

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5566534号
(P5566534)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 51/00 (2006.01) C O 7 C 51/00
C O 7 C 53/02 (2006.01) C O 7 C 53/02
C O 7 C 51/15 (2006.01) C O 7 C 51/15
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 14 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-517156 (P2013-517156)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年6月16日 (2011.6.16)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2013-530194 (P2013-530194A)		ア
(43) 公表日	平成25年7月25日 (2013.7.25)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/060012		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02012/000799		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成24年1月5日 (2012.1.5)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成25年1月4日 (2013.1.4)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	10167709.4	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成22年6月29日 (2010.6.29)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素と水素との反応によるギ酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化炭素(1)と水素(2)とを水素化反応器(I)中で、
 - 周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素を含む触媒と、
 - 1分子当たりになくとも12個の炭素原子を含む第三級アミンと、
 - メタノール、エタノール、プロパノール及びブタノールから選択される1もしくは複数のモノアルコール並びに水を含有する極性溶剤と、
 の存在下で反応させることで、中間生成物としてギ酸/アミンの付加物を形成させ、それを引き続き熱分解させることによって、ギ酸を製造する方法であって、ギ酸よりも少なくとも5 だけ沸点が高い第三級アミンが使用され、かつ水素化反応器(I)における反応において2つの液相が、特にギ酸/アミンの付加物が富化されて存在する極性溶剤を主に含む下相と、触媒が富化されて存在する第三級アミンを主に含む上相が形成される前記方法において、

水素化反応器(I)からの排出物(3)の後処理は、以下の方法工程に従って行われる:

1) 水素化反応器(I)からの2つの液相を相分離容器(II)中で分離し、相分離容器(II)からの上相(4)を水素化反応器(I)に返送し、そして相分離容器(II)からの下相(5)を抽出装置(III)に更に送り、その際、

2) 触媒の残分は、水素化で使用したその第三級アミンで抽出され、触媒を含む第三級アミン(6)は、水素化反応器(I)へと再循環され、そしてギ酸/アミンの付加物を含む極性溶剤の触媒を含まない流れ(7)を蒸留ユニット(IV)に更に送り、その際、

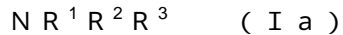
3) 極性溶剤は、頂部流(8)として分離され、そして水素化反応器(I)中に再循環され、こうして一つの流れ(9)が得られ、該流れ(9)は、

4) 相分離容器(V)中で、第三級アミンを主に含む上相と、ギ酸/アミンの付加物を主に含む下相とに分離され、ここで

5) その相分離容器(V)からの下相は、熱分解ユニット(VI)に供給され、そこで第三級アミンを含む流れ(11)と、純粋なギ酸(12)とに分けられ、前記第三級アミンを含む流れ(11)は、相分離容器(V)中に返送され、その際、その相分離容器(V)からの第三級アミンを含む流れ(13)は、抽出装置(III)中に触媒のための選択性溶媒として導かれることを特徴とするギ酸の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法において、第三級アミンとして、一般式(Ia)



[式中、基 R^1 ないし R^3 は、同一又は異なっており、かつ互いに独立して、非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の、非環式のもしくは環式の、脂肪族の、芳香脂肪族の又は芳香族の、それぞれ1~6個の炭素原子を有する基を表し、その際、個々の炭素原子は、互いに独立して、-O-及び>N-の群から選択されるヘテロ原子基によって置換されていてもよく、かつ2つの又は全ての3つの基は、少なくともそれぞれ4つの原子を含む鎖を形成して互いに結合されていてもよい]で示されるアミンを使用し、前記第三級アミンが、1分子当たり少なくとも12個の炭素原子を含むことを特徴とする前記方法。

【請求項3】

請求項2に記載の方法において、第三級アミンとして、一般式(Ia)で示され、その式中、基 R^1 ないし R^3 が互いに独立して、 C_1 ~ C_{12} -アルキル、 C_5 ~ C_8 -シクロアルキル、ベンジル及びフェニルの群から選択されるアミンが使用されることを特徴とする前記方法。

【請求項4】

請求項2に記載の方法において、第三級アミンとして一般式(Ia)の飽和アミンが使用されることを特徴とする前記方法。

【請求項5】

請求項2に記載の方法において、第三級アミンとして、一般式(Ia)で示され、その式中、基 R^1 ないし R^3 が、互いに独立して、 C_5 ~ C_6 -アルキルから選択されるアミンが使用されることを特徴とする前記方法。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法において、極性溶剤としてメタノール及び/又はエタノールが使用されることを特徴とする前記方法。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法において、極性溶剤が50質量%までの水を含むことを特徴とする前記方法。

【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法において、触媒が均一系触媒であることを特徴とする前記方法。

【請求項9】

請求項8に記載の方法において、均一系触媒は、周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素と、少なくとも1つの非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の、非環式のもしくは環式の、1~12個の炭素原子を有する脂肪族基を有する少なくとも1つのホスフィン基を含む有機金属錯体化合物であって、個々の炭素原子が>P-によって置換されていてもよい化合物であることを特徴とする前記方法。

【請求項10】

請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法において、水素化反応器(I)における反応を、20~200の範囲の温度で、かつ0.2~30MPa(絶対)の範囲の圧力で実施することを特徴とする前記方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の方法において、水素化反応器 (I) 中の圧力と相分離容器 (I I) 中の圧力が同じ又はほぼ同じであることを特徴とする前記方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 に記載の方法において、水素化反応器 (I) 中の温度と相分離容器 (I I) 中の温度が同じ又はほぼ同じであることを特徴とする前記方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 0 に記載の方法において、水素化反応器 (I) と相分離容器 (I I) との間の圧力差が、± 5 パールまでであることを特徴とする前記方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 0 に記載の方法において、水素化反応器 (I) と相分離容器 (I I) との間の温度差が、± 5 までであることを特徴とする前記方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二酸化炭素と水素とを、水素化反応器において、周期表の第 8 族、第 9 族又は第 1 0 族からの元素を含む触媒と、第三級アミンと、極性溶剤との存在下に反応させて、中間生成物としてギ酸 / アミンの付加物を形成させ、それを引き続き熱分解させることによってギ酸を製造する方法に関する。

【0002】

ギ酸と第三級アミンとの付加物は、熱分解されて、遊離のギ酸及び第三級アミンとすることができるため、前記付加物は、ギ酸の製造における中間生成物として用いられる。

20

【0003】

ギ酸は、重要な多岐に亘り使用できる生成物である。ギ酸は、例えば飼料の製造における酸性化のために、保存剤として、殺菌剤として、テキスタイル産業及び皮革産業における助剤として、その塩との混合物として飛行機及び滑走路の除霜のために、並びに化学産業における合成構成要素として使用される。

【0004】

上述のギ酸及び第三級アミンとからの付加物は、種々の様式及び方法で製造でき、例えば (i) 第三級アミンとギ酸とを直接的に反応させ、(i i) ギ酸メチルを第三級アミンの存在下に加水分解してギ酸とするか、又は (i i i) 第三級アミンの存在下での二酸化炭素の接触水和又は二酸化炭素の水素化によりギ酸を得ることによって製造することができる。最後に挙げた二酸化炭素の接触水素化の方法は、特に二酸化炭素が大量に入手でき、かつその起源に関して柔軟性があるという利点を有する。

30

【0005】

大工業的に有望であると思われるのは、その際、とりわけ、アミンの存在下での二酸化炭素の接触水素化である (W. Leitner, *Angewandte Chemie* 1995, 107, 第 2 3 9 1 頁 ~ 第 2 4 0 5 頁 ; P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chemical Reviews* 1995, 95, 第 2 5 9 頁 ~ 第 2 7 2 頁) 。その際に形成されるギ酸とアミンからの付加物は、熱分解されて、ギ酸と、水素化に返送可能な使用されるアミンとすることができる。

40

【0006】

該反応に必要な触媒は、周期表の第 8 族、第 9 族又は第 1 0 族からの 1 もしくは複数の元素、従って Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 及び / 又は Pt を含む。好ましくは、該触媒は、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 及び / 又は Pt、特に好ましくは Ru、Rh 及び / 又は Pd、殊に好ましくは Ru を含む。

【0007】

経済的な方法を可能にするために、使用される触媒は、2 つの理由からできる限り完全に生成物流から分離され、反応に返送されねばならない :

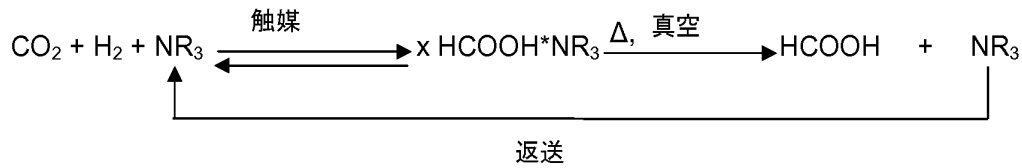
(1) 高価な触媒の多量の損失は、かなりの追加費用をもたらす、該方法の経済的な実施のためには禁止される。

50

(2) ギ酸/アミン付加物の熱分解に際して、できる限り僅かな触媒しか存在しないことが望ましい。それというのも、該触媒は、CO₂圧力及び/又はH₂圧力の不在下に逆反応も触媒し、それにより形成されるギ酸の損失を導くからである。

【0008】

【化1】

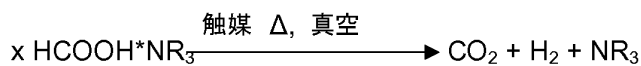


10

【0009】

CO₂水素化によるギ酸の形成 (x = 0.4 ~ 3)

【化2】



【0010】

触媒の存在下でのギ酸/アミン付加物の分解 (x = 0.4 ~ 3)

【0011】

ギ酸の遷移金属触媒による分解は、とりわけこのところ詳細に記載されている：C. Fellay, N. Yan, P.J. Dyson, G. Laurency Chem. Eur. J. 2009, 15, 3752-3760; C. Fellay, P.J. Dyson, G. Laurency Angew. Chem. 2008, 120, 4030-4032; B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller Angew. Chem. 2008, 120, 4026-4029; F. Joo ChemSusChem 2008, 1, 805-808; S. Enthaler ChemSusChem 2008, 1, 801-804; S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu ChemSusChem 2008, 1, 827-834; A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller ChemSusChem 2008, 1, 751-758。

20

【0012】

この場合に使用される触媒は、基本的に、CO₂の水素化によりギ酸を得るために適している (P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori Chem. Rev. 1995, 95, 259-272; P.G. Jessop, F. Joo, C.C. Tai Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 2425-2442; P.G. Jessop, Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide, in: The Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Hrsg.: J.G. de Vries, C.J. Elsevier, Volume 1, 2007, Wiley-VCH, 第489-511頁)。従って、水素化触媒は、不所望なギ酸分解を抑えるために、熱分解前に分離せねばならない。

30

【0013】

WO2008/116799は、二酸化炭素を、溶液中に懸濁されたか又は均一に溶解された、第VIII副族(第8族、第9族、第10)の遷移金属を含む触媒と、少なくとも1つのヒドロキシル基を有する第三級アミンと、極性溶剤との存在下に水素化して、ギ酸と第三級アミンとからの付加物とする方法を開示している。前記の第三級アミン中のヒドロキシル基によって、以前から通常使用されたトリエチルアミンに対して高められた二酸化炭素溶解性が達成される。好ましい均一系触媒としては、単座のリンをベースとする配位子Lを有するRuH₂L₄及び二座のリンをベースとする配位子LLを有するRuH₂(LL)₂が挙げられ、特に好ましいものとして、RuH₂[P(C₆H₅)₃]₄が挙げられる。極性溶剤としては、常圧での沸点が、ギ酸よりも少なくとも5 上回るアルコール、エーテル、スルホラン、ジメチルスルホキシド及びアミドが挙げられる。また、好ましく使用されるべき第三級アミンは、ギ酸よりも高い沸点を有する。相分離が起こらないので、反応排出物全体の、蒸留による後処理は、場合により触媒の事前の分離後に行われ、その際、形成されたギ酸と第三級アミンとからの付加物は熱分解され、かつ遊離されたギ酸は頂部生成物として得られる。第三級アミンと、極性溶剤と、場合により触媒とを含む底

40

50

部生成物は、水素化段階へと返送される。

【0014】

この方法での欠点は、液状の反応排出物全体を、熱分解及び蒸留のための装置中に、場合により、例えば抽出段階、吸着段階又は限外濾過などの個別の方法工程による均一系触媒の前接続された特定の分離の後に供給することである。その結果として、熱分解及び蒸留のための装置は、より高い液体負荷量の点でもより特異的な分離特性の点でもより大きくかつ複雑に設計されるべきである。このことは、とりわけ投資費用においても表れる（例えばエンジニアの能力、材料、所要面積を介して）。加えて、より高い液体負荷量は、またより高い所要エネルギーを引き起こす。

【0015】

しかしながら、二酸化炭素のギ酸への接触水素化のための基礎的な作業は、既に1970年代と1980年代に行われている。その結果として、EP0095321A、EP0151510A及びEP0181078Aで特許出願されたBP Chemicals Ltdの方法も十分に理解できる。3つの文献の全ては、二酸化炭素を、第VII副族（第8族、第9族、第10族）の遷移金属を含む均一系触媒と、第三級アミンと、極性溶剤との存在下に水素化して、ギ酸と第三級アミンとからの付加物を得ることを記載している。好ましい均一系触媒としては、EP0095321A及びEP0181078Aにおいて、それぞれルテニウムをベースとするカルボニル、ハロゲン化物及び/又はトリフェニルホスフィンを含む錯体触媒が挙げられ、EP0151510Aにおいて、ロジウム/ホスフィン錯体が挙げられる。好ましい第三級アミンは、 $C_1 \sim C_{10}$ -トリアルキルアミン、特に短鎖の $C_1 \sim C_4$ -トリアルキルアミン並びに環状及び/又は橋かけされたアミン、例えば1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、ピリジン又はピコリンである。水素化は、6MPa（60バール）までの二酸化炭素分圧、25MPa（250バール）までの水素分圧並びにほぼ室温から200 までの温度で行われる。

【0016】

EP0095321A及びEP0151510Aは、極性溶剤としてのアルコールの使用を教示している。しかしながら、第一級アルコールは、ギ酸エステル（有機ホルミート）を形成する傾向があるので、第二級アルコール、特にイソプロパノールが好ましい。更に、水の存在が好ましいと記載されている。EP0095321Aからの実施例によれば、反応排出物の後処理は、直接的に後に続いている二段階の蒸留によって行われ、その際、第一段階に低沸点物のアルコール、水、第三級アミンが分離され、第二段階で真空条件下でギ酸及び第三級アミンからの付加物が頂部を介して分離される。EP0151510Aは、同様に蒸留による後処理を教示しているが、EP0126524Aへの参照のもとに、遊離のギ酸の生成のための後続の熱分解を容易にし、あるいはまずは可能にするために、蒸留により分離された付加物中の第三級アミンは、その熱分解の前に、より揮発性が低くより弱い窒素塩基によって置き換えられる。

【0017】

EP0181078Aは、同時に満たさねばならない3つの本質的な基準をもとにした極性溶剤の狙い通りの選択を教示している：

- (i) 均一系触媒は、極性溶剤中に可溶性でなければならない。
- (ii) 極性溶剤は、水素化に悪影響を及ぼしてはならない。
- (iii) 形成されるギ酸と第三級アミンとからの付加物は、極性溶剤から容易に分離できるべきである。

【0018】

特に好適な極性溶剤としては、種々のグリコール及びフェニルプロパノールが挙げられる。

【0019】

EP0181078Aの教示による反応排出物の後処理は、まず、蒸発器において気体状の成分（とりわけ未反応の出発物質である水素及び二酸化炭素）を頂部を介して、かつ

10

20

30

40

50

極性溶剤中に溶解された均一系触媒を底部を介して分離し、水素化段階に返送するように行われる。ギ酸と第三級アミンとからの付加物と、遊離の第三級アミンと、場合により水とを含む残留している液相から、次いで、引き続いて、ギ酸と第三級アミンとからの付加物が分離され、そして遊離の第三級アミンと、場合により水とを含む液相の残りの部分が水素化段階へと返送される。その分離は、二相系の蒸留又は相分離（デカンテーション）によって行うことができる。

【0020】

EP0181078Aからの更なる本質的な教示は、遊離のギ酸の生成のための後続の熱分解を容易にし、あるいはまずは可能にするために、分離された付加物中の第三級アミンを、その熱分解の前に、より揮発性が低くより弱い窒素塩基によって引き続き強制的に置き換えることである。特に好適なより弱い窒素塩基としては、イミダゾール誘導体、例えば1-n-ブチルイミダゾールなどの誘導体が挙げられる。

10

【0021】

EP0181078Aの方法の欠点は、非常に高価な四段階の反応排出物の後処理であり、その後処理は、

(i) 気体状の成分並びに均一系触媒と極性溶剤を蒸発器中で分離し、水素化段階へと返送することと、

(ii) ギ酸と第三級アミンとからの付加物を蒸留塔又は相分離器において分離し、残りの液体流を水素化段階に返送することと、

(iii) ギ酸と第三級アミンとからの付加物中の第三級アミンを、蒸留塔が載せられた反応槽において、より揮発性が低くより弱い窒素塩基によって交換し、遊離された第三級アミンを水素化段階に返送することと、

20

(iv) ギ酸とより弱い窒素塩基とからの付加物を熱分解し、遊離されたより弱い窒素塩基を塩基交換段階へと返送することと、
により行われる。

【0022】

EP0181078Aの方法の並びにまたEP0095321A及びEP0151510Aの方法の更なる本質的な欠点は、ギ酸と第三級アミンとからの付加物が、均一系触媒の存在下で、蒸発器中での後処理に際して、部分的に再び二酸化炭素と水素とに分解して戻るという事実である。EP0329337Aにおいては、従って、課題解決手段として、均一系触媒を可逆的に阻害する分解阻害剤の添加が提案される。好ましい分解阻害剤としては、一酸化炭素と酸化剤が挙げられる。しかしながら、その欠点は、全方法において更なる物質を供給することと、阻害された均一系触媒をその新たな装入前に再び活性化させる必要性とである。

30

【0023】

EP0357243Aは、また、EP0181078Aの方法におけるギ酸と第三級アミンとからの付加物の部分的な逆分解の欠点を、蒸発器中での反応排出物の一緒の後処理によって取り組んでいる。EP0357243Aで提案される方法は、二酸化炭素の接触水素化によりギ酸と第三級アミンとからの付加物とする際に、第VII副族（第8族、第9族、第10族）の遷移金属を含む均一系触媒と、第三級アミンと、2種の異なる溶剤、つまり一方は非極性で、かつ一方は極性の、それぞれ不活性な溶剤であって、2つの混和不可能な液相を形成する溶剤とを使用することを教示している。非極性溶剤としては、脂肪族の及び芳香族の炭化水素が挙げられるが、脂肪族の及び/又は芳香族の炭化水素基を有するホスフィンも挙げられる。極性溶剤としては、水、グリセリン、アルコール、ポリオール、スルホラン又はそれらの混合物が挙げられ、その際、水が好ましい。非極性溶剤中では、均一系触媒が溶解され、極性溶剤中では、ギ酸と第三級アミンとからなる付加物が溶解される。反応の完了後に、2つの液相を、例えばデカンテーションによって分離し、そして均一系触媒と非極性溶剤を含む非極性相を水素化段階に返送する。ギ酸と第三級アミンとからなる付加物と極性溶剤を含む極性相を、次いで、遊離のギ酸の生成のための後続の熱分解を容易にし、あるいはまずは可能にするために、付加物中の第三級アミン

40

50

の、その熱分解の前での、より揮発性の低いより弱い窒素塩基による強制的な置き換えに供する。E P 0 1 8 1 0 7 8 Aと同様に、ここでも1 - n - プチルイミダゾールなどのイミダゾール誘導体が、特に好適なより弱い窒素塩基として挙げられる。

【0024】

E P 0 3 5 7 2 4 3 Aの方法の欠点は、非常に高価な三段階の反応排出物の後処理であり、その後処理は、

(i) 2つの液相を分離し、均一系触媒と非極性溶剤を含有する相を水素化段階へと返送することと、

(i i) 別の相のギ酸と第三級アミンとからの付加物中の第三級アミンを、蒸留塔が載せられた反応槽において、より揮発性の低い、より弱い窒素塩基によって交換し、遊離された第三級アミンを水素化段階に返送することと、

(i i i) ギ酸とより弱い窒素塩基とからの付加物を熱分解し、遊離されたより弱い窒素塩基を塩基交換段階へと返送することと、

により行われる。

【0025】

E P 0 3 5 7 2 4 3 Aの方法の更なる欠点は、2種の溶剤の使用であり、従って方法全体における更なる物質の導入である。

【0026】

選択的に、E P 0 3 5 7 2 4 3 Aは、1種だけの溶剤を使用する可能性も開示している。この場合には、極性溶剤の添加は省かれるが、さもなくば前記溶剤中にギ酸と第三級アミンとからの付加物が溶解される。この場合に使用される唯一の溶剤は、均一系触媒を溶かす非極性溶剤である。この選択肢の場合も、しかしながら、上記のような非常に高価な三段階の後処理が欠点である。

【0027】

D E 4 4 3 1 2 3 3 Aは、同様に、二酸化炭素を、第VII副族(第8族、第9族、第10族)の遷移金属を含む触媒と、第三級アミンと、極性溶剤と、水との存在下で水素化することで、ギ酸と第三級アミンとからの付加物を得ることを記載しているが、その場合には、該触媒は不均一系で存在し、かつ活性成分は不活性担体上に施与されている。好ましい第三級アミンは、C₁ ~ C₈ - トリアルキルアミン、2 ~ 5個のアミノ基を有するポリアミン、芳香族の窒素複素環、例えばピリジンもしくはN - メチルイミダゾール並びに環状及び/又は橋かけされたアミン、例えばN - メチルピペリジン、1, 8 - ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン又は1, 4 - ジアザピシクロ[2.2.2]オクタンである。好適な極性溶剤としては、低沸点のC₁ ~ C₄ - モノアルコールが挙げられ、その際、E P 0 0 9 5 3 2 1 Aと同様に、第二級アルコールが好ましい。水素化は、4 ~ 20 MPa (40 ~ 200 パール)の全圧及び50 ~ 200 の温度で行われる。形成された、ギ酸と第三級アミンとからの付加物の後処理のために、D E 4 4 3 1 2 3 3 Aは、E P 0 3 5 7 2 4 3 Aに開示される後処理への明示的な参照をした公知法の使用を、ギ酸と第三級アミンとからの付加物中の第三級アミンとより弱いより揮発性の低い窒素塩基との置き換えをして教示している。E P 0 3 5 7 2 4 3 Aによる方法と同様に、D E 4 4 3 1 2 3 3 Aによる方法でも、非常に高価な三段階の反応排出物の後処理が欠点である。

【0028】

本発明の課題は、二酸化炭素の水素化によるギ酸の製造方法であって、先行技術の上述の欠点を有さないか又は明らかに低減された規模でしか有さず、かつ濃縮されたギ酸に高収率でかつ高純度で導く方法を提供することであった。更に、前記方法は、簡単な方法実施を、又は先行技術に記載されるよりも、少なくとも簡単な方法の実施を可能にすべきであり、特に水素化反応器からの排出物の後処理のためのより容易な方法思想を、より容易な方法工程を、より少ない数の方法工程を、又はより単純な装置を実現できるべきである。更に、該方法は、できる限り低い所要エネルギーでも実施できるべきである。

【0029】

水素化反応器からの排出物の後処理は、特にもっぱら、該方法で既に存在する物質を用

10

20

30

40

50

いて、付加的な助剤を用いずに行われるべきであり、かつこれらは、該方法で完全に又は十分に完全に再循環されるべきである。

【0030】

前記課題は、二酸化炭素と水素とを水素化反応器中で、

- 周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素を含む触媒と、
- 1分子当たりになくとも12個の炭素原子を含む第三級アミンと、
- メタノール、エタノール、プロパノール及びブタノールから選択される1もしくは

複数のモノアルコール並びに水を含有する極性溶剤と、

の存在下で反応させることで、中間生成物としてギ酸ノアミンの付加物を形成させ、それを引き続き熱分解させることによって、ギ酸を製造する方法であって、ギ酸よりも少なく

10

とも5だけ沸点が高い第三級アミンが使用され、かつ水素化において2つの液相が、特にギ酸ノアミンの付加物が富化されて存在する極性溶剤を主に含む下相と、触媒が富化されて存在する第三級アミンを主に含む上相が形成される前記方法において、

水素化反応器からの排出物の後処理は、以下の方法工程に従って行われる：

1) 水素化反応器からの2つの液相を相分離容器中で分離し、相分離容器からの上相を水素化反応器に返送し、そして相分離容器からの下相を抽出装置に更に送り、その際、

2) 触媒の残分は、水素化で使用したその第三級アミンで抽出され、触媒で負荷された第三級アミンは、水素化反応器へと再循環され、ギ酸ノアミンの付加物で負荷された極性溶剤の触媒を含まない流れを蒸留ユニットに更に送り、その際、

20

3) 極性溶剤は、頂部流として分離され、水素化反応器中に再循環され、こうして一つの流れを取得し、該流れは、

4) 相分離容器中で、第三級アミンを主に含む上相と、ギ酸ノアミンの付加物を主に含む下相とに分離され、ここで

5) その相分離容器からの下相は、熱分解ユニットに供給され、そこで第三級アミンを含む流れと、純粋なギ酸とに分けられ、前記第三級アミンを含む流れは、相分離容器中に返送され、その際、その相分離容器からの第三級アミンを含む流れは、抽出装置中に触媒のための選択性溶媒 (selectives Loesungsmittel) として導かれることを特徴とするギ酸の製造方法によって解決される。

【0031】

本発明による方法で二酸化炭素の水素化に際して使用される触媒は、好ましくは均一系触媒である。前記触媒は、周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素、従ってFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及び/又はPtを含む。好ましくは、該触媒は、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及び/又はPt、特に好ましくはRu、Rh及び/又はPd、殊に好ましくはRuを含む。

30

【0032】

前記の元素は、錯体様の化合物の形で反応混合物中に均一に溶解されて存在する。均一系触媒は、その際、これが第三級アミンと一緒に液相(B)中に富化されて存在するように選択されるべきである。"富化されて"とは、この場合、均一系触媒の分配係数

$P = \frac{[\text{液相(B)中の均一系触媒の濃度}]}{[\text{液相(A)中の均一系触媒の濃度}]}$

が1を上回ることを表す。均一系触媒の選択は、一般に、所望の均一系触媒の分配係数が、予定された方法条件下で実験的に決定される簡単な試験によって行われる。

40

【0033】

液相(A)は、この場合に、方法工程1)からの相分離容器からの下相である。

【0034】

第三級アミン中でのその良好な溶解性のゆえ、本発明による方法では、均一系触媒としては、好ましくは、周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素と、少なくとも1つの非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の、非環式もしくは環式の、1~12個の炭素原子を有する脂肪族基を有する少なくとも1のホスフィン基とを含む有機金属錯体化合物であって、個々の炭素原子が>P-によって置換されていてよい化合物が使用される。分枝鎖状の環式の脂肪族の基の意味においては、それにより、例えば-CH₂-C₆H₁₁などの基も

50

含まれている。好適な基としては、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、1-(2-メチル)プロピル、2-(2-メチル)プロピル、1-ペンチル、1-ヘキシル、1-ヘプチル、1-オクチル、1-ノニル、1-デシル、1-ウンデシル、1-ドデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル、メチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、1-(2-メチル)ペンチル、1-(2-エチル)ヘキシル、1-(2-プロピル)ヘプチル及びノルボルニルが挙げられる。好ましくは、非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の、非環式のものしくは環式の、脂肪族基は、少なくとも1個でかつ好ましくは最大で10個の炭素原子を含む。上述の意味においてもつばら環式の基の場合に、炭素原子の数は、3~12であり、好ましくは少なくとも4であり、有利には最大で8個の炭素原子である。好ましい基は、エチル、1-ブチル、s-ブチル、1-オクチル及びシクロヘキシルである。

10

【0035】

ホスフィン基は、上述の非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の、非環式のものしくは環式の脂肪族の基を、1つ、2つ又は3つ含んでよい。これらは、同一又は異なってよい。好ましくは、ホスフィン基は、上述の非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の、非環式のものしくは環式の脂肪族の基を、3つ含んでよく、その際、特に好ましくは全ての3つの基は同一である。好ましいホスフィン基は、 $P(n-C_nH_{2n+1})_3$ であり、その際、nは1~10であり、特に好ましくはトリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン及び1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタンである。

【0036】

20

既に更に上述のように、上述の非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の、非環式のものしくは環式の脂肪族の基において、個々の炭素原子は、>P-によって置換されていてもよい。従って、多座の、例えば2座又は3座のホスフィン配位子もともに含まれている。これらは、好ましくは、

【化3】



を含む。

【0037】

30

ホスフィン基がなおも、上述の非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の非環式のものしくは環式の脂肪族基とは別の基を含む場合に、前記基は、一般に、さもなくば通常は有機金属錯体触媒用のホスフィン配位子の場合に使用されるものに相当する。例としては、フェニル、トリル及びキシリルが挙げられる。

【0038】

有機金属錯体化合物は、上述の、少なくとも1つの非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の非環式のものしくは環式の脂肪族基を有するホスフィン基を、1もしくは複数有してよく、例えば2、3又は4つ有してよい。有機金属錯体の残りの配位子は、異なる性質であってよい。例としては、ヒドリド、フルオリド、クロリド、ブロミド、ヨージド、ホルミエート、アセテート、プロピオネート、カルボキシレート、アセチルアセトネート、カルボニル、DMSO、ヒドロキシド、トリアルキルアミン、アルコキシドが挙げられる。

40

【0039】

均一系触媒は、直接的にその活性形でも、通常の $[M(p\text{-シメン})Cl_2]_2$ 、 $[M(\text{ベンゼン})Cl_2]_n$ 、 $[M(COD)(\text{アリル})]$ 、 $[MCl_3 \times H_2O]$ 、 $[M(\text{アセチルアセトネート})_3]$ 、 $[M(DMSO)_4Cl_2]$ (式中、Mは、周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素である)などの通常の標準的な錯体から出発して、1種以上の相応のホスフィン配位子の添加下に、反応条件下ではじめて生成させることもできる。

【0040】

本発明による方法で好ましい均一系触媒は、 $[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$ 、 $[Ru(P^nオクチル)_3)_4(H)_2]$ 、 $[Ru(P^nBu_3)_2(1,2\text{-ビス(ジシクロヘキシルホ$

50

スフィノ)エタン)(H)₂]、[Ru (Pⁿオクチル₃)₂ (1 , 2 - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) エタン) (H)₂]、[Ru (P E t₃)₄ (H)₂] である。前記触媒を用いて、二酸化炭素の水素化において、1000 h⁻¹を超えるTOF値(ターンオーバー回数)を達成できる。

【0041】

均一系触媒を使用する場合に、有機金属錯体中の上述の金属成分の使用される量は、それぞれ水素化反応器中の液状反応混合物全体に対して、一般に0.1~5000質量ppm、好ましくは1~800質量ppm、特に好ましくは5~800質量ppmである。

【0042】

アミン相中と、ギ酸/アミンの付加物を含む生成物相中の、ルテニウムの量に対する均一系触媒の分配係数は、水素化の後には、0.5を上回るPの範囲、より好ましくは1.0を上回るPの範囲、特に好ましくは4を上回るPの範囲にある。

【0043】

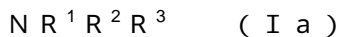
本発明による方法で二酸化炭素の水素化に際して使用すべき第三級アミンは、ギ酸よりも少なくとも5 だけ高い沸点を有する。その際、通常のように、化合物の沸点の相対位置の表記に際して、互いにそれぞれ同じ圧力に合わされるべきである。第三級アミンは、その際、第三級アミンが水素化反応器中の上相で富化されて存在するように選択され、極性溶剤と合わされる。"富化されて"とは、この場合に、上相中の、遊離の、つまりギ酸/アミンの付加物の形で結合されていない第三級アミンの質量割合が、2つの液相中の遊離の第三級アミンの全量に対して50%超であることを表す。好ましくは、その質量割合は、90%超である。第三級アミンの選択は、一般に、所望の第三級アミンの2つの液相中での溶解性が、予定された方法条件下で実験的に決定される簡単な試験によって行われる。その上相は、更になおも、極性溶剤の一部と、非極性の不活性溶剤の一部を含んでよい。

【0044】

好ましくは、使用されるべき第三級アミンは、ギ酸よりも、少なくとも10 だけ、特に好ましくは少なくとも50 だけ、殊に好ましくは少なくとも100 だけ高い沸点を有する。沸点についての上限値に関する制限は必要ない。それというのも、本発明による方法については、第三級アミンのできる限り低い蒸気圧が基本的に好ましいからである。一般には、第三級アミンの沸点は、場合により公知法により真空から1013 hPa (絶対) に外挿された圧力において、500 未満である。

【0045】

本発明による方法で有利に使用される第三級アミンは、1分子当たり少なくとも12個の炭素原子を含む、一般式(Ia)



[式中、基R¹ないしR³は、同一又は異なっており、かつ互いに独立して、非分枝鎖状のもしくは分枝鎖状の、非環式のもしくは環式の、脂肪族の、芳香脂肪族の又は芳香族の、それぞれ1~16個の炭素原子を有する、好ましくは1~12個の炭素原子を有する基を表し、その際、個々の炭素原子は、互いに独立して、-O-及び>N-の群から選択されるヘテロ原子基によって置換されていてよく、かつ2つの又は全ての3つの基は、少なくともそれぞれ4つの原子を含む鎖を形成して互いに結合されていてよい]で示されるアミンである。

【0046】

好適なアミンとしては、例えば以下のものが挙げられる：

- ・ トリ - n - ブチルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、トリ - n - ヘプチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - ノニルアミン、トリ - n - デシルアミン、トリ - n - ウンデシルアミン、トリ - n - ドデシルアミン、トリ - n - トリデシルアミン、トリ - n - テトラデシルアミン、トリ - n - ペンタデシルアミン、トリ - n - ヘキサデシルアミン、トリ (2 - エチルヘキシル) アミン
- ・ ジメチル - デシルアミン、ジメチル - ドデシルアミン、ジメチル - テトラデシルア

10

20

30

40

50

ミン、エチル - ジ (2 - プロピル) アミン (沸点_{1013hPa} = 1 2 7)、ジオクチル - メチルアミン、ジヘキシル - メチルアミン

・ トリシクロペンチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリシクロヘプチルアミン、トリシクロオクチルアミン及び、1もしくは複数のメチル基で、エチル基で、1 - プロピル基で、2 - プロピル基で、1 - ブチル基で、2 - ブチル基でもしくは2 - メチル - 2 - プロピル基で置換された前記のものの誘導体

・ ジメチル - シクロヘキシルアミン、メチル - ジシクロヘキシルアミン、ジエチル - シクロヘキシルアミン、エチル - ジシクロヘキシルアミン、ジメチル - シクロペンチルアミン、メチル - ジシクロペンチルアミン

・ トリフェニルアミン、メチル - ジフェニルアミン、エチル - ジフェニルアミン、プロピル - ジフェニルアミン、ブチル - ジフェニルアミン、2 - エチル - ヘキシル - ジフェニルアミン、ジメチル - フェニルアミン、ジエチル - フェニルアミン、ジプロピル - フェニルアミン、ジブチル - フェニルアミン、ビス (2 - エチル - ヘキシル) フェニルアミン、トリベンジルアミン、メチル - ジベンジルアミン、エチル - ジベンジルアミン及び、1もしくは複数のメチル基で、エチル基で、1 - プロピル基で、2 - プロピル基で、1 - ブチル基で、2 - ブチル基でもしくは2 - メチル - 2 - プロピル基で置換された前記のものの誘導体

・ N - C₁ ~ C₁₂ - アルキル - ピペリジン、N, N - ジ - C₁ ~ C₁₂ - アルキル - ピペラジン、N - C₁ ~ C₁₂ - アルキル - ピロリジン、N - C₁ ~ C₁₂ - アルキル - イミダゾール及び、1もしくは複数のメチル基で、エチル基で、1 - プロピル基で、2 - プロピル基で、1 - ブチル基で、2 - ブチル基でもしくは2 - メチル - 2 - プロピル基で置換された前記のものの誘導体

・ 1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エン (" D B U ")、1, 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン (" D A B C O ")、N - メチル - 8 - アザビシクロ [3 . 2 . 1] オクタン (" T r o p a n ")、N - メチル - 9 - アザビシクロ [3 . 3 . 1] ノナン (" G r a n a t a n ")、1 - アザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン (" C h i n u c l i d i n ")

【 0 0 4 7 】

本発明による方法では、もちろん、任意の数の種々の第三級アミンの混合物も使用できる。

【 0 0 4 8 】

特に好ましくは、本発明による方法では、第三級アミンとして、一般式 (I a) で示され、その式中、基 R¹ないし R³が互いに独立して、C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₅ ~ C₈ - シクロアルキル、ベンジル及びフェニルの群から選択されるアミンが使用される。

【 0 0 4 9 】

特に好ましくは、本発明による方法では、第三級アミンとして、一般式 (I a) で示される飽和アミンが、すなわち単結合しか含まないアミンが使用される。

【 0 0 5 0 】

殊に好ましくは、本発明による方法においては、第三級アミンとして、一般式 (I a) で示され、その式中、基 R¹ないし R³が、互いに独立して、C₅ ~ C₈ - アルキル、特にトリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、トリ - n - ヘプチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、ジオクチルメチルアミン及びジメチルデシルアミンの群から選択されるアミンが使用される。

【 0 0 5 1 】

特に、第三級アミンとしては、一般式 (I a) で示され、その式中、基 R¹ないし R³が、互いに独立して、C₅ ~ C₆ - アルキルから選択されるアミンが使用される。

【 0 0 5 2 】

好ましくは、第三級アミンは、本発明による方法では、全ての方法工程において液状で存在する。しかしながら、必ずそうである必要はない。また、第三級アミンが少なくとも

10

20

30

40

50

好適な溶剤に溶解されていることでも十分である。好適な溶剤は、原則的に、二酸化炭素の水素化と付加物の熱分解に関して化学的に不活性な溶剤であって、第三級アミンと、均一系触媒が使用される場合には、その触媒もよく溶かすが、反対に極性溶剤とギ酸/アミンの付加物をあまり溶かさないう溶剤である。従って、原則的に化学的に不活性な非極性溶剤、例えば脂肪族の、芳香族の又は芳香脂肪族の炭化水素、例えばオクタン及びより高級なアルカン、トルエン、キシレンが該当する。

【0053】

本発明による方法では二酸化炭素の水素化に際して使用されるべき極性溶剤は、ギ酸/アミンの付加物の分解のために同じ圧力で必要とされる温度よりも少なくとも5 だけ低い沸点を有する。極性溶剤は、その際、その極性溶剤が下相において富化されて存在するように選択し、あるいは第三級アミンと合わされるべきである。"富化されて"とは、この場合に、下相中の、極性溶剤の質量割合が、2つの液相中の極性溶剤の全量に対して50%を上回ることを表す。好ましくは、その質量割合は、70%を上回る。極性溶剤の選択は、一般に、所望の極性溶剤の2つの液相中での溶解性が、予定された方法条件下で実験的に決定される簡単な試験によって行われる。

10

【0054】

極性溶剤は、該溶剤に課される上述の沸点及び相挙動に関する条件に該当する限りは、純粋な極性溶剤であっても、種々の極性溶剤の混合物であってもよい。

【0055】

好ましくは、使用されるべき極性溶剤は、ギ酸/アミンの付加物の分解のために同じ圧力で必要とされる温度よりも少なくとも50 だけ低い沸点を有する。溶剤混合物の場合に、使用される溶剤混合物もしくは共沸混合物又は異相共沸混合物の沸点は、ギ酸/アミンの付加物の分解のために同じ圧力で必要とされる温度よりも少なくとも10 だけ、特に好ましくは少なくとも50 だけ低い。

20

【0056】

極性溶剤として適した物質クラスとしては、好ましくはアルコール並びにそのギ酸エステル及び水が該当する。該アルコールは、アルコールのギ酸とのエステル化をできるだけ僅かに保つために、ギ酸/アミンの付加物の分解のために同じ圧力で必要とされる温度よりも、少なくとも10 だけ、特に好ましくは少なくとも50 だけ低い沸点を有する。

【0057】

好適なアルコールとしては、水との混合物においてトリアルキルアンモニウムホルミエートを好ましくは溶かし、かつこの生成物相が遊離のトリアルキルアミンとの溶解度ギャップを有するアルコールが挙げられる。好適なアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノールが挙げられる。アルコールの水に対する比率は、トリアルキルアンモニウムホルミエート及びトリアルキルアミンと一緒に2相混合物が形成され、そこでは、大部分のトリアルキルアンモニウムホルミエートと、水と、極性溶剤とが下相中に存在するように選択されるべきである。これは、一般に、所望の極性溶剤混合物の2つの液相中での溶解性が、予定された方法条件下で実験的に決定される簡単な試験によって測定される。

30

40

【0058】

本発明による方法で使用されるべき極性溶剤又は溶剤混合物の、使用される第三級アミンに対するモル比は、一般に、0.5 ~ 30、好ましくは1 ~ 20である。

【0059】

二酸化炭素の水素化に際して使用されるべき二酸化炭素は、固体、液体又は気体の形態で使用することができる。大工業的に利用可能な二酸化炭素を含むガス混合物は、該混合物が十分に一酸化炭素不含(1%未満のCOの体積割合)である場合に使用することも可能である。二酸化炭素の水素化に際して使用されるべき水素は、一般に気体の形態である。二酸化炭素及び水素は、例えば窒素又は希ガスなどの不活性ガスを含有してもよい。しかしながら、好ましくは、その含有率は、水素化反応器中の二酸化炭素及び水素の全量に

50

対して10モル%未満である。より多くの量は、確かに場合により同様になおも許容できるが、一般に、反応器中でのより高圧を使用することを制限し、それにより更なる圧縮エネルギーが必要となる。

【0060】

二酸化炭素の水素化は、液相中で、好ましくは20～200の温度で、かつ0.2～30MPa（絶対）の全圧で行われる。好ましくは、その温度は、少なくとも30、特に好ましくは少なくとも40であり、かつ好ましくは高くても150、特に好ましくは高くても120、殊に好ましくは高くても100である。全圧は、好ましくは少なくとも1MPa（絶対）、特に好ましくは少なくとも5MPa（絶対）であり、かつ好ましくは高くても30MPa（絶対）である。

10

【0061】

二酸化炭素の分圧は、その際、一般に少なくとも0.5MPa、好ましくは少なくとも2MPaであり、かつ一般に高くても8MPaである。水素の分圧は、一般に少なくとも0.5MPa、好ましくは少なくとも1MPaであり、かつ一般に高くても25MPa、好ましくは高くても10MPaである。

【0062】

水素化反応器の供給における、水素の、二酸化炭素に対するモル比は、好ましくは0.1～10、特に好ましくは1～3である。

【0063】

水素化反応器の供給における、二酸化炭素の、第三級アミンに対するモル比は、一般に、0.1～10、好ましくは0.5～3である。

20

【0064】

水素化反応器としては、原則的には、所定の温度と所定の圧力下での気/液型の反応のために基本的に適しているあらゆる反応器を使用することができる。液-液型の反応系のために適した標準的な反応器は、例えばK.D. Henkel, "Reactor Types and Their Industrial Applications", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04_087, Kapitel 3.3 "Reactors for gas-liquid reactions"に示されている。例としては、攪拌槽反応器、管形反応器又は気泡塔反応器が挙げられる。

【0065】

二酸化炭素の水素化は、本発明による方法では、断続的に又は連続的に実施することができる。断続的な実施様式では、該反応器は、所望の液状の、場合により固体の使用物質及び補助物質で装填され、引き続き二酸化炭素及び水素が、所望の圧力に所望の温度で圧縮される。反応の完了後に、該反応器は、通常は放圧され、2つの形成された液相が互いに分離される。連続的な実施様式では、二酸化炭素及び水素を含む使用物質及び補助物質が連続的に添加される。相応して、液相を連続的に反応器から排出し、こうして液体状態は反応器中で平均して同じに保たれる。二酸化炭素の連続的な水素化が好ましい。

30

【0066】

水素化反応器中での平均滞留時間は、一般に、10分～5時間である。

【0067】

二酸化炭素を、使用される触媒と、極性溶剤と、第三級アミンとの存在下で水素化した場合に形成されるギ酸/アミンの付加物は、一般に、一般式(IIa)

40



[式中、基 R^1 ないし R^3 は、第三級アミン(IIa)に記載される基に相当し、かつ x_1 は、0.4～5、好ましくは0.7～1.6である]を有する。その都度の方法工程での生成物相中のアミン-ギ酸の比率のその都度の平均組成は、すなわち係数 x_1 は、例えばフェノールフタレインに対するKOHアルコール溶液での滴定によるギ酸含有率の測定と、ガスクロマトグラフィーによるアミン含有率の測定とによって測定することができる。ギ酸/アミンの付加物の組成、すなわち係数 x_1 は、種々の方法工程の間に変化することがある。ここで、例えば一般に、極性溶剤の除去後に、 $x_2 > x_1$ で x_2 が1～4であるより

50

高いギ酸含有率を有する付加物が形成し、その際、過剰の遊離のアミンは第二相を形成しうる。

【0068】

本発明による方法による二酸化炭素の水素化に際して、2つの液相が形成される。下相は、ギ酸/アミンの付加物と極性の溶剤とで富化されている。ギ酸/アミンの付加物に関して、"富化されて"とは、ギ酸/アミンの付加物の分配係数

$$P = \frac{[\text{液相(A)中のギ酸/アミンの付加物(II)の濃度}]}{[\text{液相(B)中のギ酸/アミンの付加物(II)の濃度}]}$$

が1を上回ることを表す。好ましくは、該分配係数は、2以上であり、特に好ましくは5以上である。上相は、第三級アミンで富化されている。均一系触媒が使用される場合に、この触媒は、同様に上相中に富化されて存在する。

10

【0069】

その際、液相(A)及び(B)は、既に上記定義の意味を有する。

【0070】

形成される2つの液相は、本発明による方法では互いに分離され、そして上相は、水素化反応器へと返送される。場合により、2つの液相の上に存在する未反応の二酸化炭素を含む更なる液相と、未反応の二酸化炭素及び/又は未反応の水素を含む気相とを水素化反応器へと返送することも好ましい。場合により、それは、例えば、不所望な副生成物又は不純物を排出するために望ましく、上相の一部及び/又は二酸化炭素又は二酸化炭素と水素を含む液状のあるいは気体状の相の一部を該方法から排出するために望ましい。

20

【0071】

2つの液相の分離は、一般に、重量法的相分離によって行われる。相分離容器としては、例えば標準的装置及び標準的な方法が適しており、それらは、例えばE. Mueller et al., "Liquid-Liquid Extraction", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI:10.1002/14356007.b03_06, Kapitel 3 "Apparatus"に見つけることができる。一般に、ギ酸/アミンの付加物並びに極性溶剤で富化されている液相はより重たく、下相を形成する。

【0072】

相分離は、例えば放圧し、例えばほぼ大気圧又は大気圧近くに放圧して、かつ液状の反応混合物を、例えばほぼ周囲温度又は周囲温度近くに冷却した後に行うことができる。しかし、その場合に、より高い反応圧で液相中に溶かされるガス、特に二酸化炭素の少なくとも一部が放圧に際してガス抜きされ、ガス流として個別に圧縮して、水素化反応器に返送すべきことに配慮すべきである。同様に、下相を、水素化反応器への返送の前に個別に反応圧にすべきである。その際に、返送されるべき気相及び液相のために、それぞれ1つの好適な、克服すべき圧力差に相応して設計された、作業中にさらに追加のエネルギーを使う圧縮器もしくはポンプが設けられるべきである。

30

【0073】

本発明の範囲において、存在する系、つまりギ酸/アミンの付加物並びに極性溶剤で富化された下相と、第三級アミン及び均一系触媒が使用される場合にはその触媒でも富化された上相の場合に、2つの液相は、明らかに高められた圧力でも非常に良好に互いに分離できることが判明した。従って、本発明による方法では、溶剤は、好ましくはギ酸/アミンの付加物と極性溶剤とで富化された一方の下相と、第三級アミンで富化されたもう一方の上相との分離並びにその上相の水素化反応器への返送を、1~30MPa(絶対)の圧力で実施できるように選択されるべきである。水素化反応器中の全圧によれば、その圧力は、好ましくは高くても30MPa(絶対)である。ここで、それどころか、先行する放圧を行わずに、2つの液相を互いに分離でき、かつ上相は、それほど圧力を高めずに水素化反応器へと返送できる。この場合に、また僅かにすぎない放圧の場合にも、場合により生ずる気相の返送を完全に省くことができる。この省略がその都度の具体的な系について可能であるかどうかは、疑いなく、予め簡単な実験例によって突き止めることができる。

40

【0074】

50

従って、本発明による方法は、好ましくは、水素化反応器及び相分離容器中の圧力と温度が同じ又はほぼ同じであるように行うことができ、その際、ここでほぼ同じであるとは、 ± 5 パールまでの圧力差か、あるいは ± 5 までの温度差を表す。

【0075】

一実施形態においては、相分離は、反応圧力の、少なくとも50%の、殊に好ましくは少なくとも90%の、特に少なくとも95%の圧力で行われる。相分離に際しての圧力は、反応圧力の、特に好ましくは高くても105%、殊に好ましくは高くても100%である。

【0076】

驚くべきことに、ここでの系において、2つの液相は、反応温度に相当する高められた温度でも非常に良好に互いに分離されることも見出された。その限りでは、相分離のためには、返送されるべき上相の冷却も後続の加熱も必要なく、これは、同様にエネルギーを削減する。

【0077】

分離された下相の大部分の極性溶剤は、蒸留ユニットにおいて熱的に、ギ酸/アミンの付加物から分離され、その際、蒸留により除去された極性溶剤は、水素化反応器へと返送される。蒸留ユニットの底部において、純粋なギ酸/アミンの付加物と遊離のアミンが生ずる。それというのも、極性溶剤の除去に際して、より低いアミン含量を有するギ酸/アミンの付加物が形成され、それにより、アミン相及びギ酸/アミンの付加物相からなる2相の底部混合物が形成されうるからである。

【0078】

上記参照の極性溶剤又は極性溶剤混合物の熱的分離は、好ましくは、所定の圧力で遊離のギ酸がより高い($\times 1$)アミン含量もしくはより低い($\times 2$)アミン含量を有するギ酸/アミンの付加物から形成されない底部温度で行われる。一般に、熱的な分離ユニットの底部温度は、少なくとも20、好ましくは少なくとも50、特に好ましくは少なくとも70であり、かつ一般に高くても210、好ましくは高くても190である。その圧力は、その際、一般に少なくとも1 hPa (絶対)、好ましくは少なくとも50 hPa (絶対)、特に好ましくは少なくとも100 hPa (絶対)であり、かつ一般に高くても1 MPa (絶対)、好ましくは0.1 MPa (絶対)である。

【0079】

極性溶剤又は極性溶剤混合物の熱的分離は、蒸発器において、又は蒸発器と、充填物、充填体及び/又はトレイで充填されたカラムとからなる蒸留ユニットのいずれにおいても行われる。溶剤は、熱的分離の後に凝縮させることができ、その際、再び、その際に放出される縮合エンタルピーを利用して、例えば抽出に由来する溶剤をアミン/ギ酸の付加物混合物と一緒に蒸発分離温度に予熱することができる。

【0080】

その代わりに、溶剤混合物の一部だけを分離してもよい。それは、特に、後のギ酸蒸留において側流を介して分離できる溶剤成分についても言える(見出語、水性ギ酸)。

【0081】

極性溶剤もしくは極性溶剤混合物又は溶剤の一部の熱的分離後に生ずるギ酸/アミンの付加物は、次いで、蒸留ユニットにおいて熱的に、遊離のギ酸と遊離の第三級アミンとに分離され、その際、形成された遊離のギ酸は蒸留により除去され、そして蒸留ユニットの底部に含まれる遊離の第三級アミンが水素化反応器へと返送される。その際、極性溶剤の熱的分離に際して第二相として生ずる遊離のアミンを、事前に相分離容器において分離してよく、共通の相分離容器においてギ酸分離のための熱分解ユニットの底部生成物と一緒に又は2相混合物として直接的に該分離ユニットに供給してよい(一般的な実施形態を参照)。遊離されたギ酸を取り出すのは、この場合、例えば(i)頂部を介して、(ii)頂部と側方抜出部を介して、又は(iii)側方抜出物としてのみで行うことができる。ギ酸を頂部から取り出す場合には、その際、99.99質量%までのギ酸純度が可能である。側方抜出物として取り出す場合には、水性のギ酸が得られ、この場合、約85質量%

10

20

30

40

50

のギ酸を有する混合物が実際には特に重要である。蒸留ユニットへの供給物の含水量に応じて、ギ酸は、大部分が、頂部生成物又は側方生成物として取り出される。必要であればそれどころか、ギ酸を側方生成物としてのみ取り出すことが可能であり、次いで場合により必要な水量をそのうえ更にしっかりと添加することができる。ギ酸/アミンの付加物の熱分解は、一般に、先行技術で知られる、圧力、温度並びに装置構成に関するプロセスパラメータに従って行われる。ここで、例えばEP0181078A又はWO2006/021411の記載が指摘される。使用されるべき蒸留ユニットは、一般に蒸留カラムを含み、前記カラムは、一般に充填体、充填物及び/又はトレイを含む。

【0082】

一般に、蒸留カラム中の底部温度は、少なくとも130、好ましくは少なくとも140、特に好ましくは少なくとも150であり、かつ一般に高くても210、好ましくは高くても190、特に好ましくは高くても185である。その圧力は、一般に少なくとも1hPa(絶対)、好ましくは少なくとも50hPa(絶対)、特に好ましくは少なくとも100hPa(絶対)であり、かつ一般に高くても500hPa(絶対)、好ましくは高くても300hPa(絶対)、特に好ましくは高くても250hPa(絶対)である。

10

【0083】

場合により、側流生成物として、さらにギ酸の含水の流れが取り出される。水の添加に際して、例えば水素化を促すための水の添加に際して、それは、それどころか特に好ましい。

20

【0084】

第三級アミンとギ酸とからの付加物の溶液は、相応の相分離容器に由来する遊離の第三級アミンの流れにより抽出され、水素化反応器へと返送される。そのことは、水素化触媒の残留量の生成物流からの分離をもたらす。この抽出をしないと、水素化触媒は、第三級アミンとギ酸とからの付加物の熱分解のための装置に至り、ギ酸の分解を触媒し、こうしてギ酸収率を低減させることがある。水素と二酸化炭素からの残量は、排ガスとして廃棄される。

【0085】

抽出は、30~100の温度及び1~80バールの圧力で行われる。その抽出は、水素圧下でも実施できる。

30

【0086】

水素化触媒の抽出は、当業者に公知の好適なあらゆる装置において、好ましくは向流抽出カラム、カスケード型ミキサ・セトラ又はミキサ・セトラとカラムとの組み合わせにおいて実施することができる。

【0087】

抽出装置からの生成物流であって、ギ酸/アミンの付加物のその都度の溶剤又は溶剤混合物中の溶液からなる流れは、熱分解ユニットに導かれて、極性溶剤又は極性溶剤混合物とギ酸/アミンの付加物とが分離される。抽出装置からの第三級アミン及び水素化触媒を含有する相は、水素化段階に返送される。

【0088】

事情によっては、触媒の他に、抽出されるべき液相からの極性溶剤の個々の成分の割合が、抽出剤、つまりアミン流に溶解される。それは、方法のためには、欠点ではない。それというのも、既に抽出された量の溶剤を、溶剤分離に供給する必要がなく、従って事情によっては蒸発エネルギーが節約されるからである。

40

【0089】

抽出装置と熱分離装置との間に、微量の水素化触媒の吸着のための装置が組み込まれることが好ましいことがある。数多くの吸着剤は、吸着に適している。そのための例は、ポリアクリル酸及びその塩、スルホン化ポリスチレン及びその塩、活性炭、モンモリロナイト、ペントナイト、シリカゲル並びにゼオライトである。

【0090】

50

相分離容器Bの生成物流中の水素化触媒の量が1ppm未満、特に0.1ppm未満である場合に、水素化触媒の分離及びその返送のために吸着装置で十分である。その際、抽出段階を省くことができ、第三級アミンを有機溶剤と一緒に水素化段階に返送してよい。

【0091】

本発明による方法は、EP181,078B1及びEP357,243B1で既に記載された一体型の方法に対して、一連の利点を有する：水素化においてギ酸を捕捉し、ギ酸/アミンの付加物の熱分解をするために、同じ第三級アミンが使用される。熱分解に際して遊離して生ずるこのアミンは、次いで微量の触媒をアミンと一緒に反応容器に返送するために、生成物相中の触媒残分の抽出のために使用される。それは、先に記載したN-アルキルイミダゾールよりも高い安定性を有する。貴金属の損失は実質的に生じない。触媒が熱分解ユニット中に達し、そこでギ酸の分解を触媒することが防止される。前記触媒が活性形で分離でき、返送できることは大きな利点である。高いギ酸収率と高い生成物純度が達成される。2つの蒸留の箇所、抽出と相分離が生ずる。これによって、エネルギーと設備投資が削減される。また、第一の相分離は加圧下で行うことができ、これは、より少ない排ガス流を結果としてもたらす。

10

【0092】

本発明を、以下に実施例と図面をもとにさらに詳細に説明する。

【0093】

実施例

例A-1～A-17（水素化と相分離、すなわち水素化反応器（I）からの排出物の後処理の方法工程1）

20

磁気攪拌棒を備えたHastelloy C製の250mLオートクレーブに、不活性条件下で、第三級アミンと、極性溶剤と、均一系触媒とを充填した。引き続き、オートクレーブを閉じ、室温でCO₂を圧入した。後に、H₂を圧入し、反応器を攪拌（700回転/分）をしつつ加熱した。所望の反応時間の後に、オートクレーブを冷やし、反応混合物を放圧した。特に述べられない限り、2相の生成物混合物が得られ、その際、上相は、なおも遊離の第三級アミン及び均一系触媒で富化されており、かつ下相は、極性溶剤及び形成されたギ酸/アミンの付加物で富化されていた。ギ酸/アミンの付加物中のギ酸の全含有率は、"Mettler Toledo DL50"滴定装置を用いてMeOH中0.1NのKOHでの電位差滴定によって測定した。そこから、ターンオーバー回数（=TOF；TOFの定義については：J.F. Hartwig, Organotransition Metal Chemistry, 第1版, 2010, Universtiy Science Books, Sausalito/California 第545頁を参照のこと）と反応速度を計算した。両方の相の組成は、ガスクロマトグラフィーによって測定した。ルテニウム含量は、原子吸光分析法（=AAS）により測定した。個々の試験のパラメータ及び結果を、第1.1表～第1.5表に示す。

30

【0094】

例A-1ないし例A-17は、本発明による方法では、第三級アミン、極性溶剤、配位子と金属成分に関して触媒、触媒の量、並びに添加される水量を変更したとしても、0.98mol kg⁻¹ h⁻¹までの高いないし非常に高い反応速度が達成されることを示している。全ての試験された系は、2つの相を形成し、その際、上相は、なおも遊離の第三級アミンと均一系触媒でそれぞれ富化されており、かつ下相は、極性溶剤と形成されたギ酸/アミンの付加物でそれぞれ富化されていた。

40

【0095】

第 1.1 表

	例 A-1	例 A-2	例 A-3	例 A-4
第三級アミン	75 g トリハキシルアミン	75 g トリハキシルアミン	75 g トリペンチルアミン	75 g トリペンチルアミン
極性溶剤 (使用された)	17.8 g 1-プロパノール 7.3 g 水	21.7 g 2-プロパノール 3.3 g 水	17.8 g 1-プロパノール 7.3 g 水	17.8 g 1-プロパノール 7.3 g 水
触媒	0.2 g [Ru(P ⁿ Bu ₃) ₄ (H) ₂]	0.2 g [Ru(P ⁿ Bu ₃) ₄ (H) ₂]	0.3 g [Ru(P ⁿ Oct) ₃ (H) ₂]	0.2 g [Ru(P ⁿ Bu ₃) ₄ (H) ₂]
CO ₂ の圧入	19.6 g で 2.4 MPa (絶対) ^	20.0 g で 2.3 MPa (絶対) ^	20.0 g で 2.5 MPa (絶対) ^	20.3 g で 2.5 MPa (絶対) ^
H ₂ の圧入	10.4 MPa (絶対) ^	10.3 MPa (絶対) ^	10.6 MPa (絶対) ^	10.5 MPa (絶対) ^
加熱	50°C ^	50°C ^	50°C ^	50°C ^
圧力変化	10.0 MPa (絶対) ^	10.5 MPa (絶対) ^	11.4 MPa (絶対) ^	11.5 MPa (絶対) ^
反応時間	1 時間	1 時間	1 時間	1 時間
特性	-	-	-	-
上相	57.5 g 8.0 % 1-プロパノール 0.9 % 水 91.1 % トリハキシルアミン	62.3 g 15.4 % 2-プロパノール 1.7 % 水 82.9 % トリハキシルアミン	75.6 g 10.9 % 1-プロパノール 0.9 % 水 88.2 % トリペンチルアミン	63.8 g 5.7 % 1-プロパノール 0.5 % 水 93.8 % トリペンチルアミン
下相	43.6 g 5.9 % ギ酸 30.3 % 1-プロパノール 15.6 % 水 48.3 % トリハキシルアミン	37.3 g 4.7 % ギ酸 32.4 % 2-プロパノール 5.9 % 水 56.8 % トリハキシルアミン	22.9 g 3.4 % ギ酸 41.7 % 1-プロパノール 28.9 % 水 26 % トリペンチルアミン	38.4 g 6.8 % ギ酸 36.7 % 1-プロパノール 18.2 % 水 38.3 % トリペンチルアミン
k _{Ru} (C _{Ru} 上相 / C _{Ru} 下相)	1.60	1.02	85	2.7
TOF	252 h ⁻¹	175 h ⁻¹	81 h ⁻¹	250 h ⁻¹
反応速度	0.54 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.38 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.17 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.56 mol kg ⁻¹ h ⁻¹

【表 2】

第 1.2 表

	例 A-5	例 A-6	例 A-7	例 A-8
第三級アミン	75 g トリペンチルアミン	75 g トリペンチルアミン	75 g トリペンチルアミン	75 g トリペンチルアミン
極性溶剤 (使用された)	21.8 g 2-プロパノール 3.3 g 水	17.8 g 1-プロパノール 7.3 g 水	17.8 g 1-プロパノール 7.3 g 水	18.8 g メタノール 6.3 g 水
触媒	0.2 g [Ru(P ⁿ Bu ₃) ₄ (H) ₂]	0.2 g [Ru(P ⁿ Bu ₃) ₄ (H) ₂], 0.2 g 1,2-ビスジシクロヘキシルホスフィン エタン	0.2 g [Ru(P ⁿ Bu ₃) ₄ (H) ₂], 0.2 g 1,2-ビスジシクロヘキシルホスフィン エタン	0.2 g [Ru(P ⁿ Bu ₃) ₄ (H) ₂]
CO ₂ の圧入	20.1 g で 2.4 MPa (絶対) \wedge	20.2 g で 2.8 MPa (絶対) \wedge	20.0 g で 2.5 MPa (絶対) \wedge	20.0 g で 2.3 MPa (絶対) \wedge
H ₂ の圧入	10.4 MPa (絶対) \wedge	8.1 MPa (絶対) \wedge	10.5 MPa (絶対) \wedge	10.3 MPa \wedge
加熱	50°C \wedge	50°C \wedge	50°C \wedge	50°C \wedge
圧力変化	11.0 MPa (絶対) \wedge	8.5 MPa (絶対) \wedge	10.9 MPa (絶対) \wedge	10.5 MPa \wedge
反応時間	1 時間	1 時間	1 時間	1 時間
特性	-	-	-	-
上相	65.7 g 11.5 % 2-プロパノール 1.0 % 水 87.5 トリペンチルアミン	60.6 g 5.1 % 1-プロパノール 94.9 % トリペンチルアミン	51.4 g 3.9 % 1-プロパノール 96.1 % トリペンチルアミン	60.5 g 3.1 % メタノール 96.9 % トリペンチルアミン
下相	35.0 g 5.6 % 酢酸 40.6 % 2-プロパノール 7.5 % 水 46.3 % トリペンチルアミン	40.8 g 7.0 % 酢酸 36.0 % 1-プロパノール 17.9 % 水 39.1 % トリペンチルアミン	50.1 g 8.4 % 酢酸 31.5 % 1-プロパノール 14.6 % 水 45.5 % トリペンチルアミン	40.8 g 7.3 % 酢酸 41.5 % メタノール 15.4 % 水 35.8 % トリペンチルアミン
k _{Ru} (C _{Ru} 上相 / C _{Ru} 下相)	1.4	2.2	2.5	4.8
TOF	195 h ⁻¹	282 h ⁻¹	413 h ⁻¹	290 h ⁻¹
反応速度	0.43 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.61 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.90 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.64 mol kg ⁻¹ h ⁻¹

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

【 表 3 】

第 1.3 表

	例 A-9	例 A-10	例 A-11	例 A-12
第三級アミン	70 g トリハキシルアミン	75 g トリペンチルアミン	75 g トリペンチルアミン	75 g トリハキシルアミン
極性溶剤 (使用された)	15.0 g エタノール 5.0 g 水	21.5 g メタノール 3.6 g 水	24.0 g メタノール 1.0 g 水	22.0 g メタノール 3.0 g 水
触媒	0.2 g [Ru(P ⁱ Bu ₃) ₄](H) ₂	0.2 g [Ru(P ⁱ Bu ₃) ₄](H) ₂	0.16 g [Ru(P ⁱ Oct ₃) ₄](H) ₂	0.16 g [Ru(P ⁱ Oct ₃) ₄](H) ₂ , 0.08 g 1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィン)エタン
CO ₂ の圧入	20.2 g で 2.5 MPa (絶対) ^	20.0 g で 2.2 MPa (絶対) ^	19.9 g で 2.3 MPa (絶対) ^	20.0 g で 2.5 MPa (絶対) ^
H ₂ の圧入	10.9 MPa (絶対) ^	10.5 MPa (絶対) ^	10.3 MPa (絶対) ^	10.5 MPa (絶対) ^
加熱	50°C ^	50°C ^	50°C ^	50°C ^
圧力変化	11.8 MPa (絶対) ^	10.3 MPa (絶対) ^	10.2 MPa (絶対) ^	10.6 MPa (絶対) ^
反応時間	1 時間	1 時間	1 時間	1 時間
特性	-	-	-	-
上相	52.0 g 4.6 % エタノール 95.4 % トリハキシルアミン	49.5 g 2.5 % メタノール 77.5 g トリペンチルアミン	63.3 g 8.4 % メタノール 91.6 % トリペンチルアミン	46.7 g 4.1 % メタノール 95.9 % トリハキシルアミン
下相	38.4 g 7.3 % 酢酸 32.8 % エタノール 13.0 % 水 46.9 % トリペンチルアミン	52.8 g 8.7 % 酢酸 38.5 % メタノール 6.8 % 水 46.0 % トリペンチルアミン	35.9 g 4.5 % 酢酸 52.1 % メタノール 2.8 % 水 40.7 % トリペンチルアミン	54.2 g 7.2 % 酢酸 37.1 % メタノール 5.5 % 水 50.2 % トリハキシルアミン
k _{Ru} (C _{Ru} 上相 / C _{Ru} 下相)	1.9	2.5	14.0	1.7
TOF	271 h ⁻¹	446 h ⁻¹	343 h ⁻¹	806 h ⁻¹
反応速度	0.67 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.98 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.35 mol kg ⁻¹ h ⁻¹	0.84 mol kg ⁻¹ h ⁻¹

【 表 4 】

第 1.4 表

	例 A-13	例 A-14	例 A-15	例 A-16
第三級アミン	75 g トリハキシルアミン	75 g トリハキシルアミン	75 g トリハキシルアミン	75 g トリハキシルアミン
極性溶剤 (使用された)	24.0 g メタノール 6.7 g 水	25.0 g エタノール 6.0 g 水	25.0 g 1-プロパノール 6.0 g 水	25.0 g エタノール 8.0 g 水
触媒	0.18 g [Ru(PnBu3)4(H)2]	0.16 g [Ru(PnOct3)4(H)2], 0.08 g ビス(ジシクロヘキシルホスフィン) エタン	0.16 g [Ru(PnOct3)4(H)2], 0.08 g ビス(ジシクロヘキシルホスフィン) エタン	0.16 g [Ru(PnOct3)4(H)2], 0.08 g ビス(ジシクロヘキシルホスフィン) エタン
CO ₂ の圧入	20.2 g で 3.5 MPa (絶対) ^ 11.5 MPa (絶対) ^	19.9 g で 2.5 MPa (絶対) ^ 11.5 MPa (絶対) ^	19.9 g で 2.5 MPa (絶対) ^ 10.5 MPa (絶対) ^	19.5 g で 2.6 MPa (絶対) ^ 10.7 MPa (絶対) ^
H ₂ の圧入	50°C ^	50°C ^	50°C ^	50°C ^
加熱	11.0 MPa (絶対) ^	10.5 MPa (絶対) ^	11.3 MPa (絶対) ^	11.6 MPa (絶対) ^
圧力変化	1 時間	1 時間	1 時間	2 時間
反応時間	-	-	-	-
特性	-	-	-	-
上相	44.1 g 2.7 % メタノール 97.3 % トリハキシルアミン	60.2 g 0.7 % 水 6.6 % エタノール 92.7 % トリハキシルアミン	46.4 g 2.0 % 水 6.2 % 1-プロパノール 91.8 % トリハキシルアミン	48.9 g 0.6 % 水 4.5 % エタノール 94.9 % トリハキシルアミン
下相	65.9 g 7.5 % 酢酸 10.2 % 水 34.6 % メタノール 47.7 % トリハキシルアミン	51.3 g 5.3 % 酢酸 9.3 % 水 41.0 % エタノール 44.4 % トリハキシルアミン	60.6 g 5.6 % 酢酸 8.4 % 水 36.5 % 1-プロパノール 49.5 % トリハキシルアミン	61.9 g 6.0 % 酢酸 12.4 % 水 36.8 % エタノール 44.8 % トリハキシルアミン
KRu (cRu 上相 / cRu 下相)	1.9	1.6	1.5	3.2
TOF	551 h-1	569 h-1	726 h-1	351 h-1
反応速度	0.98 mol kg-1 h-1	0.53 mol kg-1 h-1	0.68 mol kg-1 h-1	0.37 mol kg-1 h-1

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

【表 5】

第 1.5 表	
例 A-17	
第三級アミン	75 g トリハキシルアミン
極性溶剤 (使用された)	25.0 g 1-プロピノール 8.0 g 水
触媒	0.16 g [Ru(P ^o Oct ₃) ₄ (H) ₂] g 1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィン) エタン
CO ₂ の圧入	20.3 g で 2.5 MPa (絶対) へ
H ₂ の圧入	10.5 MPa (絶対) へ
加熱	50°C へ
圧力変化	11.4 MPa (絶対) へ
反応時間	2 時間
特性	-
上相	37.1 g 2.6 % 水 3.9 % 1-プロピノール 93.5 % トリハキシルアミン
下相	74.5 g 6.2 % ギ酸 9.4 % 水 31.5 % 1-プロピノール 52.9 % トリハキシルアミン
K _{Ru} (C _{RU} 上相 / C _{RU} 下相)	3.9
TOF	437 h ⁻¹
反応速度	0.45 mol·kg ⁻¹ ·h ⁻¹

10

【 0 1 0 0 】

例 B - 1 ~ 例 B - 3 (触媒の抽出) ;

ブレード攪拌機を備えた Hastelloy C 製の 100 mL オートクレーブに、不活性条件下で、トリアルキルアミンと、極性溶剤と、触媒とを充填した。引き続き、オートクレーブを閉じ、室温で CO₂ を圧入した。後に、H₂ を圧入し、反応器を攪拌 (1000 回転/分) をしつつ加熱した。反応時間の後に、オートクレーブを冷やし、反応混合物を放圧した。2 相の生成物混合物が得られ、その際、上相は、なおも遊離の第三級アミン及び均一系触媒で富化されており、かつ下相は、極性溶剤及び形成されたギ酸/アミンの付加物で富化されていた。下相を分離し、不活性条件下で同量の (アミンの量は、下相の量に相当する) 新たなトリアルキルアミン (室温で 10 分攪拌し、引き続き相分離する) を触媒抽出のために加えた。ギ酸/アミンの付加物中のギ酸の全含有率は、"Mettler Toledo DL50" 滴定装置を用いて MeOH 中 0.1 N の KOH での電位差滴定によって測定した。ルテニウム含量は、AAS によって測定した。個々の試験のパラメータ及び結果を、第 1.6 表に示す。

20

30

【 0 1 0 1 】

例 B - 1 ~ 例 B - 3 は、本発明による方法では、方法工程 5) で得られる第三級アミンによって、生成物相中のルテニウム触媒の量を抽出により低減できることを示している。更なる抽出段階もしくは連続的な向流抽出によって、この値を更に下げることができる。

【 0 1 0 2 】

【表 6】

	例 B-1	例 B-2	例 B-3
第三級アミン	37.5 g トリヘキシルアミン	37.5 g トリペンチルアミン	37.5 g トリヘキシルアミン
極性溶剤 (使用された)	12.0 g メタノール 0.5 g 水	10.0 g メタノール 2.5 g 水	10.0 g メタノール 2.5 g 水
触媒	0.16 g [Ru(Pnオクチル ₃) ₄ (H) ₂]	0.1 g [Ru(Pnブチル ₃) ₄ (H) ₂]	0.1 g [Ru(Pnブチル ₃) ₄ (H) ₂]
CO ₂ の圧入	1.7 MPa (絶対) ^	2.3 MPa (絶対) ^	2.5 MPa (絶対) ^
H ₂ の圧入	8.0 MPa (絶対) ^	8.0 MPa (絶対) ^	8.0 MPa (絶対) ^
加熱	50°C	50°C	50°C
反応時間	1.5 時間	1 時間	1 時間
上相	23.3 g	31.1 g	22.9 g
下相	26.2 g	17.4 g	27.5 g
	6.1 % ギ酸	5.6 % ギ酸	7.2 % ギ酸
C _{Ru} 反応後の上相	350 ppm	320 ppm	250 ppm
C _{Ru} 反応後の下相	33 ppm	80 ppm	170 ppm
C _{Ru} 抽出後の下相	21 ppm	50 ppm	75 ppm

第 1.6 表

10

20

30

【0103】

例 C 1 ~ 例 C 4 (抽出後に生成物相として存在するトリアルキルアミン - 溶媒 - ギ酸混合物からの極性溶剤の熱的分離) ;

40

アルコール及び水を、生成物相 (ギ酸 / アミンの付加物を含有する) から、減圧下で回転蒸発器によって留去する。底部には 2 相の混合物 (トリアルキルアミン相とギ酸 / アミンの付加物相) が生じ、それらの 2 相が分離され、下相のギ酸含量は、"Mettler Toledo DL50" 滴定装置を用いて MeOH 中 0.1 N の KOH での電位差滴定によって測定した。アミンとアルコールの含有率は、ガスクロマトグラフィーによって測定する。個々の試験のパラメータ及び結果を、第 1.7 表に示す。

【0104】

例 C - 1 ~ 例 C - 4 は、本発明による方法では種々の極性溶剤が穏やかな条件下で生成物相から分離でき、その際、よりギ酸リッチな下相と、主に第三級アミンからなる上相が

50

生ずることを示している。

【 0 1 0 5 】

【 表 7 】

第 1.7 表

	例C-1	例C-2	例C-3	例C-4
使用混合物 (質量%)	18.7 g 7.2 % ギ酸 26.4 % 1-プロパノール 15.5 % 水 48.3 % トリアルキシルアミン 1 : 1.2	19.3 g 5.8 % ギ酸 22.8 % 2-プロパノール 4.1 % 水 67.2 % トリアルキシルアミン 1 : 2.0	81.8 g 7.3 % ギ酸 41.3 % メタノール 15.4 % 水 35.9 % トリアルキシルアミン 1 : 1	88.6 g 9.2 % ギ酸 31.4 % エタノール 11.3 % 水 48.1 % トリアルキシルアミン 1 : 1.1
ギ酸 : アミン 使用混合物				
圧力	20 mbar	20 mbar	200 mbar	200 mbar
温度	50°C	50°C	100°C	110°C
ギ酸含有率	16.4 %	18.0 %	23.7 %	22.7 %
蒸留後の下相 (質量%)				
ギ酸 : アミン 蒸留後の下相 (モル比)	1 : 0.76	1 : 0.78	1 : 0.6	1 : 0.56
回復率 蒸留後のギ酸	95.3 %	93.7 %	90.4 %	95.2 %

10

20

30

【 0 1 0 6 】

例 D 1 及び例 D 2 (トリアルキルアミン - 溶媒 - ギ酸混合物からの極性溶剤の熱的分離及びギ酸・アミンの付加物の分解)

アルコール及び水を、生成物相 (ギ酸 / アミンの付加物を含有する) から、減圧下で回転蒸発器によって留去する。底部には、2相の混合物 (トリアルキルアミン相とギ酸 / アミンの付加物相) が生じ、両方の相は分離される。留出物 (大部分のメタノールと水を含む) の組成、上相 (遊離のトリアルキルアミンを含む) の組成、下相 (ギ酸・アミンの付加物を含む) の組成は、ガスクロマトグラフィーと、"Mettler Toledo DL50" 滴定装置を用いた MeOH 中 0.1 N の KOH に対するギ酸の電位差滴定により測定した。ギ酸を、次いで、第一工程からの下相から真空蒸留装置において 10 cm の Vigreux カラムを介してトリアルキルアミンから熱的に分離する。その際、ギ酸の完全な分離後に、純粋

40

50

なトリアルキルアミンからなる 1 相の底部物が得られ、それは触媒の抽出及び水素化への返送のために使用できる。留出物中には、ギ酸と残留水が存在する。底部物の組成と留出物の組成は、ガスクロマトグラフィーと、"Mettler Toledo DL50" 滴定装置を用いて MeOH 中 0.1 N の KOH でのギ酸の電位差滴定によって測定した。個々の試験のパラメータ及び結果を、第 1.8 表に示す。

【 0 1 0 7 】

例 D - 1 ~ 例 D - 2 は、本発明による方法では種々の極性溶剤が穏やかな条件下で生成物相から分離でき、その際、よりギ酸リッチな下相と、主に第三級アミンからなる上相が生ずることを示している。前記のギ酸リッチな下相から、次いでギ酸をより高い温度でトリアルキルアミンから分離でき、その際、遊離のトリアルキルアミンが生ずる。こうして得られたギ酸は、さらに幾らかの水を含有するが、それはより高い分離性能を有するカラムによってギ酸から分離することができる。溶剤の分離に際しても、熱分解に際しても生ずるトリアルキルアミンは、方法工程 2) での触媒を生成物流から減少させるために使用できる。

【 0 1 0 8 】

【表 8】

第 1.8 表

	例D-1a (極性溶剤の分離)	例D-1b (ギ酸・アミンの付加物の分離)	例D-2a (極性溶剤の分離)	例D-2b (ギ酸・アミンの付加物の分離)
使用混合物 (質量%)	199.8 g 8.9 % ギ酸 28.4 % メタノール 5.6 % 水 57.1 % トリハキシルアミン 1 : 1.1	D1-aからの下相	199.8 g 7.8 % ギ酸 33.0 % メタノール 15.1 % 水 44.0 % トリハキシルアミン 1 : 1	D2-aからの下相
ギ酸・アミン 使用混合物		1 : 0.64		1 : 0.89
圧力	200 mbar	90 mbar	200 mbar	90 mbar
温度	120°C	153°C	120°C	153°C
蒸留後の底部物中の下相 (質量%)	79.8 g 22.1 % ギ酸 1.5 % 水 76.4 % トリハキシルアミン	63.6 g 100 % トリハキシルアミン	69.4 g 14.9 % ギ酸 6.9 % 水 78.2 % トリハキシルアミン	55.5 g 99.7 % トリハキシルアミン 0.3 % 水
蒸留後の底部物中の上相	50.5 g 100 % トリハキシルアミン	1相	32.7 g 99.7 % トリハキシルアミン 0.3 % 水	1相
留出物	66.6 g 0.3 % ギ酸 81.2 % メタノール 18.5 % 水	14.9 g 92.1 % ギ酸 7.9 % 水	93.1 g 70.1 % メタノール 29.9 % 水	12.9 g 85.0 % ギ酸 15 % 水

【図面の簡単な説明】

【0109】

【図 1】 図 1 は、本発明による方法の好ましい一実施形態のブロック図を示している。

【図 2】 図 2 は、本発明による方法の更なる好ましい一実施形態のブロック図を示している。

10

20

30

40

50

【図3】図3は、本発明による方法の追加の好ましい一実施形態のブロック図を示している。

【0110】

図1による実施形態では、二酸化炭素である流れ1と、水素である流れ2が、水素化反応器Iに導かれる。そこで、これらは、周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素を含む触媒と、第三級アミンと、極性溶剤の存在下で反応して、ギ酸/アミンの付加物となる。その際、2つの液相が形成する。下相は、ギ酸/アミンの付加物と極性溶剤とで富化されており、上相は第三級アミンで富化されており、かつ均一系触媒が使用される場合には該触媒によっても富化されている。2つの液相は相分離器IIに供給され(流れ3)、互いに分離される。上相4は、水素化反応器Iに返送される。下相5は、抽出装置IIIに供給され、そこで触媒残留物は、第三級アミンを用いて相分離容器Vから抽出される。抽出ユニットIIIからの第三級アミンと触媒残留物(流れ6)は、次いで水素化反応器I中に返送される。抽出ユニットIIIからの生成物相7は、熱的分離ユニットIVへと供給され、極性溶剤とギ酸/アミンの付加物が熱的に分離される。流れ7は、その際にさらに事前に吸着剤床に導かれ、最後の微量のルテニウムがこの流れから除去される。ユニットIVで熱的に分離された極性溶剤は、水素化反応器I中に流れ8として返送され、そしてギ酸/アミンの付加物と第三級アミンからなる熱的分離ユニットIVの2相の底部混合物(流れ9)は、相分離容器Vへと供給される。ギ酸/アミンの付加物は、相分離容器V中で分離除去され、そして蒸留ユニットVIへと流れ10として供給され、そこでその流れは遊離のギ酸と第三級アミンとに熱的に分割される。遊離のギ酸は、例えば頂部生成物である流れ12として取り出される。第三級アミンと分離されていないギ酸/アミンの付加物である流れ11とからなる蒸留ユニットVIの2相の底部物は、再び相分離容器Vへと供給される。相分離容器V中で分離された第三級アミンは、抽出ユニットIIIへと供給され、触媒残留物が抽出される。

【0111】

図2による実施形態では、二酸化炭素1と、水素2が、水素化反応器Iに導かれる。そこで、これらは、周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素を含む触媒と、第三級アミンと、極性溶剤の存在下で反応して、ギ酸/アミンの付加物となる。その際、2つの液相が形成する。下相は、ギ酸/アミンの付加物と極性溶剤とで富化されており、上相は第三級アミンで富化されており、かつ均一系触媒が使用される場合には該触媒によっても富化されている。2つの液相(流れ3)は相分離器IIに供給され、互いに分離される。上相は、水素化反応器Iに返送される(流れ4)。下相は、抽出装置IIIに供給され、そこで触媒残留物は、第三級アミンを用いて相分離容器Vから抽出される。抽出ユニットIIIからの第三級アミンと触媒残留物は、次いで水素化反応器I中に返送される(流れ6)。抽出ユニットIIIからの生成物相7は、熱的分離ユニットIVへと供給され、極性溶剤とギ酸/アミンの付加物が熱的に分離される。流れ7は、その際にさらに事前に吸着剤床に導かれ、最後の微量の触媒がこの流れから除去される。ユニットIVで熱的に分離された極性溶剤は、水素化反応器I中に流れ8として返送され、そしてギ酸/アミンの付加物と第三級アミンからなる熱的分離ユニットIVの2相の底部混合物である流れ9は、蒸留ユニットVIへと流れ10として供給される。前記ユニットにおいて、ギ酸/アミンの付加物は、遊離のギ酸と第三級アミンとに熱的に分離される。遊離のギ酸は、例えば頂部生成物である流れ12として取り出される。第三級アミンと分離されていないギ酸/アミンの付加物とからなる蒸留ユニットVIの2相の底部物である流れ11は、相分離容器Vへと供給される。相分離容器V中で分離された第三級アミンは、抽出ユニットIIIへと流れ13として供給され、触媒残留物が抽出される。流れ13の一部は、全てのアミンが抽出のために必要とされない場合には直接的に水素化反応器へと返送してもよい。

【0112】

図3による実施形態では、二酸化炭素1と、水素2が、水素化反応器Iに導かれる。そこで、これらは、周期表の第8族、第9族又は第10族からの元素を含む触媒と、第三級アミンと、極性溶剤の存在下で反応して、ギ酸/アミンの付加物となる。その際、2つの

液相が形成する。下相は、ギ酸／アミンの付加物と極性溶剤とで富化されており、上相は第三級アミンで富化されており、かつ均一系触媒が使用される場合には該触媒によっても富化されている。2つの液相は、流れ3として相分離器ⅠⅠに供給され、互いに分離される。上相である流れ4は、水素化反応器Ⅰに返送される。下相である流れ5は、抽出装置ⅠⅠⅠに供給され、そこで触媒残留物は、第三級アミンを用いて相分離容器ⅤⅠ及びⅤから抽出される。抽出ユニットⅠⅠⅠからの第三級アミンと触媒残留物は、次いで水素化反応器Ⅰ中に返送される。抽出ユニットⅠⅠⅠからの生成物相7は、熱的分離ユニットⅤへと供給され、極性溶剤とギ酸／アミンの付加物が熱的に分離される。流れ7は、その際にさらに事前に吸着剤床に導かれ、最後の微量のルテニウムがこの流れから除去される。ユニットⅠⅤで熱的に分離された極性溶剤は、水素化反応器Ⅰ中に返送され(流れ8)、そしてギ酸／アミンの付加物と第三級アミンからなる蒸留ユニットⅠⅤの2相の底部混合物である流れ9は、相分離容器ⅤⅠⅠへと供給される。相分離容器ⅤⅠⅠ中で分離された第三級アミンは、抽出ユニットⅠⅠⅠへと供給される。相分離容器ⅤⅠⅠからのギ酸／アミンの付加物は、蒸留ユニットⅤⅠへと供給される。前記ユニットにおいて、ギ酸／アミンの付加物は、遊離のギ酸と第三級アミンとに熱的に分離される。遊離のギ酸は、例えば頂部生成物である流れ12として取り出される。第三級アミンと分離されていないギ酸／アミンの付加物とからなる蒸留ユニットⅤⅠの2相の底部物である流れ11は、相分離容器Ⅴへと供給される。相分離容器Ⅴ中で分離された第三級アミンは、抽出ユニットⅠⅠⅠへと流れ13として供給され、触媒残留物が抽出される。

【0113】

本発明による方法は、濃縮されたギ酸を、高収率かつ高純度で二酸化炭素の水素化によって取得することを可能にする。先行技術に対してより簡単な方法思想、より単純な方法工程、より少ない数の方法工程、並びにより簡単な装置を有する特に簡単な方法操作の点で特に優れている。ここで例えば、第三級アミンと極性溶剤の好適な選択によって、均一系触媒が使用される場合に、該触媒は、相分離によってギ酸／アミンの付加物から分離され、更なる後処理工程を行うことなく水素化反応器へと返送される。その際、前記相分離は、加圧下に行うこともできる。触媒と形成されたギ酸／アミンの付加物との円滑な分離に基づいて、二酸化炭素と水素への分解を伴う逆反応は抑えられる。その上、2つの液相の形成に基づく触媒の保留あるいは分離によって、触媒の損失とそれに伴う貴金属の損失は最小限となる。さらに、生成物流に残った触媒は、遊離のギ酸による抽出によって熱分解ユニットからほぼ完全に水素化反応器中に返送できる。これは、貴金属の損失を更に最小限とし、経済的なプロセスのためには非常に大きな利点であり、その上、熱的分離ユニット中でのギ酸の分解は十分に抑えられる。更に、本発明による方法では、費用のかかる個別の塩基交換は必要とならないので、水素化反応器中で形成されたギ酸／アミンの付加物は、熱分解のために直接的に使用することができる。低沸点の極性溶剤の使用は、ギ酸の熱分解の前方に位置する段階での穏やかな条件下における前記溶剤の熱的分離を可能にし、それによって使用されるアルコールのエステル化及びギ酸の分解は最小限となり、必要とされる所要エネルギーはより少なく、より高い純度のギ酸を達成することができる。より単純な方法思想の結果として、本発明による方法の実施のために必要とされる製造設備は、先行技術に対して、より少ない所要スペース及びより少ない装置しか使用されないという意味でよりコンパクトである。本発明による方法は、より少ない投資費用とより少ない所要エネルギーを有する。

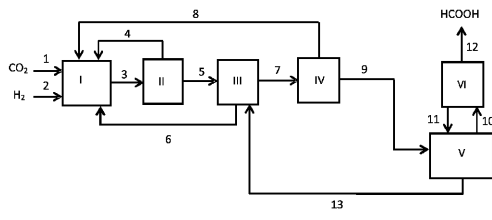
【符号の説明】

【0114】

1 二酸化炭素、 2 水素、 3 排出物、 4 上相、 5 下相、 6 第三級アミン、 7 流れ、 8 頂部流、 9 流れ、 10 流れ、 11 流れ、 12 ギ酸、 13 流れ、 Ⅰ 水素化反応器、 ⅠⅠ 相分離器、 ⅠⅠⅠ 抽出装置、 ⅠⅤ 熱的分離ユニット、 Ⅴ 相分離容器、 ⅤⅠ 蒸留ユニット

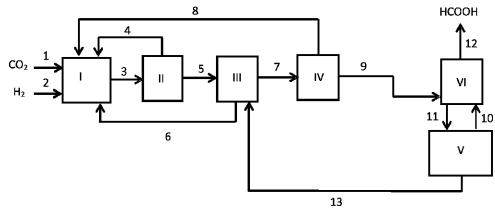
【 図 1 】

Figur 1



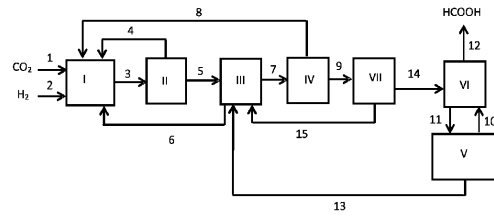
【 図 2 】

Figur 2



【 図 3 】

Figur 3



フロントページの続き

- (72)発明者 トーマス シャウブ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット フレーベルシュトラッセ 11
- (72)発明者 ドナタ マリア フリーズ
ドイツ連邦共和国 マンハイム カール-マルクス-シュトラッセ 33
- (72)発明者 ロッコ パシエロ
ドイツ連邦共和国 バート デュルクハイム ゼーバッハーシュトラッセ 70
- (72)発明者 クラウス-ディーター モール
ドイツ連邦共和国 ホッケンハイム ヴィルヘルム-ヘルツ-シュトラッセ 43
- (72)発明者 マーティン シェーファー
ドイツ連邦共和国 グリューンシュタット ヤーンシュトラッセ 20
- (72)発明者 シュテファン リッティンガー
ドイツ連邦共和国 マンハイム ローエン格林シュトラッセ 37
- (72)発明者 ダニエル シュナイダー
ドイツ連邦共和国 マンハイム エー 7.7

審査官 福井 悟

- (56)参考文献 特開昭60-209260(JP,A)
特表昭62-500303(JP,A)
特表2010-521533(JP,A)
特表2013-530195(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C