

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
11. April 2013 (11.04.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/050367 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07C 51/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/069458

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Oktober 2012 (02.10.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
11184297.7 7. Oktober 2011 (07.10.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): SCHAUB, Thomas [DE/DE];  
Fröbelstrasse 11, 67433 Neustadt (DE). BEY, Oliver  
[DE/DE]; Buchenweg 6, 67150 Niederkirchen (DE).  
MEIER, Anton [DE/DE]; Peter-Paul-Rubensstr. 8a,  
67134 Birkenheide (DE). FRIES, Donata, Maria  
[US/DE]; Karl-Marx-Str. 33, 68199 Mannheim (DE).

HUGO, Randolph [DE/DE]; Martin-Luther-Str. 7, 67246  
Dirmstein (DE).

(74) Anwalt: ELLWANGER, Arndt; Friedrichsplatz 9, 68165  
Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FORMIC ACID BY REACTING CARBON DIOXIDE WITH HYDROGEN

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMEISENSÄURE DURCH UMSETZUNG VON  
KOHLENDIOXID MIT WASSERSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing formic acid, comprising the following steps: (a) reacting, in a homogeneously catalyzed manner, a reaction mixture (Rg) containing carbon dioxide, hydrogen, at least one polar solvent selected from the group comprising methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, and water, and at least one tertiary amine of general formula (A1)  $NR^1R^2R^3$ , in which  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  represent independently of one another an unbranched or branched, acyclic or cyclic, aliphatic, araliphatic, or aromatic group having 1 to 16 carbon atoms, wherein individual carbon atoms can also be substituted independently of one another with a hetero group selected from the groups -O- and >N- and two or all three residues can also be bonded to one another to form a chain comprising at least four atoms, in the presence of at least one coordination catalyst, which contains at least one element selected from groups 8, 9, and 10 of the periodic system, in a hydrogenation reactor in order to obtain, optionally after adding water, a two-phase hydrogenation mixture (H) containing an upper phase (O1), which contains the at least one coordination catalyst and the at least one tertiary amine (A1), and a lower phase (U1), which contains the at least one polar solvent, residues of the at least one coordination catalyst, and at least one formic acid/amine adduct of general formula (A2),  $NR^1R^2R^3 \cdot x_1 \cdot HCOOH$ , in which  $x_1$  is in the range of 0.4 to 5 and  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  have the meanings stated above; (b) processing the hydrogenation mixture (H) obtained in step (a) according to one of the following steps: (b1) phase-separating the hydrogenation mixture (H) obtained in step (a) in a first phase-separating device into the upper phase (O1) and the lower phase (U1), or (b2) extracting the at least one coordination catalyst from the hydrogenation mixture (H) obtained in step (a) in an extraction unit with an extracting agent containing the at least one tertiary amine (A1) in order to obtain a raffinate (R1) containing the at least one formic acid/amine adduct (A2) and the at least one polar solvent and an extract (E1) containing the at least one tertiary amine (A1) and the at least one coordination catalyst, or (b3) phase-separating the hydrogenation mixture (H) obtained in step (a) in a first phase-separating device into the upper phase (O1) and the lower phase (U1) and extracting the residues of the at least one coordination catalyst from the lower phase (U1) in an extraction unit by means of an extracting agent containing the at least one tertiary amine (A1) in order to obtain a raffinate (R2) containing the at least one formic acid/amine adduct (A2) and the at least one polar solvent and an extract (E2) containing the at least one tertiary amine (A1) and the residues of the at least one coordination catalyst; (c) separating the at least one polar solvent from the lower phase (U1), from the raffinate (R1), or from the raffinate (R2) in a first distillation device in order to obtain a distillate (D1) containing the at least one polar solvent, which is fed back into the hydrogenation reactor in step (a), and a two-phase bottom mixture (S1) containing an upper phase (O2), which contains the at least one tertiary amine (A1), and a lower phase (U2), which contains the at least one formic acid/amine adduct (A2); (d) optionally processing the bottom mixture (S1) obtained in step (c) by phase separation in a second phase-separating device into the upper phase (O2) and the lower phase (U2); (e) cleaving the at least one formic acid/amine adduct (A2) contained in the bottom mixture (S1) or optionally in the lower phase (U2) in a thermal cleaving unit in order to obtain the at least one tertiary amine (A1), which is fed back to the hydrogenation reactor in step (a), and formic acid, which is discharged from the thermal cleaving unit, wherein carbon

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/050367 A2



CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

monoxide is added to the lower phase (U1), the raffinate (R1), or the raffinate (R2) directly before and/or during step (c) and/or carbon monoxide is added to the bottom mixture (S1) or optionally the bottom phase (U2) directly before and/or during step (e).

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft 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)  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , 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 Komplexkatalysators sowie mindestens ein Ameisensäure-Amin-Addukt der allgemeinen Formel (A2) enthält,  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3 \cdot x_i \text{HCOOH}$ , 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, (b) Aufarbeitung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) gemäß einem der folgenden Schritte (b1) Phasentrennung des in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O1) und die Unterphase (U1), oder (b2) Extraktion des mindestens einen Komplexkatalysators aus dem in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend das mindestens eine tertiäre Amin (A1) 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 Komplexkatalysator oder (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 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, (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 eines Destillats (D1) enthaltend das mindestens eine polare Lösungsmittel, das in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und 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, (d) gegebenenfalls Aufarbeitung des in Schritt (c) erhaltenen Sumpfgemischs (S1) durch Phasentrennung in einer zweiten Phasentrennvorrichtung in die 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 mindestens einen tertiärenamins (A1), das zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und von Ameisensäure, die aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust wird, wobei unmittelbar vor und/oder während Schritt (c) der Unterphase (U1), dem Raffinat (R1) oder dem Raffinat (R2) Kohlenmonoxid zugegeben wird und/oder unmittelbar vor und/oder während Schritt (e) dem Sumpfgemisch (S1) beziehungsweise gegebenenfalls der Unterphase (U2) Kohlenmonoxid zugegeben wird.