

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 einer Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator, die mindestens ein Element aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems und mindestens einen

10 Phosphanliganden mit mindestens einem organischen Rest mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen enthält, eines tertiären Amins und eines polaren Lösungsmittels, unter Bildung eines Ameisensäure-Amin-Adduktes, das anschließend thermisch zu Ameisensäure und dem entsprechenden tertiären Amin gespalten wird.

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

Ameisensäure ist ein wichtiges und vielseitig einsetzbares Produkt. Sie wird

20 beispielsweise zum Ansäuern bei der Herstellung von Futtermitteln, als Konservierungsmittel, als Desinfektionsmittel, als Hilfsstoff in der Textil- und Lederindustrie, als Gemisch mit ihren Salzen zur Enteisung von Flugzeugen und Start- und Landebahnen sowie als Synthesebaustein in der chemischen Industrie verwendet.

25 Die genannten Addukte aus Ameisensäure und tertiären Aminen können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden, beispielsweise (i) durch direkte 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

30 (iv) durch Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure in Gegenwart des tertiären Amins. Das letztgenannte Verfahren der katalytischen Hydrierung von Kohlendioxid hat den besonderen Vorteil, dass Kohlendioxid in großen Mengen verfügbar und hinsichtlich seiner Quelle flexibel ist.

35 WO 2010/149507 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid in Gegenwart eines tertiären Amins, 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-

40 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:

- 5 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,
- 10 2) Extraktion der Unterphase mit dem tertiären Amin unter Erhalt eines Extrakts enthaltend das tertiäre Amin und die Reste des Katalysators sowie eines Raffinats enthaltend das hochsiedende polare Lösungsmittel und das Ameisensäure-Amin-Addukt; Rückführung des Extrakts zur Hydrierung,
- 15 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.

20

Nachteilig an dem Verfahren der WO 2010/149507 ist, dass die Abtrennung des Katalysators trotz Phasentrennung (Schritt 1)) und Extraktion (Schritt 2)) nicht vollständig gelingt, so dass im Raffinat enthaltene Katalysatorspuren bei der thermischen Spaltung in der Destillationskolonne in Schritt 3) die Rückspaltung des
25 Ameisensäure-Amin-Addukts zu Kohlendioxid und Wasserstoff und dem tertiären Amin gemäß nachfolgender Gleichung katalysieren können:



- 30 Die Rückspaltung führt zu einer deutlichen Verringerung der Ausbeute an Addukt aus Ameisensäure und tertiärem Amin und somit zu einer Verringerung der Ausbeute des Zielprodukts Ameisensäure.

Weiter ist es nachteilig, dass es bei der thermischen Spaltung des Ameisensäure-
35 Amin-Addukts in der Destillationskolonne zu einer Veresterung der gebildeten Ameisensäure mit den hochsiedenden polaren Lösungsmitteln (Diolen und Polyolen) kommt. Dies führt zu einer weiteren Verringerung der Ausbeute des Zielprodukts Ameisensäure.

- 40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid zur Verfügung zu stellen, mit dem

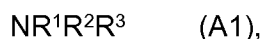
eine weitestgehend vollständige Abtrennung des Katalysators ermöglicht wird. Das neue Verfahren soll die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in deutlich vermindertem Ausmaß aufweisen und zu konzentrierter Ameisensäure in hoher Ausbeute und hoher Reinheit führen. Ferner soll das Verfahren eine einfachere
5 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 Energiebedarf durchgeführt werden können.

10

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

(a) homogen-katalysiertes Umsetzen eines Reaktionsgemischs (Rg)
15 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 ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1)

20



in der

R¹, R², R³ unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, araliphatischen oder
25 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
30 miteinander verbunden sein können,

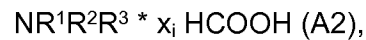
in Gegenwart mindestens einer Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator, die mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems und mindestens einen Phosphanliganden mit
35 mindestens einem organischen Rest mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen enthält,

in einem Hydrierreaktor

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

eine Oberphase (O1), die den Katalysator und das tertiäre Amin (A1) enthält, und

eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des Katalysators sowie 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,

(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 Katalysators aus dem in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend ein tertiäres Amin (A1) unter Erhalt

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

eines Extrakts (E1) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und den Katalysator

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 Katalysators aus der Unterphase (U1) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend ein tertiäres Amin (A1) unter Erhalt

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

eines Extrakts (E2) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und die Reste des Katalysators,

- 5 (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

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

eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S1) enthaltend

15 eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U2), die das 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),

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

Es wurde festgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Ameisensäure in hoher Ausbeute zugänglich ist. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine gegenüber dem Stand der Technik effektivere Abtrennung der als Katalysator
30 eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindung sowie deren Rückführung in den Hydrierreaktor in Schritt (a). Hierdurch wird die Rückspaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) weitestgehend verhindert, was zu einer Erhöhung der Ameisensäureausbeute führt. Durch die Abtrennung des erfindungsgemäß eingesetzten polaren Lösungsmittels wird zudem eine Veresterung der in der
35 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
40 WO2010/149507 eingesetzten polaren hochsiedenden 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.

5 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 ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol,
10 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol und Wasser sowie ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1) enthält. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart eines Katalysators. Als Katalysator wird mindestens eine Übergangsmetallkomplexverbindung eingesetzt, die mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems und mindestens einen
15 Phosphanliganden mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen 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
20 (Volumenanteil von < 1 % CO), sind. Der bei der Hydrierung von Kohlendioxid in 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.
25 Größere Mengen sind zwar gegebenenfalls ebenfalls noch tolerierbar, bedingen aber im Allgemeinen die Anwendung eines höheren Druckes im Reaktor, wodurch weitere Kompressionsenergie erforderlich ist.

Kohlendioxid und Wasserstoff können der Verfahrensstufe (a) als getrennte Ströme
30 zugeleitet werden. Es ist auch möglich, ein Gemisch enthaltend Kohlendioxid und 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
35 vorliegenden Erfindung werden unter „tertiäres Amin (A1)“ sowohl ein (1) tertiäres Amin (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
40 abgestimmt, dass das in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H), gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, mindestens zweiphasig ist. Das

Hydriergemisch (H) enthält eine Oberphase (O1), die den Katalysator und das tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des Katalysators sowie ein Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

5

Das tertiäre Amin (A1) liegt in der Oberphase (O1) angereichert vor, d.h. die Oberphase (O1) enthält den Hauptteil des tertiären Amins (A1). 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 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 nicht in Form des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) gebunden ist.

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).

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. 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 Xylole (o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol).

30

Bevorzugt sind tertiäre Amin der allgemeinen Formel (A1), in der die Reste R^1 , R^2 , 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 -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.

40

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, 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.
- 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.
- 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.
- N-C₁-bis-C₁₂-Alkyl-piperidine, N,N-Di-C₁-bis-C₁₂-Alkyl-piperazine, N-C₁-bis-C₁₂-Alkyl-pyrrolidone, N-C₁-bis-C₁₂-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.
- 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 verschiedenen tertiären Aminen (A1) eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als tertiäres Amin (A1) ein Amin ein, in der die Reste R¹, R², R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, Benzyl und Phenyl.

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 Amin der allgemeinen Formel (A1) ein, in der die Reste R¹, R², R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe C₅- bis C₈-Alkyl, insbesondere Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Tri-n-octylamin, 5 Dimethylcyclohexylamin, Methyldicyclohexylamin, Dioctylmethylamin und Dimethyldecylamin.

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

10

Insbesondere setzt man als tertiäres Amin ein Amin der allgemeinen Formel (A1) ein, in der die Reste R¹, R², R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₅- und C₆-Alkyl. Am meisten bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1) Tri-n-hexylamin ein.

15

Bevorzugt liegt das tertiäre Amin (A1) beim erfindungsgemäßen 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 gelöst wäre. Geeignete Lösungsmittel sind prinzipiell solche, die hinsichtlich der 20 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 prinzipiell chemisch inerte, unpolare Lösungsmittel wie etwa aliphatische, aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielweise Octan und höhere Alkane, 25 Toluol, Xylole.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in Verfahrensstufe (a) bei der Hydrierung von Kohlendioxid mindestens ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2- 30 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 Lösungsmitteln verstanden.

35

Das polare Lösungsmittel wird vorzugsweise so ausgewählt, 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 40 Lösungsmittels enthalten. Unter „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.

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

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

- Bei dem polaren Lösungsmittel kann es sich um ein reines polares Lösungsmittel oder
- 15 um eine Mischung aus zwei oder mehreren polaren Lösungsmitteln handeln.

- In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (a) zunächst ein einphasiges Hydriergemisch erhalten, das durch die Zugabe von Wasser in das zweiphasige Hydriergemisch (H) überführt wird.
- 20

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

- In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird als polares
- 30 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
- 35 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
- 40 eingesetzten tertiären Amin (A1) beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 30 und bevorzugt 1 bis 20.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren in Verfahrensstufe (a) zur Hydrierung von Kohlendioxid als Katalysator eingesetzte Übergangsmetallkomplexverbindung enthält mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems (Nomenklatur nach IUPAC) und mindestens einen

5 Phosphanliganden mit mindestens einem organischen Rest mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen. Die Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems umfassen Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt. In Verfahrensstufe (a) können als Katalysator eine (1) Übergangsmetallkomplexverbindung oder eine Mischung aus zwei oder mehreren Übergangsmetallkomplexverbindungen eingesetzt werden. Unter

10 „Übergangsmetallkomplexverbindung“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl eine (1) Übergangsmetallkomplexverbindung als auch Mischungen von zwei oder mehr Übergangsmetallkomplexverbindungen verstanden.

Bevorzugt enthält die als Katalysator eingesetzte Übergangsmetallkomplexverbindung

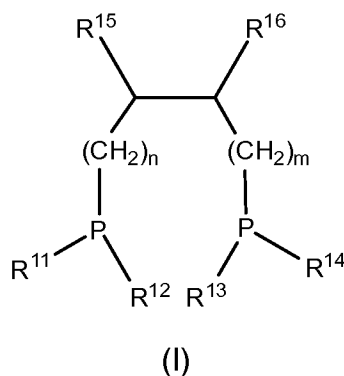
15 mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt, besonders bevorzugt mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Ru, Rh und Pd. Ganz besonders bevorzugt enthält die Übergangsmetallkomplexverbindung Ru.

20 Als Katalysator bevorzugte Übergangsmetallkomplexverbindungen enthalten mindestens einen Phosphanliganden mit mindestens einem organischen Rest mit 13 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 14 bis 26 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 15 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei der

25 organische Rest an ein Phosphoratom des Phosphanliganden gebunden ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindungen mindestens einen zweizähnigen Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I)

30



in der

- 5 $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes $-C_{13}-C_{30}-\text{Alkyl}$, $-(\text{Phenyl})-(C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Phenyl})-(C_4-C_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Phenyl})-(C_3-C_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Phenyl})-(O-C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Phenyl})-(O-C_4-C_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Phenyl})-(O-C_3-C_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Cyclohexyl})-(C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Cyclohexyl})-(C_4-C_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Cyclohexyl})-(C_3-C_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Cyclohexyl})-(O-C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Cyclohexyl})-(O-C_4-C_{24}-\text{Alkyl})_2$ oder $-(\text{Cyclohexyl})-(O-C_3-C_{24}-\text{Alkyl})_3$ sind, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OR^a$, $-COOH$, $-COOR^a$, $-OCOR^a$, $-CN$, $-NH_2$, $-N(R^a)_2$ und $-NHR^a$;
- 10 R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $-C_1-C_4-\text{Alkyl}$ sind oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder zumindest monosubstituierten Phenyl- oder Cyclohexylring bilden, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-OCOR^a$, $-OCOCF_3$, $-OSO_2R^a$, $-OSO_2CF_3$, $-CN$, $-OH$, $-OR^a$, $-N(R^a)_2$, $-NHR^a$ und $-C_1-C_4-\text{Alkyl}$;
- 15 R^a $-C_1-C_4-\text{Alkyl}$ ist und
- 20 n, m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind.
- 25 Unter $-C_{13}-C_{30}-\text{Alkyl}$, in Bezug auf die Reste R^{11}, R^{12}, R^{13} und R^{14} , werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung lineare oder verzweigte Alkylreste mit 13 bis 30 Kohlenstoffatomen verstanden. Diese Reste umfassen lineare oder verzweigte Alkylreste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Icosyl-, Henicosyl-,
- 30 Docosyl-, Tricosyl-, Tetracosyl-, Pentacosyl-, Hexacosyl-, Heptacosyl-, Octacosyl-, Nonacosyl und Tricontyl-. Bevorzugt sind die $-C_{13}-C_{30}-\text{Alkyl}$ -Reste unverzweigt, d.h. linear.
- Bevorzugte Alkyl-Reste ($-C_{13}-C_{30}-\text{Alkyl}$) sind lineare oder verzweigte Alkyl-Reste mit 14 bis 26 ($-C_{14}-C_{26}-\text{Alkyl}$), mehr bevorzugt mit 14 bis 22 ($-C_{14}-C_{22}-\text{Alkyl}$), besonders bevorzugt mit 15 bis 22 ($-C_{15}-C_{22}-\text{Alkyl}$) und insbesondere mit 16 bis 20 ($-C_{16}-C_{20}-\text{Alkyl}$) Kohlenstoffatomen, wobei lineare Alkyl-Reste bevorzugt sind.
- 40 Unter $-(\text{Phenyl})-(C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, in Bezug auf die Reste R^{11}, R^{12}, R^{13} und R^{14} , werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reste der allgemeinen Formel (II) verstanden, die über den Phenylring an das Phosphoratom des Phosphanliganden (I) gebunden sind. Die $-C_7-C_{24}-\text{Alkyl}$ -Reste können in 2, 3 oder 4 Position an den Phenylring gebunden

und können linear oder verzweigt sein. Der Phenylring trägt neben dem $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Rest bevorzugt keine weiteren Substituenten. Die $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste können unsubstituiert oder zumindest monosubstituiert sein. Bevorzugt sind die $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste linear und unsubstituiert.

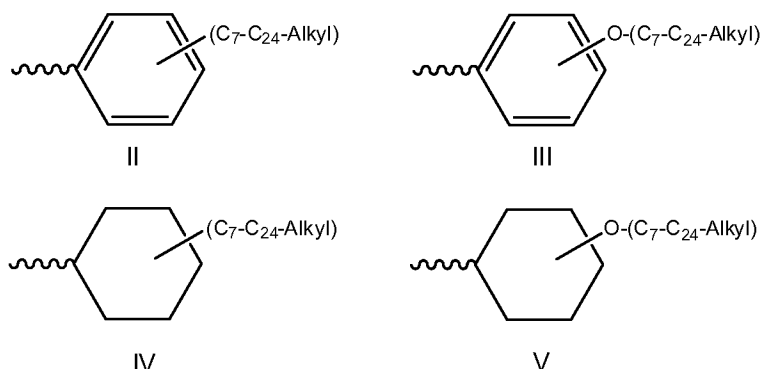
- 5 Als Alkylreste im $-(\text{Phenyl})-(C_7-C_{24}\text{-Alkyl})$ -Rest sind lineare oder verzweigte Alkyl-Reste mit 7 bis 18 (d.h. $-(\text{Phenyl})-(C_7-C_{18}\text{-Alkyl})$) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Alkyl-Reste mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(\text{Phenyl})-(C_7-C_{12}\text{-Alkyl})$).

- Unter $-(\text{Phenyl})-(O-C_6-C_{24}\text{-Alkyl})$, in Bezug auf die Reste R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} , werden
- 10 im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reste der allgemeinen Formel (III) verstanden, die über den Phenylring an das Phosphoratom des Phosphanliganden (I) gebunden sind. Die $-O-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste können in 2, 3 oder 4 Position über den Sauerstoff an den Phenylring gebunden und können linear oder verzweigt sein. Der Phenylring trägt neben dem $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Rest bevorzugt keine weiteren Substituenten. Die $-O-C_7-C_{24}$ -
- 15 Alkyl-Reste können unsubstituiert oder zumindest monosubstituiert sein. Bevorzugt sind die $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste linear und unsubstituiert. Als Alkylreste im $-(\text{Phenyl})-(O-C_7-C_{24}\text{-Alkyl})$ -Rest sind lineare oder verzweigte Alkyl-Reste mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(\text{Phenyl})-(O-C_7-C_{18}\text{-Alkyl})$) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Alkyl-Reste mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(\text{Phenyl})-(O-C_7-C_{12}\text{-Alkyl})$).

- 20 Unter $-(\text{Cyclohexyl})-(C_7-C_{24}\text{-Alkyl})$, in Bezug auf die Reste R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} , werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reste der allgemeinen Formel (IV) verstanden, die über den Cyclohexylring an das Phosphoratom des Phosphanliganden (I) gebunden sind. Die $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste können in 2, 3 oder 4 Position an den
- 25 Cyclohexylring gebunden und können linear oder verzweigt sein. Der Cyclohexylring trägt neben dem $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Rest bevorzugt keine weiteren Substituenten. Die $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste können unsubstituiert oder zumindest monosubstituiert sein. Bevorzugt sind die $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste linear und unsubstituiert. Als Alkylreste im $-(\text{Cyclohexyl})-(C_7-C_{24}\text{-Alkyl})$ -Rest sind lineare oder verzweigte Alkyl-Reste mit 7 bis 18
- 30 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(\text{Cyclohexyl})-(C_7-C_{18}\text{-Alkyl})$) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Alkyl-Reste mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(\text{Cyclohexyl})-(C_7-C_{12}\text{-Alkyl})$).

- Unter $-(\text{Cyclohexyl})-O-C_7-C_{24}\text{-Alkyl}$, in Bezug auf die Reste R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} , werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reste der allgemeinen Formel (V)
- 35 verstanden, die über den Cyclohexylring (gewellte Bindung; 1 Position) an das Phosphoratom des Phosphanliganden (I) gebunden sind. Die $-O-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste sind in 2, 3 oder 4 Position über den Sauerstoff an den Cyclohexylring gebunden und können linear oder verzweigt sein. Der Cyclohexylring trägt neben dem $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Rest bevorzugt keine weiteren Substituenten. Die $-O-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste können
- 40 unsubstituiert oder zumindest monosubstituiert sein. Bevorzugt sind die $-C_7-C_{24}$ -Alkyl-Reste linear und unsubstituiert. Als Alkylreste im $-(\text{Cyclohexyl})-(O-C_7-C_{24}\text{-Alkyl})$ -Rest sind lineare oder verzweigte Alkyl-Reste mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen (d.h. $-$

(Cyclohexyl)-(O-C₇-C₁₈-Alkyl)) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Alkyl-Reste mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen (d.h. -(Cyclohexyl)-(O-C₇-C₁₂-Alkyl)).



5

Die gewellte Bindung in den Formeln II, III, IV und V zeigt die Bindung des Phenyl- bzw. Cyclohexylrings zum Phosphoratom des Phosphanliganden (I) an (1-Position).

In den Formeln II, III, IV und V sind die $-C_7-C_{24}-Alkyl-$ bzw. die $-O-C_7-C_{24}-Alkyl-$ Reste bevorzugt in 4 Position an die Phenylringe bzw. die Cyclohexylringe gebunden. Bevorzugt tragen die Phenylringe bzw. die Cyclohexylringe in 4 Position eine $-C_7-C_{18}-Alkyl-$ bzw. einen $-O-C_7-C_{18}-Alkyl-$ Rest. Besonders bevorzugt tragen die Phenylringe bzw. die Cyclohexylringe in 4 Position einen $-C_7-C_{12}-Alkyl-$ bzw. einen $-O-C_7-C_{12}-Alkyl-$ Rest.

15

Unter $-(Phenyl)-(C_4-C_{24}-Alkyl)_2$, in Bezug auf die Reste R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reste verstanden, die über den Phenylring an das Phosphoratom des Phosphanliganden (I) gebunden sind und der Phenylring zwei $-C_4-C_{24}-Alkyl-$ Reste trägt. Die $-C_4-C_{24}-Alkyl-$ Reste können in (2, 3)-, (2, 4)-, (2, 5)-, (2, 6)-, (3, 4)- oder (3, 5)-Position an den Phenylring gebunden sein, wobei die (3, 5)-Position bevorzugt ist. Die $-C_4-C_{24}-Alkyl-$ Reste können linear oder verzweigt sein. Der Phenylring trägt neben den zwei $-C_4-C_{24}-Alkyl-$ Resten bevorzugt keine weiteren Substituenten. Die $-C_4-C_{24}-Alkyl-$ Reste können unsubstituiert oder zumindest monosubstituiert sein. Bevorzugt sind die $-C_4-C_{24}-Alkyl-$ Reste unsubstituiert.

Als Alkylreste im $-(Phenyl)-(C_4-C_{24}-Alkyl)_2$ -Rest sind lineare oder verzweigte Alkyl-Reste mit 4 bis 18 (d.h. $-(Phenyl)-(C_4-C_{18}-Alkyl)_2$) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Alkyl-Reste mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(Phenyl)-(C_4-C_{12}-Alkyl)_2$) und insbesondere mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(Phenyl)-(C_4-C_6-Alkyl)_2$). Ein geeigneter Alkyl-Rest ist beispielsweise tert Butyl.

30

Unter $-(Phenyl)-(O-C_4-C_{24}-Alkyl)_2$, in Bezug auf die Reste R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reste verstanden, die über den Phenylring an das Phosphoratom des Phosphanliganden (I) gebunden sind und der Phenylring zwei $-O-C_4-C_{24}-Alkyl-$ Reste trägt. Die $-O-C_4-C_{24}-Alkyl-$ Reste können in (2, 3)-, (2, 4)-,

(2, 5)-, (2, 6)-, (3, 4)- oder (3, 5)-Position an den Phenylring gebunden sein, wobei die (3, 5)-Position bevorzugt ist. Die $-\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl}$ -Reste können linear oder verzweigt sein. Der Phenylring trägt neben den zwei $-\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl}$ -Resten bevorzugt keine weiteren Substituenten. Die $-\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl}$ -Reste könne unsubstituiert oder
 5 zumindest monosubstituiert sein. Bevorzugt sind die $-\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl}$ -Reste unsubstituiert.

Als Alkylreste im $-(\text{Phenyl})-(\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$ -Rest sind lineare oder verzweigte Alkyl-Reste mit 4 bis 18 (d.h. $-(\text{Phenyl})-(\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{18}-\text{Alkyl})_2$) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Alkyl-Reste mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(\text{Phenyl})-(\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{12}-\text{Alkyl})_2$) und
 10 insbesondere mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen (d.h. $-(\text{Phenyl})-(\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_6-\text{Alkyl})_2$). Ein geeigneter $-\text{O}-\text{Alkyl}$ -Rest ist beispielsweise tert Butoxy.

Für $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$ und $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$ gelten die vorstehenden Ausführungen und Bevorzugungen zu $-(\text{Phenyl})-(\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$ bzw.
 15 $(\text{Phenyl})-(\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$ entsprechend.

Unter $-(\text{Phenyl})-(\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Phenyl})-(\text{O}-\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{O}-\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_3$ und $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{O}-\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_3$ werden Phenyl- bzw. Cyclohexylringe verstanden, die in 1 Position an das Phosphoratom des
 20 Phosphanliganden (I) gebunden sind und der Phenyl- bzw. Cyclohexylring drei $-\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl}$ -Reste bzw. drei $-\text{O}-\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl}$ -Reste trägt. Die $-\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl}$ - bzw. $-\text{O}-\text{C}_3-\text{C}_{24}-\text{Alkyl}$ -Reste können in (2,3,4)-, (2,3,5)-, (2,4,6)-, (3,4,5)- oder (2,3,6)-Position an den Phenyl- bzw. Cyclohexylring gebunden sein.

25 Besonders bevorzugt sind Phosphanliganden (I), in denen die Reste R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} gleich sind.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I), in der
 30

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes $-\text{C}_{13}-\text{C}_{30}-\text{Alkyl}$, $-(\text{Phenyl})-(\text{C}_7-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Phenyl})-(\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Phenyl})-(\text{O}-\text{C}_7-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Phenyl})-(\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{C}_7-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{O}-\text{C}_7-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})$ oder $-(\text{Cyclohexyl})-(\text{O}-\text{C}_4-\text{C}_{24}-\text{Alkyl})_2$ sind,
 35 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^a$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}^a$, $-\text{OCOR}^a$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)_2$ und $-\text{NHR}^a$;

40 R^{15} , R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $-\text{C}_1-\text{C}_4-\text{Alkyl}$ sind oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind,

einen unsubstituierten oder zumindest monosubstituierten Phenyl- oder Cyclohexylring bilden,
wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
5 -OCOR^a, -OCOCF₃, -OSO₂R^a, -OSO₂CF₃,
-CN, -OH, -OR^a, -N(R^a)₂, -NHR^a und -C₁-C₄-Alkyl;

R^a -C₁-C₄-Alkyl ist und

n, m beide 0, 1 oder 2, bevorzugt beide 0 oder 1, insbesondere beide 0
10 sind.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I), in der

15 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes -C₁₃-C₃₀-Alkyl, -(Phenyl)-(C₇-C₂₄-Alkyl), -(Phenyl)-(O-C₇-C₂₄-Alkyl), -(Cyclohexyl)-(C₇-C₂₄-Alkyl) oder -(Cyclohexyl)-(O-C₇-C₂₄-Alkyl) sind,
wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend
20 aus -F, -Cl, -Br, -OH, -OR^a, -COOH, -COOR^a, -OCOR^a, -CN, -NH₂, -N(R^a)₂ und -NHR^a;

R¹⁵, R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder -C₁-C₄-Alkyl sind oder
25 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder zumindest monosubstituierten Phenyl- oder Cyclohexylring bilden,
wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend
aus -OCOR^a, -OCOCF₃, -OSO₂R^a, -OSO₂CF₃,
-CN, -OH, -OR^a, -N(R^a)₂, -NHR^a und -C₁-C₄-Alkyl;

30 R^a -C₁-C₄-Alkyl ist und

n, m beide 0, 1 oder 2, bevorzugt beide 0 oder 1, insbesondere beide 0
35 sind.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Phosphinliganden der allgemeinen Formel (I), in der

40 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes -C₁₃-C₃₀-Alkyl sind,

wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -F, -Cl, -Br, -OH, -OR^a, -COOH, -COOR^a, -OCOR^a, -CN, -NH₂, -N(R^a)₂ und -NHR^a;

5

R¹⁵, R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder -C₁-C₄-Alkyl sind,

R^a -C₁-C₄-Alkyl ist und

10

n, m beide 0 sind.

Mehr bevorzugt sind Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I), in der

15

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ unabhängig voneinander unsubstituiertes -C₁₃-C₃₀-Alkyl sind;

R¹⁵, R¹⁶ beide Wasserstoff sind und

n, m beide 0 sind.

20 Am meisten bevorzugt sind Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I), in der

R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ alle gleich unsubstituiertes -C₁₂-C₂₀-Alkyl, bevorzugt unsubstituiertes C₁₂-C₁₈-Alkyl und mehr bevorzugt C₁₃-C₁₈-Alkyl sind;

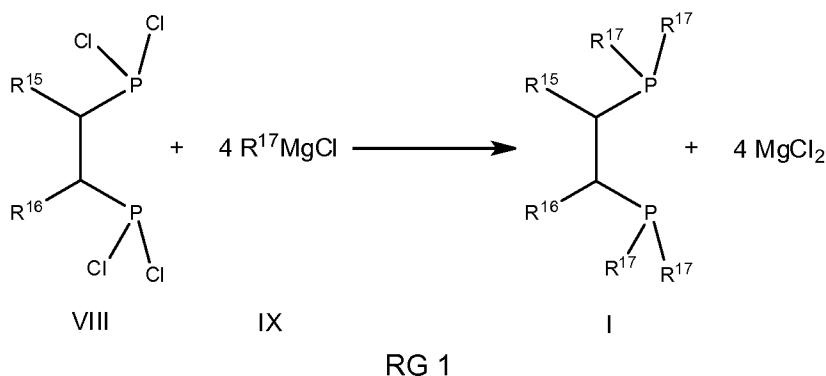
25

R¹⁵, R¹⁶ beide Wasserstoff sind und

n, m beide 0 sind

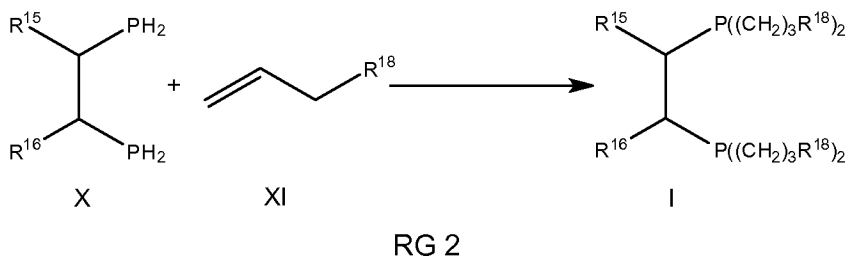
30 Besonders bevorzugte zweizählige Phosphinliganden (I) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan und 1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan.

35 Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I), in der n und m beide 0 sind, sind beispielsweise durch Umsetzung von 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethanverbindungen der allgemeinen Formel (VIII) mit Grignardverbindungen der allgemeinen Formel (IX) gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung 1 (RG 1) zugänglich, wobei in den Formeln (IX) und (I) R¹⁷ die vorstehend für R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ angegebenen
40 Bedeutungen aufweist, wobei die Bevorzugungen entsprechend gelten. Für R¹⁵ und R¹⁶ in Formel (VIII) gelten die für den Phosphanliganden (I) aufgeführten Definitionen und Bevorzugungen entsprechend.



- 5 Die allgemeine Umsetzung von 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan mit einer Butyl-Grignardverbindung ist in Jack Lewis, et al. Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992), 135 – 139 beschrieben.

Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I), in denen n und m beide 0 sind und in
 10 denen R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes -C₁₂-C₃₀-Alkyl sind, sind darüber hinaus beispielsweise durch Umsetzung von 1,2-Bis(dihydrophosphino)ethanverbindungen der allgemeinen Formel (X) mit endständigen Olefinen der allgemeinen Formel (XI) gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung 2 (RG 2) zugänglich, wobei in den Formeln (XI) und (I) für R¹⁸ die
 15 vorstehend für R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen sinngemäß gelten. Für R¹⁵ und R¹⁶ in Formel (X) gelten die für den Phosphanliganden (I) aufgeführten Definitionen und Bevorzugungen entsprechend.



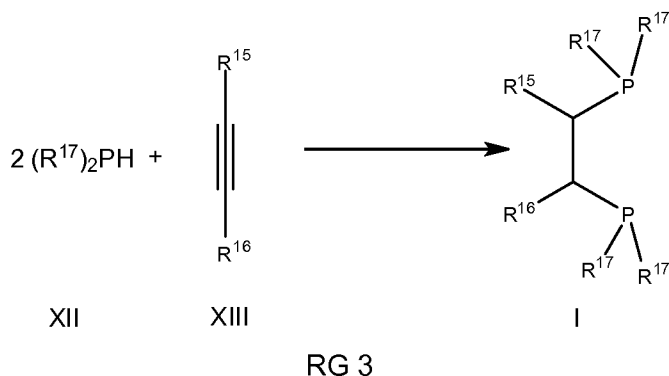
20

Die allgemeine Umsetzung von 1,2-Bis(dihydrophosphino)ethan mit einem endständigen Olefin (CH₂=CHCH₂-OCH₃) ist in Warren K. Miller, et al. Inorganic Chemistry 2002, 41, 5453 – 5465 beschrieben.

25

Die Phosphanliganden (I), in denen n und m beide 0 sind, sind darüber hinaus beispielsweise durch Umsetzung von Monophosphanverbindungen der allgemeinen Formel (XII) mit Alkinverbindungen der allgemeinen Formel (XIII) gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung 3 (RG 3) zugänglich, wobei in den Formeln (XII) und (I) R¹⁷ die vorstehend für R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ angegebenen Bedeutungen aufweist,
 30 wobei die Bevorzugungen entsprechend gelten. Für R¹⁵ und R¹⁶ in Formel (XIII) gelten

die für den Phosphanliganden (I) aufgeführten Definitionen und Bevorzugungen entsprechend.



Die allgemeine Umsetzung von Monophosphanverbindungen mit Alkinverbindungen ist in US 3,681,481 beschrieben.

- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindungen einen (1) zweizähnigen Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I) sowie mindestens einen einzähnigen Monophosphanliganden mit mindestens einem organischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen.

15

Unter Zähigkeit wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Anzahl der Bindungen verstanden, die der Phosphanligand zum Übergangsmetall-Zentralatom von einem Phosphoratom des Phosphanliganden ausbilden kann. D.h. einzähnige Phosphanliganden können eine Bindung vom Phosphoratom zum Übergangsmetall-Zentralatom ausbilden, zweizähnige Phosphanliganden können zwei Bindungen von den Phosphoratomen zum Übergangsmetall-Zentralatom ausbilden.

20

Als einzähnige Monophosphanliganden sind Monophosphanliganden der allgemeinen Formel (Ia) bevorzugt

25



in der

30

R^{19}, R^{20}, R^{21} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes $-C_1-C_{20}$ -Alkyl, -Phenyl, -Benzyl, -Cyclohexyl oder $-(CH_2)$ -Cyclohexyl sind,

wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-C_1-C_{20}$ -Alkyl, -F, -Cl, -Br, -OH, $-OR^a$, $-COOH$, $-COOR^a$, $-OCOR^a$, -CN, $-NH_2$, $-N(R^a)_2$ und $-NHR^a$;

35

R^a -C₁-C₄-Alkyl ist.

Die -C₁-C₂₀-Alkyl können linear oder verzweigt sein. Als geeignete Reste für R¹⁹, R²⁰,
 5 R²¹ seien 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, 1-Tridecyl, 1-Tetradecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Heptadecyl, 1-Octadecyl, 1-Nonadecyl, 1-Icosyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, Methylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, 1-(2-Methyl)-pentyl, 1-(2-Ethyl)-
 10 hexyl, 1-(2-Propyl)heptyl und Norbornyl.

Bevorzugt sind einzähnige Monophosphanliganden (Ia) in denen die drei Reste R¹⁹, R²⁰, R²¹ gleiche sind. Besonders bevorzugt sind einzähnige Monophosphanliganden (Ia) der Formel P(n-C_qH_{2q+1})₃ mit q gleich 1 bis 20, insbesondere mit q gleich 1 bis 12.
 15 Am meisten bevorzugt ist der einzähnige Monophosphanliganden (Ia) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tri-n-butylphosphin, Tri-n-hexylphosphin, Tri-n-octylphosphin, Tri-n-decylphosphin und Tri-n-dodecylphosphin.

Die als Katalysator eingesetzte Übergangsmetallkomplexverbindung enthält bevorzugt
 20 einen zweizähnigen Phosphanliganden (I) und zwei einzähnige Monophosphanliganden (Ia), wobei die für den zweizähnigen Phosphanliganden (I) und den einzähnigen Monophosphanliganden (Ia) die vorstehend genannten Definitionen und Bevorzungen entsprechend gelten.

25 Die Übergangsmetallkomplexverbindung kann darüber hinaus weitere Liganden enthalten exemplarische seien genannt Hydrid, Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Formiat, Acetat, Propionat, Carboxylat, Acetylacetonat, Carbonyl, DMSO, Hydroxid, Trialkylamin, Alkoxid.

30 Die als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindungen können sowohl direkt in ihrer aktiven Form als auch ausgehend von üblichen Standardkomplexen wie beispielsweise [M(p-Cymene)Cl₂]₂, [M(benzol)Cl₂]_n, [M(COD)(allyl)], [MCl₃ x H₂O], [M(acetylacetonat)₃], [M(COD)Cl₂]₂, [M(DMSO)₄Cl₂] mit M gleich Element aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems unter Zugabe
 35 des beziehungsweise der entsprechenden Phosphanliganden erst unter Reaktionsbedingungen in Verfahrensstufe (a) (in situ) erzeugt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird als Katalysator bevorzugt mindestens eine Übergangsmetallkomplexverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus,
 40 [Ru(PⁿBu₃)₂(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(H)₂],
 [Ru(PⁿHexyl)₃]₂(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(H)₂],
 [Ru(PⁿOctyl)₃]₂(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(H)₂],

- [Ru(PⁿDecyl₃)₂(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿBu₃)₂(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿHexyl₃)₂(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿOctyl₃)₂(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(H)₂],
5 [Ru(PⁿDecyl₃)₂(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿBu₃)₂(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿHexyl₃)₂(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿOctyl₃)₂(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿDecyl₃)₂(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(H)₂],
10 [Ru(PⁿBu₃)₂(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿHexyl₃)₂(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿOctyl₃)₂(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿDecyl₃)₂(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(H)₂],
[Ru(PⁿBu₃)(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
15 [Ru(PⁿHexyl₃)(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿOctyl₃)(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿDecyl₃)(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿBu₃)(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿHexyl₃)(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
20 [Ru(PⁿOctyl₃)(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿDecyl₃)(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿBu₃)(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿHexyl₃)(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿOctyl₃)(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
25 [Ru(PⁿDecyl₃)(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿBu₃)(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿHexyl₃)(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿOctyl₃)(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
[Ru(PⁿDecyl₃)(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(CO)(H)₂],
30 [Ru(PⁿBu₃)(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿHexyl₃)(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿOctyl₃)(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿDecyl₃)(1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿBu₃)(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
35 [Ru(PⁿHexyl₃)(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿOctyl₃)(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿDecyl₃)(1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿBu₃)(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿHexyl₃)(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
40 [Ru(PⁿOctyl₃)(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿDecyl₃)(1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿBu₃)(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)],

[Ru(PⁿHexyl₃)(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan))(CO)(H)(HCOO)],
[Ru(PⁿOctyl₃)(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)] und
[Ru(PⁿDecyl₃)(1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan)(CO)(H)(HCOO)] eingesetzt.

- 5 Mit diesen können in der Hydrierung von Kohlendioxid TOF-Werte (turn-over-frequency) von größer 1000 h⁻¹ und Verteilungskoeffizienten P_K größer 100 erzielt werden.

- Unter homogen-katalysiert wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden,
10 dass der Katalysator zumindest teilweise im flüssigen Reaktionsmedium gelöst vorliegt. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen mindestens 90 % des in Verfahrensstufe (a) eingesetzten Katalysators im flüssigen Reaktionsmedium gelöst vor, mehr bevorzugt mindestens 95 %, insbesondere bevorzugt mehr als 99 %, am meisten bevorzugt liegt der Katalysator vollständig gelöst im flüssigen Reaktionsmedium vor
15 (100 %), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des im flüssigen Reaktionsmedium (flüssige Phasen des Reaktionsgemisches (Rg)) vorhandenen Katalysators.

- Die Menge der Metallkomponente der als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindung in Verfahrensstufe (a) beträgt im Allgemeinen 0,1
20 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 Katalysator wird dabei so ausgewählt, dass dieser in der Oberphase (O1) angereichert vorliegt, d.h. die Oberphase (O1) enthält den Hauptteil des Katalysators. Unter „angereichert“ bzw. „Hauptteil“ im Hinblick auf den Katalysator
25 ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Verteilungskoeffizient des Katalysators $P_K = [\text{Konzentration des Katalysators in der Oberphase (O1)}] / [\text{Konzentration des Katalysators in der Unterphase (U1)}]$ von ≥ 10 zu verstehen. Bevorzugt ist ein Verteilungskoeffizient P_K von ≥ 50 und besonders bevorzugt ist ein Verteilungskoeffizient P_K von ≥ 100 .

- 30 Mit den als Katalysatoren eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindungen können in der Hydrierung von Kohlendioxid TOF-Werte (turn-over-frequency) von größer 1000 h⁻¹ erzielt werden. (TON-Wert = Mol Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) pro Mol Metallkomponente im Katalysator bezogen auf die Reaktionszeit; TOF-Wert = Mol
35 Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) pro Mol Metallkomponente im Katalysator pro 1 Stunde Reaktionszeit). Turnover Frequency (TOF) und Turnover Number TON; zur Definition von TOF und TON siehe: J.F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*, 1. Auflage, **2010**, University Science Books, Sausalito/California S.545).

- 40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Übergangsmetallkomplexverbindung und deren Verwendung als Katalysator, insbesondere als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch eine Übergangsmetallkomplexverbindung, die mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems und mindestens einen Phosphanliganden
5 der allgemeinen Formel (I) enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch eine Übergangsmetallkomplexverbindung, die einen Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I) sowie mindestens einen einzähnigen Phosphanliganden der allgemeinen
10 Formel (Ia) enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch die Verwendung der Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure.
15

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 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,
20 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Hydrierung in Verfahrensstufe (a) bei
25 einer Temperatur im Bereich von 40 bis 80 °C und einem Druck im Bereich von 5 bis 20 MPa abs.

Der Partialdruck des Kohlendioxids beträgt in Verfahrensstufe (a) im Allgemeinen mindestens 0,5 MPa und bevorzugt mindestens 2 MPa sowie im Allgemeinen
30 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
35 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.

40 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.

Als Hydrierreaktoren können prinzipiell alle Reaktoren eingesetzt werden, welche für
5 gas/flüssig-Reaktionen unter der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Druck geeignet sind. Geeignete Standardreaktoren für gas-flüssig Reaktionssysteme sind beispielweise in K. D. Henkel, „Reaktor Types and Their Industrial Applications“, in 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“
10 angegeben. Als Beispiele seien genannt Rührkesselreaktoren, Rohrreaktoren oder Blasensäulenreaktoren.

Die Hydrierung von Kohlendioxid kann beim erfindungsgemäßen Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der diskontinuierlichen
15 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 aufgepresst. Nach Ende der Reaktion wird der Reaktor im Regelfall entspannt und die beiden gebildeten Flüssigphasen voneinander getrennt. Bei der kontinuierlichen
20 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 Mittel gleich bleibt. Bevorzugt ist die kontinuierliche Hydrierung von Kohlendioxid.

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

Bei der homogen-katalysierten Hydrierung wird in Verfahrensstufe (a) ein Hydriergemisch (H) erhalten, das den Katalysator, das polare Lösungsmittel, das
30 tertiäre Amin (A1) und das mindestens eine Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

Unter „Ameisensäure-Amin-Addukt (A2)“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl ein (1) Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) als auch Mischungen aus zwei oder mehreren Ameisensäure-Amin-Addukten (A2) verstanden. Mischungen aus
35 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein
40 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.

- 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
- 5 Ameisensäure-Amin-Addukt aus Tri-n-hexylamin und Ameisensäure enthält und der folgenden Formel (A3) entspricht



- 10 Im Ameisensäure-Amin-Addukt der allgemeinen Formel (A2) 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
- 15 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
- 20 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
- 25 tertiärem Amin (A1), dem Druck, der Temperatur sowie der Gegenwart und Natur weiterer Komponenten, insbesondere des polaren Lösungsmittels.

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

35

- 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.

- 40 Das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) liegt in der Unterphase (U1) angereichert vor, d.h. die Unterphase (U1) enthält den Hauptteil des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2). Unter „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.

5

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).

10

Aufarbeitung des Hydriergemischs (H); Verfahrensstufe (b)

Das bei der Hydrierung von Kohlendioxid in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H) weist bevorzugt, gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, zwei

15 Flüssigphasen auf und wird in Verfahrensstufe (b) gemäß einem der Schritte (b1), (b2) oder (b3) weiter aufgearbeitet.

Aufarbeitung gemäß Verfahrensstufe (b1)

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Hydriergemisch (H) gemäß Schritt (b1) weiter aufgearbeitet.

Hierbei wird das in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H) in einer ersten Phasentrennvorrichtung durch Phasentrennung weiter aufgearbeitet, unter Erhalt einer

25 Unterphase (U1) enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2), das mindestens eine polare Lösungsmittel und Reste des Katalysators sowie einer Oberphase (O1) enthaltend den Katalysator und das tertiäre Amin (A1).

Aufgrund der gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten

30 Verteilungskoeffizienten (P_K) der als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindung gelingt die Abtrennung des Katalysators durch Phasentrennung weitestgehend vollständig. Die Menge der in der Unterphase (U1) enthaltenen Metallkomponente des Katalysators beträgt im Allgemeinen weniger als 4 Gew.-ppm, bevorzugt weniger als 3 Gew.-ppm, mehr bevorzugt weniger als 2 Gew.-

35 ppm und besonders bevorzugt kleiner gleich 1 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Unterphase (U1).

Gegebenenfalls können Reste des Katalysators aus der Unterphase (U1) durch nachfolgende Extraktion weiter abgereichert werden (Aufarbeitung gemäß

40 Verfahrensstufe b3). Aufgrund der deutlich verbesserten Verteilungskoeffizienten (P_K) gelingt die Abtrennung der als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallverbindung

durch Phasentrennung weitestgehend vollständig, so dass auf eine nachfolgende Extraktion verzichtet werden kann.

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 auch eine Rückführung einer über beide 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 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.

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: 10.1002/14356007.b93_06, Kapitel 3 „Apparatus“ finden lassen.

Die Phasentrennung kann beispielweise nach Entspannung auf etwa oder nahe 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) sowie dem polaren Lösungsmittel angereicherten Unterphase (U1) und einer mit dem tertiären Amin (A1) und dem Katalysator angereicherten Oberphase (O1), beide Flüssigphasen auch bei einem deutlich erhöhten Druck sehr gut voneinander trennen. Daher kann beim erfindungsgemäßen Verfahren das polare Lösungsmittel 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 Katalysator angereicherten Oberphase (O1) sowie die Rückführung der Oberphase (O1) zum Hydrierreaktor bei einem Druck von 1 bis 30 MPa abs durchgeführt werden kann. Gemäß dem Gesamtdruck im Hydrierreaktor, liegt der Druck bei bevorzugt höchstens 20 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.

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

In einer Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise durchgeführt, dass der Druck und die Temperatur im Hydrierreaktor und in der ersten
10 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.

Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass sich bei dem vorliegenden System
15 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 keine Abkühlung und anschließende Aufheizung der rückzuführenden Oberphase (O1) erforderlich, was ebenfalls Energie einspart.

20

Aufarbeitung gemäß Verfahrensstufe (b3)

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Hydriergemisch (H) gemäß Schritt (b3) weiter aufgearbeitet.

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 Bevorzugungen 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 einem tertiären Amin (A1) als Extraktionsmittel zur Abtrennung der Reste des Katalysators unter Erhalt eines Raffinats (R2) enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare
40 Lösungsmittel und eines Extrakts (E2) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und die Reste des Katalysators.

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 (b3) 5 entsprechend gelten.

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

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

Die Extraktion erfolgt in Verfahrensstufe (b3) im Allgemeinen bei Temperaturen im 20 Bereich von 0 bis 150 °C, bevorzugt 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 Katalysators kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten 25 Vorrichtung durchgeführt werden, bevorzugt in Gegenstrom-Extraktionskolonnen, Mixer-Settler-Kaskaden oder Kombinationen von Mixer-Settler-Kaskaden und Gegenstrom-Extraktionskolonnen.

Gegebenenfalls werden neben dem Katalysator auch Anteile einzelner Komponenten 30 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.

40
Hierbei wird das in Verfahrensstufe (a) erhaltene Hydriergemisch (H) als Ganzes 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
5 einem tertiären Amin (A1) als Extraktionsmittel zur Abtrennung des Katalysators unter Erhalt eines Raffinats (R1) enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) und das mindestens eine polare Lösungsmittel und eines Extrakts (E1) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und den Katalysators.

10 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.

15 Das in Verfahrensstufe (b2) erhaltene Extrakt (E1) wird in einer bevorzugten Ausführungsform zum Hydrierreaktor in Verfahrensstufe (a) rückgeführt. Hierdurch wird eine effiziente Rückgewinnung des Katalysators ermöglicht. Das Refinat (R1) wird in einer bevorzugten Ausführungsform der ersten Destillationsvorrichtung in
20 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
25 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 0 bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von 30 bis 100 °C und Drücken im
30 Bereich von 0,1 bis 8 MPa. Die Extraktion kann auch unter Wasserstoffdruck durchgeführt werden.

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

Gegebenenfalls werden neben dem Katalysator auch Anteile einzelner Komponenten des polaren Lösungsmittels aus dem zu extrahierenden Hydriergemisch (H) im
40 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.

Abtrennung des polaren Lösungsmittels; Verfahrensstufe (c)

5

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 zweiphasiges Sumpfgemisch (S1) erhalten. Das Destillat (D1) enthält das abgetrennt
10 polare Lösungsmittel und wird in einer bevorzugten Ausführungsform in den Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt. Das Sumpfgemisch (S1) enthält die Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) enthält, und die Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der ersten Destillationsvorrichtung in
15 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 insbesondere
20 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.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der
25 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
30 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
35 bevorzugten Ausführungsform zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt.

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
40 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
5 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
10 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
15 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.

20 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 (A2) mit niedrigerem Amingehalt entstehen. Hierdurch bildet sich ein Sumpfgemisch (S1), das das Ameisensäure-Amin-
25 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
30 und anschließend der Verfahrensstufe (e) zugeführt. Es ist auch möglich, das Sumpfgemisch (S1) aus Verfahrensstufe (c) direkt der Verfahrensstufe (e) zuzuführen.

In der Verfahrensstufe (d) kann das in Schritt (c) erhaltene Sumpfgemisch (S1) in einer zweiten Phasentrennvorrichtung in die Oberphase (O2) und die Unterphase (U2)
35 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
40 Verfahrensstufe (d) und die zweite Phasentrennvorrichtung gelten die Ausführungen und Bevorzugungen zur ersten Phasentrennvorrichtung entsprechend.

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),
5 (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).

10

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
15 (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), (c) und (e). In einer weiteren Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus den Schritten (a), (b3), (c) und (e).

20

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

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

Das im Sumpfgemisch (S1) bzw. gegebenenfalls in der Unterphase (U2) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der thermischen Spalteinheit zu Ameisensäure und dem entsprechenden tertiären Amin (A1) gespalten.

30

Die Ameisensäure wird aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust. Das tertiäre 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
35 Extraktionseinheit in Verfahrensstufe (b2) oder Verfahrensstufe (b3) rückzuführen und anschließend von der Extraktionseinheit zum Hydrierreaktor in Schritt (a) weiterzuleiten, diese Ausführungsform ist bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die thermische Spalteinheit eine zweite
40 Destillationsvorrichtung und eine dritte Phasentrennvorrichtung, wobei die Spaltung des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in der zweiten Destillationsvorrichtung erfolgt, unter Erhalt eines Destillats (D2), das Ameisensäure enthält und aus der zweiten

Destillationsvorrichtung ausgeschleust (entnommen) wird, und eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S2) enthaltend eine Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

- 5 Die Entnahme der in der zweiten Destillationsvorrichtung erhaltenen Ameisensäure 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
- 10 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
- 15 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
- 20 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.
- 25 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
- 30 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
- 35 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) enthält, und die Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält, aufgetrennt. Die Oberphase (O3) wird aus der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit ausgeschleust und
- 40 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
5 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.

10

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.
15 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.

20 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
25 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.

30

Die Zeichnungen zeigen im Einzelnen:

Figur 1 ein Blockdiagramm einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens,

35

Figur 2 ein Blockdiagramm einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In den Figuren 1 und 2 haben die Bezugszeichen die folgenden Bedeutungen:

40

Figur 1

	I-1	Hydrierreaktor
	II-1	erste Destillationsvorrichtung
	III-1	dritte Phasentrennvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)
	IV-1	zweite Destillationsvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)
5		
	1	Strom enthaltend Kohlendioxid
	2	Strom enthaltend Wasserstoff
	3	Strom enthaltend Ameisensäure-Amin-Addukt ((A2), Reste des Katalysators, polares LM; (Unterphase (U1)))
10	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); Unterphase (U3)
	8	Strom enthaltend tertiäres Amin (A1) (Oberphase (O3)) sowie
15		Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) (Unterphase (U3)); Sumpfgemisch (S2)
	9	Strom enthaltend Ameisensäure; (Destillat (D2))
	10	Strom enthaltend tertiäres Amin (A1); Oberphase (O3)

Figur 2

20		
	I-2	Hydrierreaktor
	II-2	erste Destillationsvorrichtung
	III-2	dritte Phasentrennvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)
	IV-2	zweite Destillationsvorrichtung (der thermischen Spalteinheit)
25	V-2	erste Phasentrennvorrichtung
	VI-2	Extraktionseinheit
	11	Strom enthaltend Kohlendioxid
	12	Strom enthaltend Wasserstoff
30	13a	Strom enthaltend Hydriergemisch (H)
	13b	Strom enthaltend Unterphase (U1)
	13c	Strom enthaltend Raffinat (R2)
	15	Strom enthaltend Destillat (D1)
	16	Strom enthaltend Sumpfgemisch (S1)
35	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)
40	22	Strom enthaltend Oberphase (O1)

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 tertiären Amins (A1) oder des Katalysators auszugleichen.

Im Hydrierreaktor I-1 werden Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines tertiären Amins (A1), eines polaren Lösungsmittels und einer Übergangsmetallkomplexverbindung als Katalysator umgesetzt. Hierbei wird ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, das eine Oberphase (O1) enthaltend den Katalysator und das tertiäre Amin (A1) und eine Unterphase (U1) enthaltend das polare Lösungsmittel, Reste des Katalysators und das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

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.

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) enthält, und die Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

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

In der dritten Phasentrennvorrichtung III-1 der thermischen Spalteinheit wird das Sumpfgemisch (S1) aufgetrennt, unter Erhalt einer Oberphase (O3), die das tertiäre Amin (A1) 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 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 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 (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 5 (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 Destillationsvorrichtung IV-1 rückgeführt.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 2 werden ein Strom 11 enthaltend Kohlendioxid 10 und ein Strom 12 enthaltend Wasserstoff einem Hydrierreaktor I-2 zugeführt. Es ist möglich, dem Hydrierreaktor I-2 weitere Ströme (nicht eingezeichnet) zuzuführen, um gegebenenfalls auftretende Verluste des tertiärenamins (A1) oder des Katalysators auszugleichen.

15 Im Hydrierreaktor I-2 werden Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines tertiärenamins (A1), eines polaren Lösungsmittels und einer Eisenkomplexverbindung als Katalysator umgesetzt. Hierbei wird ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, das eine Oberphase (O1) enthaltend den Katalysator und das tertiäre Amin (A1) und eine Unterphase (U1) enthaltend das polare Lösungsmittel, Reste des Katalysators 20 und das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

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.

25 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 (Oberphase (O3)) aus der dritten Phasentrennvorrichtung III-2 zu der 30 Extraktionsvorrichtung VI-2 rückgeführt wird.

In der Extraktionseinheit VI-2 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 13c der ersten Destillationsvorrichtung II-2 zugeführt. 35 Das Extrakt (E2) enthält das tertiäre Amin (A1) und die Reste des Komplexkatalysators und wird als Strom 21 zum Hydrierreaktor I-2 rückgeführt.

In der ersten Destillationsvorrichtung II-2 wird das Raffinat (R2) aufgetrennt in ein Destillat (D1) enthaltend das polare Lösungsmittel, das als Strom 15 zum 40 Hydrierreaktor I-2 rückgeführt wird, und in ein zweiphasiges Sumpfgemisch (S1).

Das Sumpfgemisch (S1) enthält eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) 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.

5

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.

10

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) enthält, und die Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält, wird als Strom 18 zur dritten

15 Phasentrennvorrichtung III-2 der thermischen Spalteinheit rückgeführt.

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 einer Unterphase (U3) enthaltend das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2).

20

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 Unterphase (U3) enthaltene Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 in Ameisensäure und freies tertiäres Amin (A1) gespalten. In der zweiten Destillationsvorrichtung IV-2 werden dann wie vorstehend ausgeführt erneut ein Destillat (D2) und ein Sumpfgemisch (S2) erhalten.

25

Beispiele

Synthese der Chelatphosphanliganden:

35 Bis(dipentadecylphosphino)ethan: 250 mL Pentadecylmagnesiumbromid (15 % in Tetrahydrofuran (THF); 119 mmol) werden in einem 1L-4-Halskolben mit Innenthermometer, Argonüberdeckung, Metall-Wasserkühler und Rührer vorgelegt und auf -30°C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 5,5 g (23,8 mmol) 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan in 100 mL THF innerhalb von 30 Minuten zugetropft
40 wobei viel Feststoff ausfällt. Das Gemisch wird dann innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 2 Stunden bei 50°C Innentemperatur

- nachgerührt wobei eine gräulich-weiße Suspension entsteht. Diese wird langsam und unter Eiskühlung mit 95 mL gesättigter und entgaster NH_4Cl -Lösung versetzt und man erhält eine weiße Suspension. Diese wird nochmals mit 65 mL entgastem Wasser versetzt und der Niederschlag über eine G2-Fritte unter Argon abgesaugt. Das Produkt
- 5 wird einmal mit Wasser und zweimal mit 20 mL THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 22,2 g (93,5 %) des Produktes in Form eines weißen Pulvers. ^{31}P -NMR (CDCl_3): -26,8 ppm (s); Elementaranalyse: Calc. C 79,6 %, H 13,8 %, P 6,6 %; Exp. C 79,5 %, H 14,0 %, P 6,3 %, Br 0,04 %, Cl 0,06 %, O < 0,5 %.
- 10 Bis(dioctadecylphosphino)ethan: 100 mL Octadecylmagnesiumbromid (0,5 M in THF; 50 mmol) werden in einem 1L-4-Halskolben mit Innenthermometer, Argonüberdeckung, Metall-Wasserkühler und Rührer vorgelegt und auf -30°C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 2,3 g (10 mmol) 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan in 100 mL THF innerhalb von 40 Minuten zugetropft wobei viel Feststoff ausfällt. Das
- 15 Gemisch wird dann innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 2 Stunden bei 50°C Innentemperatur nachgerührt wobei eine gräulich-weiße Suspension entsteht. Diese wird langsam und unter Eiskühlung mit 50 mL gesättigter und entgaster NH_4Cl -Lösung versetzt und man erhält eine weiße Suspension. Diese wird nochmals mit 50 mL entgastem Wasser versetzt und der
- 20 Niederschlag über eine G2-Fritte unter Argon abgesaugt. Das Produkt wird einmal mit Wasser und zweimal mit 10 mL THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 11,0 g (88,0 %) des Produktes in Form eines weißen Pulvers. ^{31}P -NMR (CDCl_3): -26,1 ppm (s).
- 25 Die Vergleichsbeispiele (A1-a und A1-b) und die erfindungsgemäßen Beispiele (A2-a, A2-b, A3-a und A3-b) zeigen die Hydrierung von Kohlendioxid (CO_2) und die Wiederverwendung der als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindung.
- 30 Ein 100 mL bzw. ein 250 mL Autoklav aus Hastelloy C (Hydrierreaktor), ausgestattet mit einem Blattrührer, wurde unter Inertbedingungen mit dem tertiären Amin (A1), dem polaren Lösungsmittel und dem Katalysator befüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen und bei Raumtemperatur wurde Kohlendioxid aufgepresst. Nachfolgend wurde Wasserstoff (H_2) aufgepresst und der Reaktor unter Rühren (1000 U/min)
- 35 erwärmt. Nach der Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und das Hydriergemisch (H) entspannt, Wasser zugegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Es wurde ein zweiphasiges Hydriergemisch (H) erhalten, wobei die Oberphase (O1) mit dem freien tertiären Amin (A1) und dem Katalysator und die Unterphase (U1) mit dem polaren Lösungsmittel und dem gebildeten Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) angereichert war.

5

Die Phasen wurden anschließend getrennt. Der Ameisensäuregehalt (in Form des Ameisensäure-Amin-Addukts (A2)) der Unterphase (U1) sowie der Rutheniumgehalt (C_{Ru}) beider Phasen wurde nach den unten beschriebenen Methoden bestimmt. Die Oberphase (O1), enthaltend Rutheniumkatalysator, wurde dann mit frischem tertiärem

10 Amin (A1) auf 85 g ergänzt und mit dem gleichen Lösungsmittel unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor erneut zur CO_2 -Hydrierung eingesetzt (siehe A1-b und A2-b). 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

15 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“-

20 Titrator bestimmt. Der Rutheniumgehalt wurde per AAS-bestimmt. Die Parameter und Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Vergleichsbeispiele (A1-a und A1-b) und die erfindungsgemäßen Beispiele (A2-a, A2-b, A3-a und A3-b) zeigen, dass der Katalysator in die CO_2 -Hydrierung rückgeführt

25 und dort wiederverwendet werden kann. Die erfindungsgemäß als Katalysator eingesetzten Übergangsmetallkomplexverbindungen können allein durch Phasentrennung bis auf kleiner gleich 1 ppm abgereichert werden.

30

Tabelle 1

	Vergleichsbeispiel A1-a (erste Hydrierung)	Vergleichsbeispiel A1-b (Wiederverwendung des Katalysators und Extraktion)	Erfindungsgemäßes Beispiel A2-a (erste Hydrierung)	Erfindungsgemäßes Beispiel A2-b (Wiederverwendung des Katalysators und Extraktion)
Tertiäres Amin (A1)	85.0 g Trihexylamin	Oberphase aus A1-a auf 85 g mit frischem Trihexylamin ergänzt	85.0 g Trihexylamin	Oberphase aus A2-a auf 85.0 g mit frischem Trihexylamin ergänzt
Polares Lösungsmittel (eingesetzt)	25.0 g Methanol 2.0 g Wasser	25.0 g Methanol 2.0 g Wasser	25.0 g Methanol 2.0 g Wasser	25.0 g Methanol 2.0 g Wasser
Katalysator	0.34 g $[\text{Ru}(\text{PnOctyl}_3)_4(\text{H})_2]$, 0.16 g 1,2-Bis(didodecylphosphino)ethan	Oberphase aus A-1a	0.34 g $[\text{Ru}(\text{PnOctyl}_3)_4(\text{H})_2]$, 0.16 g 1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan	Oberphase aus A2-a
Aufpressen von CO_2	Auf 2.7 MPa abs	Auf 2.4 MPa abs	Auf 2.8 MPa abs	Auf 3.0 MPa abs
Aufpressen von H_2	Auf 12.20 MPa abs	Auf 11.9 MPa	Auf 12.0 MPa abs	Auf 11.7 MPa abs
Erwärmen	70°C	70°C	70°C	70°C
Reaktionszeit	1.0 Stunden	1.0 Stunden	1.0 Stunden	1.0 Stunden
Wasserzugabe nach der Reaktion	2.2 g	2.1 g	2.2 g	2.1 g
Oberphase (O1)	49.3 g	54.5 g	38.5 g	53.7 g
Unterphase (U1)	64.4 g 7.1 % Ameisensäure	58.5 g 6.7 % Ameisensäure	74.7 g 7.1 % Ameisensäure	58.9 g 6.8 % Ameisensäure
c_{Ru} Oberphase (O1) nach Reaktion und Wasserzugabe	250 ppm	270 ppm	280 ppm	240 ppm
c_{Ru} Unterphase (U1) nach Reaktion und Wasserzugabe	4 ppm	5 ppm	1 ppm	1 ppm

Tabelle 2

	Erfindungsgemäßes Beispiel A3-a (erste Hydrierung)	Erfindungsgemäßes Beispiel A3-b (Wiederverwendung des Katalysators und Extraktion)
Tertiäres Amin (A1)	85.0 g Trihexylamin	36.7 g Oberphase aus A3-a auf 85 g mit frischem Trihexylamin ergänzt
Polares Lösungsmittel (eingesetzt)	25.0 g Methanol 2.0 g Wasser	25.0 g Methanol 2.0 g Wasser
Katalysator	0.32 g $[\text{Ru}(\text{P}n\text{Octyl})_3]_4(\text{H})_2$, 0.22 g 1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan	Oberphase aus A-3a
Aufpressen von CO_2	Auf 2.3 MPa abs	Auf 2.4 MPa abs
Aufpressen von H_2	Auf 11.8 MPa abs	Auf 11.6 MPa
Erwärmen	70°C	70°C
Reaktionszeit	1.0 Stunden	1.0 Stunden
Wasserzugabe nach der Reaktion	2.2 g	2.1 g
Oberphase (O1)	41.0 g	37.9 g
Unterphase (U1)	75.0 g 8.8 % Ameisensäure	76.3 g 7.8 % Ameisensäure
c_{Ru} Oberphase (O1) nach Reaktion und Wasserzugabe	390 ppm	310 ppm
c_{Ru} Unterphase (U1) nach Reaktion und Wasserzugabe	2 ppm	1 ppm

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
- 10 und Wasser sowie ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (A1)
- $$\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3 \quad (\text{A1}),$$
- in der
- 15 R^1 , R^2 , 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
- 20 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 einer Übergangsmetallkomplexverbindung als
- 25 Katalysator, die mindestens ein Element ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems und mindestens einen Phosphanliganden mit mindestens einem organischen Rest mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen enthält,
- 30 in einem Hydrierreaktor
- unter Erhalt, gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser, eines zweiphasigen Hydriergemischs (H) enthaltend
- 35 eine Oberphase (O1), die den Katalysator und das tertiäre Amin (A1) enthält, und
- eine Unterphase (U1), die das mindestens eine polare Lösungsmittel, Reste des Katalysators sowie ein Ameisensäure-Amin-Addukt der
- 40 allgemeinen Formel (A2) enthält,



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 Katalysators aus dem in Schritt (a) erhaltenen Hydriergemischs (H) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend ein tertiäres Amin (A1) unter Erhalt

20

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

eines Extrakts (E1) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und den Katalysator

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 Katalysators aus der Unterphase (U1) in einer Extraktionseinheit mit einem Extraktionsmittel enthaltend ein tertiäres Amin (A1) unter Erhalt

35

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

eines Extrakts (E2) enthaltend das tertiäre Amin (A1) und die Reste des Katalysators,

40

(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

46

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

eines zweiphasigen Sumpfgemischs (S1) enthaltend

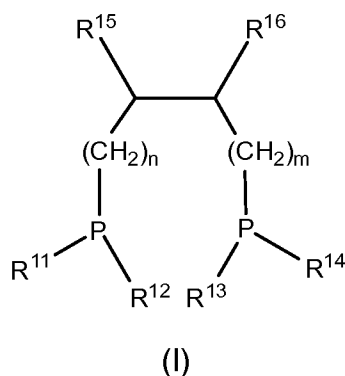
eine Oberphase (O2), die das tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U2), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält,

(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 Ameisensäure-Amin-Addukts (A2) in einer thermischen Spalteinheit, unter Erhalt des entsprechenden tertiärenamins (A1), das zum Hydrierreaktor in Schritt (a) rückgeführt wird, und von Ameisensäure, die aus der thermischen Spalteinheit ausgeschleust wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die als Katalysator eingesetzte Übergangsmetallkomplexverbindung mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ru, Rh und Pd sowie mindestens einen Phosphanliganden mit mindestens einem organischen Rest mit 13 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 14 bis 26 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 15 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen, enthält.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die als Katalysator eingesetzte Übergangsmetallkomplexverbindung mindestens einen zweizähnigen Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I)



in der

47

5 $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes $-C_{13}-C_{30}-\text{Alkyl}$, $-(\text{Phenyl})-(C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Phenyl})-(C_4-C_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Phenyl})-(C_3-C_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Phenyl})-(O-C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Phenyl})-(O-C_4-C_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Phenyl})-(O-C_3-C_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Cyclohexyl})-(C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Cyclohexyl})-(C_4-C_{24}-\text{Alkyl})_2$, $-(\text{Cyclohexyl})-(C_3-C_{24}-\text{Alkyl})_3$, $-(\text{Cyclohexyl})-(O-C_7-C_{24}-\text{Alkyl})$, $-(\text{Cyclohexyl})-(O-C_4-C_{24}-\text{Alkyl})_2$ oder $-(\text{Cyclohexyl})-(O-C_3-C_{24}-\text{Alkyl})_3$ sind, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OR^a$, $-COOH$, $-COOR^a$, $-OCOR^a$, $-CN$, $-NH_2$, $-N(R^a)_2$ und $-NHR^a$;

15 R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $-C_1-C_4-\text{Alkyl}$ sind oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder zumindest monosubstituierten Phenyl- oder Cyclohexylring bilden, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-OCOR^a$, $-OCOCF_3$, $-OSO_2R^a$, $-OSO_2CF_3$, $-CN$, $-OH$, $-OR^a$, $-N(R^a)_2$, $-NHR^a$ und $-C_1-C_4-\text{Alkyl}$;

20 R^a $-C_1-C_4-\text{Alkyl}$ ist und

n, m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind,

25 enthält.

30 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die als Katalysator eingesetzte Übergangsmetallkomplexverbindung einen zweizähligen Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I) sowie mindestens einen einzähligen Monophosphanliganden mit mindestens einem organischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält.

35 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der einzählige Monophosphanligand die allgemeine Formel (Ia) aufweist



in der

48

R^{19}, R^{20}, R^{21} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder zumindest monosubstituiertes $-C_1-C_{20}$ -Alkyl, -Phenyl, -Benzyl, -Cyclohexyl oder $-(CH_2)$ -Cyclohexyl sind,

5 wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-C_1-C_{20}$ -Alkyl, -F, -Cl, -Br, -OH, $-OR^a$, -COOH, $-COOR^a$, $-OCOR^a$, -CN, $-NH_2$, $-N(R^a)_2$ und $-NHR^a$;

R^a $-C_1-C_4$ -Alkyl ist.

10

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei der zweizählige Phosphanligand (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Bis(ditetradecylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dipentadecylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dihexadecylphosphino)ethan und 1,2-Bis(dioctadecylphosphino)ethan.

15

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei der Monophosphanligand (Ia) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tri-n-butylphosphin, Tri-n-hexylphosphin, Tri-n-octylphosphin, Tri-n-decylphosphin und Tri-n-dodecylphosphin.

20

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, 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.

25

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei man als tertiäres Amin (A1) Tri-n-hexylamin einsetzt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei als polares Lösungsmittel Wasser, Methanol oder eine Mischung aus Wasser und Methanol eingesetzt wird.

30

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, 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 entsprechende tertiäre Amin (A1) enthält, und eine Unterphase (U3), die das Ameisensäure-Amin-Addukt (A2) enthält.

35

40

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei das in der zweiten Destillationsvorrichtung erhaltene Sumpfgemisch (S2) in der dritten Phasentrennvorrichtung der thermischen Spalteinheit in die Oberphase (O3) und die Unterphase (U3) 5 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.
13. Übergangsmetallkomplexverbindung, die mindestens ein Element ausgewählt 10 aus den Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems und mindestens einen Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 3 enthält.
14. Übergangsmetallkomplexverbindung gemäß Anspruch 13, die einen Phosphanliganden der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 3 sowie 15 mindestens einen einzähnigen Phosphanliganden der allgemeinen Formel (Ia) gemäß Anspruch 5 enthält.
15. Verwendung der Übergangsmetallkomplexverbindung gemäß Anspruch 13 oder 14 als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure.