



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2014118032/04, 02.10.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.10.2011 EP 11184297.7

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2015 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 07.05.2014(86) Заявка РСТ:
EP 2012/069458 (02.10.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/050367 (11.04.2013)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, ООО "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат. пов. В.П. Квашнину, рег. N 4

(71) Заявитель(и):

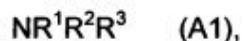
БАСФ СЕ (DE)

(72) Автор(ы):

ШАУБ Томас (DE),
БЕЙ Оливер (DE),
МАЙЕР Антон (DE),
ФРИС Доната Мариа (DE),
ХУГО Рандольф (DE)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА С ВОДОРОДОМ

(57) Формула изобретения

1. Способ получения муравьиной кислоты, который включает следующие стадии:
(а) гомогенно катализируемое превращение реакционной смеси (Rg), содержащей диоксид углерода, водород, по меньшей мере один полярный растворитель, выбранный из группы, включающей метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, 2-метил-1-пропанол и воду, а также по меньшей мере один третичный амин общей формулы (A1):



причем в качестве третичного амина используют третичный амин общей формулы (A1) в котором

R^1 , R^2 , R^3 независимо друг от друга выбраны из группы включающей алкил с 5-6 атомами углерода, циклоалкил с 5-8 атомами углерода, бензил и фенил,

в присутствии по меньшей мере одного комплексного катализатора, содержащего по меньшей мере один элемент, выбранный из восьмой, девятой и десятой групп периодической системы,

в реакторе для гидрирования,

в результате которого при необходимости после добавления воды получают двухфазную смесь продуктов гидрирования (H), состоящую из:

верхней фазы (O1), содержащей по меньшей мере один комплексный катализатор и по меньшей мере один третичный амин (A1), и

нижней фазы (U1), содержащей по меньшей мере один полярный растворитель, остаточные количества по меньшей мере одного комплексного катализатора и по меньшей мере один аддукт муравьиной кислоты с амином общей формулы (A2):

$NR^1R^2R^3 \cdot x_i HCOOH$ (A2),

в которой

x_i означает число от 0,4 до 5 и

R^1, R^2, R^3 такие, как указано выше,

(b) переработку полученной на стадии (a) смеси продуктов гидрирования (H) согласно одной из следующих стадий:

(b1) разделение полученной на стадии (a) смеси продуктов гидрирования (H) в первом устройстве для разделения фаз на верхнюю фазу (O1) и нижнюю фазу (U1),

или

(b2) экстракция по меньшей мере одного комплексного катализатора из полученной на стадии (a) смеси продуктов гидрирования (H) в экстракционном устройстве экстрагирующим агентом, содержащим по меньшей мере один третичный амин (A1), в результате которой получают:

рафинат (R1), содержащий по меньшей мере один аддукт (A2) муравьиной кислоты с амином и по меньшей мере один полярный растворитель, и

экстракт (E1), содержащий по меньшей мере один третичный амин (A1) и по меньшей мере один комплексный катализатор,

или

(b3) разделение полученной на стадии (a) смеси продуктов гидрирования (H) в первом устройстве для разделения фаз на верхнюю фазу (O1) и нижнюю фазу (U1) и экстракция остаточных количеств по меньшей мере одного комплексного катализатора из нижней фазы (U1) в экстракционном устройстве экстрагирующим агентом, содержащим по меньшей мере один третичный амин (A1), в результате которой получают:

рафинат (R2), содержащий по меньшей мере один аддукт (A2) муравьиной кислоты с амином и по меньшей мере один полярный растворитель, и

экстракт (E2), содержащий по меньшей мере один третичный амин (A1) и остаточные количества по меньшей мере одного комплексного катализатора,

(c) выделение по меньшей мере одного полярного растворителя из нижней фазы (U1), рафината (R1) или рафината (R2) в первом дистилляционном устройстве, в результате которого получают:

содержащий по меньшей мере один полярный растворитель дистиллят (D1), который возвращают в реактор для гидрирования на стадию (a), и

двухфазную кубовую смесь (S1), состоящую из:

верхней фазы (O2), содержащей по меньшей мере один третичный амин (A1), и нижней фазы (U2), содержащей по меньшей мере один аддукт (A2) муравьиной кислоты с амином,

(d) при необходимости переработку полученной на стадии (c) кубовой смеси (S1) путем ее разделения во втором устройстве для разделения фаз на верхнюю фазу (O2) и нижнюю фазу (U2),

(e) расщепление по меньшей мере одного аддукта (A2) муравьиной кислоты с амином, содержащегося в кубовой смеси (S1), или соответственно при необходимости в нижней фазе (U2), в узле термического расщепления, в результате которого получают по меньшей мере один третичный амин (A1), который возвращают в реактор для гидрирования на стадию (a), и муравьиную кислоту, которую выводят из узла

термического расщепления,

причем непосредственно до и/или во время реализации стадии (с) к нижней фазе (U1), рафинату (R1) или рафинату (R2) добавляют монооксид углерода,
и/или

непосредственно до и/или во время реализации стадии (е) к кубовой смеси (S1), или соответственно при необходимости к нижней фазе (U2) добавляют монооксид углерода.

2. Способ по п. 1, причем полученную на стадии (а) смесь продуктов гидрирования (Н) подвергают дальнейшей переработке на стадии (b1) и причем верхнюю фазу (O1) возвращают в реактор для гидрирования на стадию (а), а нижнюю фазу (U1) направляют в первое дистилляционное устройство на стадию (с).

3. Способ по п. 1, причем полученную на стадии (а) смесь продуктов гидрирования (Н) подвергают дальнейшей переработке согласно стадии (b2), используя в качестве экстрагирующего агента по меньшей мере один третичный амин (A1), полученный в узле термического расщепления на стадии (е), и причем экстракт (E1) возвращают в реактор для гидрирования на стадию (а), а рафинат (R1) направляют в первое дистилляционное устройство на стадию (с).

4. Способ по п. 1, причем полученную на стадии (а) смесь продуктов гидрирования (Н) подвергают дальнейшей переработке согласно стадии (b3), используя в качестве экстрагирующего агента по меньшей мере один третичный амин (A1), полученный в узле термического расщепления на стадии (е), и причем экстракт (E2) возвращают в реактор для гидрирования на стадию (а), а рафинат (R2) направляют в первое дистилляционное устройство на стадию (с).

5. Способ по п. 1, причем узел термического расщепления включает второе дистилляционное устройство и третье устройство для разделения фаз и причем расщепление аддукта (A2) муравьиной кислоты с амином осуществляют во втором дистилляционном устройстве, получая:

содержащий муравьиную кислоту дистиллят (D2), который выводят из второго дистилляционного устройства, и

двухфазную кубовую смесь (S2), состоящую из

верхней фазы (O3), которая содержит по меньшей мере один третичный амин (A1), ингибированный комплексный катализатор и свободные лиганды, и нижнюю фазу (U3), которая содержит по меньшей мере один аддукт (A2) муравьиной кислоты с амином.

6. Способ по п. 5, причем полученную во втором дистилляционном устройстве кубовую смесь (S2) в третьем устройстве для разделения фаз узла термического расщепления разделяют на верхнюю фазу (O3) и нижнюю фазу (U3), и причем верхнюю фазу (O3) возвращают в реактор для гидрирования на стадию (а), а нижнюю фазу (U3) возвращают во второе дистилляционное устройство узла термического расщепления.

7. Способ по п. 6, причем верхнюю фазу (O3) возвращают в экстракционное устройство на стадию (b2) или (b3).

8. Способ по п. 1, причем полученную на стадии (с) первую кубовую смесь (S1), или соответственно при необходимости нижнюю фазу (U2) направляют во второе дистилляционное устройство узла термического расщепления.

9. Способ по п. 1, причем полученную на стадии (с) первую кубовую смесь (S1), или соответственно при необходимости нижнюю фазу (U2) направляют в третье устройство для разделения фаз узла термического расщепления.

10. Способ по п. 1, причем полученную на стадии (с) кубовую смесь (S1) подвергают дальнейшей переработке согласно стадии (d) и причем верхнюю фазу (O2) возвращают в экстракционное устройство на стадию (b2), а нижнюю фазу (U2) направляют в узел термического расщепления на стадию (е).

11. Способ по п. 1, причем в качестве третичного амина (А1) используют три-н-гексилламин.

12. Способ по одному из пп. 1-11, причем в качестве полярного растворителя используют воду, метанол или смесь воды с метанолом.

13. Способ по п. 5, причем для реактивирования ингибированного комплексного катализатора верхнюю фазу (О3) перед возвращением в реактор для гидрирования подвергают термической обработке при температуре от 100°C до 200°C.

RU 2014118032 A

RU 2014118032 A