

(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 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 51/00 (2006.01) C07C 51/42 (2006.01)

C07C 51/02 (2006.01) C07C 53/02 (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, Randolf [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, 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).

[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 and at least one tertiary amine in the presence of at least one coordination catalyst in a hydrogenation reactor in order to obtain 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; (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); (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 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:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/050367 A3

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:

3. Oktober 2013

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 sowie mindestens ein tertiäres Amin in Gegenwart mindestens eines Komplexkatalysators in einem Hydrierreaktor unter Erhalt 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 enthält, (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, (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.