

Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Anmeldung schließt durch Verweis die am 20. Dezember 2011 eingereichte vorläufige US-Anmeldung Nr. 61/577,701 ein.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch thermische Trennung eines Stroms enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I), bei dem
10 man durch Zusammenbringen von tertiärem Amin (I) und einer Ameisensäurequelle einen flüssigen Strom enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) in einem Molverhältnis von 0,5 bis 5 erzeugt, 10 bis 100 Gew.-% der darin enthaltenen NebenkompONENTEN abtrennt, und aus dem erhaltenen flüssigen Strom in einer Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und einem Druck von 30 bis 3000 hPa abs Ameisensäure destillativ entfernt, wobei
15 man den Sumpfaustrag aus der Destillationsvorrichtung in zwei flüssige Phasen trennt und die obere Flüssighase zur Ameisensäurequelle sowie die untere Flüssighase zur Abtrennung der NebenkompONENTEN und/oder zur Destillationsvorrichtung rückführt.

Ameisensäure ist ein wichtiges und vielseitig einsetzbares Produkt. Sie wird beispielsweise zum
20 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 Das zurzeit wohl gängigste Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure ist die Hydrolyse von Methylformiat, welches beispielsweise aus Methanol und Kohlenmonoxid gewonnen werden kann. Die durch Hydrolyse erhaltene wässrige Ameisensäure wird dann nachfolgend aufkonzentriert, beispielsweise unter Einsatz eines Extraktionshilfsmittels wie etwa eines Dialkylformamids (DE 25 45 658 A1).

30 Daneben ist die Gewinnung von Ameisensäure auch durch thermische Spaltung von Verbindungen aus Ameisensäure und einer tertiären Stickstoffbase bekannt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich im Allgemeinen um saure Ammoniumformiate tertiärer Stickstoffbasen, bei denen die Ameisensäure über die Stufe der klassischen Salzbildung hinaus mit den tertiären
35 Stickstoffbasen zu stabilen, über Wasserstoffbrückenbindungen verbrückten Additionsverbindungen reagiert hat. Die Additionsverbindungen aus Ameisensäure und tertiären Stickstoffbasen können durch Zusammenbringen der tertiären Stickstoffbase und einer Ameisensäurequelle gebildet werden. So offenbart beispielsweise WO 2006/021,411 die Herstellung solcher Additionsverbindungen allgemein (i) durch direkte Umsetzung der tertiären Stickstoffbase mit Ameisensäure, (ii) durch übergangsmetallkatalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure
40 in Gegenwart der tertiären Stickstoffbase, (iii) durch Umsetzung von Methylformiat mit Wasser und anschließender Extraktion der gebildeten Ameisensäure mit der tertiären Stickstoffbase, sowie (iv) durch Umsetzung von Methylformiat mit Wasser in Gegenwart der tertiären Stickstoffbase.

Die allgemeinen Vorteile beim Einsatz von Additionsverbindungen aus Ameisensäure und tertiären Stickstoffbasen zur Gewinnung von Ameisensäure liegen darin, dass einerseits die Additionsverbindungen die Ameisensäure zunächst stark genug binden, um die Ameisensäure als freie Ameisensäure aus dem Medium, beispielsweise dem Reaktionsmedium, in dem die Ameisensäure erst durch chemische Synthese gebildet wird, oder beispielsweise aus einer verdünnten Ameisensäurelösung zu entziehen und die Ameisensäure in Form ihrer Additionsverbindungen dadurch leichter abtrennen zu können, andererseits aber schwach genug sind, um die Ameisensäure nachfolgend aus den Additionsverbindungen durch thermische Spaltung wieder herauszulösen, um sie aufkonzentriert und gereinigt in freier Form zu gewinnen.

EP 0 001 432 A offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat in Gegenwart eines tertiärenamins, insbesondere eines Alkylimidazols, unter Bildung von Additionsverbindungen aus Ameisensäure und dem tertiären Amin. Das erhaltene Hydrolyse-Gemisch, welches nicht umgesetztes Methylformiat, Wasser, Methanol, Additionsverbindungen und tertiäres Amin enthält, wird in einer ersten Destillationskolonne von den Leichtsiedern Methylformiat und Methanol befreit. In einer zweiten Kolonne wird das verbleibende Sumpfprodukt entwässert. Das entwässerte Sumpfprodukt der zweiten Kolonne, welches noch Additionsverbindungen und tertiäres Amin enthält, wird dann einer dritten Kolonne zugeführt und darin die Additionsverbindungen thermisch in Ameisensäure und tertiäres Amin gespalten. Die freigesetzte Ameisensäure wird als Kopfprodukt entfernt. Das tertiäre Amin sammelt sich im Sumpf und wird zur Hydrolyse rückgeführt.

DE 34 28 319 A offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat. Das erhaltene Hydrolyse-Gemisch, welches nicht umgesetztes Methylformiat, Wasser, Methanol und Ameisensäure enthält, wird in einer ersten Destillationskolonne von den Leichtsiedern Methylformiat und Methanol befreit. Die im Sumpf anfallende wässrige Ameisensäure wird anschließend mit einem höhersiedenden Amin, insbesondere einem längerkettigen, hydrophoben C₆- bis C₁₄-Trialkylamin, in Gegenwart eines zusätzlichen hydrophoben Lösungsmittels, insbesondere eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs, extrahiert und dabei zu einer wässrigen Additionsverbindung aus Ameisensäure und dem Amin umgesetzt. Diese wird in einer zweiten Destillationskolonne entwässert. Die im Sumpf anfallende, entwässerte Additionsverbindung wird nun gemäß der Lehre von DE 34 28 319 A dem obersten Boden einer Destillationskolonne (in Abb. 1 als "K4" bezeichnet) zugeführt und thermisch gespalten. Das hydrophobe Lösungsmittel findet sich sowohl im Kopf als auch im Sumpf der Kolonne. Der gasförmige Kopfstrom enthält neben dem hydrophoben Lösungsmittel vor allem die freigesetzte Ameisensäure. Dieser Strom wird im Kondensator wieder verflüssigt. Dabei bilden sich zwei Phasen aus, nämlich eine polare Ameisensäurephase und eine hydrophobe Lösungsmittelphase. Die Ameisensäurephase wird als Produkt abgeführt und die Lösungsmittelphase als Rücklauf in die Kolonne zurückgefahren. Durch die Gegenwart des hydrophoben Lösungsmittels kann eine vollständige Spaltung des Addukts erreicht werden, welche gemäß der Lehre der DE-Offenlegungsschrift angeblich ohne Zersetzung von Ameisen-

säure erfolgt. Der (fast) ameisensäurefreie Sumpf enthält das hydrophobe Amin sowie das hydrophobe Lösungsmittel. Dieser wird zur Extraktionsstufe rückgeführt.

5 EP 0 181 078 A und EP 0 126 524 A beschreiben Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators und eines tertiären Amins wie beispielsweise eines C₁- bis C₁₀-Trialkylamins unter Bildung einer Additionsverbindung aus Ameisensäure und dem tertiären Amin, Aufarbeitung des Hydrieraustrags unter Abtrennung des Katalysators und der Leichtsieder, Austausch der Aminbase durch ein schwächeres, höher siedendes tertiäres Amin, insbesondere durch ein Alkylimidazol, unter Abtrennung des ersten tertiären Amins und nachfolgender thermischer Spaltung der neu gebildeten Additionsverbindung in einer Destillationskolonne. Dazu wird gemäß EP 0 181 078 A, Fig. 1, der Ameisensäure und Amin enthaltende Strom in den mittleren Bereich der Kolonne "30" zugeführt. Die bei der thermischen Spaltung freigesetzte Ameisensäure wird als Kopfprodukt entfernt. Das schwächere, höher siedende tertiäre Amin sammelt sich im Sumpf und wird zur Stufe des Basenaustauschs rückgeführt.

20 WO 2008/116,799 offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators, eines hochsiedenden polaren Lösungsmittels wie beispielsweise eines Alkohols, Ethers, Sulfolans, Dimethylsulfoxids oder Amids, und eines, mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden, polaren Amins unter Bildung einer Additionsverbindung aus Ameisensäure und dem Amin. Gemäß der Lehre von WO 2008/116,799 kann der Hydrieraustrag zur thermischen Spaltung der Additionsverbindung direkt einer Destillationsvorrichtung zugeführt werden. Diese kann eine Destillationskolonne und, falls kurze Verweilzeiten gewünscht sind, auch einen Dünnschicht- oder Fallfilm-Verdampfer umfassen. Die freigesetzte Ameisensäure wird als Kopfprodukt entfernt. Das polare Amin und das polare Lösungsmittel sowie gegebenenfalls nicht abgetrennter Katalysator sammeln sich im Sumpf und können zur Hydrierstufe rückgeführt werden.

30 WO 2006/021,411 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch thermische Spaltung einer Additionsverbindung aus Ameisensäure und einem tertiären Amin (quartäres Ammoniumformiat), bei dem das tertiäre Amin einen Siedepunkt von 105 bis 175°C aufweist. Als bevorzugte tertiäre Amine sind Alkylpyridine genannt. Durch den speziellen Siedebereich der tertiären Amine wird die Farbstabilität der gewonnenen Ameisensäure erhöht. Die einzusetzende Additionsverbindung kann dabei allgemein aus dem tertiären Amin und einer Ameisensäurequelle gewonnen werden. Vorteilhafterweise wird der Austrag aus der Adduktsynthese zunächst von flüchtigen Bestandteilen befreit und dann der thermischen Spaltung zugeführt. Die thermische Spaltung erfolgt wie gewohnt in einer Destillationskolonne, wobei der Ameisensäure und Amin enthaltende Strom gemäß Fig. 1 von WO 2006/021,411 in den mittleren Bereich der Kolonne (C) zugeführt wird. Die freigesetzte Ameisensäure wird als Kopfprodukt entfernt. Das tertiäre Amin, welches gegebenenfalls noch Reste an Ameisensäure enthalten kann, sammelt sich im Sumpf und kann zur Ameisensäurequelle rückgeführt werden.

EP 0 563 831 A nennt ein verbessertes Verfahren zur thermischen Spaltung einer Additions-
verbindung aus Ameisensäure und einem tertiären Amin (quartäres Ammoniumformiat) unter
Gewinnung von Ameisensäure. Die einzusetzende Additionsverbindung kann dabei allgemein
aus dem tertiären Amin und einer Ameisensäurequelle gewonnen werden. Vorteilhafterweise
wird der Austrag aus der Synthese zunächst von flüchtigen Bestandteilen befreit und dann zur
thermischen Spaltung in die Mitte einer Destillationskolonne zugeführt. Die Verbesserung be-
steht im Wesentlichen darin, die thermische Spaltung der Additionsverbindung in Gegenwart
eines sekundären Formamids durchzuführen, welches die Farbstabilität der gewonnenen Amei-
sensäure erhöht. Die freigesetzte Ameisensäure wird als Kopfprodukt entfernt. Das tertiäre A-
min sowie das sekundäre Formamid sammeln sich im Sumpf und können zur Ameisensäure-
quelle rückgeführt werden.

PCT/EP2011/060770 lehrt ein Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch thermische
Trennung eines Stroms enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I), bei dem man durch
Zusammenbringen von tertiärem Amin (I) und einer Ameisensäurequelle einen flüssigen Strom
enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I) in einem Molverhältnis von 0,5 bis 5 er-
zeugt, 10 bis 100 Gew.-% der darin enthaltenen NebenkompONENTEN abtrennt, und aus dem
erhaltenen flüssigen Strom in einer Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von 100
bis 300°C und einem Druck von 30 bis 3000 hPa abs Ameisensäure destillativ entfernt, wobei
man den Sumpfaustrag aus der Destillationsvorrichtung in zwei flüssige Phasen trennt, von de-
nen die obere Flüssighase an tertiärem Amin (I) angereichert ist und zur Ameisensäurequelle
rückgeführt wird und die untere Flüssighase an Ameisensäure angereichert ist und zur Abtren-
nung der NebenkompONENTEN und/oder zur Destillationsvorrichtung rückgeführt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von
Ameisensäure durch thermische Trennung eines Stroms enthaltend Ameisensäure und ein ter-
tiäres Amin zu finden, welches Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aufweist und wel-
ches Ameisensäure in hoher Ausbeute und hoher Konzentration zu gewinnen vermag. Insbe-
sondere soll das verbesserte Verfahren auch über längere Betriebszeiten hinweg stabil funktio-
nieren und Ameisensäure in konstant hoher Reinheit produzieren. Natürlich soll das Verfahren
möglichst einfach und auch möglichst energie günstig durchgeführt werden können.

Überraschend wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch thermische Tren-
nung eines Stroms enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I), welches bei einem
Druck von 1013 hPa abs einen um mindestens 5°C höheren Siedepunkt als Ameisensäure
aufweist, gefunden, bei dem man

(a) durch Zusammenbringen von tertiärem Amin (I) und einer Ameisensäurequelle einen flüs-
sigen Strom enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) erzeugt und welcher ein Mol-
verhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von 0,5 bis 5 aufweist;

- (b) aus dem aus Schritt (a) erhaltenen flüssigen Strom 10 bis 100 Gew.-% der darin enthaltenen Nebenkomponenten abtrennt;
- (c) aus dem aus Schritt (b) erhaltenen flüssigen Strom enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) in einer Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und einem Druck von 30 bis 3000 hPa abs Ameisensäure destillativ entfernt, wobei man das in Schritt (a) einzusetzende tertiäre Amin (I) und die Trennrate in der genannten Destillationsvorrichtung so wählt, dass sich im Sumpfaustrag zwei flüssige Phasen bilden;
- (d) den Sumpfaustrag aus der in Schritt (c) genannten Destillationsvorrichtung in zwei flüssige Phasen trennt, wobei die obere Flüssigphase ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von 0 bis 0,5 und die untere Flüssigphase ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von 0,5 bis 4 aufweist;
- (e) die obere Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) zu Schritt (a) rückführt; und
- (f) die untere Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) zu Schritt (b) und/oder (c) rückführt,
- und welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man
- (g) aus der oberen Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) in einer Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 1000 hPa abs Leichtsieder, welche bei einem Druck von 1013 hPa abs einen um mindestens 5°C niedrigeren Siedepunkt als das tertiäre Amin (I) aufweisen, destillativ abtrennt und den von Leichtsiedern abgereicherten Strom zu einem der vorgenannten Schritte (a) bis (f) rückführt.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt (a) einzusetzende tertiäre Amin (I) weist bei einem Druck von 1013 hPa abs einen um mindestens 5°C höheren Siedepunkt als Ameisensäure auf. Bevorzugt weist das einzusetzende tertiäre Amin (I) einen um mindestens 10°C, besonders bevorzugt einem um mindestens 50°C und ganz besonders bevorzugt einem um mindestens 100°C höheren Siedepunkt als Ameisensäure auf. Eine Einschränkung hinsichtlich eines oberen Grenzwertes für den Siedepunkt ist nicht erforderlich, da für das erfindungsgemäße Verfahren ein möglichst niedriger Dampfdruck des tertiären Amin (I) grundsätzlich von Vorteil ist. Im Allgemeinen liegt der Siedepunkt des tertiären Amins (I) bei einem, gegebenenfalls nach bekannten Methoden vom Vakuum auf 1013 hPa abs hochgerechneten Drucks, unterhalb von 500°C.

Unter der in Schritt (a) genannten Ameisensäurequelle ist ein Stoffstrom zu verstehen, welcher Ameisensäure in verdünnter, verunreinigter und/oder chemisch gebundener Form enthält, oder welche eine Vorstufe enthält, durch die Ameisensäure durch chemische Reaktion erzeugt wird.

Letztendlich stellt die Ameisensäurequelle in Schritt (a) die direkte oder indirekte Zufuhr von Ameisensäure sicher. Die Zugabe in chemisch gebundener Form kann beispielsweise in Form eines Komplexes, eines Salzes oder einer Additionsverbindung zwischen der Ameisensäure und einem anderen Amin als dem tertiären Amin (I), erfolgen. Als chemische Reaktionen kommen grundsätzlich alle chemischen Reaktionen in Frage, bei denen Ameisensäure erzeugt wird. Von besonderer technischer Bedeutung sind zum Zeitpunkt dieser Patentanmeldung jedoch die Erzeugung der Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat sowie die Erzeugung der Ameisensäure durch übergangsmetallkatalysierte Hydrierung von Kohlendioxid. Beide genannten Synthesemöglichkeiten sind in der Fachwelt wohlbekannt und in verschiedenen Varianten und Ausführungsformen vorbeschrieben. Eine weitere technisch relevante Möglichkeit zur Erzeugung von Ameisensäure durch chemische Reaktion ist beispielsweise auch die direkte Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasser.

Im Falle der Hydrolyse von Methylformiat werden üblicherweise Methylformiat, Wasser und tertiäres Amin (I) gemeinsam oder nacheinander in den Hydrolysereaktor gegeben, um die durch die Hydrolyse gebildete Ameisensäure mit dem tertiären Amin (I) in Form einer Additionsverbindung abzufangen und so dem Hydrolysegleichgewicht zu entziehen. Dadurch ist ein hoher Umsatz an Methylformiat erreichbar und eine besonders vorteilhafte Abtrennung des nicht umgesetzten Wassers durch eine nachfolgende Destillation möglich.

Im Falle der übergangsmetallkatalysierten Hydrierung von Kohlendioxid wird das tertiäre Amin (I) im Allgemeinen in den Hydrierreaktor gegeben, um bereits bei der Hydrierung eine Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I) enthaltenden Strom zu bilden.

Bevorzugt ist in Schritt (a) die Erzeugung des Stroms enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) durch Hydrolyse von Methylformiat in Gegenwart von Wasser und tertiärem Amin (I). Ferner bevorzugt ist in Schritt (a) die Erzeugung des Stroms enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) aus verdünnter Ameisensäure durch Aufkonzentrierung in Gegenwart von tertiärem Amin (I). Besonders bevorzugt ist in Schritt (a) jedoch die Erzeugung des Stroms enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) durch Hydrolyse von Methylformiat in Gegenwart von Wasser und tertiärem Amin (I).

Das Zusammenbringen des tertiären Amins (I) und der Ameisensäurequelle in Schritt (a) kann in Gegenwart von Wasser erfolgen. Bei der bevorzugten Hydrolyse von Methylformiat wird Wasser sogar als Reaktand für die Umsetzung des Methylformiats benötigt. Erfolgt das Zusammenbringen des tertiären Amins (I) und der Ameisensäurequelle in Schritt (a) in Gegenwart von Wasser, so wird der Gehalt an Wasser durch Berücksichtigung der Menge an chemisch verbrauchtem Wasser im Allgemeinen so eingestellt, dass der in Schritt (a) erzeugte flüssige Strom neben Ameisensäure und tertiärem Amin (I) auch Wasser enthält.

Das Zusammenbringen von tertiärem Amin (I) und der Ameisensäurequelle kann auf die unterschiedlichste Art und Weise erfolgen. Handelt es sich bei der Ameisensäurequelle um einen

Stoffstrom, welcher Ameisensäure in verdünnter, verunreinigter und/oder chemisch gebundener Form enthält, so reicht oftmals eine bloße Kontaktierung, bevorzugt unter Vermischung, mit dem tertiären Amin (I) aus. Diese kann beispielsweise in Rohren, welche bevorzugt geeignete Mischungs-Einbauten enthalten, erfolgen. Ebenso kann die Kontaktierung auch in anderen Vor-

5 richtungen, wie etwa Rührkesseln erfolgen. Auch ein gestuftes Zusammenbringen, bei dem zur Ameisensäurequelle gestuft das tertiäre Amin (I) oder umgekehrt zum tertiären Amin (I) gestuft die Ameisensäurequelle zugegeben wird, ist möglich und gegebenenfalls sogar vorteilhaft. Handelt es sich bei der Ameisensäurequelle um einen Stoffstrom, aus dem die Ameisensäure erst durch chemische Reaktion aus mehreren Stoffen erzeugt werden soll, ist es im Allgemei-

10 nen vorteilhaft, die Ameisensäurequelle erst durch Zusammenführen der einzelnen Komponenten im Reaktor zu erzeugen. Als Reaktoren kommen dabei insbesondere die dem Fachmann für die Art der Reaktion bekannten Reaktoren in Frage. Das tertiäre Amin (I) kann dabei beispielsweise bereits vorgelegt sein, parallel zu den einzelnen Komponenten der Ameisensäurequelle zugeführt werden, im Verlaufe der chemischen Reaktion zugeführt werden oder erst am

15 Ende der chemischen Reaktion zugeführt werden. Es ist auch möglich, diese einzelnen Schritte auf mehrere Reaktoren zu verteilen. Je nach Exothermie des Zusammenbringens von tertiärem Amin (I) und der Ameisensäurequelle mag es vorteilhaft sein, die Vorrichtung selbst oder den daraus erhaltenen Strom zu kühlen.

20 Geeignete Arbeitsweisen zum Zusammenbringen von tertiärem Amin (I) und der Ameisensäurequelle sind mit dem üblichen Fachwissen ohne großen Aufwand ermittelbar.

Der beim Zusammenbringen von tertiärem Amin (I) und einer Ameisensäurequelle in Schritt (a) erzeugte flüssige Strom weist ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von 0,5

25 bis 5 auf. Das Molverhältnis liegt bevorzugt bei ≥ 1 sowie bevorzugt bei ≤ 3 . Das genannte Molverhältnis bezieht sich auf den gesamten Flüssigkeitsstrom unabhängig davon, ob dieser ein- oder mehrphasig vorliegt.

Der in Schritt (a) erzeugte flüssige Strom enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) weist im Allgemeinen eine Konzentration an Ameisensäure plus tertiärem Amin (I) von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Stroms auf. Bevorzugt weist der genannte Strom eine Konzentration an Ameisensäure plus tertiärem Amin (I) von ≥ 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von ≥ 15 Gew.-% sowie bevorzugt von ≤ 95 Gew.-% und besonders bevorzugt von ≤ 90 Gew.-% auf.

35 Aus dem aus Schritt (a) erhaltenen flüssigen Strom werden 10 bis 100 Gew.-% der darin enthaltenen NebenkompONENTEN abgetrennt. Dem genannten Wertebereich liegt dabei die Konzentration an NebenkompONENTEN zugrunde, den der in Schritt (a) erzeugte flüssige Strom aufweist. Diese Konzentration sei im Folgenden " $C_{\text{NebenkompONENTEN}}$ (Strom aus Schritt (a))" genannt. Der an

40 NebenkompONENTEN abgereicherte flüssige Strom entspricht dem Strom, der gemäß Schritt (c) der Destillationsvorrichtung zugeführt wird. Dessen Konzentration sei im Folgenden " $C_{\text{Nebenkomp}}$

nenen(Zufuhrstrom zu Schritt (c))" genannt. Somit bezieht sich die oben genannte Abtrennung an Nebenkomponten auf den Quotienten

$$1 - \frac{C_{\text{Nebenkomponten}}(\text{Zufuhrstrom zu Schritt (c)})[g/L]}{C_{\text{Nebenkomponten}}(\text{Strom aus Schritt (a)})[g/L]} \cdot 100 \text{ Gew.} - \% .$$

5

Bevorzugt werden in Schritt (b) ≥ 20 Gew.-% und besonders bevorzugt ≥ 30 Gew.-% sowie bevorzugt $\leq 99,99$ Gew.-% und besonders bevorzugt $\leq 99,9$ Gew.-% der Nebenkomponten abgetrennt.

- 10 Unter dem Begriff Nebenkomponten sind dabei alle in dem in Schritt (a) erhaltenen flüssigen Strom enthaltenen Komponenten zu verstehen, bei denen es sich weder um Ameisensäure noch um tertiäres Amin (I) handelt. Als Beispiele seien etwa genannt Wasser, Methanol (insbesondere bei der Hydrolyse von Methylformiat), gelöstes nicht hydrolysiertes Methylformiat (insbesondere bei der Hydrolyse von Methylformiat), mögliche Abbauprodukte des tertiären Amins
- 15 (I), gelöste Inertgase, homogener Katalysator (insbesondere bei der Hydrierung von Kohlendioxid), gelöstes Kohlendioxid beziehungsweise gelöster Wasserstoff (insbesondere bei der Hydrierung von Kohlendioxid), Lösungsmittel, sonstige Komponenten.

- Die Art und Weise wie die Nebenkomponten abgetrennt werden ist für das erfindungsgemäße Verfahren unerheblich. So können beispielsweise die üblichen und bekannten Methoden zur Trennung von flüssigen Stoffgemischen eingesetzt werden. Allem voran sei hier die destillative Trennung genannt. Bei dieser wird das flüssige Stoffgemisch in einer Destillationsvorrichtung getrennt. So können beispielsweise leichtsiedende Nebenkomponten wie etwa Methanol, Methylformiat oder Wasser über Kopf oder als Seitenabzug abgetrennt werden. Es ist aber
- 25 auch denkbar, schwersiedende Nebenkomponten über Sumpf und das Ameisensäure und tertiäre Amin (I) enthaltende Gemisch als Seitenstrom oder Kopfprodukt abzutrennen. Neben der destillativen Trennung sind jedoch auch Membran-, Absorptions-, Adsorptions-, Kristallisations-, Filtrations-, Sedimentations- oder Extraktionsverfahren möglich. Extraktionsverfahren sind bevorzugt bei der Aufkonzentration verdünnter wässriger Ameisensäure und dem Einsatz von
- 30 tertiären Aminen (I), die mit Wasser nicht oder nur zu einem geringen Teil mischbar sind.

- Es können natürlich auch mehrere Trennschritte, die des Weiteren auch auf unterschiedliche Methoden beruhen können, kombiniert werden. Die Auslegung des Trennschrittes beziehungsweise der Trennschritte kann mit dem üblichen Fachwissen vorgenommen werden.

35

Zwischen den Schritten (a) und (c) können beim erfindungsgemäßen Verfahren neben Schritt (b) selbstverständlich noch weitere Verfahrensschritte durchgeführt werden.

- Aus dem aus Schritt (b) erhaltenen flüssigen Strom wird schließlich in einer Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und einem Druck von 30 bis 3000 hPa abs Ameisensäure destillativ entfernt. Als Destillationsvorrichtungen hierfür kommen grundsätzlich
- 40

die dem Fachmann für derartige Trennaufgaben bekannte, beziehungsweise mit seinem allgemeinen Fachkönnen auszulegende Vorrichtungen in Frage.

5 Üblicherweise umfasst die Destillationsvorrichtung neben dem eigentlichen Kolonnenkörper mit Einbauten unter anderem einen Kopfkondensator und einen Sumpfverdampfer. Daneben kann diese natürlich auch noch weitere periphere Vorrichtungen oder interne Einbauten umfassen, wie beispielsweise einen Flashbehälter im Zulauf (beispielsweise zur Auftrennung von Gas und Flüssigkeit im Zulauf zum Kolonnenkörper), einen Zwischenverdampfer (beispielsweise zur verbesserten Wärmeintegration des Verfahrens) oder Einbauten zur Vermeidung beziehungsweise
10 Reduzierung der Aerosolbildung (wie zum Beispiel temperierbare Böden, Demister, Koaleszer oder Tiefbettdiffusionsfilter). Der Kolonnenkörper kann beispielsweise mit Packungen, Füllkörpern oder Böden bestückt sein. Die Zahl der erforderlichen Trennstufen ist insbesondere abhängig von der Art des tertiären Amins (I), der Konzentration an Ameisensäure und tertiärem Amin (I) im Zulauf der Destillationsvorrichtung in Schritt (c) und der gewünschten Konzentration
15 beziehungsweise dem gewünschten Reinheitsgrad der Ameisensäure, und ist vom Fachmann in üblicher Weise ermittelbar. Im Allgemeinen liegt die Zahl der erforderlichen Trennstufen bei ≥ 3 , bevorzugt bei ≥ 6 und besonders bevorzugt bei ≥ 7 . Nach oben hin sind prinzipiell keine Grenzen gesetzt. Aus praktischen Gründen dürfte es aber üblich sein, in der Regel ≤ 70 , gegebenenfalls ≤ 50 Trennstufen oder sogar ≤ 30 Trennstufen einzusetzen.

20 Der Ameisensäure und tertiäres Amin (I) enthaltende Strom aus Schritt (b) kann in der Destillationsvorrichtung beispielsweise als Seitenstrom dem Kolonnenkörper zugeführt werden.

Gegebenenfalls kann der Zugabe zum Beispiel auch ein Flashverdampfer vorgeschaltet sein.
25 Um die thermische Belastung des zugeführten Stroms in der Destillationsvorrichtung so gering wie möglich zu halten, ist es im Allgemeinen von Vorteil, diesen eher dem unteren Bereich der Destillationsvorrichtung zuzuführen. So ist es bevorzugt, in Schritt (c) den Strom enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I) im Bereich des unteren Viertels, bevorzugt im Bereich des unteren Fünftels und besonders bevorzugt im Bereich des unteren Sechstels der vorliegenden Trennstufen zuzuführen, wobei hierbei natürlich auch eine direkte Zufuhr in den Sumpf mit umfasst ist.
30

Alternativ ist es aber auch bevorzugt, in Schritt (c) den genannten Strom aus Schritt (b) enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I) zum Sumpfverdampfer der Destillationsvorrichtung zuzuführen.
35

Die Destillationsvorrichtung wird bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und einem Druck von 30 bis 3000 hPa abs betrieben. Bevorzugt wird die Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von $\geq 120^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt von $\geq 140^\circ\text{C}$ sowie bevorzugt von
40 $\leq 220^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt von $\leq 200^\circ\text{C}$ betrieben. Der Druck beträgt bevorzugt ≥ 30 hPa abs, besonders bevorzugt ≥ 60 hPa abs, sowie bevorzugt ≤ 1500 hPa abs und besonders bevorzugt ≤ 500 hPa abs.

Je nach Zusammensetzung und Ursprung des Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I) enthaltenden Zulaufs auf die Destillationsvorrichtung kann Ameisensäure als Kopf- und/oder Seitenprodukt aus der Destillationsvorrichtung erhalten werden. Enthält der Zulauf leichter als Ameisensäure siedende Bestandteile, ist es gegebenenfalls vorteilhaft, diese als Kopfprodukt und die Ameisensäure im Seitenabzug destillativ abzutrennen. Bei im Zulauf möglicherweise gelösten Gasen (wie beispielsweise Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid) ist es in der Regel aber auch möglich, die Ameisensäure zusammen mit diesen als Kopfprodukt abzutrennen. Enthält der Zulauf höher als Ameisensäure siedende Bestandteile, wird Ameisensäure bevorzugt als Kopfprodukt, jedoch gegebenenfalls anstelle dessen oder zusätzlich in Form eines zweiten Stroms im Seitenabzug destillativ abgetrennt. Die höher als Ameisensäure siedenden Bestandteile werden in diesem Fall dann bevorzugt über einen zusätzlichen Seitenstrom abgezogen. Der Seitenstrom mit Nebenkomponten kann ggf. zur Abtrennung der Nebenkomponten in Schritt (b) zurückgeführt werden.

Auf diese Weise kann Ameisensäure mit einem Gehalt von bis zu 100 Gew.-% gewonnen werden. Im Allgemeinen sind Ameisensäuregehalte von 75 bis 99,995 Gew.-% problemlos erreichbar. Bei dem auf 100 Gew.-% fehlenden Restgehalt handelt es sich hauptsächlich um Wasser, wobei gemäß der in die Destillationsvorrichtung neben Ameisensäure und dem tertiären Amin (I) eingebrachten Stoffen natürlich auch andere Komponenten, wie beispielsweise Lösungsmittel oder auch mögliche Zersetzungsprodukte denkbar sind. So kann Wasser beispielsweise bereits im Zulauf der Destillationsvorrichtung enthalten sein aber gegebenenfalls auch erst bei der thermischen Trennung in geringen Mengen durch Zersetzung von Ameisensäure selbst entstehen.

Bei der Gewinnung von konzentrierter Ameisensäure mit einem Gehalt von 95 bis 100 Gew.-% als Kopf- oder Seitenprodukt wird Wasser mit einem Teil der abgespaltenen Ameisensäure in einem Seitenstrom ausgetragen. Der Ameisensäuregehalt dieses Seitenstroms liegt typischerweise bei 75 bis 95 Gew.-%. Die wässrige Ameisensäure aus dem Seitenstrom kann ggf. zur Abtrennung des Wassers in Schritt (b) zurückgeführt werden.

Es ist aber auch möglich, das Wasser und die abgespaltenen Ameisensäure in einem gemeinsamen Kopf- oder Seitenstrom auszutragen. Der Ameisensäuregehalt des so gewonnenen Produkts liegt dann in der Regel bei 85 bis 95 Gew.-%.

Um insbesondere die Bildung organischer Abbauprodukte des tertiären Amins (I) die durch Oxidation entstehen weitestgehend zu unterdrücken ist es vor allem beim Betrieb der Destillationsvorrichtung bei Drücken unterhalb von 0,1 MPa abs besonders vorteilhaft, das Eindringen von Sauerstoff durch eine möglichst geringe Anzahl an Anschlüssen, Stutzen und Flanschen, durch eine besondere Sorgfalt bei der Installation, durch Verwendung von besonders dichten Flanschverbindungen (etwa solche mit Kammprofilabdichtungen oder Schweißlippendichtungen) oder durch stickstoffabgedeckte Flanschverbindungen zu vermeiden oder zumindest ausge-

sprochen niedrig zu halten. Eine geeignete Flanschverbindung ist beispielsweise in DE 10 2009 046 310 A1 offenbart.

- Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Ameisensäure besitzt eine niedrige Farbzahl sowie eine hohe Farbzahlstabilität. Im Allgemeinen kann problemlos eine Farbzahl von ≤ 20 APHA, sowie insbesondere sogar von ≤ 10 APHA und gegebenenfalls sogar von ≤ 5 APHA erreicht werden. Selbst bei einer mehrwöchigen Lagerung bleibt die Farbzahl nahezu konstant beziehungsweise nimmt nur unwesentlich zu.
- 10 Aufgrund der erfindungsgemäßen Abtrennung der organischen Abbauprodukte des tertiären Amins (I) in Schritt (b) kann ohne weiteren Aufwand eine besonders reine Ameisensäure gewonnen werden, in der die genannten Abbauprodukte im Allgemeinen bei ≤ 70 Gew.-ppm, bevorzugt bei ≤ 30 Gew.-ppm und ganz besonders bevorzugt bei ≤ 20 Gew.-ppm liegen.
- 15 Der Gehalt an Nebenkomponten ist außerordentlich niedrig und liegt in der Regel bei ≤ 100 Gew.-ppm, bevorzugt bei ≤ 50 Gew.-ppm und ganz besonders bevorzugt bei ≤ 25 Gew.-ppm.
- 20 Je nachdem mag es auch von Vorteil sein, in Schritt (c) mehrere Destillationsvorrichtungen einzusetzen, insbesondere wenn neben der freien Ameisensäure und des Amin (I)-haltigen Sumpfprodukts noch weitere Fraktionen, beispielsweise enthaltend Begleitstoffe, Reaktionsnebenprodukte, Verunreinigungen und/oder Ameisensäurefraktionen unterschiedlicher Reinheiten und Konzentrationen, gewonnen werden sollen.
- 25 Die Destillationsvorrichtung zur Abtrennung der Ameisensäure kann natürlich auch als thermisch gekoppelte Destillationskolonnen oder als Trennwandkolonne ausgestaltet sein.
- Beim erfindungsgemäßen Verfahren wählt man das in Schritt (a) einzusetzende tertiäre Amin (I) und die Trennrate in der in Schritt (c) genannten Destillationsvorrichtung so, dass sich im Sumpfaustrag der in Schritt (c) genannten Destillationsvorrichtung zwei flüssige Phasen bilden.
- 30 Die Bildung zweier flüssiger Phasen wird hauptsächlich von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Phasen bestimmt. Diese wiederum können eben durch die Wahl des einzusetzenden tertiären Amins (I), durch die Trennrate in der Destillationsvorrichtung, aber auch durch die Gegenwart eventueller Zusatzkomponenten wie beispielsweise von Lösungsmitteln und deren Konzentrationen beeinflusst werden.

Unter Trennrate ist dabei der Quotient

$$40 \quad \frac{m_{\text{Ameisensäure}}(\text{Zufuhrstrom zu Schritt (c)}) [g/h] - m_{\text{Ameisensäure}}(\text{Sumpfaustrag}) [g/h]}{m_{\text{Ameisensäure}}(\text{Zufuhrstrom zu Schritt (c)}) [g/h]} \cdot 100 \%$$

zu verstehen, wobei " $m_{\text{Ameisensäure}}(\text{Zufuhrstrom zu Schritt (c)})$ " die pro Zeiteinheit der Destillationsvorrichtung zugeführte Menge an Ameisensäure und " $m_{\text{Ameisensäure}}(\text{Sumpfaustrag})$ " die pro Zeiteinheit über den Sumpfaustrag abgeführte Menge an Ameisensäure entspricht. Im Allgemeinen wählt man bei dieser bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens eine

5 Trennrate von $\geq 10\%$, bevorzugt $\geq 25\%$ und besonders bevorzugt $\geq 40\%$, sowie im Allgemeinen von $\leq 99,9\%$, bevorzugt $\leq 99,5\%$ und besonders bevorzugt $\leq 99,0\%$. Die Trennrate kann beispielsweise einfach durch die Temperatur- und Druckbedingungen in der Destillationsvorrichtung sowie durch die Verweilzeit in der Destillationsvorrichtung beeinflusst werden. Sie kann durch einfache Versuche, gegebenenfalls auch beim Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens

10 ermittelt werden.

Die Eignung eines tertiären Amins (I) oder eines gegebenenfalls zusätzlich gewünschten Lösungsmittels kann beispielsweise in einfachen Versuchen ermittelt werden, bei dem man unter den beabsichtigten Bedingungen die Phasigkeit ermittelt.

15 Die Phasentrennung kann beispielsweise in einem separaten Phasenabscheider erfolgen, der der Destillationsvorrichtung nachgeschaltet ist. Es ist aber auch möglich, den Phasenabscheider im Sumpfbereich der Destillationsvorrichtung, im Bereich des Sumpfverdampfers oder auch im Bereich des Sumpfverdampferumlaufs zu integrieren. Hierbei ist beispielsweise auch der

20 Einsatz eines Zentrifugalabscheiders möglich beziehungsweise gegebenenfalls sogar vorteilhaft.

Da die Bildung zweier flüssiger Phasen neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Phasen zudem auch von der Temperatur beeinflusst wird, wobei in der Regel die

25 Mischbarkeit mit der Temperatur steigt, mag es zur Verbesserung der Phasentrennung gegebenenfalls vorteilhaft sein, diese bei einer tieferen Temperatur als die zuvor gewählte Sumpftemperatur zu betreiben. Dazu wird der Sumpfaustrag üblicherweise in einem zwischengeschalteten Wärmetauscher auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 180°C abgekühlt. Bevorzugt erfolgt die Phasentrennung bei einer Temperatur von $\geq 50^\circ\text{C}$ beziehungsweise bei einer Temperatur von $\leq 160^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von $\leq 130^\circ\text{C}$.

30

Die obere Flüssigphase in Schritt (d) weist ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von im Allgemeinen von 0 bis 0,5, bevorzugt $\geq 0,005$ und besonders bevorzugt $\geq 0,015$, sowie bevorzugt $\leq 0,25$ und besonders bevorzugt $\leq 0,125$ auf. Die untere Flüssigphase

35 in Schritt (d) weist ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von im Allgemeinen von 0,5 bis 4, bevorzugt $\geq 0,75$ und besonders bevorzugt ≥ 1 , sowie bevorzugt $\leq 3,5$ und besonders bevorzugt ≤ 3 auf. Je nach Wahl des Amins kann es jedoch selbstverständlich auch möglich sein, dass die Ameisensäure enthaltende Phase die obere und die Aminphase mit einem molaren Ameisensäure-Aminverhältnis von 0 bis 0,5 die untere Phase bildet. Wichtig ist

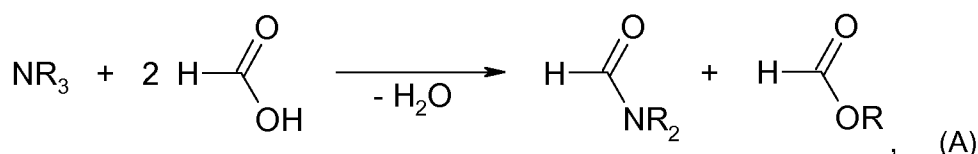
40 lediglich, dass es eine Phasentrennung gibt, wobei eine Phase ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin im allgemeinen von 0 bis 0,5 und eine zweite Phase ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin im allgemeinen von 0,5 bis 4 aufweist. Bevorzugt ist die

obere Phase jene mit einem Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin im allgemeinen von 0 bis 0,5 und die untere Phase jene mit einem Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin im allgemeinen von 0,5 zu 4.

- 5 Des Weiteren ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft, die Trennrate in der in Schritt (c) genannten Destillationsvorrichtung so zu wählen, dass das Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) im Sumpfaustrag 0,1 bis 2,0 beträgt. Unter Sumpfaustrag ist die Gesamtheit der flüssigen Sumpfkondensate zu verstehen, welche die Destillationsvorrichtung verlassen und gemäß Schritt (d) in zwei Flüssigphasen getrennt werden. Dabei ist es unerheblich, ob die Sumpfkondensate beispielsweise direkt aus dem Sumpf der Destillationsvorrichtung selbst, dem Sumpf des Sumpfverdampfers, oder etwa aus beiden stammen. Bevorzugt wählt man die Trennrate in der in Schritt (c) genannten Destillationsvorrichtung so, dass das Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) im Sumpfaustrag bevorzugt $\leq 1,5$ beträgt.
- 15 Durch die Rückführung der oberen Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) zu Schritt (a) gemäß Schritt (e) kann das in der oberen Flüssigphase enthaltene tertiäre Amin (I) durch das Zusammenbringen mit der Ameisensäurequelle zur weiteren Erzeugung eines Ameisensäure und tertiäres Amin (I) enthaltenden Stroms eingesetzt werden. Im Allgemeinen führt man 10 bis 100%, bevorzugt 50 bis 100%, besonders bevorzugt 80 bis 100%, ganz besonders bevorzugt 90 bis 100% und insbesondere 95 bis 100% der oberen Flüssigphase zu Schritt (a) zurück.

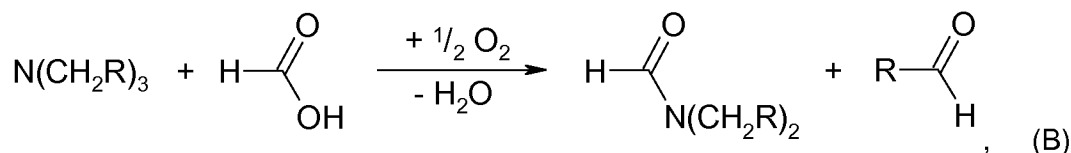
Überraschend wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, dass die obere Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) im Vergleich zu anderen Ameisensäure-armen Strömen besonders mit leichtsiedenden, organischen Abbauprodukten des tertiären Amins (I) angereichert ist.

Unter dem Begriff organische Abbauprodukte des tertiären Amins (I) sind dabei Verbindungen zu verstehen, welche sich unter einer chemischen Umwandlung des tertiären Amins (I) unter Trennung ursprünglich vorhandener Bindungen, Neuknüpfung von Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen oder chemischer Umwandlung der am Stickstoff gebundenen Reste bilden. So wurde im Rahmen der Erfindung erkannt, dass tertiäre Amine (I) beispielsweise dazu neigen, sich in Gegenwart von Ameisensäure unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wie sie in einzelnen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorliegen, sich in das entsprechende, mit den Resten des tertiären Amins (I) N,N-substituierte Formamid und das entsprechende, den anderen Rest des tertiären Amins (I) enthaltende Formiat zu zersetzen. Im Falle eines tertiären Amins (I) mit drei identischen Resten R, wie beispielsweise C₅- bis C₈-Alkyl, würde die genannte Zersetzungsreaktion beispielsweise wie folgt lauten:



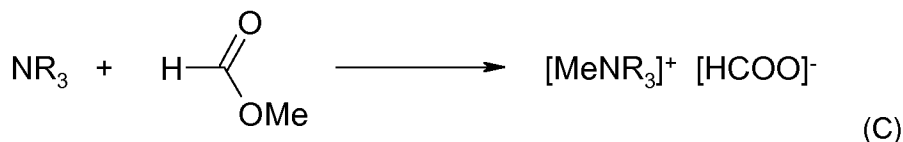
wobei sich hierbei das entsprechende Dialkylformamid und das entsprechende Alkylformiat als organische Abbauprodukte des tertiären Amins (I) bilden.

- 5 Des Weiteren wurde im Rahmen der Erfindung erkannt, dass tertiäre Amine (I) beispielsweise auch dazu neigen, sich in Gegenwart von Ameisensäure und Spuren von Sauerstoff unter erhöhter Temperatur, wie sie in einzelnen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorliegen können, sich in das entsprechende, mit den Resten des tertiären Amins (I) N,N-substituierte Formamid und den, aus dem den anderen Rest entstandenen Aldehyd zu zersetzen. Im Falle
10 eines tertiären Amins (I) mit drei identischen Resten $\text{CH}_2\text{-R}$, wie beispielsweise $\text{C}_5\text{-}$ bis $\text{C}_8\text{-Alkyl}$, würde die genannte Zersetzungsreaktion beispielsweise wie folgt lauten:

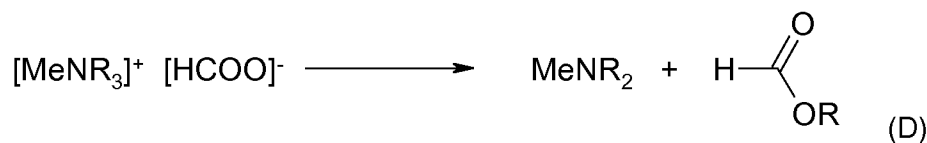


- 15 wobei sich hierbei das entsprechende Dialkylformamid und das entsprechende Alkanal als organische Abbauprodukte des tertiären Amins (I) bilden.

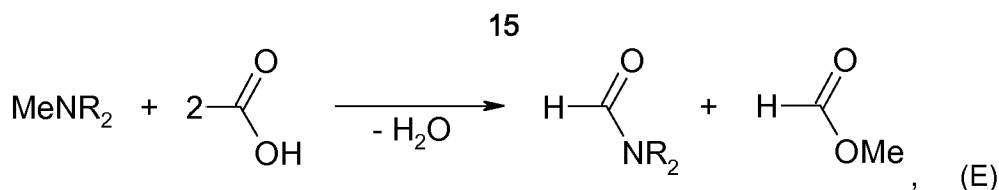
Ferner wurde im Rahmen der Erfindung erkannt, dass tertiäre Amine (I) in Gegenwart von Methylformiat, welches bei der Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat
20 eingesetzt wird, dazu neigen, zum entsprechenden Methylammonium-Kation methyliert zu werden. Im Falle eines tertiären Amins (I) mit drei identischen Resten R, wie beispielsweise $\text{C}_5\text{-}$ bis $\text{C}_8\text{-Alkyl}$, würde die genannte Methylierungsreaktion beispielsweise wie folgt lauten, wobei Me für Methyl steht:



Dieses kann rückspalten, wobei auch ein tertiäres Amin mit einer Methylgruppe gebildet wird. Im Falle des oben genannten Systems würde diese Reaktionsgleichung wie folgt lauten:



Gemäß Reaktionsgleichung (A) führt das, eine Methylgruppe enthaltende tertiäre Amin dann ebenfalls zur Bildung von Dialkylformamid:



Organische Abbauprodukte des tertiären Amins (I) können zu Verunreinigungen der gemäß Schritt (c) zu gewinnenden Ameisensäure führen. Zudem neigen organische Abbauprodukte des tertiären Amins (I) mit einem Siedepunkt zwischen der Ameisensäure und dem tertiären Amin (I) dazu, sich in der in Schritt (c) eingesetzten Destillationsvorrichtung anzureichern und dadurch den Energieverbrauch in der Destillationsvorrichtung zu erhöhen.

Im Rahmen der Erfindung wurde erkannt, dass gerade jene störende Komponenten besonders gut und einfach destillativ aus der genannten oberen Flüssighase der Phasentrennung aus Schritt (d) abtrennbar sind. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden daher in Schritt (g) aus der oberen Flüssighase der Phasentrennung aus Schritt (d) in einer Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 1000 hPa abs Leichtsieder, welche bei einem Druck von 1013 hPa abs einen um mindestens 5°C niedrigeren Siedepunkt als das tertiäre Amin (I) aufweisen, destillativ abgetrennt und der von Leichtsiedern abgereicherte Strom zu einem der vorgenannten Schritte (a) bis (f) rückgeführt.

Unter Leichtsieder sind dabei generell NebenkompONENTEN, wie in der vorliegenden Beschreibung definiert, zu verstehen, welche, wie genannt, bei einem Druck von 1013 hPa abs einen um mindestens 5°C niedrigeren Siedepunkt als das tertiäre Amin (I) aufweisen. Bevorzugt weisen diese einen um mindestens 7°C und besonders bevorzugt einem um mindestens 10°C niedrigeren Siedepunkt als das tertiäre Amin (I) auf. Eine Einschränkung hinsichtlich eines unteren Grenzwertes für den Siedepunkt ist nicht erforderlich, da besonders niedrigsiedende Leichtsieder in der Regel auch besonders leicht destillativ abtrennbar sind. Im Allgemeinen liegt der Siedepunkt der Leichtsieder bei dem genannten Druck von 1013 hPa abs jedoch oberhalb von 100°C.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren abzutrennenden Leichtsieder sind entweder bereits in dem Schritt (a) zugeführten tertiären Amin (I) enthalten und/oder werden im Laufe des Verfahrens bis zum vorliegenden Schritt (g) erst gebildet. So ist es beispielsweise möglich, dass das in Schritt (a) zugeführte tertiäre Amin (I) aufgrund seiner Herstellung oder Vorbehandlung diverse organische Abbauprodukte des tertiären Amins (I) bereits enthält. Es ist aber auch möglich und üblicherweise auch der Fall, dass sich die abzutrennenden Leichtsieder ausschließlich oder zusätzlich zu den bereits im tertiären Amin (I) zugeführten bei entsprechenden Bedingungen in den Schritten (a) bis (c) bilden.

Die Abtrennung der genannten Leichtsieder in Schritt (g) erfolgt destillativ. Als Destillationsvorrichtungen hierfür kommen grundsätzlich die dem Fachmann für derartige Trennaufgaben bekannte, beziehungsweise mit seinem allgemeinen Fachkönnen auszulegende Vorrichtungen in Frage. Die Destillationsvorrichtung wird bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und ei-

nem Druck von 1 bis 1000 hPa abs betrieben. Bevorzugt wird die Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von $\geq 120^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt von $\geq 140^\circ\text{C}$ sowie bevorzugt von $\leq 220^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt von $\leq 200^\circ\text{C}$ betrieben. Der Druck beträgt bevorzugt ≥ 5 hPa abs, besonders bevorzugt ≥ 10 hPa abs, sowie bevorzugt ≤ 500 hPa abs und besonders bevorzugt ≤ 250 hPa abs.

Der von Leichtsiedern abgereicherte Strom fällt im Allgemeinen als Sumpfprodukt an. Es ist aber auch möglich, diesen als Seitenstrom zu gewinnen, vor allem wenn im Rahmen der Abdestillation der Leichtsieder zugleich auch eventuell vorhandene Schwertsieder, das heißt in der Regel höher als das tertiäre Amin (I) siedende Komponenten, entfernt werden sollen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren führt man im Allgemeinen 0,01 bis 50% der oberen Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) Schritt (g) zu. Diese Menge reicht aus, um einerseits die vorhandenen Leichtsieder auf einem ausreichend niedrigen Niveau zu halten, andererseits aber auch den Aufwand, wie beispielsweise die Größe der Destillationsvorrichtung oder den laufenden Energiebedarf, in Grenzen zu halten. Bevorzugt führt man $\geq 0,1\%$ und besonders bevorzugt $\geq 0,5\%$, sowie bevorzugt $\leq 20\%$, besonders bevorzugt $\leq 10\%$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 5\%$ der oberen Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) Schritt (g) zu.

Durch die erfindungsgemäße Abtrennung der Leichtsieder in Schritt (g) kann deren Menge im Verfahren auf einem niedrigen Niveau gehalten werden. Vor allem wird hiermit auch einer, mit fortschreitender Zeit steigenden Aufpegelung wirksam und geschickt entgegengewirkt.

Die Konzentration an Leichtsiedern kann somit, bezogen auf einen Strom, welcher das Sumpfprodukt aus Schritt (g) und die restliche, nicht zu Schritt (g) geführte, obere Flüssigphase aus Schritt (e) zusammengeführt umfasst, leicht auf einen Wert von ≤ 25 Gew.-%, bevorzugt ≤ 15 Gew.-% und besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-% gehalten werden. Im Allgemeinen liegt die erwähnte Konzentration bei $\geq 0,001$ Gew.-%, üblicherweise bei $\geq 0,1$ Gew.-%. Der Abreicherungsgrad an Leichtsiedern

$$\left(1 - \frac{m_{\text{Leichtsieder}}(\text{abgereicherter Strom}) [g/h]}{m_{\text{Leichtsieder}}(\text{Zufuhrstrom zu Schritt (g)}) [g/h]} \right) \cdot 100 \%$$

liegt im Allgemeinen bei 1 bis 100%, bevorzugt bei $\geq 10\%$, besonders bevorzugt bei $\geq 50\%$.

Die abgetrennten Leichtsieder können beispielsweise entsorgt werden.

Der in Schritt (g) erhaltene, von Leichtsiedern abgereicherte Strom wird beim erfindungsgemäßen Verfahren zu einem der vorgenannten Schritte (a) bis (f) rückgeführt. Im Allgemeinen führt man insgesamt 10 bis 100%, bevorzugt 50 bis 100%, besonders bevorzugt 80 bis 100%, ganz besonders bevorzugt 90 bis 100% und insbesondere 95 bis 100% des von Leichtsiedern abge-

reicherten Stroms zu den Schritten (a) bis (f) zurück. Dabei ist es natürlich möglich, den von Leichtsiedern abgereicherten Strom beispielsweise an eine ausgewählte Stelle rückzuführen, also auch beispielsweise zu splitten und an verschiedene Stellen rückzuführen. Bevorzugt führt man den von Leichtsiedern abgereicherten Strom zu einem der vorgenannten Schritte (a) bis (e) zurück. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform führt man den von Leichtsiedern abgereicherten Strom zu Schritt (a) zurück. In einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform führt man den von Leichtsiedern abgereicherten Strom zu Schritt (b) zurück.

Generell können in der Rückführung der oberen Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) zu Schritt (a), neben Schritt (g), selbstverständlich auch weitere Verfahrensschritte integriert sein. Auch hinsichtlich der Art der zwischengeschalteten Verfahrensschritte sind grundsätzlich keine Grenzen gesetzt. Es ist auch möglich, gezielt einen Teil der oberen Flüssigphase als sogenannten "Purge-Strom" zu entfernen. Fehlende beziehungsweise verloren gegangene Mengen an tertiärem Amin (I) können natürlich durch neu zugeführtes tertiäres Amin (I) wieder ergänzt werden, wobei dieses beispielsweise über den Rückführstrom oder auch direkt zu Schritt (a) oder zu einer beliebigen Stelle im Verfahren, beispielsweise in Schritt (b) oder Schritt (c) zugeführt werden kann.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird gemäß Schritt (f) die untere Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) zu Schritt (b) und/oder (c) rückgeführt. Dadurch kann die in der unteren Flüssigphase enthaltene Ameisensäure ebenfalls zur Gewinnung von Ameisensäure durch destillative Abtrennung genutzt werden. Je nach gewünschter Ausführungsform kann die untere Flüssigphase somit (i) zu Schritt (b), (ii) aufgesplittet zu Schritt (b) und (c) oder (iii) zu Schritt (c) rückgeführt werden. Bevorzugt ist im Allgemeinen aber die Rückführung zu Schritt (c), da dadurch die Belastung der Ameisensäure und tertiären Amin (I) enthaltenden unteren Flüssigphase üblicherweise am geringsten ist und der Stoffstrom in Schritt (b) mengenmäßig nicht angehoben wird, was andernfalls eine entsprechend größere Dimensionierung zur Folge haben würde. Im Allgemeinen führt man 10 bis 100%, bevorzugt 50 bis 100%, besonders bevorzugt 80 bis 100%, ganz besonders bevorzugt 90 bis 100% und insbesondere 80 bis 100% der unteren Flüssigphase zu Schritt (b) und/oder (c) zurück.

Es ist aber auch möglich, neben der genannten Rückführung der unteren Flüssigphase zu Schritt (b) und/oder (c), auch einen weiteren Teil zu Schritt (a) rückzuführen. Dies ist beispielsweise im Falle der Erzeugung der Ameisensäure durch übergangsmetallkatalysierte Hydrierung von Kohlendioxid vorteilhaft, da diese im Regelfall in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels erfolgt, welches sich ebenfalls in der unteren Flüssigphase anreichert und somit wieder zu Schritt (a) rückgeführt werden kann.

Auch in der Rückführung der unteren Flüssigphase können selbstverständlich noch weitere Verfahrensschritte integriert sein. Als nicht limitierendes Beispiel sei auch hier genannt eine Reinigung der rückzuführenden unteren Flüssigphase beziehungsweise des darin enthaltenen tertiärenamins (I) und/oder der darin enthaltenen Ameisensäure von unerwünschten Begleitstoffen,

Reaktionsnebenprodukten oder weiteren Verunreinigungen. Auch hinsichtlich der Art der zwischengeschalteten Verfahrensschritte sind grundsätzlich keine Grenzen gesetzt. Es ist auch möglich, gezielt einen Teil der unteren Flüssigphase als sogenannten "Purge-Strom" auszuscheiden, um damit beispielsweise unerwünschte Begleitstoffe, Reaktionsnebenprodukte oder weitere Verunreinigungen zu entfernen.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einzusetzende tertiäre Amin (I) weist die allgemeine Formel (Ia)



auf, in der die Reste R^1 bis 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 der Gruppe -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.

Als geeignete Amine sind beispielsweise genannt:

- Tri-n-propylamin ($\text{Sdp}_{1013 \text{ hPa}} = 156^\circ\text{C}$), Tri-n-butylamin, Tri-n-pentylamin, Tri-(3-methylbutyl)-amin, 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, Tri-(2-propylheptyl)-amin.
- Dimethyl-decylamin, Dimethyl-dodecylamin, Dimethyl-tetradecylamin, Ethyl-di-(2-propyl)amin ($\text{Sdp}_{1013 \text{ hPa}} = 127^\circ\text{C}$), Di-n-octyl-methylamin, Di-n-hexyl-methylamin, Di-n-hexyl-(2-methylpropyl)-amin, Di-n-hexyl-(3-methylbutyl)-amin, Methyl-di-(2-ethylhexyl)-amin, Di-n-hexyl-(1-methyl-n-hexyl)-amin, Di-2-propyl-decylamin.
- 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, Methyl-dicyclohexylamin.
- 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.

- 5 • 1,5-Di-(1-piperidyl)-pentan, N-C₁-bis-C₁₂-Alkyl-piperidine, N,N-Di-C₁-bis-C₁₂-Alkyl-piperazine, N-C₁-bis-C₁₂-Alkyl-pyrrolidine, 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.
- 10 • 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en ("DBU"), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 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"), 7,15-diazatetracyclo[7.7.1.0^{2,7}.0^{10,15}]heptadecan ("Sparteine").

15 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können natürlich auch Gemische verschiedener tertiärer Amine (I) eingesetzt werden. Bevorzugt weisen dann natürlich alle eingesetzten tertiären Amine (I) bei einem Druck von 1013 hPa abs einen um mindestens 5°C höheren Siedepunkt als Ameisensäure auf.

20 Unter den zuvor beschriebenen tertiären Aminen der allgemeinen Formel (Ia) sind jene wiederum bevorzugt, bei denen die Reste R¹ bis R³ 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
25 auch durch eine Heterogruppe ausgewählt aus der Gruppe -O- und >N- substituiert sein können sowie zwei oder alle drei Reste unter Bildung einer mindestens jeweils vier Atome umfassenden, gesättigten Kette auch miteinander verbunden sein können.

Bevorzugt trägt mindestens einer der Reste am alpha-Kohlenstoffatom, also an dem direkt am Amin-Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom, zwei Wasserstoffatome.

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

35 Ganz besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als tertiäres Amin (I) ein gesättigtes Amin der allgemeinen Formel (Ia) ein.

Insbesondere setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als tertiäres Amin (I) ein Amin der allgemeinen Formel (Ia) ein, in der die Reste R¹ bis R³ unabhängig voneinander ausgewählt
40 sind aus der Gruppe C₅- bis C₈-Alkyl, insbesondere Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Tri-n-octylamin, Dimethyl-cyclohexyl-amin, Methyl-dicyclohexylamin, Dioctyl-methylamin und Dimethyl-decylamin.

In einer weiteren Ausführungsform werden Amine eingesetzt, die am alpha-Kohlenstoffatom (dem direkt am Amin-Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom), am beta-Kohlenstoffatom (dem zweiten vom Amin-Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom) oder dem gamma-Kohlenstoffatom (dem dritten vom Amin-Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom) eine Verzweigung besitzen. Hier sind Alkyl-, Aryl- und sonstige Substituenten prinzipiell denkbar, bevorzugt sind Alkyl-Gruppen wie Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Gruppen, oder Piperidylgruppen. Bei dieser Ausführungsform sind besonders bevorzugt N-Ethylpiperidin, Tri-(3-methylbutyl)-amin, Di-n-hexyl-(2-methylpropyl)-amin, Di-n-hexyl-(3-methylbutyl)-amin, Methyl-di-(2-ethylhexyl)-amin, Di-n-hexyl-(1-methyl-n-hexyl)-amin, Di-2-propyl-decylamin, Methyl-dicyclohexylamin, 1,5-Di-(1-piperidyl)-pentan.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten, Ameisensäure und tertiäres Amin (I) enthaltenden Ströme können neben der freien Ameisensäure und des freien tertiären Amins (I) im Gemisch die Ameisensäure und das tertiäre Amin (I) auch in verschiedenen anderen Formen enthalten. Die Art und Menge der einzelnen Formen kann dabei je nach den vorliegenden Bedingungen, wie etwa den relativen Mengenverhältnissen von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I), der Gegenwart weiterer Komponenten (zum Beispiel Wasser, Lösungsmittel, Nebenprodukte, Verunreinigungen) und somit letztendlich auch der Konzentration von Ameisensäure und tertiärem Amin (I), der Temperatur sowie des Drucks unterschiedlich sein. So seien beispielsweise folgende denkbare Formen erwähnt:

- Ammoniumformiat (Molverhältnis Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von 1) beziehungsweise Ameisensäure-reiches Addukt mit dem tertiären Amin (I) (Molverhältnis Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von > 1).
- Ionische Flüssigkeit.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Art und Menge der einzelnen Formen unerheblich.

Der Schritt (c) zuzuführende flüssige Strom aus Schritt (b) kann optional auch sogenannte Lösungsmittel enthalten.

Falls ein Lösungsmittel eingesetzt werden soll, ist es insbesondere bei der bevorzugten Variante, bei der sich im Sumpfaustrag aus der in Schritt (c) genannten Destillationsvorrichtung zwei flüssige Phasen bilden, vorteilhaft, dass dieses nicht oder nur unwesentlich mit dem tertiären Amin (I), aber gut mit der Ameisensäure-haltigen Amin-Phase mischbar ist und sich in Schritt (d) somit eher in der unteren Flüssigphase wiederfindet. Hierzu hat sich als Maßgröße ein elektrostatischer Faktor, auch EF abgekürzt, von bevorzugt $\geq 200 \cdot 10^{-30}$ Cm, bezogen auf 25°C, herausgestellt. Der elektrostatische Faktor EF ist definiert als das Produkt der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r und dem Dipolmoment μ des Lösungsmittels (siehe beispielsweise C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim 2003, Kapitel 3.2, Seite 67 unten bis Seite 68 oben). Dieser be-

vorzugte Wert stellt sicher, dass das optionale Lösungsmittel eine gewisse Mindestpolarität aufweist und in Schritt (d) mit der unteren Flüssigphase mischbar ist.

- 5 Der Einsatz von Lösungsmitteln kann, abhängig vom jeweiligen System (zum Beispiel Art des tertiären Amins (I), Konzentrationen, Temperatur, Druck und dergleichen), beispielsweise die Trennung der beiden Flüssigphasen verbessern.

10 Als Stoffklassen, die als optionales Lösungsmittel besonders geeignet sind, kommen insbesondere Ameisensäureester, Diöle sowie deren Ameisensäureester, Polyole sowie deren Ameisensäureester, Sulfone, Sulfoxide, offenkettige oder cyclische Amide sowie Gemische der genannten Stoffklassen in Frage.

Als geeignete Diöle und Polyole sind beispielsweise Ethylenglykol ($EF = 290,3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), Diethylenglykol ($EF = 244,0 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), Triethylenglykol, Polyethylenglykol, 15 1,3-Propandiol ($EF = 285,6 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol ($EF = 262,7 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), Dipropylenglykol, 1,5-Pentandiol ($EF = 212,5 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), 1,6-Hexandiol und Glycerin genannt. Diöle und Polyole können aufgrund ihrer OH-Gruppen in Gegenwart von Ameisensäure verestert werden. Dies geschieht beim erfindungsgemäßen Verfahren vor allem in Schritt (c) bei der thermischen Trennung des Ameisensäure und tertiäres Amin (I) enthaltenden Stroms in 20 der genannten Destillationsvorrichtung. Da die entstehenden Ameisensäureester ein sehr ähnliches Phasenverhalten zeigen, sind diese als Lösungsmittel im Allgemeinen ebenso gut geeignet. Auch das bei der Veresterung entstehende Wasser ist bei der thermischen Trennung unschädlich. Eine Aufpegelung des Wassers im kontinuierlichen Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt nicht, da Wasser in diesen geringen Mengen in der Destillationsvorrichtung 25 über einen Seitenabzug abgetrennt werden kann.

Als geeignete Sulfoxide sind beispielsweise Dialkylsulfoxide, vorzugsweise C_1 - bis C_6 -Dialkylsulfoxide, insbesondere Dimethylsulfoxid ($EF = 627,1 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) genannt.

30 Als geeignete offenkettige oder cyclische Amide sind beispielsweise Formamid ($EF = 1243,2 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), N-Methylformamid ($EF = 2352,9 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), N,N-Dimethylformamid ($EF = 396,5 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), N-Methylpyrrolidon ($EF = 437,9 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$), Acetamid und N-Methylcaprolactam genannt.

35 Je nachdem kann es aber auch vorteilhaft sein, gerade ein eher unpolares Lösungsmittel mit $< 200 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$, bezogen auf 25°C , einzusetzen. Unpolare Lösungsmittel können gegebenenfalls die Konzentration an Ameisensäure in der oberen Flüssigphase verringern.

40 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man in Schritt (a) in Gegenwart von Wasser eine Ameisensäurequelle ein, welche Methylformiat enthält und aus welcher ein flüssiger Strom enthaltend Ameisensäure, tertiäres Amin (I) und Methanol durch Hydrolyse von Methylformiat erhalten wird. Über Schritt (b) trennt man bei dieser Variante dann in der Regel neben überschüssigem Wasser auch das aus der Hydrolyse von Methylformiat entstandene Methanol ab. Das abgetrennte Methanol kann dann beispielsweise erneut in der Synthese von Methylformiat eingesetzt werden. Da Methanol einen deutlich niedrigeren Siedepunkt als Wasser aufweist und somit auch leichter aus einem entsprechenden Gemisch enthaltend Methanol, Wasser, Ameisensäure und tertiäres Amin (I) destillativ abtrennbar ist, ist es bei dieser Variante vorteilhaft, Methanol gleich als separaten Strom aus dem aus Schritt (a) erhaltenen Strom abzutrennen.

Wird bei der im vorangehenden Absatz genannten Variante Methanol abgetrennt, ist es besonders vorteilhaft, in Schritt (b) auch gleich einen weiteren Strom enthaltend nicht umgesetztes Methylformiat abzutrennen und letzteres zu Schritt (a) rückzuführen. Dadurch kann die Ausbeute an Ameisensäure bezogen auf das eingesetzte Methylformiat deutlich gesteigert werden. Da Methylformiat einen deutlich niedrigeren Siedepunkt als Methanol aufweist und somit noch leichter aus einem entsprechenden Gemisch enthaltend Methylformiat, Methanol, Wasser, Ameisensäure und tertiäres Amin (I) destillativ abtrennbar ist, ist es bei dieser Variante vorteilhaft, Methylformiat und Methanol gleich als separate Ströme aus dem aus Schritt (a) erhaltenen Strom abzutrennen. Dies kann beispielsweise in zwei separaten Destillationsvorrichtungen erfolgen, bei denen in der ersten Kolonne Methylformiat und in der zweiten Methanol abgetrennt wird. Es ist aber beispielsweise auch möglich beide Komponenten in einer einzigen Destillationsvorrichtung in separaten Strömen abzutrennen. Methylformiat kann dabei beispielsweise als Kopfprodukt und Methanol als Seitenstromprodukt gewonnen werden.

Die Hydrolyse von Methylformiat in Schritt (a) erfolgt üblicherweise in einem Temperaturbereich von 80 bis 150°C und einem Druckbereich von 0,4 bis 25 MPa abs. Als Vorrichtung zur Durchführung der Hydrolyse in Schritt (a) können prinzipiell alle Vorrichtungen eingesetzt werden, in denen eine exotherme Umsetzung von Fluidströmen möglich ist. Als Beispiele seien etwa Rührkessel, Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren, jeweils ohne Einbauten oder mit Einbauten (wie beispielsweise Schüttungen, Füllkörper, Lochbleche und dergleichen) genannt. Die Hydrolyse erfolgt bevorzugt unter Wärmeabfuhr oder adiabatisch.

In einer anderen bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man in Schritt (a) eine Ameisensäurequelle ein, welche Kohlendioxid, Wasserstoff und einen homogenen Katalysator enthält und aus welcher ein flüssiger Strom enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) durch homogen-katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid erhalten wird. Wurde Schritt (a) zudem in Gegenwart von Wasser und/oder Methanol durchgeführt, welches eine besonders bevorzugte Ausführungsform dieser Variante ist, trennt man dann in der Regel in Schritt (b) Wasser und/oder Methanol wieder ab, wobei im Falle der Abtrennung von Methanol dieses be-

vorzugt wieder zu Schritt (a) zurückgeführt wird. Methanol sowie Wasser dienen bei dieser Variante in erster Linie als polare Lösungsmittel.

Die spezifischen Schritte und Verfahrensmerkmale zur homogen-katalysierten Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure in Gegenwart von Wasser und Methanol sind in PCT/EP 2011/060012 beschrieben.

Als Homogenkatalysator wird dabei bevorzugt eine metallorganische Komplexverbindung enthaltend ein Element aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems eingesetzt. Die Komplexverbindung enthält weiterhin bevorzugt mindestens eine Phosphingruppe mit mindestens einem unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen aliphatischen Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei einzelne Kohlenstoffatome auch durch >P- substituiert sein können. Die Hydrierung erfolgt bevorzugt bei 20 bis 200°C sowie bei 0,2 bis 30 MPa abs. Der Austrag aus der Hydrierstufe (a) ist bevorzugt zweiphasig. Die Oberphase enthält tertiäres Amin (I) und Homogenkatalysator, die Unterphase Ameisensäure, tertiäres Amin (I), Wasser, Methanol sowie ebenfalls Homogenkatalysator. Beide Phasen werden getrennt und die tertiäres Amin (I) und Homogenkatalysator enthaltende Oberphase zur Hydrierstufe (a) rückgeführt. Die Unterphase, enthaltend Ameisensäure, tertiäres Amin (I), Wasser, Methanol sowie Homogenkatalysator, wird bevorzugt mit tertiärem Amin (I) extrahiert, um den Großteil des darin vorhandenen Homogenkatalysators zu extrahieren und zusammen mit dem tertiären Amin (I) ebenfalls zur Hydrierstufe (a) rückzuführen. Der verbleibende Rest der Unterphase, welcher Ameisensäure, tertiäres Amin (I), Wasser und Methanol enthält, wird dann Schritt (b) zugeführt, um dann, wie oben beschrieben, Methanol sowie erfindungsgemäß Wasser und organische Abbauprodukte des tertiären Amins (I) abzutrennen.

Auch hinsichtlich der weiteren Aufarbeitung sei ergänzend auf die in PCT/EP 2011/060012 genannten, spezifischen Schritte und Verfahrensmerkmale verwiesen.

Fig. 1 zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm einer allgemeinen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Darin haben die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutung:

- A = Vorrichtung zur Erzeugung eines Ameisensäure und tertiäres Amin (I) enthaltenden Stroms
- B = Vorrichtung zur Abtrennung von Nebenprodukten
- C = Destillationsvorrichtung
- D = Phasentrenngefäß
- F = Destillationsvorrichtung

Über Strom (1) wird eine Ameisensäurequelle und über Strom (8c) tertiäres Amin (I) der Vorrichtung A zur Erzeugung eines Ameisensäure und tertiäres Amin (I) enthaltenden Stroms zugeführt. Wie bereits weiter oben erläutert, kann die zuzuführende Ameisensäurequelle beispielsweise Ameisensäure in chemisch gebundener Form oder einer Vorstufe enthalten, durch

- die in Vorrichtung A Ameisensäure durch chemische Reaktion erzeugt wird. Der Ameisensäure und tertiäres Amin (I) enthaltende Strom (2) wird aus Vorrichtung A abgezogen und zur Abtrennung von Nebenkomponenten der Vorrichtung B zugeführt. Bei dieser kann es sich beispielsweise um eine Destillationsvorrichtung handeln, in der leichtsiedende Nebenkomponenten destillativ entfernt werden. Abgetrennte Nebenkomponenten werden über Strom (3) entnommen. Über Strom (4) wird der an Ameisensäure und tertiärem Amin (I) aufkonzentrierte Strom der Destillationsvorrichtung C zugeführt. Darin erfolgt die destillative Abtrennung von Ameisensäure als Strom (5). Der Sumpf der Destillationsvorrichtung C wird als Strom (6) zur Phasentrennung dem Phasentrenngefäß D zugeführt. Die untere Flüssigphase wird als Strom (7) zur Destillationsvorrichtung C rückgeführt. Die obere Flüssigphase wird als Strom (8a) entnommen und zur Destillationsvorrichtung F geführt. In dieser werden Leichtsieder destillativ als Strom (8z) entfernt und der von Leichtsiedern abgereicherte Strom als Strom (8c) zur Vorrichtung A rückgeführt.
- Fig. 2 zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm einer abgewandelten, bevorzugten Ausführungsform, bei der nur ein Teil der oberen Flüssigphase aus dem Phasentrenngefäß D der Destillationsvorrichtung F zur Abtrennung von Leichtsiedern zugeführt wird. Der andere Teil wird über Strom (8b) und nachfolgend (8c) direkt zur Vorrichtung A rückgeführt.
- Die Rückführung des von Leichtsiedern abgereicherten Stroms aus der Destillationsvorrichtung F kann an andere Stellen im Verfahren erfolgen. So zeigt Fig. 3 durch die gestrichelt dargestellten Ströme (8y(i)) bis (8y(iii)) beispielsweise Rückführungen zur Vorrichtung A, zur Vorrichtung B sowie zum Phasentrenngefäß D. Die gestrichelt dargestellten Ströme sind als Alternativen zu verstehen, die jeweils einzeln oder in Kombination vorliegen können. Die Rückführung kann aber beispielsweise auch an anderen Stellen des Verfahrens, wie zum Beispiel in die Destillationsvorrichtung C, erfolgen.

- Fig. 4 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform, bei der die erfindungsgemäße Abtrennung der Leichtsieder gemäß der in Fig. 2 gezeigten Variante mit einer besonderen Variante zur Abtrennung der Nebenkomponenten kombiniert ist. Diese besondere Variante ist vor allem in Gegenwart von Wasser als Nebenkomponente vorteilhaft und ermöglicht in einem Schritt auch die Abtrennung von organischen Abbauprodukten des tertiärenamins (I), welche sich beim erfindungsgemäßen Verfahren bilden, ohne diese in nennenswertem Umfang in die Destillationsvorrichtung C weiterzuleiten. In Fig. 4 hat der zusätzliche Buchstabe E dabei folgende Bedeutung:
- E = Phasentrenngefäß

- Der Ameisensäure, tertiäres Amin (I) und Wasser enthaltende Strom (2) wird aus Vorrichtung A abgezogen und zur Abtrennung von Wasser und organischen Abbauprodukten des tertiärenamins (I) der Vorrichtung B zugeführt. Bei dieser kann es sich beispielsweise um eine Destillationsvorrichtung handeln. Abgetrenntes Wasser und organische Abbauprodukte des tertiärenamins (I) werden über Strom (3) entnommen und dem Phasentrenngefäß E zugeführt. Darin bilden sich zwei Flüssigphasen aus. Die untere, Wasser enthaltende Flüssigphase wird als

Strom (3x) zur Vorrichtung A rückgeführt. Die obere, an organischen Abbauprodukten des tertiären Amins (I) angereicherte Flüssigphase wird als Strom (3y) entnommen und aus dem Verfahren ausgeschleust. Über Strom (4) wird der an Ameisensäure und tertiärem Amin (I) aufkonzentrierte Strom der Destillationsvorrichtung C zugeführt.

5

Im Bereich der Destillationsvorrichtung C und der Phasentrennung D sind verschiedene Ausgestaltungsformen möglich. Sie unterscheiden sich nicht nur darin, ob die Phasentrennung in einem separaten Behälter oder integriert im Sumpf der Destillationskolonne erfolgt, sondern auch im Ort der Zugabe des Ameisensäure und tertiären Amin (I) enthaltenden Stroms zur Destillationsvorrichtung und in der Stromführung zwischen dem Kolonnenbehälter und dem Sumpfdampfer sowie der Entnahmestelle des Sumpfaustrags. Die in PCT/EP-Az. 2011/060,770 in Fig. 2 bis 7 dargestellten und im Text beschriebenen Ausführungsformen sind auch im Rahmen des bevorzugten, erfindungsgemäßen Verfahrens anwendbar.

10

Im Folgenden sind zwei bevorzugte Ausführungsformen zu bevorzugten Anwendungsfeldern des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

15

Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat

Eine bevorzugte Ausführungsform zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat ist in Fig. 5 durch ein vereinfachtes Blockdiagramm wiedergegeben.

20

Darin haben die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutung:

- 25 A = Vorrichtung zur Hydrolyse von Methylformiat und Erzeugung eines Ameisensäure, tertiäres Amin (I) und Wasser enthaltenden Stroms
- B = Destillationsvorrichtung zur Abtrennung von Methylformiat, Methanol und Wasser
- C = Destillationsvorrichtung zur Gewinnung von Ameisensäure
- 30 D = Phasentrenngefäß
- F = Destillationsvorrichtung

30

Methylformiat (Ströme (1a) und (3b)), Wasser (Ströme (1b) und (3c)) sowie tertiäres Amin (I) (Strom (8c)) werden der Vorrichtung A zugeführt. Durch Hydrolyse von Methylformiat entsteht ein Ameisensäure, tertiäres Amin (I), Methanol, Wasser und Methylformiat enthaltender Strom, der als Strom (2) aus der Vorrichtung A entnommen und der Vorrichtung B zugeführt wird. Der Methylformiat-Umsatz und somit die Zusammensetzung des Stroms (2) hängt in erster Linie von den relativen Zulaufmengen der drei Feedströme Methylformiat, Wasser und tertiäres Amin (I) zur Vorrichtung A, der Art des eingesetzten tertiären Amins (I), der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur ab. Die für das jeweilige Reaktionssystem sinnvollen Bedingungen können vom Fachmann beispielsweise durch Vorversuche leicht ermittelt werden. In Strom (2) beträgt das

35

40

Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) üblicherweise 0,5 bis 5, bevorzugt 0,5 bis 3, wobei natürlich auch Abweichungen von diesem Bereich möglich sind.

In der Destillationsvorrichtung B werden von Strom (2) nun nicht umgesetztes Methylformiat (Strom (3b)), bei der Hydrolyse gebildetes Methanol (Strom (3a)) sowie Wasser und organische Abbauprodukte des tertiärenamins (I) (Strom (3c)) abgetrennt. Strom (3b), enthaltend den nicht umgesetzten Einsatzstoff Methylformiat, wird zur Vorrichtung A rückgeführt. Das über Strom (3a) abgetrennte Methanol kann beispielsweise erneut zur Herstellung von Methylformiat eingesetzt werden. Strom (3c) wird ebenfalls zur Vorrichtung A rückgeführt. Ameisensäure und tertiäres Amin (I) werden via Strom (4) entnommen. Dieser enthält zudem noch Restmengen an Wasser. Je nach Ausführung des Verfahrens können diese einige Gewichtsprozent oder sogar einige zehn Gewichtsprozent des Stroms (4) ausmachen. Bevorzugt liegt der Wassergehalt in Strom (4) bei ≤ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bei ≤ 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei ≤ 5 Gew.-%. Das Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) wird durch die Destillationsvorrichtung B nicht oder nur unwesentlich verändert, so dass dieses auch in Strom (4) üblicherweise 0,5 bis 5, bevorzugt 0,5 bis 3, beträgt, wobei natürlich auch Abweichungen von diesem Bereich möglich sind.

Strom (4) wird der Destillationsvorrichtung C zugeführt. Darin wird die Ameisensäure über Strom (5) als Kopfprodukt, über Strom (5a) als Seitenprodukt und/oder über Strom (5b) als Seitenprodukt destillativ entfernt. Je nach den Rahmenbedingungen, das heißt vor allem der Zusammensetzung des Zufuhrstroms (4) zur Destillationsvorrichtung C sowie der gewünschten Reinheit der Ameisensäure, kann in der vorliegenden Ausführungsform Ameisensäure als Strom (5) über Kopf oder als Strom (5a) als Seitenprodukt erhalten werden. Wasserhaltige Ameisensäure wird dann als Seitenprodukt über Strom (5a) beziehungsweise (5b) entnommen. Im Einzelfall mag es sogar ausreichen, Ameisensäure beziehungsweise wasserhaltige Ameisensäure lediglich über Strom (5) als Kopfprodukt zu entfernen. Je nach konkreter Ausführungsform kann somit der Seitenstrom (5b) oder sogar beide Seitenströme (5a) und (5b) entfallen. Die Destillationsvorrichtung C kann natürlich auch die in Fig. 2 bis 7 der PCT/EP-Az. 2011/060,770 offenbarten Ausgestaltungsformen aufweisen.

Das Sumpfprodukt der Destillationsvorrichtung C wird als Strom (6) dem Phasentrenngefäß D zugeführt. Alternativ kann der Phasenabscheider D auch in die Destillationsvorrichtung C integriert sein. Im Phasentrenngefäß D wird das Sumpfprodukt in zwei Flüssigphasen getrennt. Zwischen der Destillationsvorrichtung C und dem Phasentrenngefäß D kann optional zur Abkühlung des entnommenen Sumpfstroms beispielsweise auch ein Wärmetauscher zwischengeschaltet sein. Eine niedrigere Phasentrenntemperatur führt zwar im Regelfall zu einer etwas besseren Trennung hinsichtlich des Ameisensäuregehalts, verursacht jedoch aufgrund des Einsatzes eines Wärmetauschers zusätzlichen Aufwand und Energieverbrauch. Vor- und Nachteile sind daher jeweils abzuwägen. Die untere Flüssigphase aus dem Phasentrenngefäß D wird über Strom (7) zur Destillationsvorrichtung C rückgeführt. Dabei kann die untere Flüssigphase auch vorgewärmt werden. Dies kann durch einen energetisch separaten Wärmetauscher oder

durch Wärmeintegration mit dem zur Kühlung des Sumpfaustrags aus der Destillationsvorrichtung C eingesetzten Wärmetauscher erfolgen oder einer Kombination aus beiden.

Die obere Flüssigphase aus dem Phasentrenngefäß D wird über Strom (8a) entnommen. Ein

- 5 Teilstrom (8x) wird zur Destillationsvorrichtung F geführt. In dieser werden Leichtsieder destillativ als Strom (8z) entfernt und der von Leichtsiedern abgereicherte Strom als Strom (8y) und nachfolgend (8c) zur Vorrichtung A rückgeführt. Der verbleibende, andere Teilstrom (8b) wird direkt via Stroms (8c) zur Vorrichtung A rückgeführt.
- 10 Bei einer anderen, bevorzugten Ausführungsform zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat wird gemäß Fig. 6 der Methylformiat-Strom (1a) in die Destillationsvorrichtung B gegeben. Diese Ausführungsform ist im Allgemeinen vorteilhaft, wenn das als Strom (1a) zur Verfügung stehende Methylformiat noch mit Restmengen an Methanol verunreinigt ist, beispielsweise durch eine vorangestellte Methylformiat-Synthesestufe mit Methanol-
- 15 Teilumsatz und unvollständiger Aufarbeitung des Methylformiats. Durch die direkte Zufuhr von Strom (1a) in die Destillationsvorrichtung B kann somit das enthaltene Methanol als Strom (3a) abgetrennt und beispielsweise zur Methylformiat-Synthesestufe rückgeführt werden. Durch diese Variante ist es möglich, in der Methylformiat-Synthesestufe sogar ganz auf eine Methylformiat/Methanol-Trennung zu verzichten und somit eine ganze Destillationskolonne und somit im
- 20 laufenden Betrieb auch Energie einzusparen.

Bei einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat wird gemäß Fig. 7 sowohl der Methylformiat-Strom (1a) als auch

25 Stroms (1b) in die Destillationsvorrichtung B gegeben. Hinsichtlich des Wasser-Stroms (1b) ist diese Ausführungsform im Allgemeinen vorteilhaft, wenn Heißkondensat oder Dampf als Wasserquelle zur Verfügung steht, da hierdurch die darin gespeicherte thermische Energie in der Destillationsvorrichtung B genutzt werden kann.

- 30 Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass es in einer weiteren Ausführungsform natürlich auch möglich ist, den Methylformiat-Strom (1a) in die Vorrichtung A zu geben, den Wasser-Strom (1b) jedoch in die Destillationsvorrichtung B. Dies ist beispielsweise vorteilhaft, wenn Niederdruck-Überschussdampf zur Verfügung steht.

- 35 Auch bei der Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat ist es natürlich auch möglich und sogar vorteilhaft, die in den Fig. 5 bis 7 gezeigten Varianten mit der in Fig. 4 gezeigten, speziellen Abtrennung der Nebenkomponenten zu kombinieren. Exemplarisch ist dies als Kombination der Varianten aus Fig. 4 und 5 in Fig. 8 dargestellt.

- 40 Ebenso ist es möglich, in den in Fig. 5 bis 8 gezeigten Varianten, ähnlich wie im Zusammenhang mit Fig. 3 bereits erwähnt, den von Leichtsiedern abgereicherten Strom aus der Destillationsvorrichtung F nicht nur zur Vorrichtung A rückzuführen, sondern auch oder ausschließlich an andere Stellen im Verfahren zu führen. So zeigt Fig. 9 durch die gestrichelt dargestellten Strö-

me (8y(i)) bis (8y(iv)) beispielsweise Rückführungen zur Vorrichtung A, zur Vorrichtung B (zwei verschiedene Zugabestellen) sowie zum Phasentrenngefäß D. Die gestrichelt dargestellten Ströme sind als Alternativen zu verstehen, die jeweils einzeln oder in Kombination vorliegen können. Selbstverständlich sind nicht dargestellte Rückführungen, wie z.B. in die Destillationsvorrichtung C, ebenfalls denkbar.

Bei den Varianten der Fig. 5 bis 9 sind hinsichtlich der Ausgestaltungsform der Destillationsvorrichtung B spezifische Varianten mit einer, zwei oder sogar drei Destillationskolonnen möglich. Fig. 10a zeigt eine Ausgestaltungsform mit einer Destillationskolonne. Fig. 10b bis 10e zeigen verschiedene Ausgestaltungsformen mit zwei Destillationskolonnen. Fig. 11a bis 11c zeigen verschiedene Ausgestaltungsformen mit drei Destillationskolonnen. Bevorzugt zur Ausgestaltung der Destillationsvorrichtung B sind die Varianten mit einer oder zwei Destillationskolonnen. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass insbesondere bei den Ausgestaltungsformen mit einer oder zwei Destillationskolonnen diese auch als thermisch gekoppelte oder Trennwandkolonne ausgestaltet sein können.

Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid

Eine bevorzugte Ausführungsform zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid ist in Fig. 12 durch ein vereinfachtes Blockdiagramm wiedergegeben.

Darin haben die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutung:

- A = Vorrichtung zur Hydrierung von Kohlendioxid und Erzeugung eines Ameisensäure, tertiäres Amin (I) und Wasser enthaltenden Stroms
- A1 = Hydrierreaktor
- A2 = Phasentrenngefäß
- A3 = Extraktionseinheit
- B = Destillationsvorrichtung zur Abtrennung von Methanol, Wasser und organischen Abbauprodukten des tertiären Amins (I)
- C = Destillationsvorrichtung zur Gewinnung von Ameisensäure
- D = Phasentrenngefäß
- F = Destillationsvorrichtung

Kohlendioxid (Strom (1a)), Wasserstoff (Strom (1b)) sowie tertiäres Amin (I) (Strom (8c)) werden dem Hydrierreaktor A1 in Vorrichtung A zugeführt. Im Hydrierreaktor A1 erfolgt in Gegenwart eines Homogenkatalysators sowie von Wasser und Methanol als Lösungsmittel die Hydrierung unter Bildung eines Ameisensäure, tertiäres Amin (I), Methanol, Wasser und Homogenkatalysator enthaltenden Stroms (2a). Dieser wird dem Phasentrenngefäß A2 zugeführt, in dem sich zwei flüssige Phasen bilden. Die obere Flüssigphase, enthaltend tertiäres Amin (I) und Homogenkatalysator, wird über Strom (2b) zum Hydrierreaktor A1 rückgeführt. Die untere Flüssigphase, enthaltend Ameisensäure, tertiäres Amin (I), Wasser, Methanol sowie ebenfalls Ho-

mogenkatalysator, wird über Strom (2c) zur Extraktionseinheit A3 geleitet. In dieser werden über das als Strom (8) zugeführte tertiäre Amin (I) die Reste des noch vorhandenen Homogenkatalysators weitgehend extrahiert und zusammen mit dem tertiären Amin (I) als Strom (2d) zum Hydrierreaktor A1 rückgeführt. Als Strom (2) wird somit ein Ameisensäure, tertiäres Amin (I) und Wasser enthaltender Strom erhalten und der Destillationsvorrichtung B zugeführt.

In der Destillationsvorrichtung B werden von Strom (2) Methanol (Strom (3b)) sowie Wasser und organische Abbauprodukte des tertiären Amins (I) (Strom (3c)) abgetrennt. Strom (3b), enthaltend Methanol, wird zum Hydrierreaktor A1 in Vorrichtung A rückgeführt. Strom (3c) wird ebenfalls zum Hydrierreaktor A1 in Vorrichtung A rückgeführt. Ameisensäure und tertiäres Amin (I) werden via Strom (4) entnommen und zur Destillationsvorrichtung C geleitet. Hinsichtlich der Verfahrensschritte betreffend die Destillationsvorrichtung C, das Phasentrenngefäß D sowie die Destillationsvorrichtung F sei auf die obige Beschreibung zur Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrolyse von Methylformiat verwiesen.

Natürlich ist es auch bei der Gewinnung von Ameisensäure durch Hydrierung von Kohlendioxid möglich, ähnlich wie im Zusammenhang mit Fig. 3 bereits erwähnt, den von Leichtsiedern abgereicherten Strom aus der Destillationsvorrichtung F nicht nur zur Vorrichtung A rückzuführen, sondern auch oder ausschließlich an andere Stellen im Verfahren zu führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Gewinnung von Ameisensäure in hoher Ausbeute und hoher Konzentration durch thermische Trennung eines Stroms enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin.

Durch die erfindungsgemäße Abtrennung von Leichtsiedern aus der oberen Flüssigphase der Phasentrennung des Sumpfaustrags aus der thermischen Trennung des Ameisensäure und tertiäres Amin enthaltenden Stroms kann deren Konzentration im System auf einem niedrigen Niveau gehalten werden. Dadurch wird eine schleichende Aufpegelung an Leichtsiedern vermieden und somit einer langsamen Erhöhung des Energieverbrauchs in der Destillationsvorrichtung zur thermischen Trennung des Ameisensäure und tertiäres Amin enthaltenden Stroms, sowie einer langsamen Verschlechterung der Ameisensäure-Qualität infolge zunehmender Verunreinigung mit Leichtsiedern effektiv entgegengewirkt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit über längere Betriebszeiten hinweg einen sehr stabilen Betrieb bei gleichzeitig konstant hoher Reinheit der produzierten Ameisensäure. Die zu gewinnende Ameisensäure besitzt eine niedrige Farbzahl sowie eine hohe Farbzahlstabilität. Das Verfahren ist einfach, zuverlässig und auch energie günstig durchführbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere auch besonders vorteilhaft in Verbindung mit der Hydrolyse von Methylformiat als Ameisensäurequelle einsetzbar und besitzt gegenüber den derzeit großtechnisch ausgeübten Betriebsverfahren der Methylformiat-Hydrolyse mit nachgeschalteter Entwässerung mittels eines Extraktionshilfsmittels oder einer Zweidruckdestillation technische und wirtschaftliche Vorteile.

Beispiele

Laboranlage 1 (für Vergleichsbeispiel 1)

- 5 Laboranlage 1 diene zur Untersuchung des kontinuierlichen Verfahrens ohne Anwendung der vorliegenden Erfindung. Das vereinfachte Blockdiagramm von Laboranlage 1 ist in Fig. 13 dargestellt. Darin haben die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutung:

- 10 A1 = Rührkessel (Volumen 0,3 L, elektrisch beheizt)
 A2,3,4 = jeweils Rohrreaktor (Innendurchmesser 80 mm, Länge 1200 mm, gefüllt mit 2 mm-Glaskugeln, elektrisch beheizt)
 X = Mischbehälter (Volumen 5 L)
 Y = Behälter (Volumen 5 L)
 15 B1 = Destillationsvorrichtung mit Kolonnenkörper (Innendurchmesser 55 mm, bestückt mit zwei Gewebepackungen mit je 1,3 m Packungshöhe und einer spezifischen Oberfläche von $750 \text{ m}^2/\text{m}^3$, wobei sich der Zulauf von Strom (2) zwischen den beiden Gewebepackungen befand), ölbeheiztem Fallfilmverdampfer und Kondensator sowie regelbarem Rücklaufteiler am Kolonnenkopf
 20 B2 = Destillationsvorrichtung mit Kolonnenkörper (Innendurchmesser 55 mm, bestückt mit 12 Glockenböden im Abtriebsteil und 10 Glockenböden im Verstärkungsteil, wobei sich der Zulauf von Strom (3d) zwischen beiden Teilen und der Zulauf von Strom (5b) im Abtriebsteil befand), ölbeheiztem Fallfilmverdampfer und Kondensator sowie regelbarem Rücklaufteiler am Kolonnenkopf
 25 C1 = Kolonnenkörper (Innendurchmesser 43 mm, bestückt mit einer Gewebepackung oberhalb des Sumpfes mit einer Packungshöhe von 0,66 m und einer spezifischen Oberfläche von $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ sowie einer weiteren Gewebepackung mit einer Packungshöhe von 1,82 m und einer spezifischen Oberfläche von $750 \text{ m}^2/\text{m}^3$, wobei sich der Seitenabzug von Strom (5b) zwischen beiden Gewebepackungen befand) und Kondensator sowie regelbarem Rücklaufteiler am Kolonnenkopf
 30 C2 = Ölbeheizter Fallfilmverdampfer
 D = Separates Phasentrenngefäß (Volumen 0,3 L, ölbeheizt)
 35

Die Apparate und Leitungen bestanden aus einer Nickelbasislegierung mit der Werkstoffnummer 2.4610. Die Erfassung der Massenströme erfolgte mit einem Coriolis-Durchflussmesser. Laboranlage 1 wurde kontinuierlich betrieben.

- 40 Bei allen Versuchen in der Laboranlage 1 wurde der Gehalt an Ameisensäure jeweils durch potentiometrische Titration mit 0,5 N NaOH in Wasser und der Gehalt an Wasser nach Karl Fi-

scher bestimmt. Alle anderen organischen Komponenten wurden jeweils gaschromatographisch bestimmt.

Laboranlage 2 (für erfindungsgemäßes Beispiel 2)

5

Laboranlage 2 ist die um ein separates Phasentrenngefäß für Strom (3c) erweiterte Laboranlage 1 und diente zur Untersuchung des kontinuierlichen Verfahrens unter Anwendung der vorliegenden Erfindung. Das vereinfachte Blockdiagramm von Laboranlage 2 ist in Fig. 14 dargestellt. Darin hat der ergänzte Buchstabe folgende Bedeutung:

10

- E = Phasentrenngefäß
- F = Destillationsvorrichtung mit Kolonnenkörper (Innendurchmesser 30 mm, bestückt mit 1 m Sulzer CY Packung ($750\text{m}^2/\text{m}^3$), wobei sich der Zulauf von Strom (9a) unterhalb der Packung befand), ölbeheiztem Sumpfgefäß sowie regelbarem Rücklaufverteiler am Kolonnenkopf

15

Im Übrigen wird auf die Beschreibung der Laboranlage 1 verwiesen.

Beispiel 1

20 (Vergleichsbeispiel)

Beispiel 1 wurde in der Laboranlage 1 durchgeführt. Über Strom (1a) wurden über Dosierpumpen 1760 g/h Methylformiat und über Strom (1c) 849 g/h Wasser in den Rührkessel A1 zudosiert. Strom (1c) wurde dem Mischbehälter X entnommen, der sich aus Frischwasser via Strom (1b) und Recycle-Wasser aus der Destillationsvorrichtung B2 via Strom (3c) zusammensetzte. Strom (1b) wurde so gewählt, dass die Summe von Strom (1b) und Strom (3c) dem gewünschten Strom (1c) ergab. Der Rührkessel A1 wurde bei 110°C und 1,3 MPa abs betrieben. Der Austrag wurde in Rohrreaktor A2 geleitet, der ebenfalls bei 110°C und 1,3 MPa abs betrieben wurde. Der Austrag von Rohrreaktor A2 wurde in Rohrreaktor A3 geleitet. In diesen wurden 1964 g/h Tri-n-hexylamin über Strom (8a) zugeführt. Der Austrag von Rohrreaktor A3 wurde in Rohrreaktor A4 geleitet. In diesen wurden weitere 1661 g/h Tri-n-hexylamin über Strom (8b) zugeführt. Die Ströme (8a) und (8b) wurden dabei aus dem Behälter Y entnommen, der dazu diente das über Strom (8) rückgeführte Tri-n-hexylamin auf die beiden Rohrreaktoren A3 und A4 zu verteilen. Der Betrieb von Rohrreaktor A3 erfolgte bei 115°C und 1,3 MPa abs, der von Rohrreaktor A4 bei 110°C und 1,3 MPa abs. Als Strom (2) wurde ein Produktgemisch enthaltend 58,4 Gew.-% Tri-n-hexylamin, 16,4 Gew.-% Ameisensäure, 12,3 Gew.-% Methanol, 7,8 Gew.-% Wasser und 6,9 Gew.-% Methylformiat gewonnen.

25

30

35

40

Strom (2) wurde entspannt und in den Kolonnenkörper der Destillationsvorrichtung B1 geleitet. Bei einem Kopfdruck von 0,18 MPa abs und einem Rücklaufverhältnis von 2,5 wurde als Kopfprodukt Strom (3ab) ein Gemisch enthaltend gebildetes Methanol und nicht umgesetztes Methylformiat abgezogen. Als Sumpfprodukt wurde als Strom (3d) 5012 g/h eines Gemisches ent-

haltend 71,2 Gew.-% Tri-n-hexylamin, 9,1 Gew.-% Wasser, 20,7 Gew.-% Ameisensäure und 0,1 Gew.-% Methanol erhalten. Die Sumpftemperatur in B1 betrug 117°C.

5 Strom (3d) wurde in den Kolonnenkörper der Destillationsvorrichtung B2 geleitet. Zusätzlich wurden über Strom (5b) 277 g/h des Seitenabzugs aus dem Kolonnenkörper der Destillationsvorrichtung C1 zugeführt, welcher 79,3 Gew.-% Ameisensäure und 16,6 Gew.-% Wasser enthielt. Als Kopfprodukt der Destillationsvorrichtung B2 wurden bei einem Kopfdruck von 0,10 MPa abs und einem Rücklaufverhältnis von 0,71 450 g/h von Strom (3c) abgezogen. Strom (3c), der 98,8 Gew.-% Wasser und 0,3 Gew.-% Ameisensäure enthielt, wurde dem
10 Mischbehälter X zur Rückführung in den Rührkessel A1 zugeführt.

Über Strom (4) wurden als Sumpfprodukt bei einer Sumpftemperatur in B2 von 160°C 4821 g/h eines Gemisches enthaltend 75,3 Gew.-% Tri-n-hexylamin, 26,0 Gew.-% Ameisensäure und 1,2 Gew.-% Wasser erhalten und von oben auf den Verdampfer C2 geführt. Der Verdampfer C2
15 und der Kolonnenkörper C1 wurden im Vakuum betrieben. Die Temperatur am unteren Ablauf des Verdampfers C2 betrug 161°C. Der gasförmige Austrag des Verdampfers wurde als Strom (6x) dem Kolonnenkörper C1 zugeführt. Dieser wurde bei einem Kopfdruck von 0,015 MPa abs und mit einem Rücklaufverhältnis von Rücklauf zu Destillat von 4 betrieben. Als Kopfprodukt von C1 wurden als Strom (5) 907 g/h 99,6 Gew.-%ige Ameisensäure erhalten. Als Seitenabzug
20 wurden 277 g/h als Strom (5b) entnommen und zum Kolonnenkörper B2 rückgeführt. Der flüssige Ablauf des Kolonnenkörpers C1 wurde als Strom (6a) oben in den Verdampfer C2 eingespeist.

Der flüssige Austrag des Verdampfers C2 wurde als Strom (6b) zum Phasentrenngefäß D geleitet. Dieses wurde bei Normaldruck und bei einer Temperatur von 80°C betrieben. Es bildeten
25 sich zwei Flüssigphasen aus. Die obere Flüssigphase wurde kontinuierlich als Strom (8) mit 3587 g/h abgezogen und in den Behälter Y gefördert. Strom (8) enthielt 95,7 Gew.-% Tri-n-hexylamin und 1,2 Gew.-% Ameisensäure. Die untere Flüssigphase wurde kontinuierlich als Strom (7) auf den Verdampfer C2 gefahren. Der verbleibende Strom wurde oben in den Verdampfer C2 eingespeist.
30

Um den oben genannten Betriebszustand zu gewährleisten, wurde die Anlage zunächst sieben Tage eingefahren. Während dieser Zeit stieg die Methyl-di-n-hexylamin-Konzentration in Strom (8) auf 0,31 Gew.-% an und stieg auch in den nachfolgenden Tagen stetig weiter. 9 Tage nach
35 dem Einfahren lag die Konzentration bereits bei 0,77 Gew.-%. Ein Ende des Anstiegs war nicht erkennbar. Die Methyl-di-n-hexylamin-Konzentration ist tabellarisch in Tabelle 1 sowie grafisch in Fig. 15 wiedergegeben.

Beispiel 1 zeigt, dass ohne die Anwendung der erfindungsgemäßen Maßnahme zur gezielten
40 Abtrennung und Ausschleusung von Leichtsiedern, im vorliegenden Beispiel insbesondere von Methyl-di-n-hexylamin, dessen Konzentration in Strom (8) kontinuierlich ansteigt. Beispiel 1 ist zudem auch ein Nachweis dafür, dass sich Methyl-di-n-hexylamin auch unter den realen Be-

triebsbedingungen bildet. Nachteile beim langfristigen Betrieb eines derartigen Verfahrens wären vorprogrammiert.

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Beispiel)

5

Beispiel 2 wurde in der Laboranlage 2 durchgeführt. Über Strom (1a) wurden über Dosierpumpen 2280 g/h Methylformiat und über Strom (1c) 950 g/h Wasser in den Rührkessel A1 zudosiert. Strom (1c) wurde dem Mischbehälter X entnommen, der sich aus Frischwasser via Strom (1b) und Recycle-Wasser aus der Destillationsvorrichtung B2 via Strom (3c) zusammensetzte.

10 Strom (1b) wurde so gewählt, dass die Summe von Strom (1b) und Strom (3c) dem gewünschten Strom (1c) ergab. Der Rührkessel A1 wurde bei 110°C und 1,3 MPa abs betrieben. Der Austrag wurde in Rohrreaktor A2 geleitet, der bei 108°C und 1,3 MPa abs betrieben wurde. Der Austrag von Rohrreaktor A2 wurde in Rohrreaktor A3 geleitet. In diesen wurden 1603 g/h Tri-n-hexylamin über Strom (8a) zugeführt. Der Austrag von Rohrreaktor A3 wurde in Rohrreaktor A4
15 geleitet. In diesen wurden weitere 1603 g/h Tri-n-hexylamin über Strom (8b) zugeführt. Die Ströme (8a) und (8b) wurden dabei aus dem Behälter Y entnommen, der dazu diente das über Strom (8) rückgeführte Tri-n-hexylamin auf die beiden Rohrreaktoren A3 und A4 zu verteilen. Der Betrieb von Rohrreaktor A3 erfolgte bei 105°C und 1,3 MPa abs, der von Rohrreaktor A4 bei 106°C und 1,3 MPa abs. Als Strom (2) wurde ein Produktgemisch enthaltend 49,8 Gew.-%
20 Tri-n-hexylamin, 16,9 Gew.-% Ameisensäure, 12,3 Gew.-% Methanol, 7,9 Gew.-% Wasser und 11,5 Gew.-% Methylformiat gewonnen.

Strom (2) wurde entspannt und in den Kolonnenkörper der Destillationsvorrichtung B1 geleitet. Bei einem Kopfdruck von 0,18 MPa abs und einem Rücklaufverhältnis von 1,4 wurde als Kopf-
25 produkt Strom (3ab) ein Gemisch enthaltend gebildetes Methanol und nicht umgesetztes Methylformiat abgezogen. Als Sumpfprodukt wurde als Strom (3d) 5007 g/h eines Gemisches enthaltend 59,5 Gew.-% Tri-n-hexylamin, 9,9 Gew.-% Wasser, 26,3 Gew.-% Ameisensäure und 0,1 Gew.-% Methanol erhalten. Die Sumpftemperatur in (B1) betrug 117°C.

30 Strom (3d) wurde in den Kolonnenkörper der Destillationsvorrichtung B2 geleitet. Zusätzlich wurden über Strom (5b) 265 g/h des Seitenabzugs aus dem Kolonnenkörper der Destillationsvorrichtung C1 zugeführt, welcher 83,2 Gew.-% Ameisensäure und 16,6 Gew.-% Wasser enthielt. Als Kopfprodukt der Destillationsvorrichtung B2 wurden bei einem Kopfdruck von 0,18 MPa abs und einem Rücklaufverhältnis von 0,25 600 g/h von Strom (3c) abgezogen.
35 Strom (3c), der 97,9 Gew.-% Wasser und 2,0 Gew.-% Ameisensäure enthielt, wurde dem Mischbehälter X zur Rückführung in den Rührkessel A1 zugeführt.

Über Strom (4) wurden als Sumpfprodukt bei einer Sumpftemperatur in B2 von 177°C 4512 g/h eines Gemisches enthaltend 63,9 Gew.-% Tri-n-hexylamin, 27,9 Gew.-% Ameisensäure und
40 1,0 Gew.-% Wasser erhalten und von oben auf den Verdampfer C2 geführt. Der Verdampfer C2 und der Kolonnenkörper C1 wurden im Vakuum betrieben. Die Temperatur am unteren Ablauf des Verdampfers C2 betrug 161°C. Der gasförmige Austrag des Verdampfers wurde als Strom

(6x) dem Kolonnenkörper C1 zugeführt. Dieser wurde bei einem Kopfdruck von 0,015 MPa abs und mit einem Rücklaufverhältnis von Rücklauf zu Destillat von 2,6 betrieben. Als Kopfprodukt von C1 wurden als Strom (5) 930 g/h 99,9 Gew.-%ige Ameisensäure erhalten. Als Seitenabzug wurden 265 g/h als Strom (5b) entnommen und zum Kolonnenkörper B2 rückgeführt. Der flüssige Ablauf des Kolonnenkörpers C1 wurde als Strom (6a) oben in den Verdampfer C2 eingespeist.

Der flüssige Austrag des Verdampfers C2 wurde als Strom (6b) zum Phasentrenngefäß D geleitet. Dieses wurde bei Normaldruck und bei einer Temperatur von 80°C betrieben. Es bildeten sich zwei Flüssigphasen aus. Die obere Flüssigphase wurde kontinuierlich als Strom (8) mit 3250 g/h abgezogen und in den Behälter Y gefördert. Strom (8) enthielt 95,1 Gew.-% Tri-n-hexylamin und 1,2 Gew.-% Ameisensäure. Die untere Flüssigphase wurde kontinuierlich als Strom (7) entnommen und oben in den Verdampfer C2 eingespeist.

Aus Behälter Y wurden werktäglich (Montag bis Freitag) jeweils 790 g entnommen und in der Destillationsvorrichtung F bei einem Kopfdruck von 15 hPa abs und einer Sumpftemperatur von 162°C destilliert. Dabei wurden jeweils ca. 35 g Kopfprodukt erhalten und verworfen. Das Kopfprodukt enthielt jeweils ca. 67,1 Gew.-% Methyl-di-n-hexylamin, ca. 0,2 Gew.-% Tri-n-hexylamin und ca. 28,5 Gew.-% Ameisensäure. Der jeweils verbliebene Sumpfaustrag wurde wieder dem Behälter Y zugeführt. An den Wochenenden (Samstag und Sonntag) erfolgte keine destillative Aufarbeitung über die Destillationsvorrichtung F.

Die Methyl-di-n-hexylamin-Konzentration in Strom (8) wurde während des Versuchs analytisch verfolgt. Sie ist tabellarisch in Tabelle 2 sowie grafisch in Fig. 16 wiedergegeben. Die gestrichelten, vertikalen Linien in Fig. 16 sollen jeweils das Wochenende (Samstag und Sonntag) symbolisieren, an dem keine destillative Aufarbeitung über die Destillationsvorrichtung F erfolgte.

Beispiel 2 zeigt, dass ohne die erfindungsgemäße Maßnahme zur gezielten Abtrennung und Ausschleusung von Leichtsiedern, im vorliegenden Beispiel insbesondere von Methyl-di-n-hexylamin, dessen Konzentration stetig steigt. So war beispielsweise am ersten Wochenende der Messungen ein Anstieg in Strom (8) von 2,99 Gew.-% auf 3,08 Gew.-% Methyl-di-n-hexylamin zu verzeichnen. Demgegenüber konnte durch die erfindungsgemäße Maßnahme in den nachfolgenden fünf Werktagen (Montag bis Freitag) die Konzentration an Methyl-di-n-hexylamin wieder entsprechend verringert werden.

Im Endergebnis konnte somit unter den gegebenen Verfahrensbedingungen die Konzentration an Methyl-di-n-hexylamin auf einem Wert um die 3 Gew.-% gehalten werden.

Beispiele 3 bis 4

(Zersetzung von Tri-n-hexylamin im Vergleich zu Methyl-di-n-hexylamin)

Beispiel 3

(Zersetzung von Tri-n-hexylamin in Gegenwart von Ameisensäure und Wasser)

95,3 g (0,35 Mol) Tri-n-hexylamin, 16,3 g (0,35 Mol) Ameisensäure (98 -100 % Gew.%) und
5 6,3 g (0,35 Mol) Wasser wurden im Labor im Eisbad gemischt. Im Anschluss wurde die erhaltene Lösung auf Raumtemperatur (ca. 20°C) erwärmt und durch dreimaliges Anlegen von Vakuum (2 hPa abs) sowie Begasung mit reinem Stickstoff entgast. Es wurde eine zweiphasige Lösung erhalten. Diese wurde dann in einer sogenannten Glovebox unter N₂-Atmosphäre in einen
10 270 mL Autoklaven (Material HC) umgefüllt und verschlossen. Der Autoklav wurde im Anschluss mit Stickstoff auf 1,0 MPa abs aufgepresst und unter starkem Rühren auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde mit N₂ auf einen Gesamtdruck von 2,5 MPa abs nachgepresst. Die Reaktionsmischung wurde nun 72 Stunden bei 160°C gerührt. Anschließend wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, auf Normaldruck entspannt und der Inhalt in ein Glasgefäß überführt. Der Austrag trennte sich in zwei Phasen. Als Oberphase wurden
15 48,1 g und als Unterphase 57,9 g erhalten. Beide Phasen wurden gaschromatografisch auf ihren Di-n-hexylformamid-Gehalt untersucht. Die obere Phase enthielt 0,16 Gew-% (0,077 g), die untere Phase 0,69 Gew-% (0,4 g) Di-n-hexylformamid.

Beispiel 4

20 (Zersetzung von Methyl-di-n-hexylamin in Gegenwart von Ameisensäure und Wasser)

69,8 g (0,35 Mol) Methyl-di-n-hexylamin, 16,3 g (0,35 Mol) Ameisensäure (98 -100 Gew.-%) und 6,3 g (0,35 Mol) Wasser wurden im Labor im Eisbad gemischt. Im Anschluss wurde die erhaltene Lösung auf Raumtemperatur (ca. 20°C) erwärmt und durch dreimaliges Anlegen von
25 Vakuum (2 hPa abs) sowie Begasung mit reinem Stickstoff entgast. Es wurde eine zweiphasige Lösung erhalten. Diese wurde dann in einer sogenannten Glovebox unter N₂-Atmosphäre in einen 270 mL Autoklaven (Material HC) umgefüllt und verschlossen. Der Autoklav wurde im Anschluss mit Stickstoff auf 1,0 MPa abs aufgepresst und unter starkem Rühren auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde mit N₂ auf einen Gesamtdruck von 2,5 MPa abs
30 nachgepresst. Die Reaktionsmischung wurde nun 72 Stunden bei 160°C gerührt. Anschließend wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, auf Normaldruck entspannt und der Inhalt in ein Glasgefäß überführt. Der Austrag trennte sich in zwei Phasen. Als Oberphase wurden 25,0 g und als Unterphase 54,3 g erhalten. Beide Phasen wurden gaschromatografisch auf ihren Di-n-hexylformamid-Gehalt untersucht. Die obere Phase enthielt 0,52 Gew-% (0,13 g), die
35 untere Phase 1,1 Gew-% (0,597 g) Di-n-hexylformamid.

Die Beispiele 3 und 4 zeigen, dass die acidolytische Bildung von Di-n-hexylformamid aus Methyl-di-n-hexylamin deutlich schneller erfolgt als jene aus Tri-n-hexylamin. Da die Bildung von Di-n-hexylformamid einem direkten Verlust an tertiärem Amin (I) gleichzusetzen ist, ist es bei
40 der Gewinnung von Ameisensäure durch thermische Trennung eines Stroms enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I) vorteilhaft, die Menge an Methyl-di-n-hexylamin möglichst gering zu halten.

Beispiel 5 bis 7

(Einfluss von Methyl-di-n-hexylamin auf den Energieverbrauch der Reindestillation von Ameisensäure)

5

Beispiel 5

10 In eine Destillationskolonne (innerer Durchmesser 30 mm) mit 25 Glockenböden und ölbeheiztem Sambayverdampfer (Dünnschichtverdampfer) wurden bei einer Öltemperatur von 200°C und einem Kopfdruk von 150 hPa abs 670 g/h eines Stoffgemisches aus Strom (4) aus dem Betrieb der Laboranlage zugefahren. Das eingesetzte Stoffgemisch enthielt 20 Gew.-% Ameisensäure, 74 Gew.-% Tri-n-hexylamin, 2 Gew.-% Wasser und 1 Gew.-% Di-n-hexylformamid. Das Rücklaufverhältnis am Kopf der Kolonne betrug 5:1. Unter diesen Bedingungen wurden 15 105 g/h 99,8%-ige Ameisensäure als Kopfprodukt gewonnen, 10 g/h 78%-ige wässrige Ameisensäure über einen Seitenabzug auf dem 13ten Boden abgezogen und 555 g/h Sumpfaustrag gewonnen. Alle Ströme wurden in einem Mischbehälter wieder vereinigt und der Kolonne erneut zugeführt. Während des Versuchs wurde die gesamte Energiezufuhr über die Öltemperatur am Sambayverdampfer geregelt.

20 Beispiel 6

Beispiel 6 wurde wie Beispiel 5 durchgeführt, jedoch unter Einsatz eines mit 4 Gew.-% Methyl-di-n-hexylamin angereicherten Stoffgemisches aus Strom (4) aus dem Betrieb der Laboranlage zugefahren. Das eingesetzte Stoffgemisch enthielt 20 Gew.-% Ameisensäure, 70 Gew.-% Tri-n- 25 hexylamin, 4 Gew.-% Methyl-di-n-hexylamin, 2 Gew.-% Wasser und 1 Gew.-% Di-n-hexylformamid. Im Gegensatz zu Beispiel 5 konnten unter dem Einsatz des Methyl-di-n-hexylamin-haltigen Einsatzstroms nur 90 g/h 99,8%-ige Ameisensäure als Kopfprodukt gewonnen werden. Die Menge des Seitenabzugs betrug 14 g/h, wobei hierbei 80 Gew.-%ige Ameisensäure gewonnen wurde. Der verbleibende Rest wurde als Sumpfstrom abgeführt.

30

Beispiel 7

In Beispiel 7 wurde unter Einsatz des in Beispiel 6 genannten, Methyl-di-n-hexylamin-haltigen Einsatzstroms in der in Beispiel 5 beschriebenen Vorrichtung versucht, durch Erhöhung der 35 Öltemperatur eine ähnlich hohe Menge an 99,8%-iger Ameisensäure als Kopfprodukt zu gewinnen. Es wurden dazu 666 g/h des in Beispiel 6 genannten Einsatzstroms zugeführt. Bei einer Öltemperatur von 205°C konnten schließlich 103 g/h 99,8%-ige Ameisensäure als Kopfprodukt gewonnen werden. Dabei wurden 20 g/h 79 Gew.-%ige Ameisensäure als Seitenstrom abgezogen. Der verbleibende Rest wurde als Sumpfstrom abgeführt.

40

Die Beispiele 5, 6 und 7 belegen bei der Reindestillation von Ameisensäure einen deutlich negativen Effekt durch die Gegenwart von Methyl-di-n-hexylamin. Bei ansonsten gleichbleibenden

Bedingungen fällt die erzielbare Menge an reiner Ameisensäure deutlich ab. Im vorliegenden Fall wurden bei Gegenwart von 4 Gew.-% Methyl-di-n-hexylamin anstelle von 105 g/h nur 90 g/h 99,8%-ige Ameisensäure als Kopfprodukt gewonnen. Um diesen Abfall auszugleichen, ist eine Erhöhung der Sumpftemperatur und somit des Energieeintrags erforderlich. Im vorlie-

5 genden Fall konnten durch eine Erhöhung von 200°C auf 205°C wenigstens wieder 103 g/h 99,8%-ige Ameisensäure als Kopfprodukt erhalten werden.

Beispiel 8

10 In der in Beispiel 5 beschriebenen Destillationskolonne wurden bei einer Öltemperatur von 194°C und einem Kopfdruck von 150 hPa abs 650 g/h des Gemisches aus Versuch 7, enthaltend 20 Gew.-% Ameisensäure, 2 Gew.-% Wasser, 4 Gew.-% Methyl-di-n-hexylamin und 70 Gew.-% Tri-n-hexylamin in den Sumpf zugefahren. Das Rücklaufverhältnis am Kopf der Destillationskolonne betrug 3:1. Unter diesen Bedingungen wurden am Kopf der Destillationskolonne

15 ein Kopfstrom von 50 g/h 99,8%-iger Ameisensäure, ein Seitenstrom vom 6ten Boden der Destillationskolonne von 75 g/h 75%-iger wässriger Ameisensäure und ein Sumpfaustrag von 515 g/h entnommen. Der erhaltene Seitenstrom wurde hinsichtlich seines Gehalts an Tri-n-hexylamin und Methyl-di-n-hexylamin analysiert. Er enthielt 3000 Gew.-ppm Tri-n-hexylamin und 35000 Gew.-ppm Methyl-di-n-hexylamin.

20 Beispiel 8 zeigt, dass eine selektive Anreicherung von Methyl-di-n-hexylamin gegenüber Tri-n-hexylamin von Faktor 10 im Seitenabzug der sogenannten Ameisensäure-Reinkolonne möglich ist.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure durch thermische Trennung eines Stroms enthaltend Ameisensäure und ein tertiäres Amin (I), welches bei einem Druck von 1013 hPa abs einen um mindestens 5°C höheren Siedepunkt als Ameisensäure aufweist, bei dem man
- (a) durch Zusammenbringen von tertiärem Amin (I) und einer Ameisensäurequelle einen flüssigen Strom enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) erzeugt und welcher ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von 0,5 bis 5 aufweist;
- (b) aus dem aus Schritt (a) erhaltenen flüssigen Strom 10 bis 100 Gew.-% der darin enthaltenen NebenkompONENTEN abtrennt;
- (c) aus dem aus Schritt (b) erhaltenen flüssigen Strom enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) in einer Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und einem Druck von 30 bis 3000 hPa abs Ameisensäure destillativ entfernt, wobei man das in Schritt (a) einzusetzende tertiäre Amin (I) und die Trennrate in der genannten Destillationsvorrichtung so wählt, dass sich im Sumpfaustrag zwei flüssige Phasen bilden;
- (d) den Sumpfaustrag aus der in Schritt (c) genannten Destillationsvorrichtung in zwei flüssige Phasen trennt, wobei die obere Flüssigphase ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von 0 bis 0,5 und die untere Flüssigphase ein Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) von 0,5 bis 4 aufweist;
- (e) die obere Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) zu Schritt (a) rückführt; und
- (f) die untere Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) zu Schritt (b) und/oder (c) rückführt,
- dadurch gekennzeichnet, dass man
- (g) aus der oberen Flüssigphase der Phasentrennung aus Schritt (d) in einer Destillationsvorrichtung bei einer Sumpftemperatur von 100 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 1000 hPa abs Leichtsieder, welche bei einem Druck von 1013 hPa abs einen um mindestens 5°C niedrigeren Siedepunkt als das tertiäre Amin (I) aufweisen, destillativ abtrennt und den von Leichtsiedern abgereicherten Strom zu einem der vorgenannten Schritte (a) bis (f) rückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (a) in Gegenwart von Wasser eine Ameisensäurequelle einsetzt, welche Methylformiat enthält und aus wel-

cher ein flüssiger Strom enthaltend Ameisensäure, tertiäres Amin (I) und Methanol durch Hydrolyse von Methylformiat erhalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (a) eine Ameisensäurequelle einsetzt, welche Kohlendioxid, Wasserstoff und einen homogenen Katalysator enthält und aus welcher ein flüssiger Strom enthaltend Ameisensäure und tertiäres Amin (I) durch homogen-katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid erhalten wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt (a) erzeugte flüssige Strom eine Konzentration an Ameisensäure plus tertiäres Amin (I) von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Stroms aufweist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Trennrate in der in Schritt (c) genannten Destillationsvorrichtung so wählt, dass das Molverhältnis von Ameisensäure zu tertiärem Amin (I) im Sumpfaustrag 0,1 bis 2,0 beträgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,01 bis 50% der oberen Flüssighase der Phasentrennung aus Schritt (d) Schritt (g) zuführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den von Leichtsiedern abgereicherten Strom aus Schritt (g) zu Schritt (a) rückführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den von Leichtsiedern abgereicherten Strom aus Schritt (g) zu Schritt (b) rückführt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als tertiäres Amin (I) ein Amin der allgemeinen Formel (Ia)



in der die Reste R^1 bis 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 darstellen, wobei einzelne Kohlenstoffatome unabhängig voneinander auch durch eine Heterogruppe ausgewählt aus der Gruppe -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, einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als tertiäres Amin (I) ein Amin der allgemeinen Formel (Ia), in der die Reste R^1 bis R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl, Benzyl und Phenyl,

einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als tertiäres Amin (I) ein
Amin der allgemeinen Formel (Ia), in der die Reste R¹ bis R³ unabhängig voneinander aus-
5 gewählt sind aus der Gruppe C₅- bis C₈-Alkyl, einsetzt.