an dem Verfahren gemäß EP 0 329 337 ist neben dem aufwändigen Basenaustausch (Schritt iv)), dass der Inhibitor zusammen mit dem rückgeführten tertiären Amin in die Hydrierung (Schritt i)) gelangt, wenn Carbonsäuren als Inhibitoren verwendet werden, und dort die Synthese zum Addukt aus Ameisensäure und flüchtigem tertiären Amin stört. Beim Einsatz von Kohlenmonoxid und Oxidationsmitteln ist nach dem Verfahren gemäß EP 0 329 337 zwar eine reversible Inhibierung des Katalysators möglich und der Katalysator kann in die Reaktion zurückgeführt werden. Ein grundsätzlicher Nachteil der EP 0 329 337 besteht jedoch darin, dass ein Großteil des im Verfahren befindlichen Katalysators inhibiert wird. Deshalb muss bei dem Verfahren gemäß EP 0 329 337 ein Großteil des inhibierten Katalysators vor dem erneuten Einsatz in die Hydrierung (Schritt i)) in einem externen Schritt reaktiviert werden. Dies bedingt einen hohen Bedarf an Inhibierungsmittel sowie einen hohen Energie- und Zeitaufwand zur Reaktivierung des inhibierten Katalysators. Zudem muss der komplette Sumpf der Abtrennung der Leichtsieder in die Hydrierung zurückgeführt werden, um bei dem Verfahren gemäß EP 0 329 337 Katalysatorverluste zu vermeiden. Um eine Verschlechterung der Raum-Zeit-Ausbeute der Hydrierung zu verhindern, ist darüber hinaus eine vollständige Abdampfung der Ameisensäure aus dem Sumpf zwingend erforderlich.

WO 2010/149507 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid in Gegenwart eines tertiärenamins, eines Übergangsmetallkatalysators und eines hochsiedenden polaren Lösungsmittels mit einem elektrostatischen Faktor  $\geq 200 \cdot 10^{-30}$  Cm, wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dipropylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und Glycerin. Es wird ein Reaktionsgemisch erhalten, das das Ameisensäure-Amin-Addukt, das tertiäre Amin, das hochsiedende polare Lösungsmittel und den Katalysator enthält. Das Reaktionsgemisch wird gemäß WO 2010/149507 gemäß den folgenden Schritten aufgearbeitet:

- 1) Phasentrennung des Reaktionsgemischs unter Erhalt einer Oberphase enthaltend das tertiäre Amin und den Katalysator sowie einer Unterphase enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt, das hochsiedende polare Lösungsmittel und Reste des Katalysators; Rückführung der Oberphase zur Hydrierung,
- 2) Extraktion der Unterphase mit dem tertiären Amin unter Erhalt eines Extrakts enthaltend das tertiäre Amin und die Reste des Katalysators sowie

## 4

eines Raffinats enthaltend das hochsiedende polare Lösungsmittel und das Ameisensäure-Amin-Addukt; Rückführung des Extrakts zur Hydrierung,

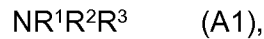
- 5           3) Thermische Spaltung des Raffinats in einer Destillationskolonne unter Erhalt eines Destillats enthaltend die Ameisensäure und eines Sumpfgemischs enthaltend das freie tertiäre Amin und das hochsiedende polare Lösungsmittel; Rückführung des hochsiedenden polaren Lösungsmittels zur Hydrierung.
- 10 Das Verfahren gemäß WO 2010/149507 hat gegenüber den Verfahren gemäß EP 0 181 078 und EP 0 329 337 den Vorteil, dass es ohne den aufwändigen Basenaustauschschritt (Schritt (iv)) auskommt und eine Abtrennung und Rückführung des Katalysators in seiner aktiven Form ermöglicht.
- 15 Nachteilig an dem Verfahren der WO 2010/149507 ist jedoch, dass die Abtrennung des Katalysators trotz Phasentrennung (Schritt 1)) und Extraktion (Schritt 2)) nicht immer vollständig gelingt, so dass im Raffinat enthaltene Katalysatorspuren bei der thermischen Spaltung in der Destillationskolonne in Schritt 3) die Rückspaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts zu Kohlendioxid und Wasserstoff und dem tertiären Amin
- 20 katalysieren können. Weiter ist es nachteilig, dass es bei der thermischen Spaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts in der Destillationskolonne zu einer Veresterung der gebildeten Ameisensäure mit den hochsiedenden polaren Lösungsmitteln (Diolen und Polyolen) kommt. Dies führt zu einer Verringerung der Ausbeute des Zielprodukts Ameisensäure.
- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in deutlich vermindertem Ausmaß aufweist und das zu konzentrierter Ameisensäure in hoher Ausbeute und
- 30 hoher Reinheit führt. Ferner soll das Verfahren eine einfachere Verfahrensführung erlauben, als im Stand der Technik beschrieben, insbesondere ein einfacheres Verfahrenskonzept zur Aufarbeitung des Austrags aus dem Hydrierreaktor, einfachere Verfahrensstufen, eine geringere Anzahl an Verfahrensstufen oder einfachere Apparate. Des Weiteren soll das Verfahren auch mit einem möglichst niedrigen
- 35 Energiebedarf und Verbrauch an Zusatzstoffen wie Inhibitoren durchgeführt werden können. Da eine vollständige Abtrennung des homogen-gelösten aktiven Katalysators aus dem Produktstrom nur mit sehr großem Aufwand zu realisieren ist und selbst kleine Mengen an Katalysator in der thermischen Spaltung aufgrund der hohen Temperaturen zu signifikanten Verlusten an Ameisensäure führen würde, soll darüber
- 40 hinaus sichergestellt werden, dass Katalysatorspuren vor der Destillation in nicht aktive Spezies überführt werden, ohne dass die Hydrierung gestört wird.

## 5

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure, umfassend die Schritte

- (a) homogen-katalysiertes Umsetzen eines Reaktionsgemischs (Rg) enthaltend Kohlendioxid, Wasserstoff, mindestens ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol und Wasser sowie mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1)

10



in der

15

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei einzelne Kohlenstoffatome unabhängig voneinander auch durch eine Heterogruppe ausgewählt aus den Gruppen -O- und >N- substituiert sein können sowie zwei oder alle drei Reste unter Bildung einer mindestens jeweils vier Atome umfassenden Kette auch miteinander verbunden sein können,

20

in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems enthält,

25

in einem Hydrierreaktor

unter Erhalt, gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, eines zweiphasigen Hydriergemischs (H) enthaltend

30

eine Oberphase (O1), die den mindestens einen Komplexkatalysator und das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und

35

eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des mindestens einen Komplexkatalysators sowie mindestens ein Ameisensäure-Amin-Addukt der allgemeinen Formel (A2) enthält,



40

in der

$x_i$  im Bereich von 0,4 bis 5 liegt und

## 6

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben,

- 5 (b) Aufarbeitung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) gemäß einem der folgenden Schritte
- 10 (b1) Phasentrennung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1),
- oder
- 15 (b2) Extraktion des mindestens einen Komplekkatalysators aus dem in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) unter Erhalt
- 20 eines Raffinats (R1) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und
- eines Extrakts (E1) enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) und den mindestens einen Komplekkatalysator
- 25 oder
- 30 (b3) Phasentrennung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1) und Extraktion der Reste des mindestens einen Komplekkatalysators aus der Unterphase (U1) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) unter Erhalt
- 35 eines Raffinats (R2) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und
- eines Extrakts (E2) enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) und die Reste des mindestens einen Komplekkatalysators,
- 40

## 7

- (c) Abtrennung des mindestens einen polaren Lösungsmittels aus der Unterphase (U1), aus dem Raffinat (R1) oder aus dem Raffinat (R2) in einer ersten Destillationsvorrichtung unter Erhalt
- 5 eines Destillats (D1) enthaltend das mindestens eine polare Lösungsmittel, das in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und
- eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S1) enthaltend
- 10 eine Oberphase (O2), die das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U2), die das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält,
- (d) gegebenenfalls Aufarbeitung des in Schritt (c) erhaltenen Sumpfgemischs (S1) durch Phasentrennung in einer zweiten Phasentrennvorrichtung in die
- 15 Oberphase (O2) und die Unterphase (U2),
- (e) Spaltung des im Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls in der Unterphase (U2) enthaltenen mindestens einen Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in einer thermischen Spalteinheit, unter Erhalt des
- 20 mindestens einen tertiärenamins (A1), das zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und von Ameisensäure, die aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust wird,
- 25 wobei unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) der Unterphase (U1), dem Raffinat (R1) oder dem Raffinat (R2) Kohlenmonoxid zugegeben wird
- und/oder
- 30 unmittelbar vor und/oder während Schritt (e) dem Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls der Unterphase (U2) Kohlenmonoxid zugegeben wird.

Es wurde festgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Ameisensäure in hoher Ausbeute zugänglich ist. Es ist besonders vorteilhaft, dass bei dem

35 erfindungsgemäßen Verfahren der Basenaustausch (Schritt (iv)) gemäß den Verfahren der EP 0 329 337 und der EP 0 181 078 eingespart werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine effektive Abtrennung des Komplekxkatalysators in seiner aktiven Form sowie die Rückführung des abgetrennten Komplekxkatalysators in den Hydrierreaktor in Schritt (a). Darüber hinaus wird durch

40 den Einsatz eines Inhibitors die Rückspaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) verhindert, was zu einer Erhöhung der Ameisensäureausbeute führt. Das

erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht zudem die Rückführung eines Großteils des Komplexkatalysators in die Hydrierung in seiner aktiven Form, so dass nur geringe Mengen an Inhibitor zugesetzt werden müssen und somit auch nur ein kleiner Teil des Komplexkatalysators nach seiner Inhibierung wieder reaktiviert werden muss. Zudem lässt sich der bei der thermischen Spaltung durch Kohlenmonoxid inhibierte Komplexkatalysator über die Aminphase aus der thermischen Spalteinheit in Schritt (e) wieder in die Hydrierung in Schritt (a) rückführen und wird dort unter den Reaktionsbedingungen wieder reaktiviert. Darüber hinaus muss beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht der ganze Sumpf der thermischen Spaltung in Schritt (a) rückgeführt werden, um Katalysatorverluste zu vermeiden. Dies hat den Vorteil, dass die Ameisensäure aus dem Sumpf der thermischen Spaltung nicht vollständig verdampft werden muss, um eine Verschlechterung der Raum-Zeit-Ausbeute in der Hydrierung zu verhindern, da der Sumpf der thermischen Spaltung zweiphasig ist. Durch Phasentrennung wird eine Abtrennung der Aminphase, die den inhibierten Komplexkatalysator enthält, und deren Rückführung in die Hydrierung ermöglicht. Die ameisensäurehaltige Phase kann erneut der thermischen Spaltung zugeführt werden.

Es ist auch möglich den inhibierten Komplexkatalysator durch eine vorhergehende thermische Behandlung der Aminphase zu reaktiviert. Durch die Abtrennung des erfindungsgemäß eingesetzten polaren Lösungsmittels wird zudem eine Veresterung der in der thermischen Spalteinheit in Schritt (e) erhaltenen Ameisensäure verhindert, was ebenfalls zu einer Steigerung der Ameisensäureausbeute führt. Darüber hinaus wurde überraschend festgestellt, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen polaren Lösungsmittel zu einer Erhöhung der Konzentration des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) im in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemisch (H) -gegenüber den in WO2010/149507 eingesetzten hochsiedenden polaren Lösungsmitteln- führt. Hierdurch wird der Einsatz von kleineren Reaktoren ermöglicht, was wiederum zu einer Kostenersparnis führt.

Die Begriffe „Schritt“ und „Verfahrensstufe“ werden nachfolgend synonym gebraucht.

#### Herstellung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2); Verfahrensstufe (a)

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in Verfahrensstufe (a) in einem Hydrierreaktor ein Reaktionsgemisch (Rg) umgesetzt, das Kohlendioxid, Wasserstoff, mindestens einen Komplexkatalysator enthaltend mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems, mindestens ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol und Wasser sowie mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1) enthält.

Das in Verfahrensstufe (a) eingesetzte Kohlendioxid kann fest, flüssig oder gasförmig sein. Es ist auch möglich, großtechnisch verfügbare, Kohlendioxid enthaltende Gasgemische zu verwenden, sofern diese weitgehend frei von Kohlenmonoxid (Volumenanteil von  $<1\%$  CO), sind. Der bei der Hydrierung von Kohlendioxid in

5 Verfahrensstufe (a) eingesetzte Wasserstoff ist im Allgemeinen gasförmig. Kohlendioxid und Wasserstoff können auch inerte Gase, wie etwa Stickstoff oder Edelgase, enthalten. Vorteilhaft liegt jedoch deren Gehalt unterhalb von 10 mol-% bezogen auf die Gesamtmenge an Kohlendioxid und Wasserstoff im Hydrierreaktor. Große Mengen sind zwar gegebenenfalls ebenfalls noch tolerierbar, bedingen aber im

10 Allgemeinen die Anwendung eines höheren Druckes im Reaktor, wodurch weitere Kompressionsenergie erforderlich ist.

Kohlendioxid und Wasserstoff können der Verfahrensstufe (a) als getrennte Ströme zugeleitet werden. Es ist auch möglich, ein Gemisch enthaltend Kohlendioxid und

15 Wasserstoff in Verfahrensstufe (a) einzusetzen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in Verfahrensstufe (a) bei der Hydrierung von Kohlendioxid mindestens ein tertiäres Amin (A1) eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter „tertiäres Amin (A1)“ sowohl ein (1) tertiäres Amin

20 (A1) als auch Mischungen von zwei oder mehreren tertiären Aminen (A1) verstanden.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte tertiäre Amin (A1) wird vorzugsweise so ausgewählt beziehungsweise mit dem polaren Lösungsmittel so abgestimmt, dass das in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H),

25 gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, mindestens zweiphasig ist. Das Hydriergemisch (H) enthält eine Oberphase (O1), die den mindestens einen Komplekxkatalysator und das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des Komplekxkatalysators sowie mindestens ein Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

30

Das tertiäre Amin (A1) sollte in der Oberphase (O1) angereichert vorliegen, d.h. die Oberphase (O1) sollte den Hauptteil des tertiären Amins (A1) enthalten. Unter „angereichert“ bzw. „Hauptteil“ im Hinblick auf das tertiäre Amin (A1) ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Gewichtsanteil des freien tertiären Amins (A1) in der

35 Oberphase (O1) von  $> 50\%$  bezogen auf das Gesamtgewicht des freien tertiären Amins (A1) in den Flüssigphasen, d.h. der Oberphase (O1) und der Unterphase (U1) im Hydriergemisch (H) zu verstehen.

Unter freiem tertiärem Amin (A1) ist dabei das tertiäre Amin (A1) zu verstehen, das

40 nicht in Form des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) gebunden ist.

## 10

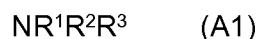
Bevorzugt liegt der Gewichtsanteil des freien tertiären Amins (A1) in der Oberphase (O1) bei > 70 %, insbesondere bei > 90 %, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des freien tertiären Amins (A1) in der Oberphase (O1) und der Unterphase (U1) im Hydriergemisch (H).

5

Die Auswahl des tertiären Amins (A1) erfolgt im Allgemeinen durch einen einfachen Versuch, in dem das Phasenverhalten und die Löslichkeit des tertiären Amins (A1) in den Flüssigphasen (Oberphase (O1) und Unterphase (U1)) unter den Verfahrensbedingungen in der Verfahrensstufe (a) experimentell bestimmt werden.

10 Dem tertiären Amin (A1) können darüber hinaus unpolare Lösungsmittel wie beispielsweise aliphatische, aromatische oder araliphatische Lösungsmittel zugegeben werden. Bevorzugte unpolare Lösungsmittel sind beispielsweise Octan, Toluol und/oder Xylol (o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol).

15 Das beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einzusetzende tertiäre Amin ist ein Amin, der allgemeinen Formel



20 in der die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, darstellen, wobei einzelne Kohlenstoffatome unabhängig voneinander auch durch eine Heterogruppe ausgewählt aus den Gruppen

25 -O- und >N- substituiert sein können sowie zwei oder alle drei Reste unter Bildung einer mindestens jeweils vier Atome umfassenden Kette auch miteinander verbunden sein können. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1) eingesetzt, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der C-Atome mindestens 9 ist.

30

Als geeignete tertiäre Amine (A1) seien beispielsweise genannt:

- Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Tri-n-octylamin, Tri-n-nonylamin, Tri-n-decylamin, Tri-n-undecylamin,
- 35 Tri-n-dodecylamin, Tri-n-tridecylamin, Tri-n-tetradecylamin, Tri-n-pentadecylamin, Tri-n-hexadecylamin, Tri-(2-ethylhexyl)amin.
- Dimethyl-decylamin, Dimethyl-dodecylamin, Dimethyl-tetradecylamin, Ethyl-di-(2-propyl)amin, Dioctyl-methylamin, Dihexyl-methylamin.

40

- Tricyclopentylamin, Tricyclohexylamin, Tricycloheptylamin, Tricyclooctylamin und deren durch eine oder mehrere Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-propyl-Gruppen substituierte Derivate.
- 5 • Dimethyl-cyclohexylamin, Methyl-dicyclohexylamin, Diethyl-cyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, Dimethyl-cyclopentylamin, Methyl-dicyclopentylamin.
- Triphenylamin, Methyl-diphenylamin, Ethyl-diphenylamin, Propyl-diphenylamin, Butyl-diphenylamin, 2-Ethyl-hexyl-diphenylamin, Dimethyl-phenylamin, Diethyl-phenylamin, Dipropyl-phenylamin, Dibutyl-phenylamin, Bis(2-Ethyl-hexyl)-phenylamin, Tribenzylamin, Methyl-dibenzylamin, Ethyl-dibenzylamin und deren durch eine oder mehrere Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-propyl-Gruppen substituierte Derivate.
- 10 • N-C<sub>1</sub>-bis-C<sub>12</sub>-Alkyl-piperidine, N,N-Di-C<sub>1</sub>-bis-C<sub>12</sub>-Alkyl-piperazine, N-C<sub>1</sub>-bis-C<sub>12</sub>-Alkyl-pyrrolidone, N-C<sub>1</sub>-bis-C<sub>12</sub>-Alkyl-imidazole und deren durch eine oder mehrere Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-propyl-Gruppen substituierte Derivate.
- 15 • 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en („DBU“), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan („DABCO“), N-Methyl-8-azabicyclo[3.2.1]octan („Tropan“), N-Methyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonan („Granatan“), 1-Azabicyclo[2.2.2]octan („Chinuclidin“).

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können auch Gemische aus zwei oder mehreren  
25 verschiedenen tertiären Aminen (A1) eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als tertiäres Amin (A1) ein Amin ein, in der die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Benzyl und Phenyl.

30 Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als tertiäres Amin (A1) ein gesättigtes Amin, d. h. nur Einfachbindungen enthaltendes Amin ein.

Ganz besonders setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als tertiäres Amin ein  
35 Amin der allgemeinen Formel (A1) ein, in der die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, insbesondere Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Tri-n-octylamin, Dimethylcyclohexylamin, Methyl-dicyclohexylamin, Dioctylmethylamin und Dimethyldecylamin.

40 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein (1) tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1) eingesetzt.

Insbesondere setzt man als tertiäres Amin ein Amin der allgemeinen Formel (A1) ein, in der die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $C_5$ - und  $C_6$ -Alkyl. Am meisten bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als  
5 tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1) Tri-n-hexylamin ein.

Bevorzugt liegt das tertiäre Amin (A1) beim erfindungsmäßigen Verfahren in allen Verfahrensstufen flüssig vor. Dies ist jedoch kein zwingendes Erfordernis. Es würde auch ausreichen, wenn das tertiäre Amin (A1) zumindest in geeigneten Lösungsmitteln  
10 gelöst wäre. Geeignete Lösungsmittel sind prinzipiell solche, die hinsichtlich der Hydrierung von Kohlendioxid chemisch inert sind, in denen sich das tertiäre Amin (A1) und der Katalysator gut lösen und in denen sich umgekehrt das polare Lösungsmittel sowie das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) schlecht lösen. In Frage kommen daher  
15 prinzipiell chemisch inerte, unpolare Lösungsmittel wie etwa aliphatische, aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielweise Octan und höhere Alkane, Toluol, Xylol.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in Verfahrensstufe (a) bei der Hydrierung von Kohlendioxid mindestens ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe  
20 bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol und Wasser eingesetzt.

Unter „polares Lösungsmittel“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden sowohl ein (1) polares Lösungsmittel als auch Mischungen aus zwei oder mehreren polaren  
25 Lösungsmitteln verstanden.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte polare Lösungsmittel wird vorzugsweise so ausgewählt beziehungsweise mit dem tertiären Amin (A1) abgestimmt, dass es im Hinblick auf das Phasenverhalten im Hydrierreaktor in  
30 Verfahrensstufe (a) bevorzugt folgende Kriterien erfüllen: Das polare Lösungsmittel sollte bevorzugt so ausgewählt sein, dass das in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H), gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, mindestens zweiphasig ist. Das polare Lösungsmittel sollte in der Unterphase (U1) angereichert vorliegen, d.h. die Unterphase (U1) sollte den Hauptteil des polaren Lösungsmittels enthalten. Unter  
35 „angereichert“ bzw. „Hauptteil“ im Hinblick auf das polare Lösungsmittel ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Gewichtsanteil des polaren Lösungsmittels in der Unterphase (U1) von  $> 50\%$  bezogen auf das Gesamtgewicht des polaren Lösungsmittels in den Flüssigphasen (Oberphase (O1) und Unterphase (U1)) im Hydrierreaktor zu verstehen.

## 13

Bevorzugt liegt der Gewichtsanteil des polaren Lösungsmittels in der Unterphase (U1) bei > 70 %, insbesondere bei > 90 %, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des polaren Lösungsmittels in der Oberphase (O1) und der Unterphase (U1).

- 5 Die Auswahl des polaren Lösungsmittels, das die vorstehend genannten Kriterien erfüllt, erfolgt im Allgemeinen durch einen einfachen Versuch, in dem das Phasenverhalten und die Löslichkeit des polaren Lösungsmittels in den Flüssigphasen (Oberphase (O1) und Unterphase (U1)) unter den Verfahrensbedingungen in Verfahrensstufe (a) experimentell bestimmt werden.

10

Bei dem polaren Lösungsmittel kann es sich um ein reines polares Lösungsmittel oder um eine Mischung aus zwei oder mehreren polaren Lösungsmitteln handeln, solange das polare Lösungsmittel beziehungsweise die Mischung der polaren Lösungsmittel die vorstehend beschriebenen Kriterien bezüglich Phasenverhalten und Löslichkeit in der

- 15 Oberphase (O1) und der Unterphase (U1) im Hydrierreaktor in Verfahrensstufe (a) erfüllt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (a) zunächst ein einphasiges Hydriergemisch erhalten, das durch die Zugabe von Wasser

- 20 in das zweiphasige Hydriergemisch (H) überführt wird.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (a) direkt das zweiphasige Hydriergemisch (H) erhalten. Das nach dieser Ausführungsform erhaltene zweiphasige Hydriergemisch (H) kann unmittelbar der

25 Aufarbeitung gemäß Schritt (b) zugeführt werden. Es ist auch möglich, dem zweiphasigen Hydriergemisch (H) vor der weiteren Aufarbeitung in Schritt (b) zusätzlich Wasser zuzugeben. Dies kann zu einer Erhöhung des Verteilungskoeffizienten  $P_K$  führen.

- 30 Für den Fall, dass als polares Lösungsmittel eine Mischung aus Alkohol (ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol und 2-Methyl-1-Propanol) und Wasser eingesetzt wird, wird das Verhältnis von Alkohol zu Wasser so gewählt, dass sich zusammen mit dem Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und dem tertiären Amin (A1) ein mindestens zweiphasiges Hydriergemisch
- 35 (H) enthaltend die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1) ausbildet.

- Es ist auch möglich, dass, für den Fall, dass als polares Lösungsmittel eine Mischung aus Alkohol (ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol und 2-Methyl-1-Propanol) und Wasser
- 40 eingesetzt wird, das Verhältnis von Alkohol zu Wasser so gewählt wird, dass sich zusammen mit dem Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und dem tertiären Amin (A1)

zunächst ein einphasiges Hydriergemisch ausbildet, welches nachfolgend durch Zugabe von Wasser in das zweiphasige Hydriergemisch (H) überführt wird.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird als polares  
5 Lösungsmittel Wasser, Methanol oder eine Mischung aus Wasser und Methanol eingesetzt.

Der Einsatz von Diolen sowie deren Ameisensäureestern, Polyolen sowie deren Ameisensäureestern, Sulfonen, Sulfoxiden und offenkettigen oder cyclischen Amiden  
10 als polares Lösungsmittel ist nicht bevorzugt. In einer bevorzugten Ausführungsform sind diese polaren Lösungsmittel im Reaktionsgemisch (Rg) nicht enthalten.

Das Molverhältnis des im erfindungsgemäßen Verfahren in Verfahrensstufe (a) eingesetzten polaren Lösungsmittels beziehungsweise Lösungsmittelgemischs zum  
15 eingesetzten tertiären Amin (A1) beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 30 und bevorzugt 1 bis 20.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren in Verfahrensstufe (a) zur Hydrierung von Kohlendioxid eingesetzte Komplekkatalysator enthält mindestens ein Element  
20 ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems (Nomenklatur nach IUPAC). Die Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems umfassen Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt. In Verfahrensstufe (a) können ein (1) Komplekkatalysator oder eine Mischung aus zwei oder mehreren Komplekkatalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein (1) Katalysator eingesetzt. Unter „Komplekkatalysator“ werden im  
25 Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl ein (1) Komplekkatalysator als auch Mischungen von zwei oder mehr Komplekkatalysatoren verstanden.

Bevorzugt enthält der Komplekkatalysator mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt, besonders bevorzugt mindestens ein  
30 Element aus der Gruppe bestehend aus Ru, Rh und Pd. Ganz besonders bevorzugt enthält der Komplekkatalysator Ru.

Als Komplekkatalysator wird bevorzugt eine komplexartige Verbindung der vorstehend genannten Elemente eingesetzt. Die Umsetzung in Verfahrensstufe (a) wird bevorzugt  
35 homogen-katalysiert durchgeführt.

Unter homogen-katalysiert wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der katalytisch aktive Teil des Komplekkatalysators zumindest teilweise im flüssigen Reaktionsmedium gelöst vorliegt. In einer bevorzugten Ausführungsform  
40 liegen mindestens 90 % des in Verfahrensstufe (a) eingesetzten Komplekkatalysators im flüssigen Reaktionsmedium gelöst vor, mehr bevorzugt mindestens 95 %, insbesondere bevorzugt mehr als 99 %, am meisten bevorzugt liegt der

## 15

Komplekkatalysator vollständig gelöst im flüssigen Reaktionsmedium vor (100 %), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des im flüssigen Reaktionsmedium vorhandenen Komplekkatalysators.

- 5 Die Menge der Metallkomponenten des Komplekkatalysators in Verfahrensstufe (a) beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 5000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 800 Gew.-ppm und besonders bevorzugt 5 bis 800 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Reaktionsgemisch (Rg) im Hydrierreaktor. Der Komplekkatalysator wird dabei so ausgewählt, dass dieser in der Oberphase (O1) angereichert vorliegt, d.h. die
- 10 Oberphase (O1) enthält den Hauptteil des Komplekkatalysators. Unter „angereichert“ bzw. „Hauptteil“ im Hinblick auf den Komplekkatalysator ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Verteilungskoeffizient des Komplekkatalysators  $P_K = [\text{Konzentration des Komplekkatalysators in der Oberphase (O1)}] / [\text{Konzentration des Komplekkatalysators in der Unterphase (U1)}]$  von  $> 1$  zu verstehen. Bevorzugt ist ein
- 15 Verteilungskoeffizient  $P_K > 1,5$  und besonders bevorzugt ist ein Verteilungskoeffizient  $P_K > 4$ . Die Auswahl des Komplekkatalysators erfolgt im Allgemeinen durch einen einfachen Versuch, in dem das Phasenverhalten und die Löslichkeit des Komplekkatalysators in den Flüssigphasen (Oberphase (O1) und Unterphase (U1)) unter den Verfahrensbedingungen in der Verfahrensstufe (a) experimentell bestimmt
- 20 werden.

- Wegen ihrer guten Löslichkeit in tertiären Aminen verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Komplekkatalysatoren bevorzugt homogene Komplekkatalysatoren, insbesondere eine metallorganische Komplexverbindung, die
- 25 ein Element aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems und mindestens eine Phosphin-Gruppe mit mindestens einem unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen enthält, wobei einzelne Kohlenstoffatome auch durch  $>P$ - substituiert sein können. Im Sinne von verzweigten cyclischen aliphatischen Resten sind damit auch Reste wie beispielsweise
- 30  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  eingeschlossen. Als geeignete Reste sind beispielsweise genannt Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-(2-Methyl)propyl, 2-(2-Methyl)propyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, Methylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, 1-(2-Methyl)-pentyl, 1-(2-Ethyl)-hexyl, 1-(2-Propyl)heptyl und Norbornyl. Bevorzugt enthält
- 35 der unverzweigte oder verzweigte, acyclische oder cyclische, aliphatische Rest mindestens 1 sowie bevorzugt maximal 10 Kohlenstoffatome. Im Falle eines ausschließlich cyclischen Restes im oben genannten Sinne beträgt die Zahl der Kohlenstoffatome 3 bis 12 und bevorzugt mindestens 4 sowie bevorzugt maximal 8 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Reste sind Ethyl, 1-Butyl, sec-Butyl, 1-Octyl und
- 40 Cyclohexyl.

## 16

Die Phosphin-Gruppe kann einen, zwei oder drei der oben genannten unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen Reste enthalten. Diese können gleich oder verschieden sein. Bevorzugt enthält die Phosphin-Gruppe drei der oben genannten unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen Reste, wobei besonders bevorzugt alle drei Reste gleich sind. Bevorzugte Phosphine sind  $P(n-C_nH_{2n+1})_3$  mit n gleich 1 bis 10, besonders bevorzugt Tri-n-butylphosphin, Tri-n-octylphosphin und 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan.

Wie bereits weiter oben erwähnt, können in den genannten unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen Resten einzelne Kohlenstoffatome auch durch >P- substituiert sein. Somit sind auch mehrzählige, beispielsweise zwei- oder dreizählige, Phosphin-Liganden mit umfasst. Diese enthalten bevorzugt die



Enthält die Phosphin-Gruppe noch andere Reste als die oben genannten unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen Reste, so entsprechen diese im Allgemeinen denen, die ansonsten üblicherweise bei Phosphin-Liganden für metallorganische Komplexkatalysatoren eingesetzt werden. Als Beispiele seien genannt Phenyl, Toly und Xylyl.

Die metallorganische Komplexverbindung kann eine oder mehrere, beispielsweise zwei, drei oder vier, der oben genannten Phosphin-Gruppen mit mindestens einem unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen Rest enthalten. Die restlichen Liganden des metallorganischen Komplexes können verschiedener Natur sein. Als exemplarische Beispiele seien genannt Hydrid, Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Formiat, Acetat, Propionat, Carboxylat, Acetylacetonat, Carbonyl, DMSO, Hydroxid, Trialkylamin, Alkoxid.

Die homogenen Katalysatoren können sowohl direkt in ihrer aktiven Form als auch ausgehend von üblichen Standardkomplexen wie beispielsweise  $[M(p\text{-Cymene})Cl_2]_2$ ,  $[M(\text{benzol})Cl_2]_n$ ,  $[M(\text{COD})(\text{allyl})]$ ,  $[MCl_3 \times H_2O]$ ,  $[M(\text{acetylacetonat})_3]$ ,  $[M(\text{COD})Cl_2]_2$ ,  $[M(\text{DMSO})_4Cl_2]$  mit M gleich Element aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems unter Zugabe des beziehungsweise der entsprechenden Phosphin-Liganden erst unter Reaktionsbedingungen erzeugt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugte homogene Komplexkatalysatoren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$ ,  $[Ru(P^nOctyl_3)_4(H)_2]$ ,  $[Ru(P^nBu_3)_2(1,2\text{-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan})(H)_2]$ ,  $[Ru(P^nOctyl_3)_2(1,2\text{-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan})(H)_2]$ ,  $[Ru(PEt_3)_4(H)_2]$ ,  $[Ru(P^nOctyl_3)_1,2\text{-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan})(CO)(H)_2]$ ,

- [Ru(P<sup>n</sup>Octyl<sub>3</sub>)1,2-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Butyl<sub>3</sub>)1,2-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Butyl<sub>3</sub>)1,2-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Ethyl<sub>3</sub>)1,2-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 5 [Ru(P<sup>n</sup>Ethyl<sub>3</sub>)1,2-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Octyl<sub>3</sub>)1,1-bis(dicyclohexylphosphino)-methan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Octyl<sub>3</sub>)1,1-bis(dicyclohexylphosphino)-methan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Butyl<sub>3</sub>)1,1-bis(dicyclohexylphosphino)-methan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Butyl<sub>3</sub>)1,1-bis(dicyclohexylphosphino)-methan)(CO)(H)(HCOO)],  
 10 [Ru(P<sup>n</sup>Ethyl<sub>3</sub>)1,1-bis(dicyclohexylphosphino)-methan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Ethyl<sub>3</sub>)1,1-bis(dicyclohexylphosphino)-methan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Octyl<sub>3</sub>)1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Octyl<sub>3</sub>)1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Butyl<sub>3</sub>)1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 15 [Ru(P<sup>n</sup>Butyl<sub>3</sub>)1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Ethyl<sub>3</sub>)1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Ethyl<sub>3</sub>)1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Octyl<sub>3</sub>)1,1-bis(diphenylphosphino)-methan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Octyl<sub>3</sub>)1,1-bis(diphenylphosphino)-methan)(CO)(H)(HCOO)],  
 20 [Ru(P<sup>n</sup>Butyl<sub>3</sub>)1,1-bis(diphenylphosphino)-methan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Butyl<sub>3</sub>)1,1-bis(diphenylphosphino)-methan)(CO)(H)(HCOO)],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Ethyl<sub>3</sub>)1,1-bis(diphenylphosphino)-methan)(CO)(H)<sub>2</sub>],  
 [Ru(P<sup>n</sup>Ethyl<sub>3</sub>)1,1-bis(diphenylphosphino)-methan)(CO)(H)(HCOO)].
- 25 Mit diesen können in der Hydrierung von Kohlendioxid TOF-Werte (turn-over-frequency) von größer 1000 h<sup>-1</sup> erzielt werden.
- Die Hydrierung von Kohlendioxid in Verfahrensstufe (a) erfolgt in der Flüssigphase bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C und einem Gesamtdruck
- 30 im Bereich von 0,2 bis 30 MPa abs. Bevorzugt beträgt die Temperatur mindestens 30 °C und besonders bevorzugt mindestens 40 °C sowie bevorzugt höchstens 150 °C, besonders bevorzugt höchstens 120 °C und ganz besonders bevorzugt höchstens 80 °C. Der Gesamtdruck beträgt bevorzugt mindestens 1 MPa abs und besonders bevorzugt mindestens 5 MPa abs sowie bevorzugt höchstens 20 MPa abs.
- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Hydrierung in Verfahrensstufe (a) bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 80 °C und einem Druck im Bereich von 5 bis 20 MPa abs.
- 40 Der Partialdruck des Kohlendioxids beträgt in Verfahrensstufe (a) im Allgemeinen mindestens 0,5 MPa und bevorzugt mindestens 2 MPa sowie im Allgemeinen höchstens 8 MPa. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Hydrierung in

Verfahrensstufe (a) bei einem Partialdruck des Kohlendioxids im Bereich von 2 bis 7,3 MPa.

Der Partialdruck des Wasserstoffs beträgt in Verfahrensstufe (a) im Allgemeinen  
5 mindestens 0,5 MPa und bevorzugt mindestens 1 MPa sowie im Allgemeinen  
höchstens 25 MPa und bevorzugt höchstens 15 MPa. In einer bevorzugten  
Ausführungsform erfolgt die Hydrierung in Verfahrensstufe (a) bei einem Partialdruck  
des Wasserstoffs im Bereich von 1 bis 15 MPa.

10 Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlendioxid im Reaktionsgemisch (Rg) im  
Hydrierreaktor beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 3.

Das Molverhältnis von Kohlendioxid zu tertiärem Amin (A1) im Reaktionsgemisch (Rg)  
im Hydrierreaktor beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 3.

15

Als Hydrierreaktoren können prinzipiell alle Reaktoren eingesetzt werden, welche für  
gas/flüssig-Reaktionen unter der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Druck  
geeignet sind. Geeignete Standardreaktoren für gas-flüssig Reaktionssysteme sind  
beispielsweise in K. D. Henkel, „Reaktor Types and Their Industrial Applications“, in  
20 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.  
KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04\_087, Kapitel 3.3 „Reactors for gas-liquid reactions“  
angegeben. Als Beispiele seien genannt Rührkesselreaktoren, Rohrreaktoren oder  
Blasensäulenreaktoren.

25 Die Hydrierung von Kohlendioxid kann beim erfindungsgemäßen Verfahren  
diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der diskontinuierlichen  
Fahrweise wird der Reaktor mit den gewünschten flüssigen und gegebenenfalls festen  
Einsatz- und Hilfsstoffen bestückt und anschließend Kohlendioxid und das polare  
Lösungsmittel auf den gewünschten Druck bei der gewünschten Temperatur  
30 aufgepresst. Nach Ende der Reaktion wird der Reaktor im Regelfall entspannt und die  
beiden gebildeten Flüssigphasen voneinander getrennt. Bei der kontinuierlichen  
Fahrweise werden die Einsatz- und Hilfsstoffe, einschließlich des Kohlendioxids und  
Wasserstoffs kontinuierlich zugegeben. Entsprechend werden die Flüssigphasen  
kontinuierlich aus dem Reaktor abgeführt, so dass der Flüssigkeitsstand im Reaktor im  
35 Mittel gleich bleibt. Bevorzugt ist die kontinuierliche Hydrierung von Kohlendioxid.

Die mittlere Verweilzeit der im Reaktionsgemisch (Rg) enthaltenen Komponenten im  
Hydrierreaktor beträgt im Allgemeinen 5 Minuten bis 5 Stunden.

40 Bei der homogen-katalysierten Hydrierung wird in Verfahrensstufe (a) ein  
Hydriergemisch (H) erhalten, das den Komplexkatalysator, das polare Lösungsmittel,

das tertiäre Amin (A1) und das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

Unter „Ameisensäure-Amin-Addukt (A2)“ werden im Rahmen der vorliegenden  
5 Erfindung sowohl ein (1) Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) als auch Mischungen aus zwei oder mehreren Ameisensäure-Amin-Addukten (A2) verstanden. Mischungen aus zwei oder mehreren Ameisensäure-Amin-Addukten (A2) werden in Verfahrensstufe (a) erhalten, wenn im eingesetzten Reaktionsgemisch (Rg) zwei oder mehrere tertiäre Amine (A1) eingesetzt werden.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Reaktionsgemisch (Rg) in Verfahrensstufe (a) eingesetzt, das ein (1) tertiäres Amin (A1) enthält, wobei ein Hydriergemisch (H) erhalten wird, das ein (1) Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Verfahrensstufe (a) ein Reaktionsgemisch (Rg) eingesetzt, das als tertiäres Amin (A1) Tri-n-hexylamin enthält, wobei ein Hydriergemisch (H) erhalten wird, das das Ameisensäure-Amin-Addukt aus Tri-n-hexylamin und Ameisensäure enthält und der  
20 folgenden Formel (A3) entspricht



Im Ameisensäure-Amin-Addukt der allgemeinen Formel (A2) beziehungsweise (A3)  
25 haben die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  die vorstehend für das tertiäre Amin der Formel (A1) genannten Bedeutungen, wobei die dort genannten Bevorzugungen entsprechend gelten.

In den allgemeinen Formeln (A2) und (A3) liegt  $x_i$  im Bereich von 0,4 bis 5. Der Faktor  
30  $x_i$  gibt die gemittelte Zusammensetzung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) bzw. (A3) an, d.h. das Verhältnis von gebundenem tertiärem Amin (A1) zu gebundener Ameisensäure im Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) bzw. (A3).

Der Faktor  $x_i$  lässt sich beispielsweise durch Bestimmung des Ameisensäuregehalts  
35 durch Säure-Base-Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung gegen Phenolphthalein bestimmen. Darüber hinaus ist eine Bestimmung des Faktors  $x_i$  durch Bestimmung des Amingehalts durch Gaschromatographie möglich. Die genaue Zusammensetzung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) bzw. (A3) ist von vielen Parametern abhängig, wie beispielsweise den Konzentrationen von Ameisensäure und tertiärem Amin (A1), dem  
40 Druck, der Temperatur sowie der Gegenwart und Natur weiterer Komponenten, insbesondere des polaren Lösungsmittels.

## 20

Daher kann sich die Zusammensetzung des Ameisensäure-Amind-Addukts (A2) bzw. (A3), d.h. des Faktors  $x_i$ , auch über die einzelnen Verfahrensstufen hinweg ändern. So bildet sich zum Beispiel im Allgemeinen nach Entfernung des polaren Lösungsmittels ein Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) bzw. (A3) mit einem höheren  
5 Ameisensäuregehalt aus, wobei das überschüssige gebundene tertiäre Amin (A1) aus dem Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) abgespalten wird und eine Zweitphase ausbildet.

In der Verfahrensstufe (a) wird im Allgemeinen ein Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) bzw. (A3) erhalten, in dem  $x_i$  im Bereich von 0,4 bis 5, bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 1,6 liegt.  
10

Das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) liegt in der Unterphase (U1) angereichert vor, d.h. die Unterphase (U1) enthält den Hauptteil des Ameisensäure-Amin-Addukts. Unter  
15 „angereichert“ bzw. „Hauptteil“ im Hinblick auf das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Gewichtsanteil des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in der Unterphase (U1) von > 50 % bezogen auf das Gesamtgewicht des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in den Flüssigphasen (Oberphase (O1) und Unterphase (U1)) im Hydrierreaktor zu verstehen.

20 Bevorzugt liegt der Gewichtsanteil des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in der Unterphase (U1) bei > 70 %, insbesondere bei > 90 %, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in der Oberphase (O1) und der Unterphase (U1).

25 Aufarbeitung des Hydriergemischs (H); Verfahrensstufe (b)

Das bei der Hydrierung von Kohlendioxid in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H) weist bevorzugt zwei Flüssigphasen auf und wird in  
30 Verfahrensstufe (b) gemäß einem der Schritte (b1), (b2) oder (b3) weiter aufgearbeitet.

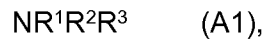
Aufarbeitung gemäß Verfahrensstufe (b1)

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Hydriergemisch (H) gemäß Schritt (b1)  
35 weiter aufgearbeitet. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure, umfassend die Schritte

(a) homogen-katalysiertes Umsetzen eines Reaktionsgemischs (Rg) enthaltend Kohlendioxid, Wasserstoff, mindestens ein polares  
40 Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol

## 21

und Wasser sowie mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1)



5 in der

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei  
 10 einzelne Kohlenstoffatome unabhängig voneinander auch durch eine Heterogruppe ausgewählt aus den Gruppen -O- und >N- substituiert sein können sowie zwei oder alle drei Reste unter Bildung einer mindestens jeweils vier Atome umfassenden Kette auch miteinander verbunden sein können,

15 in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems enthält,

20 in einem Hydrierreaktor

unter Erhalt, gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, eines zweiphasigen Hydriergemischs (H) enthaltend

25 eine Oberphase (O1), die den mindestens einen Komplexkatalysator und das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und

eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des mindestens einen Komplexkatalysators sowie mindestens ein  
 30 Ameisensäure-Amin-Addukt der allgemeinen Formel (A2) enthält,



in der

35  $x_i$  im Bereich von 0,4 bis 5 liegt und  
 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben,

(b1) Phasentrennung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O1) und die Unterphase  
 40 (U1),

## 22

- (c) Abtrennung des mindestens einen polaren Lösungsmittels aus der Unterphase (U1) in einer ersten Destillationsvorrichtung unter Erhalt eines Destillats (D1) enthaltend das mindestens eine polare Lösungsmittel, das in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und
- 5 eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S1) enthaltend
- eine Oberphase (O2), die das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U2), die das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält,
- 10
- (d) gegebenenfalls Aufarbeitung des in Schritt (c) erhaltenen ersten Sumpfgemischs (S1) durch Phasentrennung in einer zweiten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O2) und die Unterphase (U2),
- 15
- (e) Spaltung des im Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls in der Unterphase (U2) enthaltenen mindestens einen Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in einer thermischen Spalteinheit, unter Erhalt des mindestens einen tertiärenamins (A1), das zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und von Ameisensäure, die aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust wird,
- 20
- wobei unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) der Unterphase (U1) Kohlenmonoxid zugegeben wird
- 25
- und/oder
- unmittelbar vor und/oder während Schritt (e) dem Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls der Unterphase (U2) Kohlenmonoxid zugegeben wird.
- 30
- Hierbei wird das in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung durch Phasentrennung weiter aufgearbeitet, unter Erhalt einer
- 35 Unterphase (U1) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2), das mindestens eine polare Lösungsmittel und Reste des mindestens einen Komplekkatalysators sowie einer Oberphase (O1) enthaltend den mindestens einen Komplekkatalysator und das mindestens eine tertiäre Amin (A1).
- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberphase (O1) zum Hydrierreaktor rückgeführt. Die Unterphase (U1) wird in einer bevorzugten Ausführungsform der ersten Destillationsvorrichtung in Verfahrensstufe (c) zugeführt. Gegebenenfalls ist

## 23

auch eine Rückführung einer über beiden Flüssigphasen vorhandenen weiteren Flüssigphase enthaltend nicht umgesetztes Kohlendioxid sowie einer Gasphase enthaltend nicht umgesetztes Kohlendioxid und/oder nicht umgesetzten Wasserstoff zum Hydrierreaktor vorteilhaft. Gegebenenfalls ist es beispielweise zur Ausschleusung  
5 von unerwünschten Nebenprodukten oder Verunreinigungen wünschenswert, einen Teil der Oberphase (O1) und/oder einen Teil der Kohlendioxid oder Kohlendioxid und Wasserstoff enthaltenden flüssigen beziehungsweise gasförmigen Phasen aus dem Verfahren auszuschleusen.

- 10 Die Trennung des in Verfahrensstufe (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) erfolgt im Allgemeinen durch gravimetrische Phasentrennung. Als Phasentrennvorrichtungen sind beispielweise Standardapparaturen und Standardmethoden geeignet, welche sich zum Beispiel in E. Müller et al., „Liquid-liquid Extraktion“, in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI:  
15 10.1002/14356007.b93\_06, Kapitel 3 „Apparatus“ finden lassen. Im Allgemeinen ist die mit den Ameisensäure-Amin-Addukten (A2) sowie dem polaren Lösungsmittel angereicherte Flüssigphase schwerer und bildet die Unterphase (U1).

- Die Phasentrennung kann beispielweise nach Entspannung auf etwa oder nahe  
20 Atmosphärendruck und Abkühlung des flüssigen Hydriergemischs, beispielweise auf etwa oder nahe Umgebungstemperatur, erfolgen.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass sich bei dem vorliegenden System, das heißt, einer mit den Ameisensäure-Amin-Addukten (A2)  
25 sowie dem polaren Lösungsmittel angereicherten Unterphase (U1) und einer mit dem tertiären Amin (A1) und dem Komplekxkatalysator angereicherten Oberphase (O1), beide Flüssigphasen bei geeigneter Kombination des polaren Lösungsmittels und des tertiärenamins (A1) auch bei einem deutlich erhöhten Druck sehr gut voneinander trennen. Daher kann beim erfindungsgemäßen Verfahren das polare Lösungsmittel  
30 und das tertiäre Amin (A1) so ausgewählt werden, dass die Trennung der mit den Ameisensäure-Amin-Addukten (A2) und dem polaren Lösungsmittel angereicherten Unterphase (U1) von der mit tertiärem Amin (A1) und Komplekxkatalysator angereicherten Oberphase (O1) sowie die Rückführung der Oberphase (O1) zum Hydrierreaktor bei einem Druck von 1 bis 30 MPa abs durchgeführt werden kann. Gemäß  
35 dem Gesamtdruck im Hydrierreaktor, liegt der Druck bei bevorzugt höchstens 15 MPa abs. So ist es möglich, ohne vorhergehende Entspannung beide Flüssigphasen (Oberphase (O1) und Unterphase (U1)) in der ersten Phasentrennvorrichtung voneinander zu trennen und die Oberphase (O1) ohne nennenswerte Druckerhöhung zum Hydrierreaktor rückzuführen.
- 40 Es ist auch möglich, die Phasentrennung direkt im Hydrierreaktor durchzuführen. In dieser Ausführungsform fungiert der Hydrierreaktor gleichzeitig als erste Phasentrennvorrichtung und die Verfahrensstufen (a) und (b1) werden beide im

## 24

Hydrierreaktor durchgeführt. Hierbei verbleibt die Oberphase (O1) im Hydrierreaktor und die Unterphase (U1) wird der ersten Destillationsvorrichtung in Verfahrensstufe (c) zugeführt.

- 5 In einer Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise durchgeführt, dass der Druck und die Temperatur im Hydrierreaktor und in der ersten Phasentrennvorrichtung gleich oder annähernd gleich sind, wobei unter annähernd gleich vorliegend ein Druckunterschied von bis zu +/- 0,5 MPa bzw. ein Temperaturunterschied von bis zu +/-10 °C verstanden wird.

10

Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass sich bei dem vorliegenden System beide Flüssigphasen (Oberphase (O1) und Unterphase (U1)) auch bei erhöhter Temperatur, die der Reaktionstemperatur im Hydrierreaktor entspricht, sehr gut voneinander trennen. Insofern ist zur Phasentrennung in Verfahrensstufe (b1) auch

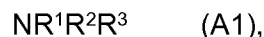
- 15 keine Abkühlung und anschließende Aufheizung der rückzuführenden Oberphase (O1) erforderlich, was ebenfalls Energie einspart.

Aufarbeitung gemäß Verfahrensstufe (b3)

- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Hydriergemisch (H) gemäß Schritt (b3) weiter aufgearbeitet. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure, umfassend die Schritte

- (a) homogen-katalysiertes Umsetzen eines Reaktionsgemischs (Rg)  
 25 enthaltend Kohlendioxid, Wasserstoff, mindestens ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol und Wasser sowie mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1)

30



in der

- 35  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei einzelne Kohlenstoffatome unabhängig voneinander auch durch eine Heterogruppe ausgewählt aus den Gruppen -O- und >N- substituiert sein können sowie zwei oder alle drei Reste unter Bildung  
 40 einer mindestens jeweils vier Atome umfassenden Kette auch miteinander verbunden sein können,

## 25

in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems enthält,

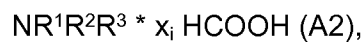
5 in einem Hydrierreaktor

unter Erhalt, gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, eines zweiphasigen Hydriergemischs (H) enthaltend

10 eine Oberphase (O1), die den mindestens einen Komplexkatalysator und das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und

eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des mindestens einen Komplexkatalysators sowie mindestens ein Ameisensäure-Amin-Addukt der allgemeinen Formel (A2) enthält,

15



in der

20  $x_i$  im Bereich von 0,4 bis 5 liegt und  
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben,

(b3) Phasentrennung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1) und Extraktion der Reste des mindestens einen Komplexkatalysators aus der Unterphase (U1) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) unter Erhalt

25

30 eines Raffinats (R2) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und

eines Extrakts (E2) enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) und die Reste des mindestens einen Komplexkatalysators,

35

(c) Abtrennung des mindestens einen polaren Lösungsmittels aus dem Raffinat (R2) in einer ersten Destillationsvorrichtung unter Erhalt

eines Destillats (D1) enthaltend das mindestens eine polare Lösungsmittel, das in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und

40

eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S1) enthaltend

eine Oberphase (O2), die das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U2), die das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält,

5

(d) gegebenenfalls Aufarbeitung des in Schritt (c) erhaltenen ersten Sumpfgemischs (S1) durch Phasentrennung in einer zweiten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O2) und die Unterphase (U2),

10

(e) Spaltung des im Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls in der Unterphase (U2) enthaltenen mindestens einen Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in einer thermischen Spalteinheit, unter Erhalt des mindestens einen tertiären Amins (A1), das zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und von Ameisensäure, die aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust wird,

15

wobei unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) dem Raffinat (R2) Kohlenmonoxid zugegeben wird

20

und/oder

unmittelbar vor und/oder während Schritt (e) dem Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls der Unterphase (U2) Kohlenmonoxid zugegeben wird.

25

Hierbei wird das in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H) wie vorstehend zu Verfahrensstufe (b1) beschrieben in der ersten Phasentrennvorrichtung in die Unterphase (U1) und die Oberphase (O1), die zum Hydrierreaktor rückgeführt wird, aufgetrennt. In Bezug auf die Phasentrennung gelten für Verfahrensstufe (b3) die für

30 Verfahrensstufe (b1) gemachten Ausführungen und Bevorzugen entsprechend. Auch bei der Aufarbeitung gemäß Schritt (b3) ist es möglich die Phasentrennung direkt im Hydrierreaktor durchzuführen. In dieser Ausführungsform fungiert der Hydrierreaktor gleichzeitig als erste Phasentrennvorrichtung. Die Oberphase (O1) verbleibt dann im Hydrierreaktor und die Unterphase (U1) wird der Extraktionseinheit zugeführt.

35

Die nach Phasentrennung erhaltene Unterphase (U1) wird nachfolgend in einer Extraktionseinheit einer Extraktion mit mindestens einem tertiären Amin (A1) als Extraktionsmittel zur Abtrennung der Reste des Komplexkatalysators unterworfen, unter Erhalt eines Raffinats (R2) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-

40 Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und eines Extrakts (E2) enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) und die Reste des Komplexkatalysators.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Extraktionsmittel das gleiche tertiäre Amin (A1) eingesetzt, das in Verfahrensstufe (a) im Reaktionsgemisch (Rg) enthalten ist, so dass die für die Verfahrensstufe (a) gemachten Ausführungen und  
5 Bevorzugungen in Bezug auf das tertiäre Amin (A1) für die Verfahrensstufe (b3) entsprechend gelten.

Das in Verfahrensstufe (b3) erhaltene Extrakt (E2) wird in einer bevorzugten Ausführungsform zum Hydrierreaktor in Verfahrensstufe (a) rückgeführt. Hierdurch wird  
10 eine effiziente Rückgewinnung des teuren Komplekxkatalysators ermöglicht. Das Raffinat (R2) wird in einer bevorzugten Ausführungsform der ersten Destillationsvorrichtung in Verfahrensstufe (c) zugeführt.

Bevorzugt wird als Extraktionsmittel in Verfahrensstufe (b3) das tertiäre Amin (A1)  
15 eingesetzt, das in der thermischen Spalteinheit in Verfahrensstufe (e) erhalten wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das in der thermischen Spalteinheit in Verfahrensstufe (e) erhaltene tertiäre Amin (A1) zur Extraktionseinheit in Verfahrensstufe (b3) rückgeführt.

20 Die Extraktion erfolgt in Verfahrensstufe (b3) im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 100 °C und Drücken im Bereich von 0,1 bis 8 MPa. Die Extraktion kann auch unter Wasserstoffdruck durchgeführt werden.

Die Extraktion des Komplekxkatalysators kann in jeder geeigneten, dem Fachmann  
25 bekannten Vorrichtung durchgeführt werden, bevorzugt in Gegenstrom-Extraktionskolonnen, Mixer-Settler-Kaskaden oder Kombinationen von Mixer-Settler-Kaskaden und Gegenstrom-Extraktionskolonnen.

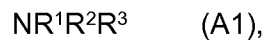
Gegebenenfalls werden neben dem Komplekxkatalysator auch Anteile einzelner  
30 Komponenten des polaren Lösungsmittels aus der zu extrahierenden Unterphase (U1) im Extraktionsmittel, dem tertiären Amin (A1), gelöst. Dies ist für das Verfahren kein Nachteil, da die bereits extrahierte Menge an polarem Lösungsmittel nicht der Lösungsmittelabtrennung zugeführt werden muss und somit unter Umständen Verdampfungsenergie einspart.

35  
Aufarbeitung gemäß Verfahrensstufe (b2)

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Hydriergemisch (H) gemäß Schritt (b2) weiter aufgearbeitet. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein  
40 Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure, umfassend die Schritte

## 28

- (a) homogen-katalysiertes Umsetzen eines Reaktionsgemischs (Rg) enthaltend Kohlendioxid, Wasserstoff, mindestens ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol und Wasser sowie mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1)



in der

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei einzelne Kohlenstoffatome unabhängig voneinander auch durch eine Heterogruppe ausgewählt aus den Gruppen -O- und >N- substituiert sein können sowie zwei oder alle drei Reste unter Bildung einer mindestens jeweils vier Atome umfassenden Kette auch miteinander verbunden sein können,

in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems enthält,

in einem Hydrierreaktor

unter Erhalt, gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, eines zweiphasigen Hydriergemischs (H) enthaltend

eine Oberphase (O1), die den mindestens einen Komplexkatalysator und das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und

eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des mindestens einen Katalysators sowie mindestens ein Ameisensäure-Amin-Addukt der allgemeinen Formel (A2) enthält,



in der

$x_i$  im Bereich von 0,4 bis 5 liegt und

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben,

## 29

- (b2) Extraktion des mindestens einen Komplekxkatalysators aus dem in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) unter Erhalt
- 5 eines Raffinats (R1) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und
- eines Extrakts (E1) enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) und den mindestens einen Komplekxkatalysator
- 10 (c) Abtrennung des mindestens einen polaren Lösungsmittels aus dem Raffinat (R1) in einer ersten Destillationsvorrichtung unter Erhalt
- 15 eines Destillats (D1) enthaltend das mindestens eine polare Lösungsmittel, das in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und
- eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S1) enthaltend
- 20 eine Oberphase (O2), die das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U2), die das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält,
- (d) gegebenenfalls Aufarbeitung des in Schritt (c) erhaltenen Sumpfgemischs (S1) durch Phasentrennung in einer zweiten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O2) und die Unterphase (U2),
- 25 (e) Spaltung des im Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls in der Unterphase (U2) enthaltenen mindestens einen Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in einer thermischen Spalteinheit, unter Erhalt des mindestens einen tertiärenamins (A1), das zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und von Ameisensäure, die aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust wird,
- 30 wobei unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) dem Raffinat (R1) Kohlenmonoxid zugegeben wird
- und/oder
- 40 unmittelbar vor und/oder während Schritt (e) dem Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls der Unterphase (U2) Kohlenmonoxid zugegeben wird.

Hierbei wird das in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H) ohne vorherige Phasentrennung direkt der Extraktionseinheit zugeführt. In Bezug auf die Extraktion gelten für Verfahrensstufe (b2) die für Verfahrensstufe (b3) gemachten Ausführungen und Bevorzugungen entsprechend.

Das Hydriergemisch (H) wird hierbei in einer Extraktionseinheit einer Extraktion mit mindestens einem tertiären Amin (A1) als Extraktionsmittel zur Abtrennung des Katalysators unterworfen, unter Erhalt eines Raffinats (R1) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und eines Extrakts (E1) enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) und den mindestens einen Komplexkatalysators.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Extraktionsmittel das gleiche tertiäre Amin (A1) eingesetzt, das in Verfahrensstufe (a) im Reaktionsgemisch (Rg) enthalten ist, so dass die für die Verfahrensstufe (a) gemachten Ausführungen und Bevorzugungen in Bezug auf das tertiäre Amin (A1) für die Verfahrensstufe (b2) entsprechend gelten.

Das in Verfahrensstufe (b2) erhaltene Extrakt (E1) wird in einer bevorzugten Ausführungsform zum Hydrierreaktor in Verfahrensstufe (a) rückgeführt. Hierdurch wird eine effiziente Rückgewinnung des teuren Komplexkatalysators ermöglicht. Das Raffinat (R1) wird in einer bevorzugten Ausführungsform der ersten Destillationsvorrichtung in Verfahrensstufe (c) zugeführt.

Bevorzugt wird als Extraktionsmittel in Verfahrensstufe (b2) das tertiäre Amin (A1) eingesetzt, das in der thermischen Spalteinheit in Verfahrensstufe (e) erhalten wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das in der thermischen Spalteinheit in Verfahrensstufe (e) erhaltene tertiäre Amin (A1) zur Extraktionseinheit in Verfahrensstufe (b2) rückgeführt.

Die Extraktion erfolgt in Verfahrensstufe (b2) im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 100 °C und Drücken im Bereich von 0,1 bis 8 MPa. Die Extraktion kann auch unter Wasserstoffdruck durchgeführt werden.

Die Extraktion des Komplexkatalysators kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden, bevorzugt in Gegenstrom-Extraktionskolonnen, Mixer-Settler-Kaskaden oder Kombinationen von Mixer-Settler-Kaskaden und Gegenstrom-Extraktionskolonnen.

Gegebenenfalls werden neben dem Komplexkatalysator auch Anteile einzelner Komponenten des polaren Lösungsmittels aus dem zu extrahierenden Hydriergemisch

(H) im Extraktionsmittel, dem tertiären Amin (A1), gelöst. Dies ist für das Verfahren kein Nachteil, da die bereits extrahierte Menge an polarem Lösungsmittel nicht der Lösungsmittelabtrennung zugeführt werden muss und somit unter Umständen Verdampfungsenergie einspart.

5

#### Inhibierung von Spuren des Katalysators

Die Inhibierung des Komplexkatalysators mit Kohlenmonoxid kann unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) und/oder unmittelbar vor und/oder während Schritt (e) 10 erfolgen.

In einer Ausführungsform erfolgt die Inhibierung ausschließlich unmittelbar vor und/oder während Schritt (c).

15 In einer Ausführungsform erfolgt die Inhibierung ausschließlich unmittelbar vor und/oder während Schritt (e).

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Zugabe von Kohlenmonoxid sowohl unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) als auch unmittelbar vor und/oder 20 während Schritt (e).

#### Inhibierung Schritt (c)

Unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) werden der gemäß Verfahrensstufe (b1) 25 erhaltenen Unterphase (U1), dem gemäß Verfahrensstufe (b2) erhaltenen Raffinat (R1) oder dem gemäß Verfahrensstufe (b3) erhaltenen Raffinat (R2) Kohlenmonoxid als Inhibitor (Zersetzungsinhibitor) zugegeben.

Obwohl die erfindungsgemäße Aufarbeitung des Hydriergemischs (H) eine effektive 30 Abtrennung und Rückführung des Komplexkatalysators in den Hydrierreaktor in Schritt (a) ermöglicht, sind bei der Aufarbeitung gemäß Verfahrensstufe (b1) noch Reste des Komplexkatalysators in der Unterphase (U1) enthalten. Bei der Aufarbeitung gemäß Verfahrensstufe (b2) enthält das Raffinat (R1) noch Spuren des Komplexkatalysators. Auch bei der Aufarbeitung gemäß Verfahrensstufe (b3) enthält das Raffinat (R2) noch 35 Spuren des Komplexkatalysators.

Die Unterphase (U1), die gemäß Verfahrensstufe (b1) erhalten wird, enthält Reste des Komplexkatalysators in Mengen von < 100 ppm, bevorzugt < 80 ppm und insbesondere von < 60 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Unterphase 40 (U1).

## 32

Das Raffinat (R1), das gemäß Verfahrensstufe (b2) erhalten wird, enthält Spuren des Komplekkatalysators in Mengen von < 30 ppm, bevorzugt < 20 ppm und insbesondere von < 10ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Raffinats (R1).

- 5 Das Raffinat (R2), das gemäß Verfahrensstufe (b3) erhalten wird, enthält Spuren des Komplekkatalysators in Mengen von < 30 ppm, bevorzugt < 20 ppm und insbesondere von < 10 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Raffinats (R2).

- Die Reste beziehungsweise Spuren des Komplekkatalysators in der Unterphase (U1),  
10 dem Raffinat (R1) oder dem Raffinat (R2) führen bei der weiteren Aufarbeitung zu einer Rückspaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) zu tertiärem Amin (A1), Kohlendioxid und Wasserstoff. Auch die Rückspaltung von freier Ameisensäure, die gegebenenfalls in der Unterphase (U1), dem Raffinat (R1) oder dem Raffinat (R2) enthalten ist oder bei der weiteren Aufarbeitung aus dem Ameisensäure-Amin-Addukt  
15 (A2) entsteht wird durch die Reste beziehungsweise Spuren des Komplekkatalysators katalysiert. Die Ameisensäure wird dabei zu Kohlendioxid und Wasserstoff gespalten.

- Um diese Rückspaltung zu verhindern, beziehungsweise zu minimieren, wird unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) Kohlenmonoxid als Inhibitor zugegeben.  
20

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Inhibitor entweder unmittelbar vor oder während Schritt (c) zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der mindestens eine Inhibitor unmittelbar vor und während Schritt (c) zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform wird der  
25 mindestens eine Inhibitor nur unmittelbar vor Schritt (c) zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform wird der Inhibitor nur während Schritt (c) zugegeben.

- Unter „unmittelbar vor Schritt (c)“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Zugabe des Inhibitors in den Zulauf der ersten Destillationsvorrichtung oder direkt in  
30 die erste Destillationsvorrichtung verstanden. Die Zugabe des Inhibitors kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

- Der Inhibitor überführt den Komplekkatalysator in eine inaktive Form (inhibierter Komplekkatalysator). Bei der Inhibierung wird mindestens ein Ligand des  
35 Komplekkatalysators durch Kohlenmonoxid ersetzt wird. Ein Teil der ursprünglich im aktiven Komplekkatalysator enthaltenen Liganden wird dabei abgespalten. Die abgespaltenen Liganden liegen nach der Inhibierung in ihrer freien, d.h. nicht an die Metallkomponente des Komplekkatalysators gebundenen Form, vor (freie Liganden). Hierdurch wird die Rückspaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) bzw. der freien  
40 Ameisensäure verhindert, da der Komplekkatalysator in Anwesenheit von Kohlenmonoxid (in seiner inhibierten Form) die Rückspaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) bzw. der freien Ameisensäure nicht mehr katalysieren kann.

In Abwesenheit von Kohlenmonoxid kann diese Reaktion in Gegenwart der freien Liganden wieder rückgängig gemacht werden wodurch eine Regenerierung des inhibierten Komplexkatalysators erreicht wird. Hierbei wird aus dem inhibierten Komplexkatalysator Kohlenmonoxid abgespalten und durch die freien Liganden ersetzt, wobei sich der aktive Komplexkatalysator bildet. Die Regenerierung kann direkt in der Hydrierung in Schritt (a) erfolgen, wenn der inhibierte Katalysator über das freie Amin (Oberphase (O3)) in die Hydrierung rückgeführt wird. Es ist auch möglich, die Regenerierung in einem vorgelagerten Schritt durch eine thermische Behandlung des inhibierten Katalysators zu beschleunigen.

Als Inhibitor können Kohlenmonoxid-haltige Gase eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird reines Kohlenmonoxid mit einem Gehalt von 99 Gew.-%, bevorzugt 99,5 Gew.-%, insbesondere 99,9 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht, des als Inhibitor eingesetzten Gasstroms. Auch Gemische aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (sogenanntes Syngas oder Oxogas) kann verwendet werden, da dies oft leichter verfügbar ist als reines Kohlenmonoxid. Der Kohlenmonoxidgehalt beträgt darin bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%. In einer weiteren Ausführungsform kann das Kohlenmonoxid auch als Kreisstrom gefahren werden, indem das Kohlenmonoxid-haltige Abgas aus der Destillationseinheit der thermischen Spalteinheit wieder zur Inhibierung eingesetzt wird. Bevorzugt besteht der als Inhibitor eingesetzte Gasstrom aus Kohlenmonoxid.

Der Inhibitor wird in einem molaren Verhältnis von 0,5 bis 1000, bevorzugt 1 bis 30, eingesetzt, bezogen auf die katalytisch aktive Metallkomponente des Komplexkatalysators in der ersten Destillationsvorrichtung und/oder der thermischen Spalteinheit.

In Schritt (c) liegen der inhibierte Komplexkatalysator sowie die freien Liganden bevorzugt in der Oberphase (O2) angereichert vor. Die Oberphase enthält dann das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplexkatalysator sowie die freien Liganden. Das Kohlenmonoxid, das nicht an die Metallkomponente des inhibierten Komplexkatalysators gebunden ist (freies Kohlenmonoxid) wird aus der ersten Destillationsvorrichtung ausgeschleust und kann erneut zur Inhibierung des Katalysators verwendet werden. Die Ausführungen und Bevorzugungen für Schritt (e) gelten in Bezug auf den inhibierten Komplexkatalysator für Schritt (c) entsprechend.

#### Inhibierung in Schritt (e)

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Inhibitor entweder unmittelbar vor oder während Schritt (e) zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der mindestens eine Inhibitor

unmittelbar vor und während Schritt (e) zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform wird der mindestens eine Inhibitor nur unmittelbar vor Schritt (e) zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform wird der Inhibitor nur während Schritt (e) zugegeben.

- 5 Unter „unmittelbar vor Schritt (e)“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Zugabe des Inhibitors in den Zulauf der thermischen Spalteinheit oder direkt in die thermische Spalteinheit verstanden. Die Zugabe des Inhibitors kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.
- 10 In Schritt (e) reichert sich der inhibierte Komplekkatalysator in einer bevorzugten Ausführungsform in der Oberphase (O3) an. Die Oberphase (O3) enthält dann das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekkatalysator sowie die freien Liganden des Komplekkatalysators. Der mit Kohlenmonoxid inhibierte Komplekkatalysator kann über die Oberphase (O3) aus der thermischen Spaltung in die Hydrierung in Schritt (a)
- 15 rückgeführt werden. Dabei werden die freien Liganden des erfindungsgemäßen Komplekkatalysators so ausgewählt, dass diese zusammen mit dem inhibierten Komplekkatalysator bevorzugt in der Oberphase (O3) angereichert vorliegen.

Hinsichtlich des inhibierten Komplekkatalysators ist unter „angereichert“ für die

- 20 Verfahrensstufe (e) ein Verteilungskoeffizient

$$P_{\text{IKK(e)}} = \frac{[\text{Konzentration inhibierter Komplekkatalysator in der Oberphase (O3)}]}{[\text{Konzentration inhibierter Komplekkatalysator in der Unterphase (U3)}]}$$

- 25 Von  $> 1$  zu verstehen. Bevorzugt liegt der Verteilungskoeffizient  $P_{\text{IKK(e)}}$  bei  $\geq 2$  und besonders bevorzugt bei  $\geq 5$ .

Hinsichtlich der freien Liganden ist unter „angereichert“ für die Verfahrensstufe (e) ein Verteilungskoeffizient

- 30

$$P_{\text{FL(e)}} = \frac{[\text{Konzentration der freien Liganden in der Oberphase (O3)}]}{[\text{Konzentration der freien Liganden in der Unterphase (U3)}]}$$

- 35 Von  $> 1$  zu verstehen. Bevorzugt liegt der Verteilungskoeffizient  $P_{\text{FL(e)}}$  bei  $\geq 2$  und besonders bevorzugt bei  $\geq 5$ .

Hierdurch wird eine Rückführung der Oberphase (O3) zum Hydrierreaktor ermöglicht, ohne dass erhebliche Mengen des Komplekkatalysators verlorengehen gehen.

- 40 Das Kohlenmonoxid, das nicht an die Metallkomponente des inhibierten Komplekkatalysators gebunden ist (freies Kohlenmonoxid) wird aus der thermischen

Spalteinheit ausgeschleust und kann erneut zur Inhibierung des Katalysators verwendet werden.

Der inhibierte Komplekkatalysator kann in Abwesenheit von Kohlenmonoxid wieder in  
5 seine aktive Form überführt werden (Reaktivierung). Es wird vermutet, dass hierbei das an die Metallkomponente des inhibierten Komplekkatalysators gebundene Kohlenmonoxid abgespalten und durch freie Liganden ersetzt wird. Die Reaktivierung des inhibierten Komplekkatalysators kann in einer Ausführungsform in Verfahrensstufe (a) erfolgen. Hierbei wird die Oberphase (O3) aus der thermischen Spalteinheit in  
10 Verfahrensstufe (a) rückgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der in Oberphase (O3) enthaltene inhibierte Komplekkatalysator vor der Rückführung in Schritt (a) reaktiviert. Hierzu wird der inhibierte Komplekkatalysator einer thermischen Behandlung in Abwesenheit von  
15 freiem Kohlenmonoxid unterzogen, um den inhibierten Komplekkatalysator vor der Rückführung in Schritt (a) in die aktive Form zu überführen und dadurch die Raum-Zeit-Ausbeute in der Hydrierung zu erhöhen. Bei der thermischen Behandlung wird die Oberphase (O3) auf einen Druck von 10 mbar bis 10 bar auf 100 bis 200°C erhitzt.

20 Abtrennung des polaren Lösungsmittels; Verfahrensstufe (c)

In Verfahrensstufe (c) wird aus der Unterphase (U1), aus dem Raffinat (R1) oder aus dem Raffinat (R2) das polare Lösungsmittel in einer ersten Destillationsvorrichtung abgetrennt. In der ersten Destillationsvorrichtung werden ein Destillat (D1) und ein  
25 zweiphasiges Sumpfgemisch (S1) erhalten. Das Destillat (D1) enthält das abgetrennte polare Lösungsmittel und wird in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt. Das Sumpfgemisch (S1) enthält die Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der ersten  
30 Destillationsvorrichtung in Verfahrensstufe (c) das polare Lösungsmittel teilweise abgetrennt, so dass das Sumpfgemisch (S1) noch nicht abgetrenntes polares Lösungsmittel enthält. In Verfahrensstufe (c) können beispielsweise 5 bis 98 Gew.-% des in der Unterphase (U1), im Raffinat (R1) oder im Raffinat (R2) enthaltenen polaren Lösungsmittels, bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%, mehr bevorzugt 80 bis 98 Gew.-% und  
35 insbesondere bevorzugt 80 bis 90 Gew.-% abgetrennt werden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des in der Unterphase (U1) des im Raffinat (R1) oder des im Raffinat (R2) enthaltenen polaren Lösungsmittels. Das als Zersetzungsinhibitor dienende Kohlenmonoxid kann hierbei entweder in den Zulauf oder direkt in die erste Destillationsvorrichtung gasförmig zugegeben werden.

40

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der ersten Destillationsvorrichtung in Verfahrensstufe (c) das polare Lösungsmittel

- vollständig abgetrennt. Unter „vollständig abgetrennt“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Abtrennung von mehr als 98 Gew.-% des in der Unterphase (U1), des im Raffinat (R1) oder des im Raffinat (R2) enthaltenen polaren Lösungsmittels, bevorzugt mehr als 98,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 99 Gew.-%, insbesondere mehr als 99,5 Gew.-%, verstanden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des in der Unterphase (U1), im Raffinat (R1) oder im Raffinat (R2) enthaltenen polaren Lösungsmittels.

- Das in der ersten Destillationsvorrichtung abgetrennte Destillat (D1) wird in einer bevorzugten Ausführungsform zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt. Für den Fall, dass als polares Lösungsmittel ein Gemisch aus einem oder mehreren Alkoholen und Wasser eingesetzt wird, ist es auch möglich aus der ersten Destillationsvorrichtung ein wasserarmes Destillat ( $D1_{wa}$ ) und ein wasserreiches Destillat ( $D1_{wr}$ ) zu entnehmen. Das wasserreiche Destillat ( $D1_{wr}$ ) enthält mehr als 50 Gew.-% des im Destillat (D1) enthaltenen Wassers, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, besonders mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 90 Gew.-%. Das wasserarme Destillat ( $D1_{wa}$ ) enthält weniger als 50 Gew.-% des im Destillat D1 enthaltenen Wassers, bevorzugt weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das wasserarme Destillat ( $D1_{wa}$ ) zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt. Das wasserreiche Destillat ( $D1_{wr}$ ) wird der Oberphase (O1) zugeführt.

- Die Abtrennung des polaren Lösungsmittels aus der Unterphase (U1), dem Raffinat (R1) oder dem Raffinat (R2) kann beispielsweise in einem Verdampfer oder in einer Destillationseinheit bestehend aus Verdampfer und Kolonne, wobei die Kolonne mit Packungen, Füllkörper und/oder Böden gefüllt ist, erfolgen.
- Die zumindest teilweise Abtrennung des polaren Lösungsmittels erfolgt bevorzugt bei einer Sumpftemperatur, bei welcher bei gegebenem Druck keine freie Ameisensäure aus dem Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) gebildet wird. Der Faktor  $x_i$  des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in der ersten Destillationsvorrichtung liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,4 bis 3, bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 1,8, besonders bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 1,7.

- Im Allgemeinen beträgt die Sumpftemperatur in der ersten Destillationsvorrichtung mindestens 20 °C, bevorzugt mindestens 50 °C und insbesondere bevorzugt mindestens 70 °C, sowie im Allgemeinen höchstens 210 °C, bevorzugt höchstens 190 °C. Die Temperatur in der ersten Destillationsvorrichtung liegt im Allgemeinen im Bereich von 20 °C bis 210 °C, bevorzugt im Bereich von 50 °C bis 190 °C. Der Druck in der ersten Destillationsvorrichtung beträgt im Allgemeinen mindestens 0,001 MPa abs,

- bevorzugt mindestens 0,005 MPa abs und besonders bevorzugt mindestens 0,01 MPa abs sowie im Allgemeinen höchstens 1 MPa abs und bevorzugt höchstens 0,1 MPa abs. Der Druck in der ersten Destillationsvorrichtung liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,0001 MPa abs bis 1 MPa abs, bevorzugt im Bereich von 0,005 MPa abs bis 0,1 MPa abs und besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 MPa abs bis 0,1 MPa abs.

- Bei der Abtrennung des polaren Lösungsmittels in der ersten Destillationsvorrichtung können im Sumpf der ersten Destillationsvorrichtung das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) sowie freies tertiäres Amin (A1) anfallen, da bei der Entfernung des polaren Lösungsmittels Ameisensäure-Amin-Addukte mit niedrigerem Amingehalt entstehen. Hierdurch bildet sich ein Sumpfgemisch (S1), das das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das freie tertiäre Amin (A1) enthält. Das Sumpfgemisch (S1) enthält in Abhängigkeit der abgetrennten Menge des polaren Lösungsmittels das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) sowie gegebenenfalls das im Sumpf der ersten Destillationsvorrichtung gebildete freie tertiäre Amin (A1). Das Sumpfgemisch (S1) wird zur weiteren Aufarbeitung gegebenenfalls in Verfahrensstufe (d) weiter aufgearbeitet und anschließend der Verfahrensstufe (e) zugeführt. Es ist auch möglich, das Sumpfgemisch (S1) aus Verfahrensstufe (c) direkt der Verfahrensstufe (e) zuzuführen.
- 20 In der Verfahrensstufe (d) kann das in Schritt (c) erhaltene Sumpfgemisch (S1) in einer zweiten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O2) und die Unterphase (U2) aufgetrennt werden. Die Unterphase (U2) wird anschließend gemäß Verfahrensstufe (e) weiter aufgearbeitet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberphase (O2) aus der zweiten Phasentrennvorrichtung zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Oberphase (O2) aus der zweiten Phasentrennvorrichtung zur Extraktionseinheit rückgeführt. Für Verfahrensstufe (d) und die zweite Phasentrennvorrichtung gelten die Ausführungen und Bevorzugungen zur ersten Phasentrennvorrichtung entsprechend.
- 30 In einer Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren somit die Schritte (a), (b1), (c), (d) und (e). In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Schritte (a), (b2), (c), (d) und (e). In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Schritte (a), (b3), (c), (d) und (e). In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Schritte (a), (b1), (c) und (e). In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Schritte (a), (b2), (c) und (e). In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Schritte (a), (b3), (c) und (e).
- 40 In einer Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus den Schritten (a), (b1), (c), (d) und (e). In einer weiteren Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus den Schritten (a), (b2), (c), (d) und (e). In einer

- weiteren Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus den Schritten (a), (b3), (c), (d) und (e). In einer weiteren Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus den Schritten (a), (b1), (c) und (e). In einer weiteren Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus den Schritten (a), (b2),
- 5 (c) und (e). In einer weiteren Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus den Schritten (a), (b3), (c) und (e).

Spaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2); Verfahrensstufe (e)

- 10 Das gemäß Schritt (c) erhaltene Sumpfgemisch (S1) oder die gegebenenfalls nach der Aufarbeitung gemäß Schritt (d) erhaltene Unterphase (U2) wird einer thermischen Spalteinheit zur weiteren Umsetzung zugeführt.

- Das im Sumpfgemisch (S1) bzw. gegebenenfalls in der Unterphase (U2) enthaltene
- 15 Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der thermischen Spalteinheit zu Ameisensäure und tertiärem Amin (A1) gespalten. Das als Zersetzungsinhibitor dienende Kohlenmonoxid kann hierbei entweder in den Zulauf oder direkt in die thermische Spalteinheit gasförmig zugegeben werden.

- Die Ameisensäure wird aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust. Das tertiäre
- 20 Amin (A1) wird zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt. Das tertiäre Amin (A1) aus der thermischen Spalteinheit kann direkt zum Hydrierreaktor rückgeführt werden. Es ist auch möglich, das tertiäre Amin (A1) aus der thermischen Spalteinheit zunächst zur Extraktionseinheit in Verfahrensstufe (b2) oder Verfahrensstufe (b3) rückzuführen und anschließend von der Extraktionseinheit zum Hydrierreaktor in Schritt (a)
- 25 weiterzuleiten, diese Ausführungsform ist bevorzugt.

- In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die thermische Spalteinheit eine zweite Destillationsvorrichtung und eine dritte Phasentrennvorrichtung, wobei die Spaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in der zweiten Destillationsvorrichtung erfolgt,
- 30 unter Erhalt eines Destillats (D2), das aus der zweiten Destillationsvorrichtung ausgeschleust (entnommen) wird, und eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S2) enthaltend eine Oberphase (O3), die das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U3), die das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und den mindestens einen Inhibitor enthält.

35

Die Oberphase (O3) enthält in einer bevorzugten Ausführungsform neben dem tertiären Amin (A1) den inhibierten Komplekxkatalysator und die freien Liganden.

- Die Entnahme der in der zweiten Destillationsvorrichtung erhaltenen Ameisensäure
- 40 aus der zweiten Destillationsvorrichtung kann beispielsweise (i) über Kopf, (ii) über Kopf und über einen Seitenabzug oder (iii) nur über einen Seitenabzug erfolgen. Wird die Ameisensäure über Kopf entnommen, so wird Ameisensäure mit einer Reinheit von

bis zu 99,99 Gew.-% erhalten. Bei der Entnahme über einen Seitenabzug wird wässrige Ameisensäure erhalten, wobei hierbei ein Gemisch mit etwa 85 Gew.-% Ameisensäure besonders bevorzugt ist. Je nach Wassergehalt des der thermischen Spalteinheit zugeführten Sumpfgemischs (S1) bzw. gegebenenfalls der Unterphase (U2) kann die Ameisensäure verstärkt als Kopfprodukt oder verstärkt über den Seitenabzug entnommen werden. Bei Bedarf ist es auch möglich, Ameisensäure nur über den Seitenabzug, bevorzugt mit einem Ameisensäuregehalt von etwa 85 Gew.-% zu entnehmen, wobei dann gegebenenfalls die erforderliche Wassermenge auch durch Zugabe von zusätzlichem Wasser in die zweite Destillationsvorrichtung eingestellt werden kann. Die thermische Spaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) erfolgt im Allgemeinen nach den im Stand der Technik bekannten Verfahrensparametern hinsichtlich Druck, Temperatur sowie apparativer Ausgestaltung. Diese sind beispielsweise in EP 0 181 078 oder WO 2006/021 411 beschrieben. Als zweite Destillationsvorrichtung sind beispielsweise Destillationskolonnen geeignet, die im Allgemeinen Füllkörper, Packungen und/oder Böden enthalten.

Im Allgemeinen beträgt die Sumpftemperatur in der zweiten Destillationsvorrichtung mindestens 130 °C, bevorzugt mindestens 140 °C und besonders bevorzugt mindestens 150 °C, sowie im Allgemeinen höchstens 210 °C, bevorzugt höchstens 190 °C, besonders bevorzugt höchstens 185 °C. Der Druck in der zweiten Destillationsvorrichtung beträgt im Allgemeinen mindestens 1 hPa abs, bevorzugt mindestens 50 hPa abs und besonders bevorzugt mindestens 100 hPa abs, sowie im Allgemeinen höchstens 500 hPa, besonders bevorzugt höchstens 300 hPa abs und besonders bevorzugt höchstens 200 hPa abs.

Das im Sumpf der zweiten Destillationsvorrichtung erhaltene Sumpfgemisch (S2) ist zweiphasig. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Sumpfgemisch (S2) der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit zugeführt und dort in die Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1), den inhibierten Komplekxkatalysator und die freien Liganden enthält, und die Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und den Inhibitor enthält, aufgetrennt. Die Oberphase (O3) wird aus der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit ausgeschleust und zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt. Die Rückführung kann dabei direkt zum Hydrierreaktor in Schritt (a) erfolgen oder die Oberphase (O3) wird zunächst der Extraktionseinheit in Schritt (b2) oder Schritt (b3) zugeführt und von dort zum Hydrierreaktor in Schritt (a) weitergeleitet. Die in der dritten Phasentrennvorrichtung erhaltene Unterphase (U3) wird danach erneut der zweiten Destillationsvorrichtung der thermischen Spalteinheit zugeführt. Das in der Unterphase (U3) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung dann erneut einer Spaltung unterzogen, wobei wiederum Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) erhalten wird und sich im Sumpf der zweiten Destillationsvorrichtung der thermischen Spalteinheit erneut ein zweiphasiges Sumpfgemisch (S2) ausbildet, das

dann erneut der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit zur weiteren Aufarbeitung zugeführt wird.

Der mit Kohlenmonoxid inhibierte Katalysator liegt dabei in der Oberphase (O3) angereichert vor. Der in der Oberphase (O3) enthaltene inhibierte Komplexkatalysator wird in einer Ausführungsform nach der Rückführung in den Hydrierreaktor unter den Bedingungen der Hydrierung in Schritt (a) wieder in die aktive Form überführt.

In einer weiteren Ausführungsform wird der inhibierte Katalysator vor der Rückführung in Schritt (a) einer thermischen Behandlung bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 200°C unter Abwesenheit eines Kohlenmonoxid-Partialdruckes unterzogen. Unter „Abwesenheit eines Kohlenmonoxid-Partialdruckes“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass bei der Reaktivierung des inhibierten Katalysators nur das Kohlenmonoxid zugegen ist, das an den inhibierten Komplexkatalysator gebunden ist beziehungsweise bei der Reaktivierung aus dem inhibierten Komplexkatalysator abgespalten und durch freie Liganden ersetzt wird.

Die Zuführung des Sumpfgemischs (S1) bzw. gegebenenfalls des der Unterphase (U2) zur thermischen Spalteinheit in Verfahrensstufe (e) kann dabei in die zweite Destillationsvorrichtung und/oder die dritte Phasentrennvorrichtung erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zuleitung des Sumpfgemischs (S1) bzw. gegebenenfalls der Unterphase (U2) in die zweite Destillationsvorrichtung der thermischen Trenneinheit. In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Zuleitung des Sumpfgemischs (S1) bzw. gegebenenfalls der Unterphase (U2) in das dritte Phasentrenngefäß der thermischen Spalteinheit.

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Zuleitung des Sumpfgemischs (S1) bzw. gegebenenfalls der Unterphase (U2) sowohl in die zweite Destillationsvorrichtung der thermischen Spalteinheit, als auch in die dritte Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit. Hierzu wird das Sumpfgemisch (S1) bzw. gegebenenfalls die Unterphase (U2) in zwei Teilströme aufgeteilt, wobei ein Teilstrom der zweiten Destillationsvorrichtung und ein Teilstrom der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit zugeführt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Zeichnungen und Beispiele verdeutlicht, ohne sie hierauf zu beschränken.

Die Zeichnungen zeigen im Einzelnen:

Figur 1 ein Blockdiagramm einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens,

## 41

- Figur 2 ein Blockdiagramm einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- Figur 3 ein Blockdiagramm einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- Figur 4 ein Blockdiagramm einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- Figur 5 ein Blockdiagramm einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- Figur 6 ein Blockdiagramm einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.
- Figuren 7, 8, 9 und 10 graphische Darstellung der Inhibierungsversuche H1, H2, H3 und H4
- In den Figuren 1 bis 6 haben die Bezugszeichen die folgenden Bedeutungen:

Figur 1

- I-1 Hydrierreaktor
- II-1 erste Destillationsvorrichtung
- III-1 dritte Phasentrennvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)
- IV-1 zweite Destillationsvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)
- 1 Strom enthaltend Kohlendioxid
- 2 Strom enthaltend Wasserstoff
- 3 Strom enthaltend Ameisensäure-Amin-Addukt ((A2), Reste des Katalysators, polares LM; (Unterphase (U1)))
- 4 Strom Kohlenmonoxid
- 5 Strom enthaltend polares Lösungsmittel; (Destillat (D1))
- 6 Strom enthaltend tertiäres Amin (A1) (Oberphase (O2)) und Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) (Unterphase (U2)); Sumpfgemisch (S1)
- 7 Strom enthaltend Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und Inhibitor; Unterphase (U3)
- 8 Strom enthaltend tertiäres Amin (A1) (Oberphase (O3)) sowie Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und Inhibitor (Unterphase (U3)); Sumpfgemisch (S2)
- 9 Strom enthaltend Ameisensäure; (Destillat (D2))

## 42

10 Strom enthaltend tertiäres Amin (A1); Oberphase (O3)

Figur 2

5 I-2 Hydrierreaktor  
 II-2 erste Destillationsvorrichtung  
 III-2 dritte Phasentrennvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)  
 IV-2 zweite Destillationsvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)  
 V-2 erste Phasentrennvorrichtung  
 10 VI-2 Extraktionseinheit

11 Strom enthaltend Kohlendioxid  
 12 Strom enthaltend Wasserstoff  
 13a Strom enthaltend Hydriergemisch (H)  
 15 13b Strom enthaltend Unterphase (U1)  
 13c Strom enthaltend Raffinat (R2)  
 14 Strom enthaltend Kohlenmonoxid  
 15 Strom enthaltend Destillat (D1)  
 16 Strom enthaltend Sumpfgemisch (S1)  
 20 17 Strom enthaltend Unterphase (U3)  
 18 Strom enthaltend Sumpfgemisch (S2)  
 19 Strom enthaltend Ameisensäure; (Destillat (D2))  
 20 Strom enthaltend Oberphase (O3)  
 21 Strom enthaltend Extrakt (E2)  
 25 22 Strom enthaltend Oberphase (O1)

Figur 3

I-3 Hydrierreaktor  
 30 II-3 erste Destillationsvorrichtung  
 III-3 dritte Phasentrennvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)  
 IV-3 zweite Destillationsvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)  
 V-3 erste Phasentrennvorrichtung  
 VI-3 Extraktionseinheit

35 31 Strom enthaltend Kohlendioxid  
 32 Strom enthaltend Wasserstoff  
 33a Strom enthaltend Hydriergemisch (H)  
 33b Strom enthaltend Unterphase (U1)  
 40 33c Strom enthaltend Raffinat (R2)  
 34 Strom enthaltend Kohlenmonoxid  
 35 Strom enthaltend Destillat (D1)

## 43

|      |                                                 |
|------|-------------------------------------------------|
| 36   | Strom enthaltend Sumpfgemisch (S1)              |
| 37   | Strom enthaltend Unterphase (U3)                |
| 38   | Strom enthaltend Sumpfgemisch (S2)              |
| 39   | Strom enthaltend Ameisensäure; (Destillat (D2)) |
| 5 40 | Strom enthaltend Oberphase (O3)                 |
| 41   | Strom enthaltend Extrakt (E2)                   |
| 42   | Strom enthaltend Oberphase (O1)                 |

Figur 4

10

|        |                                                                |
|--------|----------------------------------------------------------------|
| I-4    | Hydrierreaktor                                                 |
| II-4   | erste Destillationsvorrichtung                                 |
| III-4  | dritte Phasentrennvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)   |
| IV-4   | zweite Destillationsvorrichtung (der thermischen Spalteinheit) |
| 15 V-4 | erste Phasentrennvorrichtung                                   |
| VI-4   | Extraktionseinheit                                             |
| VII-4  | zweite Phasentrennvorrichtung                                  |

|       |                                                 |
|-------|-------------------------------------------------|
| 51    | Strom enthaltend Kohlendioxid                   |
| 20 52 | Strom enthaltend Wasserstoff                    |
| 53a   | Strom enthaltend Hydriergemisch (H)             |
| 53b   | Strom enthaltend Unterphase (U1)                |
| 53c   | Strom enthaltend Raffinat (R2)                  |
| 54    | Strom enthaltend Kohlenmonoxid                  |
| 25 55 | Strom enthaltend Destillat (D1)                 |
| 56a   | Strom enthaltend Sumpfgemisch (S1)              |
| 56b   | Strom enthaltend Unterphase (U2)                |
| 56c   | Strom enthaltend Oberphase (O2)                 |
| 57    | Strom enthaltend Unterphase (U3)                |
| 30 58 | Strom enthaltend Sumpfgemisch (S2)              |
| 59    | Strom enthaltend Ameisensäure; (Destillat (D2)) |
| 60    | Strom enthaltend Oberphase (O3)                 |
| 61    | Strom enthaltend Extrakt (E2)                   |
| 62    | Strom enthaltend Oberphase (O1)                 |

35

Figur 5

|          |                                                                |
|----------|----------------------------------------------------------------|
| I-5      | Hydrierreaktor                                                 |
| II-5     | erste Destillationsvorrichtung                                 |
| 40 III-5 | dritte Phasentrennvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)   |
| IV-5     | zweite Destillationsvorrichtung (der thermischen Spalteinheit) |
| V-5      | erste Phasentrennvorrichtung                                   |

|       |                                                 |
|-------|-------------------------------------------------|
| VI-5  | Extraktionseinheit                              |
| 71    | Strom enthaltend Kohlendioxid                   |
| 72    | Strom enthaltend Wasserstoff                    |
| 5 73a | Strom enthaltend Hydriergemisch (H)             |
| 73b   | Strom enthaltend Unterphase (U1)                |
| 73c   | Strom enthaltend Raffinat (R2)                  |
| 74    | Strom enthaltend Kohlenmonoxid                  |
| 75    | Strom enthaltend wasserarmes Destillat (D1wa)   |
| 10 76 | Strom enthaltend Sumpfgemisch (S1)              |
| 77    | Strom enthaltend Unterphase (U3)                |
| 78    | Strom enthaltend Sumpfgemisch (S2)              |
| 79    | Strom enthaltend Ameisensäure; (Destillat (D2)) |
| 80    | Strom enthaltend Oberphase (O3)                 |
| 15 81 | Strom enthaltend Extrakt (E2)                   |
| 82    | Strom enthaltend Oberphase (O1)                 |
| 83    | Strom enthaltend wasserreiches Destillat (D1wr) |

Figur 6

|         |                                                                |
|---------|----------------------------------------------------------------|
| 20      |                                                                |
| I-6     | Hydrierreaktor                                                 |
| II-6    | erste Destillationsvorrichtung                                 |
| III-6   | dritte Phasentrennvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)   |
| IV-6    | zweite Destillationsvorrichtung (der thermischen Spalteinheit) |
| 25 VI-6 | Extraktionseinheit                                             |
| 91      | Strom enthaltend Kohlendioxid                                  |
| 92      | Strom enthaltend Wasserstoff                                   |
| 93a     | Strom enthaltend Hydriergemisch (H)                            |
| 30 93c  | Strom enthaltend Raffinat (R1)                                 |
| 94      | Strom enthaltend Kohlenmonoxid                                 |
| 95      | Strom enthaltend Destillat (D1)                                |
| 96      | Strom enthaltend Sumpfgemisch (S1)                             |
| 97      | Strom enthaltend Unterphase (U3)                               |
| 35 98   | Strom enthaltend Sumpfgemisch (S2)                             |
| 99      | Strom enthaltend Ameisensäure; (Destillat (D2))                |
| 100     | Strom enthaltend Oberphase (O3)                                |
| 101     | Strom enthaltend Extrakt (E1)                                  |

40 Figuren 7, 8, 9 und 10

t [min]      Versuchsdauer in Minuten

## 45

AS [%] Gew.-% Ameisensäure in Form des Ameisensäure-Amin-Addukts (A3) bezogen auf das Gesamtgewicht der in Form des Ameisensäure-Amin-Addukts (A3) eingesetzten Ameisensäure

AS-Z [%] Gew.-% der zersetzten Ameisensäure bezogen auf das Gesamtgewicht der in Form des Ameisensäure-Amin-Addukts (A3) eingesetzten Ameisensäure

5



Werte für AS [%] mit Inhibitor (Durchleitung von Kohlenmonoxid)



Werte für AS-Z [%] mit Inhibitor (Durchleitung von Kohlenmonoxid)



Werte für AS [%] ohne Inhibitor



Werte für AS-Z [%] ohne Inhibitor

10

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 1 werden ein Strom 1 enthaltend Kohlendioxid und ein Strom 2 enthaltend Wasserstoff einem Hydrierreaktor I-1 zugeführt. Es ist möglich, dem Hydrierreaktor I-1 weitere Ströme (nicht eingezeichnet) zuzuführen, um gegebenenfalls auftretende Verluste des tertiärenamins (A1) oder des Komplexkatalysators auszugleichen.

15

Im Hydrierreaktor I-1 werden Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines tertiärenamins (A1), eines polaren Lösungsmittels und eines Komplexkatalysators enthaltend mindestens ein Element aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems umgesetzt. Hierbei wird ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, das eine Oberphase (O1) enthaltend den Komplexkatalysator und das tertiäre Amin (A1) und eine Unterphase (U1) enthaltend das polare Lösungsmittel, Reste des Komplexkatalysators und das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

20

Die Unterphase (U1) wird als Strom 3 der Destillationsvorrichtung II-1 zugeführt. Die Oberphase (O1) verbleibt im Hydrierreaktor I-1. Bei der Ausführungsform gemäß Figur 1 fungiert der Hydrierreaktor I-1 gleichzeitig als erste Phasentrennvorrichtung.

25

Dem Strom 3 wird kontinuierlich oder diskontinuierlich der Inhibitor als Strom 4 zugegeben. In der ersten Destillationsvorrichtung II-1 wird die Unterphase (U1) aufgetrennt in ein Destillat (D1) enthaltend das polare Lösungsmittel, das als Strom 5 zum Hydrierreaktor I-1 rückgeführt wird, und in ein zweiphasiges Sumpfgemisch (S1) enthaltend eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplexkatalysator enthält, und die Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

30

35

Das Sumpfgemisch (S1) wird als Strom 6 der dritten Phasentrennvorrichtung III-1 der thermischen Spalteinheit zugeführt.

40

In der dritten Phasentrennvorrichtung III-1 der thermischen Spalteinheit wird das Sumpfgemisch (S1) aufgetrennt, unter Erhalt einer Oberphase (O3), die das tertiäre

## 46

Amin (A1) und den inhibierten Komplekxkatalysator enthält, und einer Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

Die Oberphase (O3) wird als Strom 10 zum Hydrierreaktor I-1 rückgeführt. Die  
5 Unterphase (U3) wird als Strom 7 der zweiten Destillationsvorrichtung IV-1 der thermischen Spalteinheit zugeführt. Das in der Unterphase (U3) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-1 in Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten. In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-1 werden ein Destillat (D2) und ein zweiphasiges  
10 Sumpfgemisch (S2) erhalten.

Das Destillat (D2) enthaltend Ameisensäure wird als Strom 9 aus der Destillationsvorrichtung IV-1 ausgeschleust. Das zweiphasige Sumpfgemisch (S2) enthaltend die Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1) enthält, und die Unterphase  
15 (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält, wird als Strom 8 zur dritten Phasentrennvorrichtung III-1 der thermischen Spalteinheit rückgeführt. In der dritten Phasentrennvorrichtung III-1 wird das Sumpfgemisch (S2) aufgetrennt in Oberphase (O3) und Unterphase (U3). Die Oberphase (O3) wird als Strom 10 zum Hydrierreaktor I-1 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird als Strom 7 zur zweiten  
20 Destillationsvorrichtung IV-1 rückgeführt.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 2 werden ein Strom 11 enthaltend Kohlendioxid und ein Strom 12 enthaltend Wasserstoff einem Hydrierreaktor I-2 zugeführt. Es ist möglich, dem Hydrierreaktor I-2 weitere Ströme (nicht eingezeichnet) zuzuführen, um  
25 gegebenenfalls auftretende Verluste des tertiärenamins (A1) oder des Komplekxkatalysators auszugleichen.

Im Hydrierreaktor I-2 werden Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines tertiärenamins (A1), eines polaren Lösungsmittels und eines Komplekxkatalysators  
30 enthaltend mindestens ein Element aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems umgesetzt. Hierbei wird ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, das eine Oberphase (O1) enthaltend den Komplekxkatalysator und das tertiäre Amin (A1) und eine Unterphase (U1) enthaltend das polare Lösungsmittel, Reste des Komplekxkatalysators und das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

35

Das Hydriergemisch (H) wird als Strom 13a einer ersten Phasentrennvorrichtung V-2 zugeführt. In der ersten Phasentrennvorrichtung V-2 wird das Hydriergemisch (H) in die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1) getrennt.

40 Die Oberphase (O1) wird als Strom 22 zum Hydrierreaktor I-2 rückgeführt. Die Unterphase (U1) wird als Strom 13b der Extraktionseinheit VI-2 zugeführt. Darin wird die Unterphase (U1) mit dem tertiären Amin (A1) extrahiert, das als Strom 20

## 47

(Oberphase (O3)) aus der dritten Phasentrennvorrichtung III-2 zu der Extraktionsvorrichtung VI-2 rückgeführt wird.

In der Extraktionseinheit VI-2 werden ein Raffinat (R2) und ein Extrakt (E2) erhalten.

- 5 Das Raffinat (R2) enthält das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das polare Lösungsmittel und wird als Strom 13c der ersten Destillationsvorrichtung II-2 zugeführt. Das Extrakt (E2) enthält das tertiäre Amin (A1) und die Reste des Komplekkatalysators und wird als Strom 21 zum Hydrierreaktor I-2 rückgeführt.
- 10 Dem Strom 13c wird kontinuierlich oder diskontinuierlich der Inhibitor als Strom 14 zugegeben. In der ersten Destillationsvorrichtung II-2 wird das Raffinat (R2) aufgetrennt in ein Destillat (D1) enthaltend das polare Lösungsmittel, das als Strom 15 zum Hydrierreaktor I-2 rückgeführt wird, und in ein zweiphasiges Sumpfgemisch (S1).
- 15 Das Sumpfgemisch (S1) enthält eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekkatalysators enthält, und eine Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält. Das Sumpfgemisch (S1) wird als Strom 16 der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 zugeführt.
- 20 Das im Sumpfgemisch (S1) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 in Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten. In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 werden ein Destillat (D2) und ein Sumpfgemisch (S2) erhalten.
- 25 Das Destillat (D2) enthaltend Ameisensäure wird als Strom 19 aus der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 ausgeschleust. Das zweiphasige Sumpfgemisch (S2) enthaltend die Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekkatalysators enthält, und die Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält, wird als Strom 18 zur dritten Phasentrennvorrichtung III-2 der thermischen Spalteinheit rückgeführt.
- 30

In der dritten Phasentrennvorrichtung III-2 der thermischen Spalteinheit wird das Sumpfgemisch (S2) aufgetrennt, unter Erhalt einer Oberphase (O3) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekkatalysators und einer Unterphase (U3)

- 35 enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2).

Die Oberphase (O3) wird aus der dritten Phasentrennvorrichtung III-2 als Strom 20 zur Extraktionseinheit VI-2 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird als Strom 17 der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 der thermischen Spalteinheit zugeführt. Das in der

- 40 Unterphase (U3) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 in Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten.

## 48

In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 werden dann wie vorstehend ausgeführt erneut ein Destillat (D2) und ein Sumpfgemisch (S2) erhalten.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 3 werden ein Strom 31 enthaltend Kohlendioxid und ein Strom 32 enthaltend Wasserstoff einem Hydrierreaktor I-3 zugeführt. Es ist möglich, dem Hydrierreaktor I-3 weitere Ströme (nicht eingezeichnet) zuzuführen, um gegebenenfalls auftretende Verluste des tertiärenamins (A1) oder des Komplexkatalysators auszugleichen.

10 Im Hydrierreaktor I-3 werden Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines tertiärenamins (A1), eines polaren Lösungsmittels und eines Komplexkatalysators enthaltend mindestens ein Element aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems umgesetzt. Hierbei wird ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, das eine Oberphase (O1) enthaltend den Komplexkatalysator und das tertiäre  
15 Amin (A1) und eine Unterphase (U1) enthaltend das polare Lösungsmittel, Reste des Komplexkatalysators und das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

Das Hydriergemisch (H) wird als Strom 33a einer ersten Phasentrennvorrichtung V-3 zugeführt. In der ersten Phasentrennvorrichtung V-3 wird das Hydriergemisch (H) in  
20 der Oberphase (O1) und die Unterphase (U1) getrennt.

Die Oberphase (O1) wird als Strom 42 zum Hydrierreaktor I-3 rückgeführt. Die Unterphase (U1) wird als Strom 33b der Extraktionseinheit VI-3 zugeführt. Darin wird die Unterphase (U1) mit dem tertiären Amin (A1) extrahiert, das als Strom 40  
25 (Oberphase (O3)) aus der dritten Phasentrennvorrichtung III-3 der thermischen Spalteinheit zur Extraktionseinheit VI-3 rückgeführt wird.

In der Extraktionseinheit VI-3 werden ein Raffinat (R2) und ein Extrakt (E2) erhalten. Das Raffinat (R2) enthält das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das polare  
30 Lösungsmittel und wird als Strom 33c der ersten Destillationsvorrichtung II-3 zugeführt. Das Extrakt (E2) enthält das tertiäre Amin (A1) und die Reste des Komplexkatalysators und wird als Strom 41 zum Hydrierreaktor I-2 rückgeführt.

Dem Strom 33c wird kontinuierlich oder diskontinuierlich der Inhibitor als Strom 34 zugegeben. In der ersten Destillationsvorrichtung II-3 wird das Raffinat (R2)  
35 aufgetrennt in ein Destillat (D1) enthaltend das polare Lösungsmittel, das als Strom 35 zum Hydrierreaktor I-3 rückgeführt wird, und in ein zweiphasiges Sumpfgemisch (S1).

Das Sumpfgemisch (S1) enthält eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplexkatalysator enthält, und eine Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

Das Sumpfgemisch (S1) wird als Strom 36 der dritten Phasentrennvorrichtung III-3 der thermischen Spalteinheit zugeführt.

In der dritten Phasentrennvorrichtung III-3 der thermischen Spalteinheit wird das Sumpfgemisch (S1) aufgetrennt, unter Erhalt einer Oberphase (O3) enthaltend das  
5 tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekxkatalysator einer Unterphase (U3) enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2).

Die Oberphase (O3) wird als Strom 40 zur Extraktionseinheit VI-3 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird als Strom 37 der zweiten Destillationsvorrichtung IV-3 der thermischen Spalteinheit zugeführt. Das in der Unterphase (U3) enthaltene  
10 Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-3 in Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten. In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-3 werden ein Destillat (D2) und ein Sumpfgemisch (S2) erhalten.

Das Destillat (D2) enthaltend Ameisensäure wird als Strom 39 aus der  
15 Destillationsvorrichtung IV-3 ausgeschleust. Das zweiphasige Sumpfgemisch (S2) enthaltend die Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1) enthält, und die Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält, wird als Strom 38 zur dritten Phasentrennvorrichtung III-3 der thermischen Spalteinheit rückgeführt. In der dritten Phasentrennvorrichtung III-3 wird das Sumpfgemisch (S2) aufgetrennt. Die Oberphase  
20 (O3) wird zu der Extraktionseinheit VI-3 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird zu der zweiten Destillationsvorrichtung IV-3 rückgeführt.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 4 werden ein Strom 51 enthaltend Kohlendioxid und ein Strom 52 enthaltend Wasserstoff einem Hydrierreaktor I-4 zugeführt. Es ist  
25 möglich, dem Hydrierreaktor I-4 weitere Ströme (nicht eingezeichnet) zuzuführen, um gegebenenfalls auftretende Verluste des tertiärenamins (A1) oder des Komplekxkatalysators auszugleichen.

Im Hydrierreaktor I-4 werden Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines tertiärenamins (A1), eines polaren Lösungsmittels und eines Komplekxkatalysators  
30 enthaltend mindestens ein Element aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems umgesetzt. Hierbei wird ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, das eine Oberphase (O1) enthaltend den Komplekxkatalysator und das tertiäre Amin (A1) und eine Unterphase (U1) enthaltend das polare Lösungsmittel, Reste des Komplekxkatalysators und das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

35 Das Hydriergemisch (H) wird als Strom 53a einer ersten Phasentrennvorrichtung V-4 zugeführt. In der ersten Phasentrennvorrichtung V-4 wird das Hydriergemisch (H) in die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1) getrennt.

## 50

Die Oberphase (O1) wird als Strom 62 zum Hydrierreaktor I-4 rückgeführt. Die Unterphase (U1) wird als Strom 53b der Extraktionseinheit VI-4 zugeführt. Darin wird die Unterphase (U1) mit dem tertiären Amin (A1) extrahiert, das als Strom 60 (Oberphase (O3)) aus der dritten Phasentrennvorrichtung III-4 der thermischen Spalteinheit und als Strom 56c aus der zweiten Phasentrennvorrichtung VII-4 zur Extraktionseinheit VI-4 rückgeführt wird.

In der Extraktionseinheit VI-4 werden ein Raffinat (R2) und ein Extrakt (E2) erhalten. Das Raffinat (R2) enthält das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das polare Lösungsmittel und wird als Strom 53c der ersten Destillationsvorrichtung II-4 zugeführt.

10 Das Extrakt (E2) enthält das tertiäre Amin (A1) und die Reste des Komplexkatalysators und wird als Strom 61 zum Hydrierreaktor I-4 rückgeführt.

Dem Strom 53c wird kontinuierlich oder diskontinuierlich der Inhibitor als Strom 54 zugegeben. In der ersten Destillationsvorrichtung II-4 wird das Raffinat (R2) aufgetrennt in ein Destillat (D1) enthaltend das polare Lösungsmittel, das als Strom 55

15 zum Hydrierreaktor I-4 rückgeführt wird, und in ein zweiphasiges Sumpfgemisch (S1).

Das Sumpfgemisch (S1) enthält eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplexkatalysators enthält, und eine Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält. Das Sumpfgemisch (S1) wird als Strom 56a der zweiten Phasentrennvorrichtung VII-4 zugeführt.

20 In der zweiten Phasentrennvorrichtung VII-4 wird das Sumpfgemisch (S1) aufgetrennt in die Oberphase (O2) und die Unterphase (U2). Die Oberphase (O2) wird aus der zweiten Phasentrennvorrichtung VII-4 als Strom 56c zur Extraktionseinheit VI-4 rückgeführt.

Die Unterphase (U2) wird als Strom 56b der zweiten Destillationsvorrichtung IV-4

25 zugeführt.

Das in der Unterphase (U2) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-4 in Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten. In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-4 werden ein Destillat (D2) und ein Sumpfgemisch (S2) erhalten.

30 Das Destillat (D2) enthaltend Ameisensäure wird als Strom 59 aus der zweiten Destillationsvorrichtung IV-4 ausgeschleust. Das zweiphasige Sumpfgemisch (S2) enthaltend die Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplexkatalysators enthält, und die Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält, wird als Strom 58 zur dritten Phasentrennvorrichtung III-4 der thermischen Spalteinheit rückgeführt.

35

## 51

In der dritten Phasentrennvorrichtung III-4 der thermischen Spalteinheit wird das Sumpfgemisch (S2) aufgetrennt, unter Erhalt einer Oberphase (O3) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekkatalysators und einer Unterphase (U3) enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2).

- 5 Die Oberphase (O3) wird aus der dritten Phasentrennvorrichtung III-4 als Strom 60 zur Extraktionseinheit VI-4 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird als Strom 57 der zweiten Destillationsvorrichtung IV-4 der thermischen Spalteinheit zugeführt. Das in der Unterphase (U3) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-4 in Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten.
- 10 In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-4 werden dann wie vorstehend ausgeführt erneut ein Destillat (D2) und ein Sumpfgemisch (S2) erhalten.

- Bei der Ausführungsform gemäß Figur 5 werden ein Strom 71 enthaltend Kohlendioxid und ein Strom 72 enthaltend Wasserstoff einem Hydrierreaktor I-5 zugeführt. Es ist möglich, dem Hydrierreaktor I-5 weitere Ströme (nicht eingezeichnet) zuzuführen, um
- 15 gegebenenfalls auftretende Verluste des tertiärenamins (A1) oder des Komplekkatalysators auszugleichen.

- Im Hydrierreaktor I-5 werden Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines tertiärenamins (A1), eines polaren Lösungsmittels und eines Komplekkatalysators enthaltend mindestens ein Element aus den Gruppen 8, 9 und 10 des
- 20 Periodensystems umgesetzt. Hierbei wird ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, das eine Oberphase (O1) enthaltend den Komplekkatalysator und das tertiäre Amin (A1) und eine Unterphase (U1) enthaltend das polare Lösungsmittel, Reste des Komplekkatalysators und das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

- Das Hydriergemisch (H) wird als Strom 73a einer ersten Phasentrennvorrichtung V-5
- 25 zugeführt. In der ersten Phasentrennvorrichtung V-5 wird das Hydriergemisch (H) in der Oberphase (O1) und die Unterphase (U1) getrennt.

- Die Oberphase (O1) wird als Strom 82 zum Hydrierreaktor I-5 rückgeführt. Die Unterphase (U1) wird als Strom 73b der Extraktionseinheit VI-5 zugeführt. Darin wird die Unterphase (U1) mit dem tertiären Amin (A1) extrahiert, das als Strom 80
- 30 (Oberphase (O3)) aus der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit zur Extraktionseinheit VI-5 rückgeführt wird.

- In der Extraktionseinheit VI-5 werden ein Raffinat (R2) und ein Extrakt (E2) erhalten. Das Raffinat (R2) enthält das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das polare Lösungsmittel und wird als Strom 73c der ersten Destillationsvorrichtung II-5 zugeführt.
- 35 Das Extrakt (E2) enthält das tertiäre Amin (A1) und die Reste des Komplekkatalysators und wird als Strom 81 zum Hydrierreaktor I-5 rückgeführt.

## 52

Dem Strom 73c wird kontinuierlich oder diskontinuierlich der Inhibitor als Strom 74 zugegeben. In der ersten Destillationsvorrichtung II-5 wird das Raffinat (R2) aufgetrennt in ein wasserreiches Destillat (D1wr), ein wasserarmes Destillat (D1wa) und in ein zweiphasiges Sumpfgemisch (S1). Das wasserreiche Destillat (D1wr) wird  
5 als Strom 83 dem Strom 73a zugeführt. Das wasserarme Destillat (D1wa) wird als Strom 75 zum Hydrierreaktor I-5 rückgeführt. Die Ausführungsform gemäß Figur 5 setzt dabei voraus, dass als polares Lösungsmittel ein Gemisch aus einem oder mehreren Alkoholen mit Wasser eingesetzt wird.

Das Sumpfgemisch (S1) enthält eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) und  
10 den inhibierten Komplexkatalysator enthält, und eine Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

Das Sumpfgemisch (S1) wird als Strom 76 der dritten Phasentrennvorrichtung III-5 der thermischen Spalteinheit zugeführt.

In der dritten Phasentrennvorrichtung III-5 der thermischen Spalteinheit wird das  
15 Sumpfgemisch (S1) aufgetrennt, unter Erhalt einer Oberphase (O3) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplexkatalysators und einer Unterphase (U3) enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2).

Die Oberphase (O3) wird als Strom 80 zur Extraktionseinheit IV-5 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird als Strom 77 der zweiten Destillationsvorrichtung IV-5 der  
20 thermischen Spalteinheit zugeführt. Das in der Unterphase (U3) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-5 in Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten. In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-5 werden ein Destillat (D2) und ein Sumpfgemisch (S2) erhalten.

Das Destillat (D2) enthaltend Ameisensäure wird als Strom 79 aus der Destillationsvorrichtung IV-5 ausgeschleust. Das zweiphasige Sumpfgemisch (S2) enthaltend die Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplexkatalysators enthält, und die Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält, wird als Strom 78 zur dritten Phasentrennvorrichtung III-5 der  
30 thermischen Spalteinheit rückgeführt. Das Sumpfgemisch (S2) wird in der dritten Phasentrennvorrichtung III-5 aufgetrennt. Die Oberphase (O3) wird als Strom 80 zu der Extraktionseinheit VI-5 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird als Strom 77 zu der zweiten Destillationsvorrichtung IV-5 rückgeführt.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 6 werden ein Strom 91 enthaltend Kohlendioxid  
35 und ein Strom 92 enthaltend Wasserstoff einem Hydrierreaktor I-6 zugeführt. Es ist möglich, dem Hydrierreaktor I-6 weitere Ströme (nicht eingezeichnet) zuzuführen, um

## 53

gegebenenfalls auftretende Verluste des tertiärenamins (A1) oder des Komplekkatalysators auszugleichen.

Im Hydrierreaktor I-6 werden Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines tertiärenamins (A1), eines polaren Lösungsmittels und eines Komplekkatalysators  
5 enthaltend mindestens ein Element aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems umgesetzt. Hierbei wird ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, das eine Oberphase (O1) enthaltend den Komplekkatalysator und das tertiäre Amin (A1) und eine Unterphase (U1) enthaltend das polare Lösungsmittel, Reste des Komplekkatalysators und das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

10 Das Hydriergemisch (H) wird als Strom 93a der Extraktionseinheit VI-6 zugeführt.

Darin wird das Hydriergemisch (H) mit dem tertiären Amin (A1) extrahiert, das als Strom 100 (Oberphase (O3)) aus der dritten Phasentrennvorrichtung III-6 der thermischen Spalteinheit zur Extraktionseinheit VI-6 rückgeführt wird.

In der Extraktionseinheit VI-6 werden ein Raffinat (R1) und ein Extrakt (E1) erhalten.  
15 Das Raffinat (R1) enthält das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das polare Lösungsmittel und wird als Strom 93c der ersten Destillationsvorrichtung II-6 zugeführt. Das Extrakt (E1) enthält das tertiäre Amin (A1) und den Komplekkatalysator und wird als Strom 101 zum Hydrierreaktor I-6 rückgeführt.

Dem Strom 93c wird kontinuierlich oder diskontinuierlich der Inhibitor als Strom 94  
20 zugegeben. In der ersten Destillationsvorrichtung II-6 wird das Raffinat (R1) aufgetrennt in ein Destillat (D1) enthaltend das polare Lösungsmittel, das als Strom 95 zum Hydrierreaktor I-6 rückgeführt wird, und in ein zweiphasiges Sumpfgemisch (S1).

Das Sumpfgemisch (S1) enthält eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekkatalysator enthält, und eine Unterphase (U2), die das  
25 Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

Das Sumpfgemisch (S1) wird als Strom 96 der dritten Phasentrennvorrichtung III-6 der thermischen Spalteinheit zugeführt.

In der dritten Phasentrennvorrichtung III-6 der thermischen Spalteinheit wird das Sumpfgemisch (S1) aufgetrennt, unter Erhalt einer Oberphase (O3) enthaltend das  
30 tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekkatalysator und einer Unterphase (U3) enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2).

Die Oberphase (O3) wird als Strom 100 zur Extraktionseinheit VI-6 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird als Strom 97 der zweiten Destillationsvorrichtung IV-6 der thermischen Spalteinheit zugeführt. Das in der Unterphase (U3) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-6 in  
5 Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten. In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-6 werden ein Destillat (D2) und ein Sumpfgemisch (S2) erhalten.

Das Destillat (D2) enthaltend Ameisensäure wird als Strom 99 aus der Destillationsvorrichtung IV-6 ausgeschleust. Das zweiphasige Sumpfgemisch (S2)  
10 enthaltend die Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1) und den inhibierten Komplekxkatalysators enthält, und die Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält, wird als Strom 98 zur dritten Phasentrennvorrichtung III-6 der thermischen Spalteinheit rückgeführt. Das Sumpfgemisch (S2) wird in der dritten Phasentrennvorrichtung III-6 aufgetrennt. Die Oberphase (O3) wird als Strom 100 zur  
15 Extraktionseinheit VI-6 rückgeführt. Die Unterphase (U3) wird als Strom 97 zu der zweiten Destillationsvorrichtung IV-6 rückgeführt.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen sowie einer Zeichnung näher erläutert.

20

### Beispiele

Erfindungsgemäße Beispiele A-1 bis A-6 (Hydrierung und Phasentrennung, Aufarbeitung des Austrages aus dem Hydrierreaktor)

25

Ein 250 mL Autoklav aus Hastelloy C, ausgestattet mit einem Magnetrührstab, wurde unter Inertbedingungen mit tertiärem Amin (A1), polarem Lösungsmittel und Komplekxkatalysator befüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen und bei Raumtemperatur CO<sub>2</sub> aufgepresst. Nachfolgend wurde H<sub>2</sub> aufgepresst und der Reaktor  
30 unter Rühren (700 U/min) erwärmt. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und das Hydriergemisch (H) entspannt. Es wurde ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, wobei die obere Phase (O1) mit dem noch freien tertiären Amin (A1) und dem Komplekxkatalysator, und die untere Phase (U1) mit dem polaren Lösungsmittel und dem gebildeten Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) angereichert war.  
35 Der Gesamtgehalt an Ameisensäure im Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wurde durch Titration mit 0,1 N KOH in MeOH potentiometrisch mit einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator bestimmt. Daraus wurden die Turnover Frequency (=TOF; zur Definition der TOF siehe: J.F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*, 1. Auflage, **2010**, Universtiy Science Books, *Sausalito/California* S.545) und die Reaktionsrate  
40 berechnet. Die Zusammensetzung der beiden Phasen wurde durch Gaschromatographie bestimmt. Der Rutheniumgehalt wurde per

## 55

Atomadsorptionsspektroskopie (=AAS) bestimmt. Die Parameter und Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in der Tabelle 1.1 wiedergegeben.

Die Beispiele A-1 bis A-6 zeigen, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren auch unter  
5 Variation des tertiären Amins (A1), des polaren Lösungsmittels, des  
Komplekkatalysators hinsichtlich der Liganden und der Metallkomponente, der Menge  
des Katalysators, sowie der zugegebenen Wassermenge hohe bis sehr hohe  
Reaktionsraten von bis zu  $0,98 \text{ mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  erzielt werden. Alle untersuchten Systeme  
bildeten zwei Phasen, wobei die obere Phase (O1) jeweils mit dem noch freien  
10 tertiären Amin (A1) und dem Komplekkatalysator, und die untere Phase (U1) jeweils  
mit dem polaren Lösungsmittel und dem gebildeten Ameisensäure-Amin-Addukt (A2)  
angereichert war.

$k_{Ru} (c_{Ru} \text{ Oberphase (O1)} / c_{Ru} \text{ Unterphase (U1)})$  gibt dabei den Verteilungskoeffizienten  
15 der Metallkomponente des Komplekkatalysators in Oberphase (O1) und Unterphase  
(U1) an.  $c_{Ru} \text{ Oberphase (O1)}$  ist die Konzentration der Metallkomponente des  
Komplekkatalysators in der Oberphase (O1),  $c_{Ru} \text{ Unterphase (U1)}$  ist die Konzentration  
der Metallkomponente des Komplekkatalysators in der Unterphase (U1).]

| <b>Tabelle 1.1</b>                 | Beispiel A-1                                                                  | Beispiel A-2                                                                  | Beispiel A-3                                                                  | Beispiel A-4                                                                    | Beispiel A-5                                                                                                                | Beispiel A-6                                                                                                                |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tertiäres Amin (A1)                | 75 g<br>Trihexylamin                                                          | 75 g<br>Tripentylamin                                                         | 75 g<br>Tripentylamin                                                         | 75 g<br>Tripentylamin                                                           | 75 g Trihexylamin                                                                                                           | 75 g Trihexylamin                                                                                                           |
| Polares Lösungsmittel (eingesetzt) | 17.8 g 1-Propanol<br>7.3 g Wasser                                             | 17.8 g 1-Propanol<br>7.3 g Wasser                                             | 18.8 g Methanol<br>6.3 g Wasser                                               | 24.0 g Methanol<br>1.0 g Wasser                                                 | 22.0 g Methanol<br>3.0 g Wasser                                                                                             | 25.0 g Ethanol<br>8.0 g Wasser                                                                                              |
| Komplekxkatalysator                | 0.2 g<br>[Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | 0.2 g<br>[Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | 0.2 g<br>[Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | 0.16 g<br>[Ru(P <sup>n</sup> Oct <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | 0.16 g<br>[Ru(P <sup>n</sup> Oct <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ], 0.08 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan | 0.16 g<br>[Ru(P <sup>n</sup> Oct <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ], 0.08 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan |
| Aufpressen von CO <sub>2</sub>     | Mit 19.6 g auf 2.4 MPa abs                                                    | Mit 20.3 g auf 2.5 MPa abs                                                    | Mit 20.0 g auf 2.3 MPa abs                                                    | Mit 19.9 g auf 2.3 MPa abs                                                      | Mit 20.0 g auf 2.5 MPa abs                                                                                                  | Mit 19.5 g auf 2.6 MPa abs                                                                                                  |
| Aufpressen von H <sub>2</sub>      | Auf 10.4 MPa abs                                                              | Auf 10.5 MPa abs                                                              | Auf 10.3 MPa                                                                  | Auf 10.3 MPa abs                                                                | Auf 10.5 MPa abs                                                                                                            | Auf 10.7 MPa abs                                                                                                            |
| Erwärmen                           | Auf 50°C                                                                      | Auf 50°C                                                                      | Auf 50°C                                                                      | Auf 50°C                                                                        | Auf 50°C                                                                                                                    | Auf 50°C                                                                                                                    |
| Druckänderung                      | Auf 10.0 MPa abs                                                              | Auf 11.5 MPa abs                                                              | Auf 10.5 MPa                                                                  | Auf 10.2 MPa abs                                                                | Auf 10.6 MPa abs                                                                                                            | Auf 11.6 MPa abs                                                                                                            |
| Reaktionszeit                      | 1 Stunde                                                                      | 1 Stunde                                                                      | 1 Stunde                                                                      | 1 Stunde                                                                        | 1 Stunde                                                                                                                    | 2 Stunden                                                                                                                   |
| Besonderheit                       | -                                                                             | -                                                                             | -                                                                             | -                                                                               | -                                                                                                                           |                                                                                                                             |
| Oberphase (O1)                     | 57.5 g<br>8.0 % 1-Propanol<br>0.9 % Wasser<br>91.1 %<br>Trihexylamin          | 63.8 g<br>5.7 % 1-Propanol<br>0.5 % Wasser<br>93.8 %<br>Tripentylamin         | 60.5 g<br>3.1 % Methanol<br>96.9 %<br>Tripentylamin                           | 63.3 g<br>8.4 % Methanol<br>91.6 %<br>Tripentylamin                             | 46.7 g<br>4.1 % Methanol<br>95.9 % Trihexylamin <sup>2</sup>                                                                | 48.9 g<br>0.6 % Wasser<br>4.5 % Ethanol<br>94.9 % Trihexylamin                                                              |
| Unterphase (U1)                    | 43.6 g<br>5.9 %<br>Ameisensäure                                               | 38.4 g<br>6.8 %<br>Ameisensäure                                               | 40.8 g<br>7.3 %<br>Ameisensäure                                               | 35.9 g<br>4.5 %<br>Ameisensäure                                                 | 54.2 g<br>7.2 % Ameisensäure<br>37.1 % Methanol                                                                             | 61.9 g<br>6.0 % Ameisensäure<br>12.4 % Wasser                                                                               |

|               |                                                           |                                                            |                                                          |                                                         |                                           |                                           |
|---------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
|               | 30.3 % 1-Propanol<br>15.6 % Wasser<br>48.3 % Trihexylamin | 36.7 % 1-Propanol<br>18.2 % Wasser<br>38,3 % Tripentylamin | 41.5 % Methanol<br>15.4 % Wasser<br>35.8 % Tripentylamin | 52.1 % Methanol<br>2.8 % Wasser<br>40.7 % Tripentylamin | 5.5 % Wasser<br>50.2 % Trihexylamin       | 36.8 % Ethanol<br>44.8 % Trihexylamin     |
| $k_{Ru}$      | 1.60                                                      | 2.7                                                        | 4.8                                                      | 14.0                                                    | 1.7                                       | 3.2                                       |
| TOF           | 252 h <sup>-1</sup>                                       | 250 h <sup>-1</sup>                                        | 290 h <sup>-1</sup>                                      | 343 h <sup>-1</sup>                                     | 806 h <sup>-1</sup>                       | 351 h <sup>-1</sup>                       |
| Reaktionsrate | 0.54 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                 | 0.56 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                  | 0.64 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                | 0.35 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>               | 0.84 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> | 0.37 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> |

Beispiele A-7 bis A-12 (Hydrierung mit Diolen und Methanol als Lösungsmittel)

Ein 100 mL bzw. 250 mL Autoklav aus Hastelloy C, ausgestattet mit einem Blatt- oder  
5 Magnetrührer, wurde unter Inertbedingungen mit dem tertiären Amin (A1), polarem  
Lösungsmittel und dem Komplexkatalysator befüllt. Anschließend wurde der Autoklav  
verschlossen und bei Raumtemperatur wurden CO<sub>2</sub> aufgepresst. Nachfolgend wurde  
H<sub>2</sub> aufgepresst und der Reaktor unter Rühren (700-1000 U/min) erwärmt. Nach der  
angegebenen Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und das Hydriergemisch (H)  
10 entspannt. Nach der Reaktion wurde zum Reaktionsaustrag ggf. Wasser zugegeben  
und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde ein zweiphasiges  
Hydriergemisch (H) erhalten, wobei die obere Phase (O1) mit dem tertiären Amin (A1)  
und dem Komplexkatalysator, und die untere Phase (U1) mit dem polaren  
Lösungsmittel und dem gebildeten Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) angereichert war.  
15 Die Phasen wurden anschließend getrennt und der Ameisensäuregehalt der  
Unterphase (U1) bestimmt. Der Gesamtgehalt an Ameisensäure im Ameisensäure-  
Amin-Addukt (A2) wurde durch Titration mit 0,1 N KOH in MeOH potentiometrisch mit  
einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator bestimmt. Die Parameter und Ergebnisse der  
einzelnen Versuche sind in den Tabelle 1.2 und 1.3 angegeben.

20

Die Beispiele A-7 bis A-12 zeigen, dass sich unter vergleichbaren Bedingungen unter  
Einsatz von Methanol-Wasser-Gemischen als polares Lösungsmittel höhere  
Ameisensäurekonzentrationen in der Unterphase (U1) erzielen lassen im Vergleich zu  
Diolen als polares Lösungsmittel.

25

Tabelle 1.2

|                                                 | Vergleichsbeispiel<br>A-7                                                                                                        | Erfindungsgemäßes Beispiel<br>A-8                                                                                              | Vergleichsbeispiel<br>A-9                                                                                                   | Erfindungsgemäßes Beispiel<br>A-10                                                                                            |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Autoklav                                        | 250 mL                                                                                                                           | 250 mL                                                                                                                         | 250 mL                                                                                                                      | 100 mL                                                                                                                        |
| Tertiäres Amin (A1)                             | Trihexylamin 50.0 g                                                                                                              | Trihexylamin 85.0 g                                                                                                            | Trihexylamin 50.0 g                                                                                                         | Trihexylamin 37.5 g                                                                                                           |
| Polares Lösungsmittel<br>(eingesetzt)           | 2-Methyl-1,3-<br>Propandiol 50.0 g                                                                                               | Methanol 25.0 g<br>Wasser 2.0 g                                                                                                | 1,4-Butandiol 50.0 g                                                                                                        | Methanol 12.0 g<br>Wasser 0.25 g                                                                                              |
| Komplekxkatalysator                             | [Ru( <i>Pn</i> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 100<br>mg<br>1,2-<br>Bis(dicyclohexylphos-<br>phino)ethan 90 mg | [Ru( <i>Pn</i> Octyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 320 mg<br>1,2-<br>Bis(dicyclohexylphosphino)ethan<br>90 mg | [Ru( <i>Pn</i> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 100 mg<br>1,2-<br>Bis(dicyclohexylphosphino)ethan<br>90 mg | [Ru( <i>Pn</i> Octyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 160mg<br>1,2-<br>Bis(dicyclohexylphosphino)ethan<br>82 mg |
| Aufpressen von CO <sub>2</sub>                  | Mit 20.4 g auf 3.6 MPa                                                                                                           | Mit 26.2 g auf 2.8 MPa                                                                                                         | Mit 15.5 g auf 3.1 MPa                                                                                                      | Mit 7.9 g auf 2.9 MPa                                                                                                         |
| Aufpressen von H <sub>2</sub>                   | Auf 11.1 MPa                                                                                                                     | Auf 12.0 MPa                                                                                                                   | Auf 8.1 MPa                                                                                                                 | Auf 8.0 MPa                                                                                                                   |
| Erwärmen                                        | 50°C                                                                                                                             | 50°C                                                                                                                           | 50°C                                                                                                                        | 50°C                                                                                                                          |
| Reaktionszeit                                   | 1 h                                                                                                                              | 1 h                                                                                                                            | 1 h                                                                                                                         | 1 h                                                                                                                           |
| Ameisensäurekonzentration in Unterphase<br>(U1) | 7,1 %                                                                                                                            | 8.5 %                                                                                                                          | 2.1 %                                                                                                                       | 8.0 %                                                                                                                         |
| Wasserzugabe nach<br>der Reaktion               | -                                                                                                                                | 2.0 g                                                                                                                          | -                                                                                                                           | 1.0 g                                                                                                                         |

Tabelle 1.3

|                                              | Erfindungsgemäßes<br>Beispiel A-11                                                                             | Erfindungsgemäßes Beispiel<br>A-12                                                                             |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Autoklav                                     | 250 mL                                                                                                         | 250 mL                                                                                                         |
| Tertiäres Amin (A1)                          | Trihexylamin 85.0 g                                                                                            | Trihexylamin 85.0 g                                                                                            |
| Polares Lösungsmittel<br>(eingesetzt)        | Methanol 15.0 g<br>Wasser 2.0 g                                                                                | Methanol 25.0 g<br>Wasser 2.0 g                                                                                |
| Komplekxkatalysator                          | [Ru(PnOctyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 320 mg<br>1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan 80 mg | [Ru(PnOctyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 320 mg<br>1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan 90 mg |
| Aufpressen von CO <sub>2</sub>               | Mit 25.2 g auf 2.8 MPa                                                                                         | Mit 25.0 g auf 3.0 MPa                                                                                         |
| Aufpressen von H <sub>2</sub>                | Auf 19.5 MPa                                                                                                   | Auf 20.0 MPa                                                                                                   |
| Erwärmen                                     | 50°C                                                                                                           | 70°C                                                                                                           |
| Reaktionszeit                                | 10 h                                                                                                           | 10 h                                                                                                           |
| Ameisensäurekonzentration in Unterphase (U1) | 12.2 %                                                                                                         | 9.2 %                                                                                                          |
| Wasserzugabe nach der Reaktion               | 2.2 g                                                                                                          | 2.0 g                                                                                                          |

Erfindungsgemäße Beispiele C-1 bis C-11 (Hydrierung und Phasentrennung, Zugabe von Wasser nach der Reaktion)

Ein 250 mL Autoklav aus Hastelloy C, ausgestattet mit einem Magnetrührstab, wurde unter Inertbedingungen mit tertiärem Amin (A1), polarem Lösungsmittel und Komplexkatalysator befüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen und bei Raumtemperatur CO<sub>2</sub> aufgepresst. Nachfolgend wurde H<sub>2</sub> aufgepresst und der Reaktor unter Rühren (700 U/min) erwärmt. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und das Hydriergemisch (H) entspannt. Es wurde - sofern nicht anders vermerkt - nach der Wasserzugabe ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, wobei die Oberphase (O1) mit dem noch freien tertiären Amin (A1) und dem Komplexkatalysator, und die Unterphase (U1) mit dem polaren Lösungsmittel, Wasser und dem gebildeten Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) angereichert war. Der Gesamtgehalt an Ameisensäure im Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wurde durch Titration mit 0,1 N KOH in MeOH potentiometrisch mit einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator bestimmt. Daraus wurden die Turnover Frequency (=TOF; zur Definition der TOF siehe: J.F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*, 1. Auflage, **2010**, University Science Books, *Sausalito/California* S.545) sowie die Reaktionsrate berechnet. Der Rutheniumgehalt wurde per Atom-Absorptions-Spektroskopie bestimmt. Die Zusammensetzung der beiden Phasen wurde durch Gaschromatographie sowie Protonen-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Parameter und Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 1.4 bis 1.7 wiedergegeben.

Bei den Ausführungsformen in den Versuchen C-1 – bis C-9 liegen nach der Reaktion ungünstige Ru-Verteilungskoeffizienten  $k_{Ru}$  vor. Die Produktphase, Strom (3,13a), 33a), 53 a), 73a), 93 a)) wurde deshalb anschließend mit Wasser versetzt, wobei sich ein zweiphasiges Gemisch bildete, wobei die Oberphase (O1) hauptsächlich aus tertiärem Amin (A1) und dem Alkohol und die Unterphase (U1) aus den Ameisensäure-Amin-Addukten (A2), dem Alkohol und Wasser bestand, wobei sich durch die Wasserzugabe verbesserte Ru-Verteilungskoeffizienten zwischen diesen beiden Phasen einstellten. Zudem können sehr hohe Reaktionsraten von bis zu 1,64 Mol pro kg pro Stunde erzielt werden. Bei den Ausführungsformen in den Vergleichsversuchen zu C3, und C8 (Versuchen C-10 und C-11 in Tabelle 1.7) wurde die gesamte Menge an Wasser schon bei der Reaktion zugegeben. Hier lässt sich klar erkennen, dass bei hier eingesetzten Lösungsmitteln und Katalysatoren die Zugabe dieser Wassermenge bei der Hydrierung zu schlechteren Rutheniumverteilungskoeffizienten nach der Reaktion und/oder niedrigeren Reaktionsraten führt.

Tabelle 1.4

|                                                                                       | Beispiel C-1                                                           | .                                                                                                        | Beispiel C-2                                                                            | .                                                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tertiäres Amin (A1)                                                                   | 75 g Trihexylamin                                                      | 50 g der Unterphase aus Beispiel C-1 werden mit 6.1 g Wasser versetzt. Dabei bilden sich zwei Phasen aus | 75 g Tripentylamin                                                                      | 50 g der Unterphase aus Beispiel C-2 werden mit 7.8 g Wasser versetzt. Dabei bilden sich zwei Phasen aus |
| Polares Lösungsmittel (eingesetzt)                                                    | 25 g Methanol                                                          |                                                                                                          | 24 g Methanol<br>1 g Methanol                                                           |                                                                                                          |
| Komplekxkatalysator                                                                   | 0.18 g $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$              |                                                                                                          | 0.18 g $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$                               |                                                                                                          |
| Aufpressen von $\text{CO}_2$                                                          | Mit 19.9 g auf 1.8 MPa abs                                             |                                                                                                          | Mit 20.1 g auf 2.2 MPa abs                                                              |                                                                                                          |
| Aufpressen von $\text{H}_2$                                                           | Auf 9.8 MPa abs                                                        |                                                                                                          | Auf 10.2 MPa abs                                                                        |                                                                                                          |
| Erwärmen                                                                              | Auf 50°C                                                               |                                                                                                          | Auf 50°C                                                                                |                                                                                                          |
| Druckänderung                                                                         | Auf 9.4 MPa abs                                                        |                                                                                                          | Auf 10.3 MPa abs                                                                        |                                                                                                          |
| Reaktionszeit                                                                         | 1 Stunde                                                               |                                                                                                          | 1 Stunde                                                                                |                                                                                                          |
| Besonderheit                                                                          | -                                                                      |                                                                                                          | -                                                                                       |                                                                                                          |
| Oberphase (O1)                                                                        | 15.9 g<br>12.4 % Methanol<br>87.6 % Trihexylamin                       | 18.8 g<br>2.8 % Methanol<br>97.2 % Trihexylamin                                                          | 43.9 g<br>3.4 % Methanol<br>96.6 % Tripentylamin                                        | 7.3 g<br>1.3 % Methanol<br>98.7 % Tripentylamin                                                          |
| Unterphase (U1)                                                                       | 87.3 g<br>5.9 % Ameisensäure<br>26.4 % Methanol<br>67.7 % Trihexylamin | 36.2 g<br>7.3 % Ameisensäure<br>16.9 % Wasser<br>35.0 % Methanol<br>40.8 % Trihexylamin                  | 59.2 g<br>8.7 % Ameisensäure<br>38.0 % Methanol<br>1.7 % Wasser<br>51.6 % Tripentylamin | 49.1 g<br>8.3 % Ameisensäure<br>17.6 % Wasser<br>38.5 % Methanol<br>35.6 % Tripentylamin                 |
| $K_{\text{Ru}}$ ( $c_{\text{Ru}}$ Oberphase (O1)/<br>$c_{\text{Ru}}$ Unterphase (U1)) | 0.3                                                                    | 4.0                                                                                                      | 1.1                                                                                     | 1.7                                                                                                      |
| TOF                                                                                   | 560 $\text{h}^{-1}$                                                    | -                                                                                                        | 551 $\text{h}^{-1}$                                                                     | -                                                                                                        |
| Reaktionsrate                                                                         | 1.09 $\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$                                | -                                                                                                        | 1.08 $\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$                                                 | -                                                                                                        |

Tabelle 1.5

|                                | Beispiel C-3                                                                             | Beispiel C-4                                                                           | Beispiel C-5                                                         | Beispiel C-6                                                                                                                               |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tertiäres Amin (A1)            | 75 g Tripentylamin                                                                       | 75 g Tripentylamin                                                                     | 75 g Trihexylamin                                                    | 75 g Trihexylamin                                                                                                                          |
| Polares Lösungsmittel          | 25 g Methanol                                                                            | 25 g Methanol                                                                          | 25 g Methanol                                                        | 25 g Methanol                                                                                                                              |
| Komplekkatalysator             | 0.16 g<br>[Ru(PnOct3)4(H)2]                                                              | 0.33 g<br>[Ru(PnOct3)4(H)2]                                                            | 0.16 g<br>[Ru(PnOctyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | 0.32 g [Ru(PnOctyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ], 0.17 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, 0.15 g PnOctyl <sub>3</sub> |
| Aufpressen von CO <sub>2</sub> | Mit 19.9 g auf 2.1 MPa abs                                                               | Mit 20.0 g auf 2.0 MPa abs                                                             | Auf 1.9 MPa abs                                                      | Auf 2.0 MPa abs                                                                                                                            |
| Aufpressen von H <sub>2</sub>  | Auf 10.0 MPa abs                                                                         | Auf 10.0 MPa abs                                                                       | Auf 9.9 MPa abs                                                      | Auf 12.0 MPa abs                                                                                                                           |
| Erwärmen                       | Auf 50°C                                                                                 | Auf 50°C                                                                               | 70°C                                                                 | 50°C                                                                                                                                       |
| Druckänderung                  | Auf 10.6 MPa abs                                                                         | Auf 10.8 MPa abs                                                                       | Auf 11.1 MPa abs                                                     | Auf 12.4 MPa abs                                                                                                                           |
| Reaktionszeit                  | 1 Stunde                                                                                 | 1 Stunde                                                                               | 1 Stunde                                                             | 1 Stunde                                                                                                                                   |
| Besonderheit                   | Zugabe von 5 g Wasser nach der Reaktion                                                  | Zugabe von 3 g Wasser nach der Reaktion                                                | Zugabe von 5 g Wasser nach der Reaktion                              | Zugabe von 5 g Wasser nach der Reaktion                                                                                                    |
| Oberphase (O1)                 | 55.5 g<br>3.1 % Methanol<br>96.9 % Tripentylamin                                         | 40.5 g<br>VH10-44                                                                      | 55.2 g                                                               | 25.9 g                                                                                                                                     |
| Unterphase (U1)                | 45.5 g<br>6.1 % Ameisensäure<br>51.2 % Methanol<br>11.0 % Wasser<br>31.7 % Tripentylamin | 61.5 g<br>7.0 % Ameisensäure<br>35.9 % Methnaol<br>4.9 % Wasser<br>52.2 % Trihexylamin | 43.4 g<br>5.4 % Ameisensäure                                         | 78.0 g<br>8.5 % Ameisensäure                                                                                                               |
| K <sub>Ru</sub>                | 10.9                                                                                     | 41.0                                                                                   | 100                                                                  | 19.4                                                                                                                                       |
| TOF                            | 586 h <sup>-1</sup>                                                                      | 447 h <sup>-1</sup>                                                                    | 492 h <sup>-1</sup>                                                  | 696                                                                                                                                        |
| Reaktionsrate                  | 0.60 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                                                | 0.91 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                                              | 0.52 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                            | 1.38 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                                                                                                  |

Tabelle 1.6

|                                | Beispiel C-7                                                                                                          | Beispiel C-8                                                                                                  | Beispiel C-9                                                                                            |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tertiäres Amin (A1)            | 75 g Trihexylamin                                                                                                     | 75 g Trihexylamin                                                                                             | 75 g Trihexylamin                                                                                       |
| Polares Lösungsmittel          | 25 g Methanol                                                                                                         | 25 g Methanol                                                                                                 | 25 g Ethanol                                                                                            |
| Komplekxkatalysator            | 0.11 g [Ru(COD)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , 0.17 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, 0.15 g PnOct <sub>3</sub> | 0.32 g [Ru(PnOctyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ], 0.08 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan | 0.18 g [Ru(P <sup>n</sup> Oct <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ]                            |
| Aufpressen von CO <sub>2</sub> | Auf 1.6 MPa abs                                                                                                       | Auf 1.7 MPa abs                                                                                               | Mit 20.0 g auf 2.2 MPa abs                                                                              |
| Aufpressen von H <sub>2</sub>  | Auf 12.0 MPa abs                                                                                                      | Auf 9.7 MPa abs                                                                                               | Auf 10.2 MPa abs                                                                                        |
| Erwärmen                       | 50°C                                                                                                                  | 50°C                                                                                                          | Auf 50°C                                                                                                |
| Druckänderung                  | Auf 12.1 MPa abs                                                                                                      | Auf 9.5 MPa abs                                                                                               | Auf 11.1 MPa abs                                                                                        |
| Reaktionszeit                  | 1 Stunde                                                                                                              | 2 Stunden                                                                                                     | 1 Stunde                                                                                                |
| Besonderheit                   | Zugabe von 5 g Wasser nach der Reaktion                                                                               | Zugabe von 5 g Wasser nach der Reaktion                                                                       | Einphasiger Reaktionsaustrag; Zugabe von 5 g Wasser nach der Reaktion, wobei sich zwei Phasen ausbilden |
| Oberphase (O1)                 | 16.6 g                                                                                                                | 26.7 g                                                                                                        | 66.3 g<br>8.8 % Ethanol<br>0.8 % Wasser<br>90.4 % Trihexylamin                                          |
| Unterphase (U1)                | 88.1 g<br>9.0 % Ameisensäure                                                                                          | 74.0 g<br>8.3 % Ameisensäure                                                                                  | 29.6 g (2.7 % Ameisensäure, 20.9 % Wasser, 64.4 % Ethanol, 12 % Trihexylamin)                           |
| K <sub>Ru</sub>                | 12.0                                                                                                                  | 14                                                                                                            | 22.5                                                                                                    |
| TOF                            | 435 h <sup>-1</sup>                                                                                                   | 335 h <sup>-1</sup>                                                                                           | 152 h <sup>-1</sup>                                                                                     |
| Reaktionsrate                  | 1.64 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                                                                             | 1.33 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                                                                     | 0.18 mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>                                                               |

**Tabelle 1.7:** Wasserzugabe bei der Reaktion

|                                                                                                | Beispiel C-10 (Vergleichsversuch zu C8)                                                                  | Beispiel C-11 (Vergleichsversuch zu C3)                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Tertiäres Amin (A1)                                                                            | 75 g Trihexylamin                                                                                        | 75 g Tripentylamin                                          |
| Polares Lösungsmittel (eingesetzt)                                                             | 25 g Methanol<br>5.0 g Wasser                                                                            | 25 g Methanol<br>5.0 g Wasser                               |
| Katalysator                                                                                    | 0.32 g $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Octyl}_3)_4(\text{H})_2]$ , 0.08 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan | 0.16 g $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Octyl}_3)_4(\text{H})_2]$ |
| Aufpressen von $\text{CO}_2$                                                                   | Mit 20.0 g auf 2.5 MPa abs                                                                               | Mit 20.0 g auf 2.1 MPa abs                                  |
| Aufpressen von $\text{H}_2$                                                                    | Auf 10.6 MPa abs                                                                                         | Auf 10.1 MPa abs                                            |
| Erwärmen                                                                                       | Auf 50°C                                                                                                 | Auf 50°C                                                    |
| Druckänderung                                                                                  | Auf 11.0 MPa abs                                                                                         | Auf 11.3 MPa abs                                            |
| Reaktionszeit                                                                                  | 1 Stunde                                                                                                 | 1 Stunde                                                    |
| Besonderheit                                                                                   | Wasser wird vor der Reaktion zugesetzt                                                                   | Wasser wird vor der Reaktion zugesetzt                      |
| Oberphase (O1)                                                                                 | 64.3 g                                                                                                   | 66.6 g                                                      |
| Unterphase (U1)                                                                                | 41.7 g<br>4.7 % Ameisensäure                                                                             | 37.6 g<br>2.4 % Ameisensäure                                |
| $K_{\text{Ru}} (c_{\text{Ru}} \text{ Oberphase (O1)} / c_{\text{Ru}} \text{ Unterphase (U1)})$ | 1.3                                                                                                      | 32.5                                                        |
| TOF                                                                                            | 394 $\text{h}^{-1}$                                                                                      | 187 $\text{h}^{-1}$                                         |
| Reaktionsrate                                                                                  | 0.4 $\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$                                                                   | 0.19 $\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$                     |

Beispiel D1-D4 (Extraktion des Komplexkatalysators);

Ein 100 mL Autoklav aus Hastelloy C, ausgestattet mit einem Blattrührer, wurde unter Inertbedingungen mit dem tertiären Amin (A1), polaren Lösungsmittel und dem Komplexkatalysator befüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen und bei Raumtemperatur wurden CO<sub>2</sub> aufgepresst. Nachfolgend wurde H<sub>2</sub> aufgepresst und der Reaktor unter Rühren (1000 U/min) erwärmt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und das Hydriergemisch (H) entspannt. Nach der Reaktion wurde zum Hydriergemisch Wasser gegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, wobei die obere Phase (O1) mit dem noch freien tertiären Amin (A1) und dem homogenen Katalysator, und die untere Phase (U1) mit dem polaren Lösungsmittel und dem gebildeten Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) angereichert war. Die Unterphase (U1) wurde abgetrennt und unter Inertbedingungen dreimal mit der gleichen Menge (Masse an tertiärem Amin entspricht der Masse der Unterphase) frischem tertiären Amin (10 Minuten bei Raumtemperatur rühren und anschließend Phasen trennen). Der Gesamtgehalt an Ameisensäure im Ameisensäure/Amin-Addukt wurde durch Titration mit 0,1 N KOH in MeOH potentiometrisch mit einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator bestimmt. Der Rutheniumgehalt wurde per AAS-bestimmt. Die Parameter und Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 1.8 wiedergegeben.

Die Beispiele D-1 bis D-4 zeigen, dass sich durch Variation des Katalysators und der zugegebenen Wassermenge bei der Bildung von Ameisensäure das Ruthenium in der Produktphase (Raffinat R2) auf Werte von bis zu unter einem ppm Ruthenium abreichern lässt.

Tabelle 1.8

|                                                                    | Beispiel D-1                                                               | Beispiel D-2                                                               | Beispiel D-3                                                               | Beispiel D-4                                                              |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Tertiäres Amin (A1)                                                | 37.5 g Trihexylamin                                                        | 37.5 g Trihexylamin                                                        | 37.5 g Trihexylamin                                                        | 37.5 g Trihexylamin                                                       |
| Polares Lösungsmittel<br>(eingesetzt)                              | 12.0 g Methanol                                                            | 12.0 g Methanol                                                            | 12.0 g Methanol                                                            | 12.0 g Methanol<br>0.5 g Wasser                                           |
| Komplekxkatalysator                                                | 0.16 g [Ru( <i>Pn</i> Octyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | 0.16 g [Ru( <i>Pn</i> Octyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | 0.16 g [Ru( <i>Pn</i> Octyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | 0.1 g [Ru( <i>Pn</i> Butyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] |
| Aufpressen von CO <sub>2</sub>                                     | Auf 1.7 MPa abs                                                            | Auf 1.6 MPa abs                                                            | Auf 1.8 MPa abs                                                            | Auf 1.7 MPa abs                                                           |
| Aufpressen von H <sub>2</sub>                                      | Auf 8.0 MPa abs                                                            | Auf 8.0 MPa                                                                | Auf 8.0 MPa                                                                | Auf 8.0 MPa                                                               |
| Erwärmen                                                           | 50°C                                                                       | 50°C                                                                       | 50°C                                                                       | 50°C                                                                      |
| Reaktionszeit                                                      | 1.5 Stunden                                                                | 1.5 Stunden                                                                | 16 Stunden                                                                 | 1.5 Stunden                                                               |
| Wassergabe nach der<br>Reaktion                                    | 2.5 g                                                                      | 4.7 g                                                                      | 2.5 g                                                                      | 0.8 g                                                                     |
| Oberphase (O1)                                                     | 26.3 g                                                                     | 27.4 g                                                                     | 23.2 g                                                                     | 17.5 g                                                                    |
| Unterphase (U1)                                                    | 24.7 g<br>6.6 % Ameisensäure                                               | 25.5 g<br>5.9 % Ameisensäure                                               | 28.1 g<br>6.8 % Ameisensäure                                               | 28.9 g<br>7.4 % Ameisensäure                                              |
| c <sub>Ru</sub> Oberphase (O1) nach<br>Reaktion und Wassergabe     | 350 ppm                                                                    | 280 ppm                                                                    | 370 ppm                                                                    | 200 ppm                                                                   |
| c <sub>Ru</sub> Unterphase (U1) nach<br>Extraktion (Raffinat (R2)) | 4 ppm                                                                      | 2 ppm                                                                      | < 1 ppm                                                                    | 43 ppm                                                                    |

Beispiel E1-E5 (Wiederverwendung des Katalysators und Katalysatorextraktion);

Ein 100 mL Autoklav aus Hastelloy C, ausgestattet mit einem Blattrührer, wurde unter Inertbedingungen mit dem tertiären Amin (A1), polaren Lösungsmittel und dem Komplexkatalysator befüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen und bei Raumtemperatur wurden CO<sub>2</sub> aufgepresst. Nachfolgend wurde H<sub>2</sub> aufgepresst und der Reaktor unter Rühren (1000 U/min) erwärmt. Nach der Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und das Hydriergemisch (H) entspannt. Nach der Reaktion wurde zum Reaktionsaustrag Wasser gegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Es wurde ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, wobei die obere Phase (O1) mit dem noch freien tertiären Amin (A1) und dem Komplexkatalysator, und die untere Phase (U1) mit dem polaren Lösungsmittel und dem gebildeten Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) angereichert war. Die Phasen wurden anschließend getrennt der Ameisensäuregehalt der Unterphase (U1) sowie der Rutheniumgehalt beider Phasen nach den unten beschriebenen Methoden bestimmt. Die Oberphase (O1), enthaltend Rutheniumkatalysator, wurde dann mit frischem tertiärem Amin (A1) auf 37.5 g ergänzt und mit dem gleichen Lösungsmittel unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor erneut zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung eingesetzt. Nach vollendeter Reaktion und Wasserzugabe wurde die Unterphase (U1) abgetrennt und unter Inertbedingungen dreimal mit der gleichen Menge (Masse an Amin entspricht der Masse der Unterphase) frischem tertiären Amin (A1) (10 Minuten bei Raumtemperatur rühren und anschließend Phasen trennen) zur Katalysatorextraktion versetzt. Der Gesamtgehalt an Ameisensäure im Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wurde durch Titration mit 0,1 N KOH in MeOH potentiometrisch mit einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator bestimmt. Der Rutheniumgehalt wurde per AAS-bestimmt. Die Parameter und Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in den Tabellen 1.9 bis 1.10 wiedergegeben.

Die Beispiele E-1 bis E-5 zeigen, dass sich durch Variation des Katalysators, der zugegebenen Wassermenge (sowohl vor als auch nach der Reaktion) und der Reaktionsbedingungen der aktive Katalysator wieder für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung einsetzen lässt und sich das Ruthenium in der Produktphase mit nur einmaliger Extraktion bis auf 2 ppm abreichern lässt.

Tabelle 1.9

|                                    | Beispiel E-1a<br>(erste Hydrierung)                                                                                 | Beispiel E-1b<br>(Wiederverwendung<br>des Katalysators<br>und Extraktion) | Beispiel E-2a<br>(erste Hydrierung)                                                                                 | Beispiel E-2b<br>(Wiederverwendung<br>des Katalysators<br>und Extraktion) | Beispiel E-3a<br>(erste Hydrierung)                                  | Beispiel E-3b<br>(Wiederverwendung<br>des Katalysators<br>und Extraktion) |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Tertiäres Amin (A1)                | 37.5 g Trihexylamin                                                                                                 | Oberphase aus E-1a auf 37.5 g mit frischem Trihexylamin ergänzt           | 37.5 g Trihexylamin                                                                                                 | Oberphase aus E-2a auf 37.5 g mit frischem Trihexylamin ergänzt           | 37.5 g Trihexylamin                                                  | Oberphase aus E-3a auf 37.5 g mit frischem Trihexylamin ergänzt           |
| Polares Lösungsmittel (eingesetzt) | 12.0 g Methanol                                                                                                     | 12.0 g Methanol                                                           | 12.0 g Methanol<br>0.5 g Wasser                                                                                     | 12.0 g Methanol<br>0.5 g Wasser                                           | 12.0 g Methanol                                                      |                                                                           |
| Komplekxkatalysator                | 0.16 g<br>[Ru(PnOctyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ],<br>0.08 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan | Oberphase aus E-1a                                                        | 0.16 g<br>[Ru(PnOctyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ],<br>0.08 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan | Oberphase aus E-2a                                                        | 0.16 g<br>[Ru(PnOctyl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] | Oberphase aus E-3a                                                        |
| Aufpressen von CO <sub>2</sub>     | Auf 1.8 MPa abs                                                                                                     | Auf 1.6 MPa abs                                                           | Auf 1.8 MPa abs                                                                                                     | Auf 1.7 MPa abs                                                           | Auf 1.7 MPa abs                                                      | Auf 1.7 MPa abs                                                           |
| Aufpressen von H <sub>2</sub>      | Auf 8.0 MPa abs                                                                                                     | Auf 8.0 MPa                                                               | Auf 8.0 MPa abs                                                                                                     | Auf 8.0 MPa abs                                                           | Auf 8.0 MPa abs                                                      | Auf 8.0 MPa abs                                                           |
| Erwärmen                           | 70°C                                                                                                                | 70°C                                                                      | 70°C                                                                                                                | 70°C                                                                      | 50°C                                                                 | 50°C                                                                      |
| Reaktionszeit                      | 16 Stunden                                                                                                          | 1.5 Stunden                                                               | 16 Stunden                                                                                                          | 1.5 Stunden                                                               | 1.5 Stunden                                                          | 1.5 Stunden                                                               |
| Wasserezugabe nach der Reaktion    | 1.0 g                                                                                                               | 1.0 g                                                                     | 1.0 g                                                                                                               | 1.0 g                                                                     | 2.5 g                                                                | 1.0 g                                                                     |
| Oberphase (O1)                     | 19.9 g                                                                                                              | 24.7 g                                                                    | 19.7 g                                                                                                              | 24.0 g                                                                    | 23.8 g                                                               | 28.6 g                                                                    |
| Unterphase (U1)                    | 30.8 g                                                                                                              | 24.4 g                                                                    | 31.1 g                                                                                                              | 26.8 g                                                                    | 26.9 g                                                               | 20.6 g                                                                    |

|                                                                      | 6.8 %<br>Ameisensäure | 6.0 %<br>Ameisensäure | 7.1 %<br>Ameisensäure | 6.4 %<br>Ameisensäure | 6.2 %<br>Ameisensäure | 4.8 %<br>Ameisensäure |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| c <sub>Ru</sub> Oberphase<br>(O1) nach Reaktion<br>und Wasserzugabe  | 205 ppm               | 135 ppm               | 250 ppm               | 175 ppm               | 400 ppm               | 310 ppm               |
| c <sub>Ru</sub> Unterphase<br>(U1) nach Reaktion<br>und Wasserzugabe | 145 ppm               | -                     | 125 ppm               | -                     | 4 ppm                 | -                     |
| c <sub>Ru</sub> Unterphase<br>nach Extraktion<br>(Raffinat (R2))     | -                     | 4 ppm                 | -                     | 4 ppm                 | -                     | 2 ppm                 |

Tabelle 1.10

|                                    | Beispiel E-4a (erste Hydrierung)                                                                      | Beispiel E-4b<br>(Wiederverwendung<br>des Katalysators<br>und Extraktion) | Beispiel E-5a (erste Hydrierung)                                                                      | Beispiel E-5b<br>(Wiederverwendung<br>des Katalysators<br>und Extraktion) | Beispiel E-5c<br>(Wiederverwendung<br>des Katalysators<br>und Extraktion) |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Tertiäres Amin (A1)                | 37.5 g Trihexylamin                                                                                   | Oberphase aus E-4a auf 37.5 g mit frischem Trihexylamin ergänzt           | 37.5 g Trihexylamin                                                                                   | Oberphase aus E-5a auf 37.5 g mit frischem Trihexylamin ergänzt           | Oberphase aus E-5b auf 37.5 g mit frischem Trihexylamin ergänzt           |
| Polares Lösungsmittel (eingesetzt) | 12.0 g Methanol                                                                                       | 12.0 g Methanol                                                           | 12.0 g Methanol<br>0.5 g Wasser                                                                       | 12.0 g Methanol                                                           | 12.0 g Methanol                                                           |
| Komplekkatalysator                 | 0.16 g $[\text{Ru}(\text{PnOctyl})_4(\text{H})_2]$ , ],<br>0.08 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan | Oberphase aus E-4a                                                        | 0.16 g $[\text{Ru}(\text{PnOctyl})_4(\text{H})_2]$ , ],<br>0.08 g 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan | Oberphase aus E-5a                                                        | Oberphase aus E5b                                                         |
| Aufpressen von $\text{CO}_2$       | Auf 1.7 MPa abs                                                                                       | Auf 1.8 MPa abs                                                           | Auf 1.5 MPa abs                                                                                       | Auf 1.6 MPa abs                                                           | Auf 1.6 MPa abs                                                           |
| Aufpressen von $\text{H}_2$        | Auf 8.0 MPa abs                                                                                       | Auf 8.0 MPa                                                               | Auf 8.0 MPa abs                                                                                       | Auf 8.0 MPa                                                               | Auf 8.0 MPa                                                               |
| Erwärmen                           | 70°C                                                                                                  | 70°C                                                                      | 70°C                                                                                                  | 70°C                                                                      | 70°C                                                                      |
| Reaktionszeit                      | 16 Stunden                                                                                            | 1.5 Stunden                                                               | 16 Stunden                                                                                            | 1.5 Stunden                                                               | 1.5 Stunden                                                               |
| Wasserzugabe nach der Reaktion     | 1.0 g                                                                                                 | 1.0 g                                                                     | 1.0 g                                                                                                 | 1.0 g                                                                     | 1.0 g                                                                     |
| Oberphase (O1)                     | 20.4 g                                                                                                | 27.3 g                                                                    | 19.7 g                                                                                                | 27.8 g                                                                    | 25.6 g                                                                    |
| Unterphase (U1)                    | 29.8 g<br>6.7 % Ameisensäure                                                                          | 22.3 g<br>5.7 %<br>Ameisensäure                                           | 31.6 g<br>7.0 % Ameisensäure                                                                          | 22.6 g<br>6.1 %<br>Ameisensäure                                           | 24.4 g<br>6.1 %<br>Ameisensäure                                           |

|                                                                      |         |         |         |         |         |
|----------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| c <sub>Ru</sub> Oberphase<br>(O1) nach Reaktion<br>und Wasserzugabe  | 215 ppm | 150 ppm | 235 ppm | 155 ppm | 125 ppm |
| c <sub>Ru</sub> Unterphase<br>(U1) nach Reaktion<br>und Wasserzugabe | 145 ppm | 14 ppm  | 110 ppm | 11 ppm  | -       |
| c <sub>Ru</sub> Unterphase<br>nach Extraktion<br>(Raffinat (R2))     | -       | -       | -       | -       | 3 ppm   |

Beispiele F1-F4 (Thermische Abtrennung des polaren Lösungsmittels; Schritt (c))

Alkohol und Wasser werden von der Produktphase (enthält das Ameisensäure-Amin-Addukt; entsprechend Unterphase (U1), Raffinat (R1) oder Raffinat (R2)) unter  
5 vermindertem Druck mittels eines Rotationsverdampfers abdestilliert. Im Sumpf entsteht ein zweiphasiges Gemisch (Trialkylamin- und Ameisensäure-Amin-Addukt-Phase; entsprechend Sumpfgemisch (S1)), die beiden Phasen werden getrennt und der Ameisensäuregehalt der Unterphase (U2) wurde durch Titration mit 0,1 N KOH in MeOH potentiometrisch mit einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator bestimmt. Der Amin-  
10 und Alkoholgehalt wird durch Gaschromatographie bestimmt. Die Parameter und Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 1.1 wiedergegeben.

Die Beispiele F-1 bis F-4 zeigen, dass sich beim erfindungsgemäßen Verfahren verschiedene polare Lösungsmittel unter milden Bedingungen von der Produktphase  
15 (Unterphase (U1); Raffinat (R1) oder Raffinat (R2)) abtrennen lassen, wobei eine ameisensäurereichere Unterphase (U2) sowie eine Oberphase (O2), bestehend überwiegend aus tertiärem Amin, anfällt.

Tabelle 1.22

|                                                                                | Beispiel F-1                                                                              | Beispiel F-2                                                                             | Beispiel F-3                                                                             | Beispiel F-4                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Einsatzgemisch<br>(Gew.%)                                                      | 18.7 g<br>7.2 % Ameisensäure<br>26.4 % 1-Propanol<br>15.5 % Wasser<br>48.3 % Trihexylamin | 19.3 g<br>5.8 % Ameisensäure<br>22.8 % 2-Propanol<br>4.1 % Wasser<br>67.2 % Trihexylamin | 81.8 g<br>7.3 % Ameisensäure<br>41.3 % Methanol<br>15.4 % Wasser<br>35.9 % Tripentylamin | 88.6 g<br>9.2 % Ameisensäure<br>31.4 % Ethanol<br>11.3 % Wasser<br>48.1 % Tripentylamin |
| Ameisensäure : Amin<br>Einsatzgemisch                                          | 1 : 1.2                                                                                   | 1 : 2.0                                                                                  | 1 : 1                                                                                    | 1 : 1.1                                                                                 |
| Druck                                                                          | 20 mbar                                                                                   | 20 mbar                                                                                  | 200 mbar                                                                                 | 200 mbar                                                                                |
| Temperatur                                                                     | 50°C                                                                                      | 50°C                                                                                     | 100°C                                                                                    | 110°C                                                                                   |
| Ameisensäuregehalt<br>Unterphase nach<br>Destillation (Gew.%)                  | 16.4 %                                                                                    | 18.0 %                                                                                   | 23.7 %                                                                                   | 22.7 %                                                                                  |
| Ameisensäure : Amin<br>Unterphase nach<br>Destillation (molares<br>Verhältnis) | 1 : 0.76                                                                                  | 1 : 0.78                                                                                 | 1 : 0.6                                                                                  | 1 : 0.56                                                                                |
| Wiederfindungsrate<br>Ameisensäure nach<br>Destillation                        | 95.3 %                                                                                    | 93.7 %                                                                                   | 90.4 %                                                                                   | 95.2 %                                                                                  |

Beispiele G1 und G2 (Thermische Abtrennung des polaren Lösungsmittels von den Trialkylamin-Solvent-Ameisensäuregemischen und Spaltung des Ameisensäure-Amin-Adduktes)

- 5 Alkohol und Wasser werden von der Produktphase (enthält das Ameisensäure-Amin-Addukt; entsprechend Unterphase (U1), Raffinat (R1) oder Raffinat (R2)) unter vermindertem Druck mittels eines Rotationsverdampfers abdestilliert. Im Sumpf entsteht ein zweiphasiges Gemisch (Trialkylamin- und Ameisensäure-Amin-Addukt-Phase; Sumpfgemisch (S1)) und die beiden Phasen werden getrennt. Die  
10 Zusammensetzung des Destillates (enthaltend den Großteil des Methanols sowie des Wassers; Destillat (D1)), der Oberphase (enthaltend das freie Trialkylamin; Oberphase (O2)) und der Unterphase (enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt; Unterphase (U2)) wurde durch Gaschromatographie und durch Titration der Ameisensäure gegen 0,1 N KOH in MeOH potentiometrisch mit einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator  
15 bestimmt.

- Die Ameisensäure wird dann aus der Unterphase (U2) aus dem ersten Schritt in einer Vakuumdestillationsapparatur über eine 10 cm Vigreuxkolonne thermisch vom tertiären Amine (A2) abgespalten. Dabei wird nach vollständiger Abspaltung der Ameisensäure  
20 ein einphasiger Sumpf (S2), bestehend aus dem reinen tertiären Amin (A2) erhalten, welches zur Extraktion des Katalysators und Rückführung in die Hydrierung eingesetzt werden kann. Im Destillat (D2) findet sich die Ameisensäure, sowie Restwasser. Die Zusammensetzung des Sumpfes (S2) sowie des Destillates wurde durch Gaschromatographie und durch Titration der Ameisensäure mit gegen 0,1 N KOH in  
25 MeOH potentiometrisch mit einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator bestimmt. Die Parameter und Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 1.12 wiedergegeben.

- Die Beispiele G-1 und G-2 zeigen, sich dass beim erfindungsgemäßen Verfahren  
30 verschiedene polare Lösungsmittel unter milden Bedingungen von der Produktphase abtrennen lassen, wobei eine ameisensäurereichere Unterphase (U3) sowie eine Oberphase (O3), bestehend überwiegend aus tertiärem Amin (A1). Von dieser ameisensäurereichen Unterphase (U3) kann dann die Ameisensäure bei höheren Temperaturen vom tertiären Amin (A1) abgespalten werden, wobei das freie tertiäre  
35 Amine (A1) anfällt. Die so gewonnene Ameisensäure enthält noch etwas Wasser, welches aber durch eine Kolonne mit größerer Trennleistung von der Ameisensäure abgetrennt werden kann. Das sowohl bei der Abtrennung des Lösungsmittels als auch bei der thermischen Spaltung anfallende tertiäre Amin (A1) kann dazu verwendet  
40 werden, den Katalysator zu extrahieren.

Tabelle 1.12

|                                                     | Beispiel G-1a<br>(Abtrennung des<br>polaren Solvents)                                   | Beispiel G-1b<br>(Spaltung des<br>Ameisensäure-Amin-<br>Adduktes) | Beispiel G-2a<br>(Abtrennung des polaren<br>Solvents)                                    | Beispiel G-2b<br>(Spaltung des<br>Ameisensäure-Amin-<br>Adduktes) |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Einsatzgemisch<br>(Gew.%)                           | 199.8 g<br>8.9 % Ameisensäure<br>28.4 % Methanol<br>5.6 % Wasser<br>57.1 % Trihexylamin | Unterphase aus G1-a                                               | 199.8 g<br>7.8 % Ameisensäure<br>33.0 % Methanol<br>15.1 % Wasser<br>44.0 % Trihexylamin | Unterphase aus G2-a                                               |
| Ameisensäure : Amin<br>Einsatzgemisch               | 1 : 1.1                                                                                 | 1 : 0.64                                                          | 1 : 1                                                                                    | 1 : 0.89                                                          |
| Druck                                               | 200 mbar                                                                                | 90 mbar                                                           | 200 mbar                                                                                 | 90 mbar                                                           |
| Temperatur                                          | 120°C                                                                                   | 153°C                                                             | 120°C                                                                                    | 153°C                                                             |
| Unterphase im Sumpf<br>nach Destillation<br>(Gew.%) | 79.8 g<br>22.1 % Ameisensäure<br>1.5 % Wasser<br>76.4 % Trihexylamin                    | 63.6 g<br>100 % Trihexylamin                                      | 69.4 g<br>14.9 % Ameisensäure<br>6.9 % Wasser<br>78.2 % Trihexylamin                     | 55.5 g<br>99.7 % Trihexylamin<br>0.3 % Wasser                     |
| Oberphase im Sumpf<br>nach Destillation             | 50.5 g<br>100 % Trihexylamin                                                            | einphasig                                                         | 32.7 g<br>99.7 % Trihexylamin<br>0.3 % Wasser                                            | einphasig                                                         |
| Destillat                                           | 66.6 g<br>0.3 % Ameisensäure<br>81.2 % Methanol<br>18.5 % Wasser                        | 14.9 g<br>92.1 % Ameisensäure<br>7.9 % Wasser                     | 93.1 g<br>70.1 % Methanol<br>29.9 % Wasser                                               | 12.9 g<br>85.0 % Ameisensäure<br>15 % Wasser                      |

Beispiele H1 bis H4 (Inhibierung des Komplexkatalysators während der Lösungsmittelabtrennung und der thermischen Spaltung; Schritte (c) und (e))

- Die Zersetzungsversuche für die Lösungsmittelabtrennung und die Spaltung des
- 5 Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) wurden in 250 ml-Dreihalsglaskolben mit Rückflusskühler und Argonüberdeckung durchgeführt. Die Inhibierung des Komplexkatalysators mit CO erfolgte während des Versuches mittels einer Metallfritte mit der CO in die Lösung eingepert (5-6 l CO/h) wurde. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss gekocht. Über eine Septum konnten mittels einer Spritze während der
  - 10 Reaktion die Proben zur Bestimmung des Phasenverhältnisses und der Ameisensäure-Konzentration entnommen werden. Die Ameisensäurekonzentration wurde durch Titration gegen 0,1 N KOH in MeOH potentiometrisch mit einem „Mettler Toledo DL50“-Titrator bestimmt.
  - 15 Synthese der Katalysatorstammlösung (KS1) für Inhibierungsversuche: Unter Luft werden 3.15 g  $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  in einen 1.2 l Hastelloy-Autoklaven vorgelegt und 150 g Trihexylamin (THA) zugegeben. Anschließend wird der Autoklav verschlossen, mit  $\text{N}_2$  auf Dichtigkeit geprüft und mit  $\text{N}_2$  gespült. Anschließend wird ein Gemisch aus 4.66 g 1,2-Dicyclohexylphosphinoethan, 8.19 g Trioctylphosphan, 567 g THA, 57.25 g MeOH
  - 20 und 6.3 g Wasser unter Argon mittels Vakuum in den Autoklaven eingesaugt. Danach wird der Autoklav unter Rühren auf 70°C aufgeheizt und es werden 160 g  $\text{CO}_2$  aufgepresst. Mit  $\text{H}_2$  wird auf 120 bar aufgepresst und der Druck wird über die Reaktion durch Nachpressen mit  $\text{H}_2$  auf 120 bar gehalten. Nach 4 Stunden wird der Autoklav auf RT abgekühlt und auf Normaldruck entspannt. Zum Reaktionsaustrag werden unter
  - 25 Rühren 20 g Wasser gegeben unter Erhalt eines zweiphasigen Gemischs. Die Phasen werden getrennt. Man erhält 501 g einer Oberphase, die Trihexylamin und den aktiven Katalysator (1900 ppm Ru) enthält, und 156 g Unterphase (680 ppm Ru) welche verworfen wird. Die Oberphase Phase enthält 83.5 % des eingesetzten Rutheniums und wird nachfolgend als Katalysatorstammlösung (KS1) für die Inhibierungsversuche
  - 30 eingesetzt.

Inhibierung bei der thermischen Spaltung des Ameisensäure-Amin-Addukt (A2); Schritt (e): Versuch H-1

- 35 Jeweils 200 ppm Ru in Form  $[\text{Ru}(\text{PnOct}_3)_4(\text{H})_2]$ , 20 mg dcpe (1,2-Dicyclohexylphosphinoethan) und 80 g des Ameisensäure-Trihexylamin-Addukts (A3) ( $\text{N}(\text{Hex})_3$  : AS = 1 : 1.5; 20.4 Gew.-% Ameisensäure(AS)) werden in einen 250 ml Glaskolben vorgelegt und auf 130°C erhitzt. Es wird ein erster Versuch durchgeführt
- 40 bei dem CO durchgeleitet wird („CO-Durchleitung“). Es wird zweiter Versuch durchgeführt bei dem kein CO zugesetzt wird („Ohne Inhibitor“). Die Ameisensäure-

## 78

Zersetzung (AS-Z [%]) und die Ameisensäurekonzentration (AS[%]) werden durch Probenahme und Titration bestimmt. Die Ergebnisse des ersten und zweiten Versuchs sind in Figur 7 graphisch dargestellt.

- 5 Das Beispiel H-1 zeigt, dass sich beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zersetzung der Ameisensäure durch Reste des Komplexkatalysators unter den Bedingungen der thermischen Spaltung der Ameisensäure-Amin-Addukte durch Zugabe von CO weitgehend unterdrücken lässt.

10 Inhibierung bei der Lösungsmittelabtrennung (Schritt (c)): Versuch H-2

- 11.1 g der Katalysatorstammlösung KS1, 53.9 g Trihexylamin, 25 g Methanol, 2 g Wasser und 7.8 g Ameisensäure werden in einen 250 ml Glaskolben vorgelegt und am Rückfluss erhitzt. Es wird ein erster Versuch durchgeführt bei dem CO durchgeleitet wird („CO-Durchleitung“). Es wird zweiter Versuch durchgeführt bei dem kein CO zugesetzt wird („Ohne Inhibitor“). Die Ameisensäure-Zersetzung und die Ameisensäurekonzentration (AS[%]) werden durch Probenahme und Titration bestimmt. Die Ergebnisse des ersten und zweiten Versuchs sind in Figur 8 graphisch dargestellt.

20

Das Beispiel H-2 zeigt, dass sich beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zersetzung der Ameisensäure durch Reste des Katalysators unter den Bedingungen der Lösungsmittelabtrennung (Schritt (c)) durch Zugabe von CO weitgehend unterdrücken lässt.

25

Inhibierung bei der Lösungsmittelabtrennung (Schritt (c)) und Katalysatorrückführung: Versuch H-3

- 11.1 g der Katalysatorstammlösung KS1, 53.9 g Trihexylamin, 25 g Methanol, 2 g Wasser und 7.8 g Ameisensäure werden in einen 250 ml Glaskolben vorgelegt und am Rückfluss erhitzt. Es wird ein erster Versuch durchgeführt bei dem CO durchgeleitet wird („CO-Durchleitung“). Es wird zweiter Versuch durchgeführt bei dem kein CO zugesetzt wird („Ohne Inhibitor“). Die Ameisensäure-Zersetzung und die Ameisensäurekonzentration (AS[%]) werden durch Probenahme und Titration bestimmt. Die Ergebnisse des ersten und zweiten Versuchs sind in Figur 9 graphisch dargestellt.

- Anschließend wird die Aminphase, die den Großteil des inhibierten Komplexkatalysators enthält, abgetrennt und bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung eingesetzt. Dazu werden in einem 100 ml HC-Autoklaven 37.5 g der Aminphase aus dem Versuch zur Inhibierung, 12.5 g Methanol und 1 g Wasser vorgelegt. Der Autoklav wird mit N<sub>2</sub> inertisiert und es werden 10 g CO<sub>2</sub> (22 bar) aufgepresst. Anschließend wird bei 70°C

auf 80 bar mit  $H_2$  aufgepresst und der Druck über die Reaktionszeit durch nachpressen mit  $H_2$  auf 80 bar gehalten. Die Konzentration an Ameisensäure in der Produktphase beträgt nach 2 Stunden 1.6 % und nach 16 Stunden 4.3 %.

- 5 Das Beispiel H-3 zeigt, dass sich beim erfindungsgemäßen Verfahren der inhibierte Komplexkatalysator unter den Hydrierbedingungen wieder in die aktive Form überführen lässt.

Inhibierung bei der Lösungsmittelabtrennung (Schritt (c)) und thermische Reaktivierung

- 10 des Katalysators: Versuch H-4

- 11.1 g der Katalysatorstammlösung KS1, 53.9 g Trihexylamin, 25 g Methanol, 2 g Wasser und 7.8 g Ameisensäure werden in einen 250 mL Glaskolben vorgelegt und am Rückfluss erhitzt und  $CO$  durch das Reaktionsgemisch geleitet („ $CO$ -Durchleitung“). Die Ameisensäure-Zersetzung und die Ameisensäurekonzentration  
15 (AS[%]) werden durch Probenahme und Titration bestimmt. Die Ergebnisse des ersten und zweiten Versuchs sind in Figur 10 graphisch dargestellt.

- Anschließend wird diese Reaktionsgemisch weitere 10 Stunden ohne Zugabe von  $CO$  unter Rückfluss gekocht, um den inhibierten Komplexkatalysators zu reaktivieren. Nach dieser Zeit ist die Ameisensäure vollständig zersetzt. Danach wird die Aminphase, die  
20 den Großteil des Komplexkatalysators enthält, abgetrennt und erneut bei der  $CO_2$ -Hydrierung eingesetzt. Dazu werden in einem 100 ml HC-Autoklaven 37.5 g der Aminphase aus dem Versuch zur Inhibierung, 12.5 g Methanol und 1 g Wasser vorgelegt. Der Autoklav wird mit  $N_2$  inertisiert und es werden 10 g  $CO_2$  (21 bar) aufgepresst. Anschließend wird bei  $70^\circ C$  auf 80 bar mit  $H_2$  aufgepresst und der Druck  
25 über die Reaktionszeit durch Nachpressen mit  $H_2$  auf 80 bar gehalten. Die Konzentration an Ameisensäure in der Produktphase beträgt nach einer Stunde 5.5 %. Der Verteilungskoeffizient des Rutheniums zwischen der Amin- und Produktphase beträgt 18.8.

- 30 Das Beispiel H-4 zeigt, dass sich beim erfindungsgemäßen Verfahren der inhibierte Komplexkatalysator durch thermische Behandlung ohne  $CO$  unter den Hydrierbedingungen wieder in die aktive Form überführen lässt, und dann in der Hydrierung wesentlich schneller ist und zudem, dass der Komplexkatalysator auch nach Inhibierung und Reaktivierung bevorzugt in der Aminphase vorliegt.

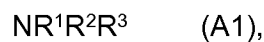
## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure, umfassend die Schritte

5

- (a) homogen-katalysiertes Umsetzen eines Reaktionsgemischs (Rg) enthaltend Kohlendioxid, Wasserstoff, mindestens ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol und Wasser sowie mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1)

10



in der

15

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei einzelne Kohlenstoffatome unabhängig voneinander auch durch eine Heterogruppe ausgewählt aus den Gruppen -O- und >N- substituiert sein können sowie zwei oder alle drei Reste unter Bildung einer mindestens jeweils vier Atome umfassenden Kette auch miteinander verbunden sein können,

20

- in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators, der mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems enthält,

25

in einem Hydrierreaktor

30

unter Erhalt, gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, eines zweiphasigen Hydriergemischs (H) enthaltend

35

eine Oberphase (O1), die den mindestens einen Komplexkatalysator und das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und

eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des mindestens einen Komplexkatalysators sowie mindestens ein Ameisensäure-Amin-Addukt der allgemeinen Formel (A2) enthält,

40



in der

$x_i$  im Bereich von 0,4 bis 5 liegt und  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben,

5

(b) Aufarbeitung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) gemäß einem der folgenden Schritte

10 (b1) Phasentrennung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1),

oder

15 (b2) Extraktion des mindestens einen Komplekkatalysators aus dem in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) unter Erhalt

20 eines Raffinats (R1) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und

25 eines Extrakts (E1) enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) und den mindestens einen Komplekkatalysator

oder

30 (b3) Phasentrennung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1) und Extraktion der Reste des mindestens einen Komplekkatalysators aus der Unterphase (U1) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) unter Erhalt

35

eines Raffinats (R2) enthaltend das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und

40 eines Extrakts (E2) enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) und die Reste des mindestens einen Komplekkatalysators,

## 82

- (c) Abtrennung des mindestens einen polaren Lösungsmittels aus der Unterphase (U1), aus dem Raffinat (R1) oder aus dem Raffinat (R2) in einer ersten Destillationsvorrichtung unter Erhalt
- 5 eines Destillats (D1) enthaltend das mindestens eine polare Lösungsmittel, das in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und
- eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S1) enthaltend
- 10 eine Oberphase (O2), die das mindestens eine tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U2), die das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält,
- (d) gegebenenfalls Aufarbeitung des in Schritt (c) erhaltenen Sumpfgemischs (S1) durch Phasentrennung in einer zweiten Phasentrennvorrichtung in die
- 15 Oberphase (O2) und die Unterphase (U2),
- (e) Spaltung des im Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls in der Unterphase (U2) enthaltenen mindestens einen Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in einer thermischen Spalteinheit, unter Erhalt des
- 20 mindestens einen tertiärenamins (A1), das zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und von Ameisensäure, die aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust wird,
- 25 wobei unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) der Unterphase (U1), dem Raffinat (R1) oder dem Raffinat (R2) Kohlenmonoxid zugegeben wird
- und/oder
- 30 unmittelbar vor und/oder während Schritt (e) dem Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls der Unterphase (U2) Kohlenmonoxid zugegeben wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das in Schritt (a) erhaltene Hydriergemisch (H) gemäß Schritt (b1) weiter aufgearbeitet und die Oberphase (O1) in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird und die Unterphase (U1) der ersten Destillationsvorrichtung in Schritt (c) zugeführt wird.
- 35
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das in Schritt (a) erhaltene Hydriergemisch (H) gemäß Schritt (b2) weiter aufgearbeitet wird, wobei als Extraktionsmittel das in Schritt (e) in der thermischen Spalteinheit erhaltene mindestens eine tertiäre Amin (A1) eingesetzt wird und das Extrakt (E1) in den
- 40

## 83

Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird und das Raffinat (R1) der ersten Destillationsvorrichtung in Schritt (c) zugeführt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das in Schritt (a) erhaltene Hydriergemisch (H) gemäß Schritt (b3) weiter aufgearbeitet wird, wobei als Extraktionsmittel das in Schritt (e) in der thermischen Spalteinheit erhaltene mindestens eine tertiäre Amin (A1) eingesetzt wird und das Extrakt (E2) in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird und das Raffinat (R2) der ersten Destillationsvorrichtung in Schritt (c) zugeführt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die thermische Spalteinheit eine zweite Destillationsvorrichtung und eine dritte Phasentrennvorrichtung umfasst und die Spaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in der zweiten Destillationsvorrichtung erfolgt unter Erhalt eines Destillats (D2) enthaltend Ameisensäure, das aus der zweiten Destillationsvorrichtung ausgeschleust wird, und eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S2) enthaltend eine Oberphase (O3), die das mindestens eine tertiäre Amin (A1), inhibierten Komplexkatalysator sowie freien Liganden enthält, und eine Unterphase (U3), die das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das in der zweiten Destillationsvorrichtung erhaltene Sumpfgemisch (S2) in der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit in die Oberphase (O3) und die Unterphase (U3) getrennt wird und die Oberphase (O3) zu dem Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird und die Unterphase (U3) zur zweiten Destillationsvorrichtung der thermischen Spalteinheit rückgeführt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die Oberphase (O3) zu der Extraktionseinheit in Schritt (b2) oder (b3) rückgeführt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das in Schritt (c) erhaltene erste Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls die Unterphase (U2) der zweiten Destillationsvorrichtung der thermischen Spalteinheit zugeführt wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das in Schritt (c) erhaltene erste Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls die

## 84

Unterphase (U2) der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit zugeführt wird.

- 5 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das in Schritt (c) erhaltende Sumpfgemisch (S1) gemäß Schritt (d) weiter aufgearbeitet wird und die Oberphase (O2) zur Extraktionseinheit in Schritt (b2) rückgeführt wird und die Unterphase (U2) der thermischen Spalteinheit in Schritt (e) zugeführt wird.
- 10 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei man als tertiäres Amin ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1) einsetzt, in der die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus  $C_5$ - bis  $C_6$ -Alkyl,  $C_5$ - bis  $C_8$ -Cycloalkyl, Benzyl und Phenyl.
- 15 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei man als tertiäres Amin (A1) Tri-n-hexylamin einsetzt.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei als polares Lösungsmittel Wasser, Methanol oder eine Mischung aus Wasser und Methanol eingesetzt wird.
- 20 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 13, wobei die Oberphase (O3) vor der Rückführung zu dem Hydrierreaktor bei 100 bis 200°C thermisch behandelt wird, um dem inhibierten Komplexkatalysator zu reaktivieren.