



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **104324** (13) **C2**  
(51) МПК (2013.01)  
**C07C 51/00**  
**C07C 51/44** (2006.01)  
**C07C 53/02** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2012 00778</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Шауб Томас (DE),</b> <b>Паціелло Рокко (US/DE),</b> <b>Моль Клаус-Дітер (DE),</b> <b>Шнайдер Даніель (AT/DE),</b> <b>Шефер Мартін (DE),</b> <b>Рітtingер Штефан (DE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>11.06.2010</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>БАСФ СЕ,</b> D-67056 Ludwigshafen, Germany (DE)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>27.01.2014</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>09008399.9, 10157452.3</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: EP 0181078 A1, 14.05.1986 EP 095321 A1, 30.11.1983 WO 2006/021411 A1, 02.03.2006 EP 0583695 A1, 23.02.1994
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>26.06.2009, 24.03.2010</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP, EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>27.02.2012, Бюл.№ 4</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>27.01.2014, Бюл.№ 2</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>РСТ/EP2010/058208, 11.06.2010</b>	

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МУРАШИНОЇ КИСЛОТИ****(57) Реферат:**

Спосіб одержання мурашиної кислоти шляхом гідрування діоксиду вуглецю в присутності каталізатора, який містить елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи Періодичної системи, третинний амін і полярний розчинник, під тиском від 0,2 до 30 МПа абс. при температурі від 20 до 200 °C з утворенням двох рідких фаз, розділення обох рідких фаз, причому насичену третинним аміном рідку фазу (В) повертають у гідрогенізатор, і аддукт мурашиної кислоти із насиченої аддуктом мурашиної кислоти з аміном і полярним розчинником рідкої фази (А) піддають термічному розщепленню в дистиляторі на вільну мурашину кислоту та вільний третинний амін, а вивільнений при розщепленні третинний амін, а також полярний розчинник повертають у гідрогенізатор.

**UA 104324 C2**



Винахід стосується способу одержання мурашиної кислоти шляхом гідрування діоксиду вуглецю у присутності каталізатора, який містить елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи періодичної системи, третинний амін (I) та полярний розчинник (III), під тиском від 0,2 до 30 МПа абс. при температурі від 20 до 200 °C із утворенням двох рідких фаз, відокремлення однієї, насиченої аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном рідкої фази (A) від іншої рідкої фази (B) та повернення рідкої фази (B) у гідрогенізатор.

Аддукти мурашиної кислоти з третинними амінами під дією високої температури можуть бути розщеплені на вільну мурашину кислоту і третинний амін, тому їх використовують як проміжний продукт у процесі одержання мурашиної кислоти. Мурашина кислота є важливим продуктом, придатним для різноманітного застосування. Її використовують, наприклад, для підкислення при виготовленні кормів, як консервант, дезінфекційний засіб, як допоміжну речовину в текстильній та шкіряній промисловості, в формі суміші з її солями як протиобліднювальний засіб для літаків і злітно-посадочних смуг, а також як компонент синтезу в хімічній промисловості.

Вищенаведені аддукти мурашиної кислоти з третинними амінами можуть бути одержані різними способами, наприклад (i) шляхом безпосереднього перетворення третинного аміну із застосуванням мурашиної кислоти, (ii) шляхом гідролізу метилформіату в присутності третинного аміну з одержанням мурашиної кислоти або наступного екстрагування продукту гідролізу третинним аміном, або (iii) шляхом каталітичної гідратації монооксиду вуглецю або гідрування діоксиду вуглецю з одержанням мурашиної кислоти в присутності третинного аміну. Останній спосіб каталітичного гідрування діоксиду вуглецю викликає особливий інтерес, оскільки діоксид вуглецю є доступним у великій кількості з різноманітних джерел.

У публікації WO 2008/116,799 описаний спосіб гідрування діоксиду вуглецю в присутності суспендованого в розчині або гомогенно розчиненого каталізатора, вміщуючого перехідний метал VIII-ї підгрупи періодичної системи елементів (групи 8, 9, 10), третинний амін, що містить принаймні одну гідроксильну групу, та полярний розчинник, у результаті якого одержують аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном. Завдяки наявності однієї чи кількох гідроксильних груп у третинному аміні забезпечується краща порівняно з традиційно застосовуваним триетиламіном розчинність діоксиду вуглецю. Як переважно застосовувані гомогенні каталізатори описані сполуки  $\text{RuH}_2\text{L}_4$  з монодентатними лігандами на основі фосфору L,  $\text{RuH}_2(\text{LL})_2$  з бідентатними лігандами LL на основі фосфору та як особливо переважний каталізатор – сполука  $\text{RuH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ . Як полярні розчинники вказані спирти, етери, сульфолани, диметилсульфоксид та амід, температура кипіння яких під нормальним тиском принаймні на 5 °C перевищує температуру кипіння мурашиної кислоти. Температура кипіння переважно застосовуваних третинних амінів також перевищує температуру кипіння мурашиної кислоти. Оскільки розділення фаз не відбувається, розділення всієї реакційної суміші здійснюють шляхом дистиляції, в разі необхідності після попереднього відокремлення каталізатора, причому здійснюють термічне розщеплення утвореного аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном і одержують вивільнену мурашину кислоту як головний продукт. Кубовий продукт, який містить третинний амін, полярний розчинник і в разі необхідності каталізатор, повертають на стадію гідрування.

Недоліком цього способу є підведення усієї рідкої реакційної суміші в пристрої для термічного розщеплення та дистиляції, в разі необхідності після попереднього специфічного відокремлення гомогенного каталізатора шляхом здійснення окремої стадії способу, наприклад екстрагування, адсорбції або ультрафільтрації. В результаті цього доводиться збільшувати розміри та ускладнювати конструкцію пристрою для термічного розщеплення та дистиляції внаслідок збільшення кількості оброблюваної рідини, а також більш специфічних параметрів розділення, що, зокрема, призводить до зростання інвестиційних витрат (наприклад на інженерні роботи, матеріал, необхідну площу). Крім цього, збільшення кількості оброблюваної рідини спричиняє також зростання кількості споживаної енергії.

Проте, ґрунтовні дослідження каталітичного гідрування діоксиду вуглецю для одержання мурашиної кислоти вже проводили протягом 1970-х та 1980-х років. Результатом цього можна вважати описані в заявках на патенти EP 0 095 321 A, EP 0 151 510 A та EP 0 181 078 A способи, розроблені компанією BP Chemicals Ltd. В усіх трьох публікаціях описане гідрування діоксиду вуглецю в присутності гомогенного каталізатора, який містить перехідний метал VIII-ї підгрупи періодичної системи елементів (групи 8, 9, 10), третинний амін та полярний розчинник, з одержанням аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном. Як переважні гомогенні каталізатори в публікаціях EP 0 095 321 A та EP 0 181 078 A описані комплексні каталізатори на основі рутенію, вміщуючі карбоніли, галогеніди та/або трифенілфосфін, а в публікації EP 0 151 510 A – комплекси родію/фосфіну. Переважними третинними амінами є  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -

триалкіламіни, зокрема коротколанцюгові  $C_1$ - $C_4$ -триалкіл-аміни, а також циклічні та/або місточкові аміни, такі як 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен, 1,4-діазабіцикло[2.2.2]октан, піридин або піколін. Гідрування здійснюють при парціальному тиску діоксиду вуглецю до 6 МПа (60 бар), парціальному тиску водню до 25 МПа (250 бар) і температурі від приблизно кімнатної до 200 °С.

У публікаціях EP 0 095 321 A та EP 0 151 510 A описане застосування спирту як полярного розчинника. Проте, оскільки первинні спирти проявляють тенденцію до утворення естерів мурашиної кислоти (органічні форміати), переважними є вторинні спирти, зокрема ізопропанол. Окрім цього, як переважний варіант описане здійснення реакції в присутності води. Згідно з прикладами з публікації EP 0 095 321 A розділення реакційної суміші здійснюють шляхом безпосередньо послідовної двостадійної дистиляції, причому на першій стадії відокремлюють легкокиплячі фракції спирт, воду, третинний амін, а на другій стадії в умовах вакууму через верхню частину колони відводять аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном. У публікації EP 0 151 510 A також описаний спосіб розділення шляхом дистиляції, проте, із посиланням на публікацію EP 0 126 524 A, з наступною заміною третинного аміну у відокремленому шляхом дистиляції аддукті перед його термічним розщепленням на слабкішу, менш летку азотисту основу з метою полегшення чи взагалі забезпечення можливості наступного термічного розщеплення для одержання вільної мурашиної кислоти.

У публікації EP 0 181 078 A описаний цілеспрямований вибір полярного розчинника на підставі трьох суттєвих критеріїв, які мають бути дотримані одночасно:

- (i) гомогенний каталізатор має бути розчинним у полярному розчиннику;
- (ii) полярний розчинник не має справляти негативного впливу на гідрування; та
- (iii) утворений аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном має легко піддаватися відокремленню від полярного розчинника.

Як особливо придатні до застосування полярні розчинники вказані різні гліколі та фенілпропаноли.

Розділення реакційної суміші згідно з теоретичним висновком у публікації EP 0 181 078 A здійснюють таким чином, що у випарнику спочатку через верхню частину колони відводять газоподібні компоненти (насамперед не перетворені вихідні речовини – водень та діоксид вуглецю), а через куб випускають гомогенний каталізатор, розчинений у полярному розчиннику, і повертають його на стадію гідрування. Потім із залишку рідкої фази, що містить аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном, вільний третинний амін та необов'язково воду, відокремлюють аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном, а залишок рідкої фази, який містить вільний третинний амін та необов'язково воду, повертають на стадію гідрування. Відокремлення може бути здійснене шляхом дистиляції або розділення фаз (декантації) двофазової системи.

Іншим важливим теоретичним висновком у публікації EP 0 181 078 A є наступна примусова заміна третинного аміну у відокремленому аддукті перед його термічним розщепленням на слабкішу, менш летку азотисту основу з метою полегшення чи навіть взагалі забезпечення можливості наступного термічного розщеплення для одержання вільної мурашиної кислоти. Як особливо придатні до застосування слабкіші азотисті основи вказані похідні імідазолу, такі як, наприклад, 1-н-бутилімідазол.

Недоліком способу, описаного в публікації EP 0 181 078 A, є дуже високі витрати на чотирьохступеневе розділення реакційної суміші шляхом

- (i) відокремлення газоподібних компонентів, а також гомогенного каталізатора і полярного розчинника у випарнику та повернення на стадію гідрування;
- (ii) відокремлення аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном у дистиляційній колоні або фазорозділювачі та повернення залишкового потоку рідини на стадію гідрування;
- (iii) заміни третинного аміну в аддукті мурашиної кислоти з третинним аміном на слабкішу, менш летку азотисту основу в реакторі зі встановленою на ньому дистиляційною колоною та повернення вивільненого третинного аміну на стадію гідрування; та
- (iv) термічного розщеплення аддукту мурашиної кислоти зі слабкішою азотистою основою та повернення вивільненої слабкішої азотистої основи на стадію заміни основи.

Іншим суттєвим недоліком способу, описаного в публікації EP 0 181 078 A, а також способів, описаних у публікаціях EP 0 095 321 A та EP 0 151 510 A, є те, що аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном в присутності гомогенного каталізатора при розділенні у випарнику почасти знову розщеплюється на діоксид вуглецю та водень. Тому в публікації EP 0 329 337 A як рішення проблеми запропоновано додавання інгібітора розпаду, який забезпечує оборотне інгібування гомогенного каталізатора. Як переважні інгібітори розкладу вказані монооксид вуглецю та окиснювальні засоби. Проте, недоліком такого способу є введення додаткових

речовин у загальний спосіб і необхідність активізації інгібованого гомогенного каталізатора перед його повторним застосуванням.

У публікації EP 0 357 243 A також запропонований варіант усунення недоліку описаного в публікації EP 0 181 078 A способу, а саме часткового повторного розщеплення аддукту мурашиної кислоти і третинного аміну, шляхом розділення усієї реакційної суміші у випарнику. У запропонованому в публікації EP 0 357 243 A способі при каталітичному гідруванні діоксиду вуглецю для одержання аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном застосовують гомогенний каталізатор, який містить перехідний метал VIII-ї підгрупи періодичної системи елементів (групи 8, 9, 10), третинний амін та два різних розчинника, а саме один неполярний та один полярний, кожен із яких є інертним, що утворюють дві незмішувані рідких фази. Як неполярні розчинники вказані аліфатичні та ароматичні вуглеводні, проте, також фосфіни, що містять аліфатичні та/або ароматичні вуглеводневі залишки. Як полярні розчинники наведені вода, гліцерин, спирти, полііоли, сульфолани або їх суміші, причому переважним розчинником є вода. В неполярному розчиннику розчиняється гомогенний каталізатор, у полярному розчиннику – аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном. По завершенні реакції обидві рідкі фази відокремлюють, наприклад шляхом декантації, та повертають неполярну фазу, що містить гомогенний каталізатор і неполярний розчинник, на стадію гідрування. Потім полярну фазу, що містить аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном і полярний розчинник, піддають примусовій заміні третинного аміну в аддукті перед його термічним розщепленням на слабкішу, менш летку азотисту основу з метою полегшення чи навіть взагалі забезпечення можливості наступного термічного розщеплення для одержання вільної мурашиної кислоти. Аналогічно публікації EP 0 181 078 A у цьому способі також похідні імідазолу, такі як, наприклад, 1-н-бутилімідазол, вказані як особливо придатні до застосування слабкіші азотисті основи.

Недоліком способу згідно з публікацією EP 0 357 243 A є дуже дороге триступеневе розділення реакційної суміші шляхом

(i) розділення обох рідких фаз і повернення фази, що містить гомогенний каталізатор і неполярний розчинник, на стадію гідрування;

(ii) заміни третинного аміну в аддукті мурашиної кислоти з третинним аміном іншої фази на слабкішу, менш летку азотисту основу в реакторі зі встановленою на ньому дистиляційною колоною і повернення вивільненого третинного аміну на стадію гідрування; та

(iii) термічного розщеплення аддукту мурашиної кислоти зі слабкішою азотистою основою і повернення вивільненої слабкішої азотистої основи на стадію заміни основи.

Іншим недоліком способу, описаного в публікації EP 0 357 243 A, є застосування двох розчинників, тобто введення додаткової речовини в загальний спосіб.

Як альтернативне рішення в публікації EP 0 357 243 A описана також можливість застосування лише одного розчинника. У цьому випадку відпадає потреба у додаванні полярного розчинника, в якому в іншому випадку розчиняють аддукт мурашиної кислоти з третинним аміном. Єдиним застосовуваним при цьому розчинником є неполярний розчинник, який розчиняє гомогенний каталізатор. Проте, недоліком цього варіанта способу, як описано вище, також є триступеневе розділення, яке потребує великих витрат.

У публікації DE 44 31 233 A також описане гідрування діоксиду вуглецю в присутності каталізатора, який містить перехідний метал VIII-ї підгрупи періодичної системи елементів (групи 8, 9, 10), третинний амін та полярний розчинник і воду, з одержанням аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном, в якому, проте, застосовують гетерогенний каталізатор, а активний компонент нанесений на інертний носій. Переважними третинними амінами є  $C_1$ - $C_8$ -триалкіламіни, поліаміни, які містять від 2 до 5 аміногруп, ароматичні азотовмісні гетероцикли, такі як піридин або N-метилімідазол, а також циклічні та/або місточкові аміни, такі як N-метилпіперидин, 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен або 1,4-діазабіцикло[2.2.2]октан. Як придатні до застосування полярні розчинники вказані низькокиплячі  $C_1$ - $C_4$ -моноспирти, причому аналогічно публікації EP 0 095 321 A переважними є вторинні спирти. Гідрування здійснюють під загальним тиском від 4 до 20 МПа (від 40 до 200 бар) при температурі від 50 до 200 °C. Для розділення утвореного аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном у публікації DE 44 31 233 A описане застосування відомого способу з явним посиленням на описане в публікації EP 0 357 243 A розділення із заміною третинного аміну в аддукті мурашиної кислоти з третинним аміном на слабкішу, менш летку азотисту основу. Аналогічно способу згідно з публікацією EP 0 357 243 A, недоліком способу згідно з публікацією DE 44 31 233 A є триступеневе розділення реакційної суміші, яке потребує дуже великих витрат.

Задачею винаходу було розроблення способу одержання мурашиної кислоти шляхом гідрування діоксиду вуглецю, позбавленого наведених недоліків рівня техніки або обтяженого цими недоліками в значно меншому масштабі, який дозволяє одержувати великий вихід

концентрованої мурашиної кислоти високої чистоти. Крім цього, необхідно забезпечити просте або принаймні спрощене здійснення способу порівняно з рівнем техніки, наприклад, завдяки застосуванню іншої, спрощеної концепції способу, спрощенню стадій способу, зменшенню кількості стадій способу або застосуванню спрощеного апаратурного забезпечення. Крім цього, необхідно забезпечити можливість більш економічного здійснення способу з точки зору споживання енергії.

Згідно з цим було винайдено спосіб одержання мурашиної кислоти шляхом гідрування діоксиду вуглецю в присутності каталізатора, який містить елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи періодичної системи, третинний амін (I) і полярний розчинник (III), під тиском від 0,2 до 30 МПа абс. при температурі від 20 до 200 °C, з утворенням двох рідких фаз, відокремлення однієї, насиченої аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном рідкої фази (A) від іншої рідкої фази (B) та повернення рідкої фази (B) у гідрогенізатор, який відрізняється тим, що

(а) як третинний амін (I) застосовують амін, температура кипіння якого під тиском 1013 гПа абс. принаймні на 5 °C перевищує температуру кипіння мурашиної кислоти, і який сконцентрований у рідкій фазі (B);

(b) як полярний розчинник (III) застосовують розчинник, електростатичний коефіцієнт якого становить ( 200 ( 10-30 См, температура кипіння якого під тиском 1013 гПа абс. принаймні на 5 °C перевищує температуру кипіння мурашиної кислоти, і який сконцентрований у рідкій фазі (A);

(c) аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном відокремленої рідкої фази (A) у дистиляторі піддають термічному розщепленню на вільну мурашину кислоту та вільний третинний амін (I);

(d) видаляють вільну мурашину кислоту шляхом дистиляції; та

(e) наявний у кубі дистилятора вільний третинний амін (I) і полярний розчинник (III) повертають у гідрогенізатор.

Застосовуваний у відповідному винаході спосіб при гідруванні діоксиду вуглецю каталізатор може бути гетерогенним або гомогенним. Він містить елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи періодичної системи, тобто Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir та/або Pt. Переважно каталізатор містить Ru, Rh, Pd, Os, Ir та/або Pt, особливо переважно Ru, Rh та/або Pd, цілком переважно Ru. Каталітично активними компонентами можуть бути самі метали, наприклад у тонкодисперсній формі, або комплексні сполуки.

Гетерогенний каталізатор містить вищенаведені елементи переважно в формі металів на інертному носії. Інертними матеріалами можуть бути, наприклад, діоксид кремнію, оксид алюмінію, оксид цинку або суміші цих оксидів, а також графіт. Як особливо переважні гетерогенні каталізатори слід вказати рутеній на оксиді алюмінію, платина на графіті, а також трифенілфосфінові комплекси рутенію або родію, такі як, наприклад, дихлорид біс(трифенілфосфін)рутенію або хлорид трис(трифенілфосфін)родію, на діоксиді кремнію. Вміст вищенаведених елементів становить у загальному випадку від 0,1 до 10 мас. % відносно загальної кількості гетерогенного каталізатора. Могуть бути застосовані гетерогенні каталізатори різних геометричних форм і розмірів. Як нерухомі каталізатори застосовують, наприклад, таблетки, циліндри, порожнисті циліндри, сфери, штранги або екструдати. Середній діаметр частинок каталізаторів становить, як правило, від 2 до 5 мм. При застосуванні гетерогенних каталізаторів кількість вищевказаних металевих компонентів в загальному випадку становить від 0,01 до 100 мас. % відносно загальної маси каталізатора, причому монолітні каталізатори, такі як, наприклад, нікель Ренея (Raney) або нанопаладій можуть містити до 100 мас. % відповідного металу. Придатні до застосування гетерогенні каталізатори є комерційно доступними або можуть бути одержані шляхом обробки носія розчинами металевих компонентів і наступного висушування, термічної обробки та/або кальцинування відомими методами.

Якщо у відповідному винаході спосіб застосовують гетерогенний каталізатор, він переважно залишається в гідрогенізаторі. Це забезпечують, наприклад, шляхом фіксації нерухомого каталізатора в реакторі або утримання каталізатора в формі суспензії в реакторі за допомогою сітчастого або іншого придатного до застосування фільтра.

У разі застосування гомогенного каталізатора вищенаведені елементи перебувають у формі гомогенного розчину комплексоподібних сполук у реакційній суміші. При цьому гомогенний каталізатор слід вибирати таким, щоб він разом із третинним аміном (I) був сконцентрований у рідкій фазі (B). Поняття "сконцентрований" при цьому слід розуміти так, що коефіцієнт розподілу гомогенного каталізатора

$$P = [\text{концентрація гомогенного каталізатора в рідкій фазі (A)}] / [\text{концентрація гомогенного каталізатора в рідкій фазі (B)}]$$

перевищує одиницю. Переважно коефіцієнт розподілу становить  $\geq 10$  та особливо переважно  $\geq 20$ . Вибір гомогенного каталізатора в загальному випадку здійснюють шляхом простого досліду, в якому коефіцієнт розподілу бажаного гомогенного каталізатора визначають експериментальним шляхом у запланованих умовах здійснення способу.

5 Унаслідок їх доброї розчинності у третинних амінах (I) у відповідному винаходіві способі як гомогенні каталізатори застосовують переважно металоорганічний комплекс, який містить елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи періодичної системи та принаймні одну фосфінову групу, вміщуючу принаймні один нерозгалужений або розгалужений, ациклічний або циклічний, аліфатичний залишок, який містить від 1 до 12 атомів вуглецю, причому окремі атоми вуглецю  
10 можуть бути також заміщені >P-. Поняття розгалужених циклічних аліфатичних залишків при цьому охоплює також такі залишки, як, наприклад,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$ . Придатними до застосування залишками є, наприклад, метил, етил, 1-пропіл, 2-пропіл, 1-бутил, 2-бутил, 1-(2-метил)пропіл, 2-(2-метил)пропіл, 1-пентил, 1-гексил, 1-гептил, 1-октил, 1-ноніл, 1-децил, 1-ундецил, 1-додецил, циклопентил, циклогексил, циклогептил та циклооктил, метилциклопентил, метилциклогексил, 1-(2-метил)-пентил 1-(2-етил)-гексил, 1-(2-пропіл)гептил та норборніл. Переважно  
15 нерозгалужений або розгалужений, ациклічний або циклічний, аліфатичний залишок містить принаймні 1, а також переважно максимум 10 атомів вуглецю. Якщо залишки є виключно циклічними у вищенаведеному смислі, кількість атомів вуглецю становить від 3 до 12 і переважно принаймні 4, а також переважно максимум 8 атомів вуглецю. Переважними залишками є 1-бутил, 1-октил та циклогексил.

Фосфінова група може містити один, два або три вищенаведених нерозгалужених або розгалужених, ациклічних або циклічних, аліфатичних залишки. Вони можуть бути однаковими або різними. Переважно фосфінова група містить три вищенаведених нерозгалужених або розгалужених, ациклічних або циклічних, аліфатичних залишків, причому особливо переважно  
25 всі три залишки є однаковими. Переважними фосфінами є  $\text{P}(\text{n}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3$ , в яких n становить від 1 до 10, особливо переважно три-н-бутилфосфін, три-н-октилфосфін, цілком переважно три-н-бутилфосфін і три-н-октилфосфін, та зокрема три-н-бутилфосфін.

Як вже було сказано вище, у вищенаведених нерозгалужених або розгалужених, ациклічних або циклічних, аліфатичних залишках окремі атоми вуглецю можуть також бути заміщені >P-.  
30 Таким чином, поняття охоплює багатодентатні, наприклад бі- або тридентатні фосфінові

ліганди. Вони містять переважно групу  $>\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{P}<$  або  $>\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{P}-\overset{\text{I}}{\text{CH}_2\text{CH}_2}-\text{P}<$ .

Якщо фосфінова група містить ще інші залишки, окрім вищенаведених нерозгалужених або розгалужених, ациклічних або циклічних, аліфатичних залишків, вони в загальному випадку відповідають тим, які в інших випадках зазвичай застосовують для фосфінових лігандів у  
35 металоорганічних комплексних каталізаторах. Як приклади слід назвати феніл, толіл і ксиліл.

Металоорганічний комплекс може містити одну або кілька, наприклад дві, три або чотири вищенаведені фосфінові групи, вміщуючі принаймні один нерозгалужений або розгалужений, ациклічний або циклічний, аліфатичний залишок. Інші ліганди металоорганічного комплексу можуть мати різне походження. Деякими прикладами є гідрид, фторид, хлорид, бромід, йодид, форміат, ацетат, пропіонат, карбоксилат, ацетилацетонат, карбоніл, диметилсульфоксид, гідроксид, триалкіламін, алкоксид.  
40

Гомогенні каталізатори можуть бути безпосередньо застосовані в своїй активній формі, або, виходячи із звичайних стандартних комплексів, таких як, наприклад,  $[\text{M}(\text{п-цимен})\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{M}(\text{бензол})\text{Cl}_2]_n$ ,  $[\text{M}(\text{COD})(\text{аліл})]$ ,  $[\text{MCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{M}(\text{ацетилацетонат})_3]$ ,  $[\text{M}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ , в яких M означає елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи періодичної системи, із додаванням одного чи кількох  
45 відповідних фосфінових лігандів одержані лише в умовах реакції.

У відповідному винаходіві способі переважними гомогенними каталізаторами є  $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{октил}_3)_4(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2(1,2\text{-біс(дициклогексилфосфіно)етан})(\text{H})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{октил}_3)_2(1,2\text{-біс(дициклогексилфосфіно)етан})(\text{H})_2]$ . Завдяки застосуванню цих  
50 каталізаторів у процесі гідрування діоксиду вуглецю можуть бути одержані значення частоти оборотів каталізатора (TOF, turnover frequency) понад 1000 год.<sup>-1</sup>.

При застосуванні гомогенних каталізаторів кількість вищеназваного металевого компонента в металоорганічному комплексі в загальному випадку становить від 0,1 до 5000 мас. млн.ч., переважно від 1 до 800 мас. млн.ч. та особливо переважно від 5 до 500 мас. млн.ч. відносно  
55 загальної маси рідкої реакційної суміші в гідрогенізаторі.

Як каталізатор у відповідному винаходіві способі в процесі гідрування діоксиду вуглецю застосовують переважно гомогенний каталізатор.

Також якщо в разі застосування гомогенного каталізатора він сконцентрований у рідкій фазі (B), і таким чином, значною мірою разом із рідкою фазою (B) може бути знову повернений у

гідрогенізатор, насичена аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном рідка фаза (A), як правило, ще містить цінні залишки каталізатора. Їх наявність при термічному розщепленні може призвести до зворотної реакції з розкладенням на діоксид вуглецю та водень, унаслідок чого зменшується вихід мурашиної кислоти. Крім цього, гомогенний каталізатор, що залишається у продукті після термічного розщеплення, в загальному випадку не може бути застосований на стадії гідрування без повторної активації або розділення. Тому у відповідному винаході способі переважним є те, що згідно з ознакою (e) кубовий продукт дистилятора розділяють на фазу, що містить вільний третинний амін (I), та фазу, що містить полярний розчинник (III), і обидві фази роздільно повертають у гідрогенізатор, причому фазу, що містить вільний третинний амін (I), повертають у гідрогенізатор через екстрактор, і в цьому екстракторі гомогенний каталізатор екстрагують із відокремленої рідкої фази (A) перед термічним розщепленням аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном відокремленої рідкої фази (A) згідно з ознакою (c) у дистиляторі на вільну мурашину кислоту та вільний третинний амін (I).

Екстрагування здійснюють у загальному випадку при температурі від 0 до 150 °C під тиском від 0,1 до 8,0 МПа абс. Переважно температура становить принаймні 20 °C та особливо переважно принаймні 30 °C, а також переважно максимум 100 °C та особливо переважно максимум 80 °C. Тиск становить переважно принаймні 0,01 МПа абс. та особливо переважно принаймні 0,1 МПа абс. а також переважно максимум 10 МПа абс. та особливо переважно максимум 1 МПа абс.

Екстрактор при цьому охоплює як пристрій для екстрагування, так і пристрій для розділення обох рідких фаз. Обидві частини можуть бути як інтегровані в один апарат, так і розподілені між кількома апаратами. В принципі, вищеописане екстрагування може бути здійснене у будь-якому відомому фахівцям пристрої. Переважним є застосування протитечійної екстракційної колони, каскаду змішувачів-відстойників або комбінації змішувачів-відстойників із колонами.

Особливо переважним введення додаткової стадії екстрагування є в тому випадку, якщо насичена аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном рідка фаза (A) містить ще більше, ніж 10 мас. млн.ч. металевого каталізатора. Проте, введення додаткової стадії екстрагування є також рекомендованим уже при наявності понад 1 мас. млн.ч. металевого каталізатора у рідкій фазі (A).

Може виявитися переважним вбудовування пристрою для адсорбції слідів гомогенного каталізатора між екстрактором і дистилятором, в якому здійснюють термічне розщеплення. Придатні до цього адсорбенти відомі фахівцям. Прикладами придатних до застосування адсорбентів є поліакрилова кислота та її солі, сульфовані полістироли та їх солі, активоване вугілля, монтморилоніти, бентоніти, силікагелі, а також цеоліти.

Температура кипіння застосовуваного у відповідному винаході способі для гідрування діоксиду вуглецю третинного аміну (I) під тиском 1013 гПа абс. принаймні на 5 °C перевищує температуру кипіння мурашиної кислоти. При цьому третинний амін (I) слід вибирати або узгоджувати з полярним розчинником (III) таким чином, щоб третинний амін (I) був сконцентрований у рідкій фазі (B). При цьому "сконцентрований" означає, що масова частка вільного, тобто не зв'язаного в формі аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном, третинного аміну (I) у рідкій фазі (B) відносно загальної кількості вільного третинного аміну (I) в обох рідких фазах (A) та (B) перевищує 50 %. Переважно масова частка перевищує 90 %, особливо переважно перевищує 95 % і цілком переважно перевищує 97 %. Вибір третинного аміну (I) в загальному випадку здійснюють шляхом простого досліду, в якому розчинність бажаного третинного аміну (I) в обох рідких фазах (A) та (B) визначають експериментальним шляхом у запланованих умовах здійснення способу.

Переважно точка кипіння застосовуваного третинного аміну (I) принаймні на 10 °C, особливо переважно принаймні на 50 °C і цілком переважно принаймні на 100 °C перевищує точку кипіння мурашиної кислоти. Обмеження вищого граничного значення точки кипіння не є необхідним, оскільки для відповідного винаході способу в принципі переважним є якомога нижчий тиск пари третинного аміну (I). В загальному випадку точка кипіння третинного аміну (I) під тиском, який у разі необхідності відомими методами підвищують від тиску вакууму до 1013 гПа абс., становить менше 500 °C.

Переважно застосовуваним у відповідному винаході способі третинним аміном (I) є амін загальної формули (Ia)



в якій залишки  $\text{R}^1$  -  $\text{R}^3$  є однаковими або різними і незалежно один від одного означають нерозгалужений або розгалужений, ациклічний або циклічний, аліфатичний ариаліфатичний або



ароматичний залишок, який містить від 1 до 16 атомів вуглецю, переважно від 1 до 12 атомів вуглецю, причому окремі атоми вуглецю незалежно один від одного можуть бути також заміщені гетерогрупою, вибраною з групи, що містить -O- та >N-, а також два або всі три залишки можуть бути з'єднані між собою з утворенням ланцюгу, який складається принаймні з чотирьох атомів.

5 Прикладами придатних до застосування амінів є:

- Три-н-пропіламін (Sdp1013 hPa = 156 °C), три-н-бутиламін, три-н-пентиламін, три-н-гексиламін, три-н-гептиламін, три-н-октиламін, три-н-ноніламін, три-н-дециламін, три-н-ундециламін, три-н-додєциламін, три-н-тридециламін, три-н-тетрадецил-амін, три-н-пентадециламін, три-н-гексадециламін, три-(2-етилгексил)амін.

10 - диметил-дециламін, диметил-додєциламін, диметил-тетрадециламін, етил-ди-(2-пропіл)амін (температура кипіння Sdp1013 гПа = 127 °C), діоктил-метиламін, дигексил-метиламін.

- Трициклопентиламін, трициклогексиламін, трициклогептиламін, трициклооктил-амін та їх похідні, заміщені однією або кількома метильними, етильними, 1-пропільними, 2-пропільними, 1-бутильними, 2-бутильними або 2-метил-2-пропільними групами.

15 - Диметил-циклогексиламін, метил-дициклогексиламін, діетил-циклогексиламін, етил-дициклогексиламін, диметил-циклопентиламін, метил-дициклопентиламін.

- Трифеніламін, метил-дифеніламін, етил-дифеніламін, пропіл-дифеніламін, бутил-дифеніламін, 2-етил-гексил-дифеніламін, диметил-феніламін, діетил-феніламін, дипропіл-феніламін, дибутил-феніламін, біс(2-етил-гексил)-феніламін, трибензил-амін, метил-добензиламін, етил-добензиламін та їх похідні, заміщені однією або кількома метильними, етильними, 1-пропільними, 2-пропільними, 1-бутильними, 2-бутильними або 2-метил-2-пропільними групами.

20 - N-C1-біс-C12-алкіл-піперидин, N,N-ди-C1-біс-C12-алкіл-піперазин, N-C1-біс-C12-алкіл-піролідин, N-C1-біс-C12-алкіл-імідазол та їх похідні, заміщені однією або кількома метильними, етильними, 1-пропільними, 2-пропільними, 1-бутильними, 2-бутильними або 2-метил-2-пропільними групами.

25 - 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен ("DBU"), 1,4-діазабіцикло[2.2.2]октан ("DABCO"), N-метил-8-азабіцикло[3.2.1]октан ("тропан"), N-метил-9-азабіцикло[3.3.1]нонан ("гранатан"), 1-азабіцикло[2.2.2]октан ("хінуклідин").

30 Самозрозуміло, у відповідному винаходіві способі можуть бути застосовані також суміші різних третинних амінів (I).

Переважними серед вищеописаних третинних амінів загальної формули (Ia) є також такі, в яких залишки  $R^1$  -  $R^3$  є однаковими або різними і незалежно один від одного означають нерозгалужений або розгалужений, ациклічний або циклічний, аліфатичний, ариаліфатичний або ароматичний залишок, кожен із яких містить від 1 до 16 атомів вуглецю, переважно від 1 до 12 атомів вуглецю, причому окремі атоми вуглецю незалежно один від одного можуть бути також заміщені гетерогрупою, вибраною з групи, що містить -O- та >N-, а також два або всі три залишки можуть бути також з'єднані між собою з утворенням насиченого ланцюгу, який складається принаймні з чотирьох атомів.

Переважно принаймні один із залишків містить два атоми водню у альфа-атома вуглецю.

Особливо переважно у відповідному винаходіві способі як третинний амін (I) застосовують амін загальної формули (Ia), в якому залишки  $R^1$  -  $R^3$  незалежно один від одного вибрані з групи, що включає  $C_1$ - $C_{12}$ -алкіл,  $C_5$ - $C_8$ -циклоалкіл, бензил і феніл.

45 Особливо переважно у відповідному винаходіві способі як третинний амін (I) застосовують насичений амін загальної формули (Ia).

Цілком переважно у відповідному винаходіві способі як третинний амін (I) застосовують амін загальної формули (Ia), в якому залишки  $R^1$  -  $R^3$  незалежно один від одного вибрані з групи, що включає  $C_5$ - $C_8$ -алкіл, зокрема три-н-пентиламін, три-н-гексиламін, три-н-гептиламін, три-н-октиламін, диметил-циклогексил-амін, метил-дициклогексиламін, діоктил-метиламін та диметил-дециламін.

60 Третинний амін (I) на всіх стадіях відповідного винаходіві способу переважно перебуває в рідкій формі. Проте, дотримання цієї вимоги не є обов'язковим. Достатнім є те, щоб третинний амін (I) був розчинений принаймні в придатному до застосування розчиннику. Придатними до застосування розчинниками в принципі є такі, які є хімічно інертними при гідруванні діоксиду вуглецю, а також термічному розщепленні аддукту, в яких добре розчиняється третинний амін (I), а в разі застосування гомогенного каталізатора – також цей каталізатор, і навпаки, погано розчиняється полярний розчинник (III), а також аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном, і температура кипіння яких під тиском 1013 гПа абс. принаймні на 5 °C перевищує температуру кипіння мурашиної кислоти. Тому застосовують принципово хімічно інертні, неполярні

розчинники, такі як, наприклад, аліфатичні, ароматичні або араліфатичні вуглеводні, наприклад октан і вищі алкани, толуол, ксилоли.

Кількість застосовуваного у відповідному винаходіві способі третинного аміну (I) становить у загальному випадку від 5 до 95 мас. %, переважно від 20 до 60 мас. % відносно загальної кількості рідкої реакційної суміші в гідрогенізаторі.

Електростатичний коефіцієнт застосовуваного у відповідному винаходіві способі при гідруванні діоксиду вуглецю полярного розчинника (III), який скорочено позначають як EF, становить  $\geq 200 \cdot 10^{-30}$  См; під тиском 1013 гПа абс. температура кипіння цього розчинника принаймні на 5 °С перевищує температуру кипіння мурашиної кислоти. При цьому полярний розчинник (III) слід вибирати або узгоджувати з третинним аміном (I) таким чином, щоб полярний розчинник (III) був сконцентрований у рідкій фазі (A). При цьому "сконцентрований" означає, що масова частка полярного розчинника (III) в рідкій фазі (A) відносно загальної кількості полярного розчинника (III) в обох рідких фазах (A) і (B) перевищує 50 %. Переважно масова частка перевищує 90 %, особливо переважно перевищує 95 % і цілком переважно перевищує 97 %. Вибір полярного розчинника (III) в загальному випадку здійснюють шляхом простого дослідів, в якому розчинність бажаного полярного розчинника (III) в обох рідких фазах (A) та (B) визначають експериментальним шляхом у запланованих умовах здійснення винаходу.

Електростатичний коефіцієнт EF визначають як добуток відносної діелектричної проникності  $\epsilon_r$  та дипольного моменту  $\mu$  (див., наприклад, публікацію C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 3-є видання, видавництво Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Вайнхайм, 2003, розділ 3.2, від стор. 67 внизу до стор. 68 вгорі). При вказаному мінімально допустимому значенні електростатичного коефіцієнта полярний розчинник (III) має мінімальну полярність, і аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном переважно розчинений у цьому розчиннику.

Переважно точка кипіння застосовуваного полярного розчинника (III) принаймні на 10 °С, особливо переважно принаймні на 50 °С і цілком переважно принаймні на 85 °С перевищує точку кипіння мурашиної кислоти. Обмеження вищого граничного значення точки кипіння не є необхідним, оскільки для відповідного винаходіві способу в принципі переважним є якомога нижчий тиск пари полярного розчинника (III). В загальному випадку температура кипіння полярного розчинника (III) під тиском, який у разі необхідності відомими методами підвищують від тиску вакууму до 1013 гПа абс., становить менше 500 °С.

Класами речовин, придатними до застосування як полярні розчинники (III), є переважно діоли, а також їх естери мурашиної кислоти, поліоли, а також їх естери мурашиної кислоти, сульфони, сульфоксиди, аміді з відкритим ланцюгом або циклічні аміді, а також суміші наведених класів речовин.

Придатними до застосування діолами та поліолами є, наприклад, етиленгліколь (EF =  $290,3 \cdot 10^{-30}$  См), діетиленгліколь (EF =  $244,0 \cdot 10^{-30}$  См), триетиленгліколь, полі-етиленгліколь, 1,3-пропандіол (EF =  $285,6 \cdot 10^{-30}$  См), 2-метил-1,3-пропандіол, 1,4-бутан-діол (EF =  $262,7 \cdot 10^{-30}$  См), дипропіленгліколь, 1,5-пентандіол (EF =  $212,5 \cdot 10^{-30}$  См), 1,6-гександіол і гліцерин. Оскільки діоли та поліоли містять групи OH, вони можуть бути етерифіковані в присутності мурашиної кислоти. У відповідному винаходіві способі це здійснюють насамперед шляхом термічного розщеплення аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном у вищеописаному дистиляторі. Оскільки утворювані естери мурашиної кислоти мають дуже схожу фазову характеристику, вони також добре придатні до застосування як полярні розчинники. Вода, також утворювана в процесі етерифікації, кількість якої може становити взагалі до 5 мас. % відносно загальної маси гідрованої суміші, не є шкідливою – ані при гідруванні, ані при термічному розщепленні. Підвищення рівня води при безперервному здійсненні відповідного винаходіві способу не відбувається, оскільки ця невелика кількість води в дистиляторі термічного розщеплення у високотемпературному азеотропі мурашиної кислоти може бути відокремлена шляхом бічного відведення. Залежно від конкретних обставин може бути переважним навіть додавання води у разі застосування діолів або поліолів для зміщення рівноваги між групами OH та естерів мурашиної кислоти в сторону груп OH. Додана кількість води в загальному випадку становить від 0,1 до 20 мас. % відносно загальної кількості рідкої реакційної суміші в гідрогенізаторі.

Придатними до застосування сульфоксидами є, наприклад, діалкілсульфоксиди, переважно C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-діалкілсульфоксиди, зокрема диметилсульфоксид (EF =  $627,1 \cdot 10^{-30}$  См).

Придатними до застосування амідими з відкритим ланцюгом або циклічними амідими є, наприклад, формамід (EF =  $1243,2 \cdot 10^{-30}$  См), N-метилформамід (EF =  $2352,9 \cdot 10^{-30}$  См), N,N-диметилформамід (EF =  $396,5 \cdot 10^{-30}$  См), N-метилпіролідон (EF =  $437,9 \cdot 10^{-30}$  См), ацетамід та N-метилкапролактан.

Переважно у відповідному винаходіві способі як полярний розчинник (III) застосовують аліфатичний, насичений вуглеводень, що містить від 2 до 5 груп OH, а також їх естери

мурашиної кислоти. Особливо переважними діолами та поліолами є етиленгліколь, 1,4-бутандіол, 2-метил-1,3-пропандіол, та їх естери мурашиної кислоти.

Молярне співвідношення між застосовуваними у відповідному винаході способі полярним розчинником (III) і третинним аміном (I) становить у загальному випадку від 0,5 до 30 та переважно від 2 до 20.

Загальновідомо, що сполуки, які містять групи OH, прискорюють гідрування діоксиду вуглецю. Наприклад, у публікаціях EP 0 095 321 A, EP 0 151 510 A, EP 0 181 078 A, EP 0 357 234 A та DE 44 31 233 A описане додавання води. У відповідному винаході способі в принципі також переважним є застосування сполук, які містять групи OH, як промоторів для гідрування діоксиду вуглецю. Проте, оскільки описані вище діоли та поліоли вже справляють подібний позитивний ефект, в цьому способі немає потреби в застосуванні додаткових сполук, які містять групи OH. Навпаки, інша ситуація має місце в разі застосування інших полярних розчинників (III), які не містять груп OH, наприклад естерів мурашиної кислоти, сульфонів, сульфоксидів або амідів із відкритим ланцюгом, або циклічних амідів. У цих випадках переважним є додавання води та/або спиртів, наприклад аліфатичних насичених моноспиртів. У загальному випадку достатнім є додавання від 1 до 500 ммоль на мг каталізатора на основі металів 8-ї – 10-ї груп періодичної системи елементів.

При гідруванні діоксиду вуглецю він може бути застосований у твердій, рідкій або газоподібній формі. Можливим є також застосування доступних у промислових масштабах, вміщуючих діоксид вуглецю газових сумішей, якщо вони достатньою мірою очищені від монооксиду вуглецю. Застосовуваний при гідруванні діоксиду вуглецю водень у загальному випадку є газоподібним. Діоксид вуглецю та водень можуть також містити інертні гази, наприклад азот або благородні гази. Проте, переважно їх вміст становить менше 10 моль-% відносно загальної кількості діоксиду вуглецю та водню в гідрогенізаторі. Хоча допустимим є застосування більшої кількості, проте в загальному випадку це вимагає підвищення тиску в реакторі, внаслідок чого збільшується витрата енергії на стиснення.

Гідрування діоксиду вуглецю здійснюють у рідкій фазі при температурі від 20 до 200 °C під загальним тиском від 0,2 до 30 МПа abs. Переважно температура становить принаймні 30 °C та особливо переважно принаймні 40 °C, а також переважно максимум 150 °C, особливо переважно максимум 120 °C і цілком переважно максимум 80 °C. Загальний тиск становить переважно принаймні 1 МПа abs. та особливо переважно принаймні 5 МПа abs. а також переважно максимум 20 МПа abs., особливо переважно максимум 15 МПа abs. і зокрема максимум 10 МПа abs.

Парціальний тиск діоксиду вуглецю становить при цьому в загальному випадку принаймні 0,5 МПа і переважно принаймні 2 МПа, а також у загальному випадку максимум 6 МПа і переважно максимум 5 МПа. Парціальний тиск водню становить у загальному випадку принаймні 0,5 МПа і переважно принаймні 1 МПа, а також у загальному випадку максимум 250 МПа і переважно максимум 10 МПа.

Молярне співвідношення між воднем і діоксидом вуглецю у відповідній лінії гідрогенізатора становить переважно від 0,1 до 10 та особливо переважно від 1 до 3.

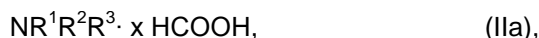
Молярне співвідношення між діоксидом вуглецю і третинним аміном (I) у відповідній лінії гідрогенізатора становить в загальному випадку від 0,1 до 10 та переважно від 0,5 до 3.

Як гідрогенізатори принципово можуть бути застосовані всі реактори, які в принципі є придатними для здійснення газорідних реакцій при заданій температурі та під заданим тиском. Придатні до застосування рідинно-рідинних реакційних систем стандартні реактори описані, наприклад, у публікації K.D. Henkel, "Reactor Types and Their Industrial Applications", в "Енциклопедії промислової хімії" Ульманна (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 2005, видавництво Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04\_087, розділ 3.3, "Реактори для здійснення газорідних реакцій" (Reactors for gas-liquid reactions). Прикладами таких реакторів є реактори з мішалкою, трубчасті реактори або барботажні колонні реактори.

Гідрування діоксиду вуглецю у відповідному винаході способі може бути здійснене в імпульсному або безперервному режимі. При застосуванні в імпульсному режимі в реактор закладають бажані рідкі, а в разі необхідності тверді вихідні та допоміжні речовини, після чого стискають діоксид вуглецю і водень до бажаного тиску при бажаній температурі. По завершенні реакції тиск у реакторі, як правило, зменшують і відокремлюють обидві утворені рідкі фази (A) та (B) одна від одної. У безперервному режимі вихідні та допоміжні речовини, включаючи діоксид вуглецю та водень, додають безперервно. Проте, застосовуваний у разі необхідності гетерогенний нерухомий каталізатор вже зафіксований у реакторі. Відповідно до цього рідку фазу безперервно відводять із реактора, тому рівень рідини в реакторі в середньому залишається незмінним. Переважним є безперервне гідрування діоксиду вуглецю.

Середня тривалість перебування речовин у реакторі становить у загальному випадку від 10 хвилин до 5 годин.

Утворюваний при гідруванні діоксиду вуглецю в присутності застосовуваного каталізатора і третинного аміну (I) аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном у загальному випадку відповідає загальній формулі (IIa)



в якій залишки  $R^1 - R^3$  означають залишки, описані для третинного аміну (Ia), а  $x$  становить від 0,5 до 5, переважно від 0,7 до 1,5. Коефіцієнт  $x$  може бути визначений, наприклад, шляхом титрування спиртовим розчином KOH із застосуванням фенолфталеїну. Точний склад аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном залежить від багатьох параметрів, таких як, наприклад, конкретна концентрація мурашиної кислоти і третинного аміну (I), тиск, температура або наявність і природа інших компонентів, зокрема полярного розчинника (III). Тому склад аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном може змінюватися на різних стадіях способу, причому в рамках цієї заявki на патент йдеться про аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном. Склад аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном на кожній стадії способу може бути легко встановлений шляхом визначення вмісту мурашиної кислоти кислотнo-основним титруванням і вмісту аміну шляхом газової хроматографії.

При гідруванні діоксиду вуглецю згідно з відповідним винаходо́вi способом утворюються дві рідкі фази. Рідка фаза (A) насичена аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном, а також полярним розчинником (III). "Насичений" аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном означає, що коефіцієнт розподілу аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном

$$P = \frac{\text{концентрація аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном у рідкій фазі (A)}}{\text{концентрація аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном у рідкій фазі (B)}}$$

перевищує одиницю. Переважно коефіцієнт розподілу становить  $\geq 2$  та особливо переважно  $\geq 5$ . Рідка фаза (B) насичена третинним аміном (I). У разі застосування гомогенного каталізатора він також сконцентрований у рідкій фазі (B).

Обидві утворювані рідкі фази (A) та (B) у відповідному винаходо́вi способі відокремлюють одна від одної та повертають рідку фазу (B) у гідрогенізатор. В разі необхідності переважним є також повернення у гідрогенізатор іншої розташованої над обома рідкими фазами рідкої фази, що містить не перетворений діоксид вуглецю, а також газової фази, що містить не перетворений діоксид вуглецю та/або не перетворений водень. У разі необхідності, наприклад для відведення через шлюз небажаних побічних продуктів або домішок, бажано відводити зі способу через шлюз частину рідкої фази (B) та/або частину діоксиду вуглецю або вміщуючих діоксид вуглецю і водень рідких чи газоподібних фаз.

Розділення обох рідких фаз (A) та (B) в загальному випадку здійснюють шляхом гравіметричного розділення фаз. Придатними для цього є, наприклад, стандартне оснащення і стандартні методи, опис яких наведений, наприклад, у публікаціях E. Müller et al., "Liquid-Liquid Extraction", в "Енциклопедії промислової хімії" Ульманна (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 2005, видавництво Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI:10.1002/14356007.b03\_06, розділ 3 "Апаратурне оснащення". У загальному випадку насичена аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном, а також полярним розчинником (III) рідка фаза (A) є важчою і утворює нижню фазу.

Розділення фаз може бути здійснене, наприклад, шляхом зменшення тиску, наприклад до атмосферного або близько до атмосферного тиску, та охолодження рідкої реакційної суміші, наприклад до температури довкілля або близько до цієї температури. Проте, при цьому слід побоюватися, що принаймні частина газу, розчиненого під вищим тиском реакції у рідкій фазі, зокрема діоксид вуглецю, вивільняється при зменшенні тиску і в формі газового потоку має бути окремо піддана стисненню та поверненню у гідрогенізатор. Рідку фазу (B) перед поверненням у гідрогенізатор також слід піддавати стисненню окремо. Кожен із обох каскадів для стиснення газу та рідкої фази, які мають бути повернуті в гідрогенізатор, потребують застосування придатного до цього, відповідно розрахованого на подолання різниці тиску компресора, і споживають, крім цього, додаткову енергію в процесі роботи.

У рамках винаходу неочікувано було виявлено, що при застосуванні даної системи, тобто насиченої аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном, а також полярним розчинником (III) рідкої фази (A) і насиченої третинним аміном (I), а в разі застосування гомогенного каталізатора також цим каталізатором рідкої фази (B), обидві рідкі фази навіть під помітно вищим тиском дуже добре піддаються відокремленню одна від одної. Тому у відповідному винаходо́вi способі переважним є відокремлення однієї, насиченої аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном та

полярним розчинником (III) рідкої фази (A) від іншої, насиченої третинним аміном (I) рідкої фази (B), а також повернення рідкої фази (B) у гідрогенізатор під тиском від 1 до 30 МПа абс. Відповідно до загального тиску в гідрогенізаторі, тиск становить переважно максимум 15 МПа абс. та особливо переважно максимум 10 МПа абс. Можливим є навіть відокремлення обох фаз одна від одної без попереднього зменшення тиску і повернення рідкої фази (B) без суттєвого підвищення тиску в гідрогенізатор. У цьому випадку, а також у разі лише невеликого зменшення тиску можна взагалі відмовитися від повернення відповідної газової фази. В разі виникнення сумнівів стосовно того, чи є можливим така відмова для конкретної системи, слід заздалегідь з'ясувати це за допомогою простих експериментів.

Особливо переважно розділення фаз здійснюють під тиском принаймні 50 %, цілком переважно принаймні 90 % та зокрема принаймні 95 % тиску реакції. Тиск при розділенні фаз особливо переважно становить максимум 105 % і цілком переважно максимум 100 % тиску реакції.

Неочікувано було виявлено також, що при застосуванні даної системи обидві рідкі фази навіть при підвищеній температурі, яка відповідає температурі реакції, дуже добре відокремлюються одна від одної. Тому розділення фаз не потребує охолодження і наступного нагрівання рідкої фази (B), яку повертають у гідрогенізатор, що дозволяє також заощаджувати енергію.

Порівняно з накопиченим досвідом щодо розділення фаз під збільшеним тиском і при підвищеній температурі було виявлено також, що саме рідка фаза (B) згідно з відповідною винаходів системою під тиском проявляє особливо високу здатність до вбирання діоксиду вуглецю. Тобто більша частина можливого надлишку діоксиду вуглецю, не перетвореного в процесі реакції гідрування, переважно сконцентрована у рідкій фазі (B) і, таким чином, її без проблем можна повернути в реактор у формі рідини.

Потім аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном відокремленої рідкої фази (A) піддають термічному розщепленню у дистиляторі на вільну мурашину кислоту і вільний третинний амін (I), причому утворену вільну мурашину кислоту видаляють шляхом дистиляції, а наявний у кубі дистилятора вільний третинний амін (I), а також полярний розчинник (III) повертають у гідрогенізатор. Вивільнену мурашину кислоту при цьому можна відбирати, наприклад, (i) через верхню частину колони, (ii) через верхню частину колони та бічний відвід або (iii) лише через бічний відвід. Якщо мурашину кислоту відбирають через верхню частину колони, чистота мурашиної кислоти при цьому може становити до 99,9 мас. %. При відбиранні через бічний відвід одержують водну мурашину кислоту, причому особливе значення на практиці має суміш, яка містить близько 85 мас. % мурашиної кислоти. Залежно від вмісту води у підвідній лінії до дистилятора мурашину кислоту відбирають більшою мірою як головну чи бічну фракцію. У разі потреби можливим є навіть відбирання мурашиної кислоти лише як бічної фракції, причому в такому випадку в разі необхідності можна навіть спеціально додавати потрібну кількість води. Термічне розщеплення аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном у загальному випадку здійснюють із застосуванням відомих з рівня техніки технологічних параметрів, а саме тиску, температури, а також апаратурного забезпечення. Наприклад, слід ознайомитися з описами в публікаціях EP 0 181 078 A або WO 2006/021,411. Застосовуваний дистилятор, як правило, має дистиляційну колону, яка в загальному випадку містить насадки, наповнювачі та/або ковпачкові тарілки.

Відібраний з дистилятора кубовий продукт ще містить невелику кількість мурашиної кислоти, проте, при цьому молярне співвідношення між мурашиною кислотою і третинним аміном (I) становить переважно  $\leq 0,1$  та особливо переважно  $\leq 0,05$ .

У загальному випадку температура в кубі дистиляційної колони становить принаймні 130 °C, переважно принаймні 150 °C та особливо переважно принаймні 170 °C, а також в загальному випадку максимум 210 °C, переважно максимум 190 °C та особливо переважно максимум 185 °C. Тиск у загальному випадку становить принаймні 1 гПа абс., переважно принаймні 50 гПа абс. та особливо переважно принаймні 100 гПа абс., а також у загальному випадку максимум 500 гПа абс., переважно максимум 300 гПа абс. та особливо переважно максимум 250 гПа абс.

У разі необхідності як бічну фракцію відбирають ще водовмісний потік мурашиної кислоти. При додаванні води, наприклад для стимулювання процесу гідрування, це є навіть особливо переважним.

У публікації DE 34 28 319 A вже описане термічне розщеплення аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном, вміщуючим  $C_6-C_{14}$ -алкільні залишки, у розщеплювальній колоні. У публікації WO 2006/021,411 також описане термічне розщеплення аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном з температурою кипіння під нормальним тиском від 105 до 175 °C у розщеплювальній колоні. У публікації EP 0 563 831 A описане аналогічне термічне розщеплення

аддукту мурашиної кислоти з третинним аміном із вищою точкою кипіння, ніж у мурашиної кислоти, причому результатом додавання формаміду має бути особливо стабільний індекс кольору мурашиної кислоти.

На фіг. 1 зображена блок-схема можливої форми виконання відповідного винаходів способу. На цій схемі літерами позначені такі позиції:

A = гідрогенізатор

B = фазорозділювач

C = дистилятор

Діоксид вуглецю і водень напрямляють у гідрогенізатор "A". В ньому здійснюють перетворення цих речовин у присутності каталізатора, який містить елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи періодичної системи, третинний амін (I) та полярний розчинник (III), на аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном. При цьому утворюються обидві рідкі фази (A) та (B). Рідка фаза (A) насичена аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном, а також полярним розчинником (III), рідка фаза (B) насичена третинним аміном (I), а в разі застосування гомогенного каталізатора також цим каталізатором. Обидві рідкі фази напрямляють у фазорозділювач "B" і відокремлюють одну від одної. Рідку фазу (B), яка в загальному випадку є верхньою фазою, повертають у гідрогенізатор "A". Рідку фазу (A) напрямляють у дистилятор "C", в якому утворений у гідрогенізаторі "A" аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном піддають термічному розщепленню на вільну мурашину кислоту і третинний амін (I). Вільну мурашину кислоту видаляють, наприклад, як головну фракцію. Кубовий продукт дистилятора "C" повертають у гідрогенізатор "A".

Самозрозуміло, відповідний винаходові спосіб в разі необхідності може бути доповнений іншими стадіями або підвідними чи відвідними лініями для масових потоків. Прикладом, який не обмежує винахід, є підведення допоміжних речовин, наприклад третинного аміну (I), полярного розчинника (III), гомогенного каталізатора або води для підтримання їх концентрації в способі.

На фіг. 2 зображена блок-схема переважної форми виконання відповідного винаходів способу. На цій схемі літерами позначені такі позиції:

A = гідрогенізатор

B = фазорозділювач

C = дистиляційна колона

D = фазорозділювач

E = екстрактор

F = фазорозділювач

Стосовно здійснення способу в апаратах "A" та "B" є чинним опис для фіг. 1. При здійсненні переважної форми виконання способу згідно з фіг. 2 рідку фазу (B), яка в загальному випадку є верхньою фазою, також повертають у гідрогенізатор "A". Проте, в ньому рідку фазу (A) перед напрямленням у дистиляційну колону "C" спочатку піддають екстрагуванню із застосуванням повернутого третинного аміну (I) для подальшого відокремлення гомогенного каталізатора. Це здійснюють в екстракторі "E" з наступним розділенням фаз у фазорозділювачі "F". У ньому розділяють обидві рідкі фази (C) та (D). Рідку фазу (C), яка є насиченою гомогенним каталізатором аміною фазою і в загальному випадку верхньою фазою, подають у гідрогенізатор "A". Рідку фазу (D), яка насичена аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном, а також полярним розчинником (III), напрямляють у дистиляційну колону "C", в якій здійснюють термічне розщеплення аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном на вільну мурашину кислоту і третинний амін (I). Вільну мурашину кислоту видаляють, наприклад, як головну фракцію. Кубовий продукт "C" дистиляційної колони розділяють у фазорозділювачі "D" на дві рідкі фази (E) та (F). Рідку фазу (E), яка містить в основному третинний амін (I) і в загальному випадку є верхньою фазою, подають в екстрактор "E". Рідку фазу (F), яка містить в основному полярний розчинник (III), повертають у гідрогенізатор "A".

Відповідний винаходові спосіб дозволяє одержувати великий вихід концентрованої мурашиної кислоти високої чистоти шляхом гідрування діоксиду вуглецю. Він відрізняється зокрема особливо простим і раціональним здійсненням, який порівняно з рівнем техніки характеризується спрощеною концепцією, спрощеними стадіями, меншою кількістю стадій, а також спрощеним апаратним оснащенням. Так, наприклад, шляхом вибору відповідного третинного аміну (I) та полярного розчинника в разі застосування гомогенного каталізатора його відокремлюють шляхом розділення фаз від аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном та без здійснення додаткових стадій обробки повертають у гідрогенізатор. Внаслідок безперервного відокремлення каталізатора від утворюваного аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном пригнічується зворотна реакція із розкладенням на діоксид вуглецю та водень. Окрім цього, утримання чи відокремлення каталізатора внаслідок утворення двох рідких фаз дозволяє

мінімізувати втрати каталізатора, а разом із цим також втрати благородного металу. Крім цього, у відповідному винаході способі немає потреби в окремій заміні основи, що потребує великих витрат, тому утворений в гідрогенізаторі аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном може бути безпосередньо застосований для термічного розщеплення. Вивільнений при цьому третинний амін (I) знову повертають у гідрогенізатор. Це розділення фаз може бути також здійснене навіть під тиском. Як наслідок спрощення концепції способу потрібна для здійснення відповідного винаході способу виробнича установка є більш компактною порівняно з рівнем техніки в смислі меншої потреби у площі та застосування меншої кількості апаратурного оснащення. Концепція відрізняється зменшенням інвестиційних витрат і споживання енергії.

Завдяки додатковому екстрагуванню потоку аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном перед його підведенням на стадію термічного розщеплення може бути здійснене додаткове зменшення вмісту каталізатора із застосуванням повернутого третинного аміну (I). Внаслідок досягнутого таким чином додаткового зменшення вмісту гомогенного каталізатора в розщеплюваному аддукті (II) мурашиної кислоти з аміном ще ефективніше пригнічується можлива зворотна реакція при розщепленні із розкладенням на діоксид вуглецю та водень. Крім цього завдяки підвищеній в результаті цього кількості повернутого гомогенного каталізатора додатково зменшується також необхідність підведення свіжого каталізатора.

#### Приклади

Якщо не зазначено інше, вищезазначені триалкіламіни є відповідними три-н-алкіламінами.

#### Приклади A-1 – A-27 (гідрування та розділення фаз)

Якщо не зазначено інше, автоклав місткістю 250 мл, виконаний з матеріалу Hastelloy C, оснащений магнітною мішалкою, в атмосфері інертного газу заповнювали третинним аміном, полярним розчинником і гомогенним каталізатором, причому одержали двофазову суміш (верхня фаза: амін та каталізатор; нижня фаза: розчинник). Потім закривали автоклав і при кімнатній температурі нагнітали  $\text{CO}_2$ . Після цього нагнітали  $\text{H}_2$  і нагрівали реактор, перемішуючи суміш (700 об./хв.). По завершенні бажаного часу реакції автоклав охолоджували і зменшували тиск, під яким перебувала реакційна суміш. Одержали – якщо не зазначено інше – двофазову суміш продуктів, причому верхня фаза була насичена ще вільним третинним аміном і гомогенним каталізатором, а нижня фаза була насичена полярним розчинником і утвореним аддуктом мурашиної кислоти з аміном. У деяких прикладах коефіцієнт  $K$  розподілу рутенію

$$K = \frac{\text{[концентрація Ru у верхній фазі]}}{\text{[концентрація Ru у нижній фазі]}}$$

визначали шляхом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Загальний вміст мурашиної кислоти в аддукті мурашиної кислоти з аміном визначали шляхом титрування із застосуванням 0,1 N КОН у 2-пропанолі і фенолфталеїну за відрахуванням значення, одержаного шляхом холостого титрування. На підставі одержаного результату розраховували число оборотів каталізатора (TON, turnover number), частоту оборотів каталізатора (TOF, turnover frequency) і швидкість реакції. Параметри і результати окремих дослідів наведені в таблицях 1.1 - 1.7.

Одержане при холостому титруванні значення ґрунтується на тому, що невелику кількість діоксиду вуглецю також можна розчинити у фазі, яка містить аддукт мурашиної кислоти з аміном, і здійснити титрування із застосуванням КОН і фенолфталеїну. Результат холостого титрування визначали окремо для кожного прикладу шляхом здійснення абсолютно аналогічного холостого дослідів, лише без застосування гомогенного каталізатора, і наприкінці здійснювали титрування усієї емульгованої проби, як описано вище.

Приклади A-1 – A-27 свідчать про те, що у відповідному винаході способі навіть при варіюванні третинного аміну, полярного розчинника, каталізатора стосовно лігандів і металевого компонента, кількості каталізатора, а також із додаванням води можна досягти високої та дуже високої швидкості реакції, яка може навіть перевищувати  $1 \text{ моль кг}^{-1} \text{ год}^{-1}$ . Усі досліджені системи утворювали дві фази, причому в кожному випадку верхня фаза була насичена ще вільним третинним аміном і гомогенним каталізатором, а нижня фаза була насичена полярним розчинником та утвореним аддуктом мурашиної кислоти з аміном.

#### Приклади B-1 – B-12 (фазова характеристика і розчинність $\text{CO}_2$ під тиском)

У цих прикладах досліджували фазову характеристику сумішей, які містили третинний амін, полярний розчинник та аддукт мурашиної кислоти з аміном, для визначення розчинності  $\text{CO}_2$  під тиском. Для цього до двофазової суміші, яка складалася з 10,0 г полярного розчинника та 10,0 г третинного аміну, при інтенсивному перемішуванні додавали 0,5 г мурашиної кислоти. Мурашина кислота реагувала з третинним аміном із утворенням відповідного аддукту мурашиної кислоти з аміном, який розчинявся у фазі полярного розчинника. 4 мл одержаної емульсії поміщали в прозору реакційну посудину високого тиску та очікували завершення процесу відокремлення обох фаз одна від одної. Потім позначали рівні обох рідких фаз в об'ємі та при  $20^\circ\text{C}$  нагнітали  $\text{CO}_2$  до 6,5 МПа абс. Нагнітання  $\text{CO}_2$  продовжували до встановлення

сталого тиску 6,5 МПа абс. Через 15 хвилин знову позначали рівні обох рідких фаз в об'ємі і порівнювали з початковими позначками до нагнітання CO<sub>2</sub>. Збільшення об'єму фаз слід віднести на рахунок розчинення CO<sub>2</sub>. Параметри і результати окремих дослідів наведені в таблицях 2.1 - 2.3.

По-перше, приклади свідчать про те, що навіть під високим тиском зберігається двофазна структура багатьох систем, отже навіть під тиском 6,5 МПа абс. розділення фаз ще є безпроблемним. По-друге, збільшення об'єму верхньої, насиченої третинним аміном рідкої фази (В) згідно з прикладами свідчить про те, що багато тестованих третинних амінів має високу здатність до вбирання CO<sub>2</sub>.

У переважній формі виконання розділення фаз та повернення рідкої фази (В) у гідрогенізатор під тиском це є особливо переважним, оскільки CO<sub>2</sub> можна повертати у розчиненій формі. Крім цього, висока розчинність CO<sub>2</sub> у рідкій фазі (В) у разі застосування гомогенного каталізатора забезпечує велику перевагу також для гідрування, оскільки гомогенний каталізатор сконцентрований саме в рідкій фазі (В), тобто в його оточенні концентрація розчиненого CO<sub>2</sub> як вихідної речовини є високою.

Приклади C-1 – C-34 (розподіл гомогенних каталізаторів)

У цих прикладах досліджували розподіл різних гомогенних каталізаторів у різних двофазових сумішах, які містили верхню фазу, насичену вільним третинним аміном, та нижню фазу, насичену полярним розчинником та аддуктом мурашиної кислоти з аміном. Для цього у кожному з дослідів C-1 – C-26 5 г аддукту мурашиної кислоти з тригексиламіном (одержаного з мурашиної кислоти і тригексиламіну в молярному співвідношенні між аміном і мурашиною кислотою 1 : 2) при кімнатній температурі розчиняли, перемішуючи, в 5 г полярного розчинника і змішували з 5 г тригексиламіну та 10 мг гомогенного рутенієвого каталізатора (Ru). Одержану двофазову систему інтенсивно перемішували протягом 30 хвилин при кімнатній температурі. У кожному з дослідів C-27 - C-34 2,5 г мурашиної кислоти змішували з 20 г відповідного аміну і перемішували протягом 30 хвилин при кімнатній температурі. По завершенні реакції відокремлювали 5 г нижньої фази або, в разі дослідження однофазних сумішей, використовували реакційну суміш, і додавали до суміші з 10 мг [Ru(PnBu<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>], 5 г відповідного аміну та 5 г етиленгліколю, після чого інтенсивно перемішували одержану двофазову систему протягом 10 хвилин при кімнатній температурі. Потім у дослідів C-1 - C-34 після розділення обох фаз коефіцієнт К розподілу рутенію

$$K = [\text{концентрація Ru у верхній фазі}] / [\text{концентрація Ru у нижній фазі}]$$

визначали шляхом атомно-адсорбційної спектроскопії (ААС).

Параметри і результати окремих дослідів наведені у таблицях 3.1 - 3.2.

Приклади свідчать, що в усіх тестованих системах коефіцієнт К розподілу рутенію явно перевищує одиницю, у деяких системах навіть явно перевищує 10. Різні гомогенні рутенієві каталізатори в усіх тестованих системах (різні полярні розчинники, різні третинні аміни) були сконцентровані у верхній, аміновмісній фазі.

Приклади D-1 - D-2 (гідрування, розділення фаз, екстрагування і повернення каталізатора)

Для дослідження безперервного гідрування, розділення фаз, екстрагування і повернення каталізатора застосовували лабораторну установку, схема якої наведена на фіг. 3. На цій схемі літерами позначені такі позиції:

А гідрогенізатор (автоклав місткістю 270 мл із матеріалу Hastelloy C, оснащений лопатевою мішалкою)

В фазорозділювач

Е екстрактор (скляний резервуар місткістю 350 мл, оснащений склянню лопатевою мішалкою)

Г фазорозділювач

К насос для розчинника

Л редукційний клапан

М рециркуляційний насос для третинного аміну (І) та гомогенного каталізатора

Н насос для потоку продукту

О насос для аміну

Р рециркуляційний насос для третинного аміну (І) та екстрагованого гомогенного каталізатора

Окрім цього:

Амін (І) означає третинний амін (І)

В атмосфері інертного газу, перемішуючи, виготовляли емульсію шляхом розчинення гомогенного каталізатора в третинному аміні (І) та наступного додавання полярного розчинника.

Параметри окремих дослідів наведені в таблицях 4.1 та 4.2. Потім одержаною емульсією



заповнювали гідрогенізатор "А" та фазорозділювач "В". Екстракційний резервуар "Е" та фазорозділювач "F" заповнювали сумішшю третинного аміну (І) та полярного розчинника. Гідрогенізатор "А" нагрівали, перемішуючи, і після встановлення попереднього тиску  $H_2$  нагнітали  $CO_2$ . Потім продовжували нагнітання  $H_2$  і залишали гідрогенізатор "А" у встановлених умовах протягом вказаного початкового часу реакції із закритим редукційним клапаном "L". Після цього відкривали редукційний клапан "L" та експлуатували установку в безперервному режимі. При цьому безперервно подавали як потік 7а – полярний розчинник, як потік 1 –  $CO_2$  та як потік 2 –  $H_2$ . Суміш продукту крізь відкритий редукційний клапан "L" надходила у фазорозділювач "В", де відбувалося її розділення на дві фази. Верхню фазу як потік 4 знову повертали у гідрогенізатор "А". Нижню фазу як потік 5 напрямляли в екстрактор "Е". У ньому для екстрагування залишкового гомогенного каталізатора додавали свіжий третинний амін (І) як потік 10а. При цьому додавали таку кількість третинного аміну (І), яка дорівнювала кількості, відведеної з потоком 8а. У наступному фазорозділювачі "F" суміш із екстрактора "Е" розділяли на дві фази. Верхню фазу як потік 12 знову повертали у гідрогенізатор "А". Нижню фазу як потік 8а виводили через шлюз. Газ, накопичений у фазорозділювачі "В" та екстракторі "Е", видаляли як відпрацьований. Кількість утвореної мурашиної кислоти із потоку 8а визначали шляхом титрування із застосуванням 0,1 N KOH у 2-пропанолі та фенолфталеїну. На підставі одержаного результату розраховували число оборотів каталізатора (TON, turnover number), частоту оборотів каталізатора (TOF, turnover frequency) і швидкість реакції. Вміст рутенію визначали шляхом атомно-адсорбційної спектроскопії (ААС). У цих умовах експлуатували установку протягом кількох годин. Результати окремих дослідів наведені в таблиці 4.2.

Приклади D-1 та D-2 свідчать про те, що в безперервному режимі роботи установки шляхом розділення фаз також може бути забезпечене дуже ефективне відокремлення гомогенного каталізатора з наступним поверненням у гідрогенізатор. Таким чином, верхня фаза фазорозділювача "В", яка підлягає поверненню, що містить 175 мас. млн.ч. (D-1) чи 390 мас. млн.ч. (D-2), виявляється помітно більш насиченою гомогенним каталізатором порівняно з лише 15 мас. млн.ч. (D-1) чи 26 мас. млн.ч. (D-2) у нижній фазі (потік продукту). Шляхом здійснення переважного екстрагування із застосуванням третинного аміну (І) в екстракторі "Е" з наступним розділенням фаз у фазорозділювачі "F" можна було забезпечити додаткове зменшення кількості гомогенного каталізатора в потоці продукту, в прикладі D-1 з 15 мас. млн.ч. до 10 мас. млн.ч., а також у прикладі D-2 з 26 мас. млн.ч. до 11 мас. млн.ч., що відповідає додатковому зменшенню вмісту каталізатора до 67 % чи 42 % відповідно. Верхня фаза у фазорозділювачі "F" містила 46 мас. млн.ч. (D-1) чи 160 мас. млн.ч. (D-2), які можна було повернути у гідрогенізатор. Таким чином, можна безпосередньо відокремлювати більшу частину гомогенного каталізатора і знову застосовувати її при гідруванні.

Таблиця 1.1

	Приклад А-1	Приклад А-2	Приклад А-3	Приклад А-4
Третинний амін	49 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну	30 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну
Полярний розчинник	20 г 1,4-бутандіолу	25 г диформіату етиленгліколю 25 г етиленгліколю	70 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу 5,0 г суміші $C_{17}$ -алканолів
Каталізатор	0,1 г $[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	0,1 г $[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	0,1 г $[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	0,1 г $[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$
Особливість	Дворазове промивання $H_2$ , 1 МПа абс.	---	---	---
Нагнітання $CO_2$	при застосуванні 14,4 г до 2,9 МПа абс.	при застосуванні 17,6 г до 2,7 МПа абс.	при застосуванні 15,8 г до 2,6 МПа абс.	при застосуванні 15,7 г до 3,0 МПа абс.
Нагнітання $H_2$	до 8,9 МПа абс.	до 9,0 МПа абс.	до 8,7 МПа абс.	до 9,1 МПа абс.
Нагрівання	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C
Зміна тиску	до 9,4 МПа абс.	до 9,9 МПа абс.	до 8,7 МПа абс.	до 9,0 МПа абс.

Продовження таблиці 1.1

	Приклад А-1	Приклад А-2	Приклад А-3	Приклад А-4
Тривалість реакції	5 годин	1 година	1 година	1 година
Особливість	---	---	---	суміш C <sub>17</sub> -алканолів перебувала у фазі амін/каталізатор
Коефіцієнт К розподілу рутенію	28,8	не визначений	не визначений	не визначений
TON	321	150	727	539
TOF	64 год. <sup>-1</sup>	150 год. <sup>-1</sup>	727 год. <sup>-1</sup>	539 год. <sup>-1</sup>
Швидкість реакції	0,06 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,17 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,90 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,60 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>

Таблиця 1.2

	Приклад А-5	Приклад А-6	Приклад А-7	Приклад А-8
Третинний амін	50 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну	30 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну
Полярний розчинник	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	70 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г диформіату етиленгліколю 5,0 г 2-октил-додеканолу
каталізатор	0,1 г [Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ]	0,4 г [Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ]	0,4 г [Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 0,2 г P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub>	0,1 г [Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ]
Особливість	---	---	додавання 1,0 г води	---
Нагнітання CO <sub>2</sub>	при застосуванні 14,0 г до 2,8 МПа абс.	при застосуванні 16,2 г до 2,9 МПа абс.	при застосуванні 20,1 г до 3,8 МПа абс.	при застосуванні 14,3 г до 2,6 МПа абс.
Нагнітання H <sub>2</sub>	до 10,8 МПа абс.	до 7,1 МПа абс.	до 8,1 МПа абс.	до 7,3 МПа абс.
Нагрівання	до 50 °С	до 50 °С	до 50 °С	до 50 °С
Зміна тиску	до 11,3 МПа абс.	до 8,2 МПа абс.	до 8,9 МПа абс.	до 8,4 МПа абс.
Тривалість реакції	1 година	1 година	1 година	1 година
Особливе оснащення	---	---	---	---
Коефіцієнт К розподілу рутенію	не визначений	не визначений	не визначений	не визначений
TON	304	171	166	157
TOF	304 год. <sup>-1</sup>	171 год. <sup>-1</sup>	166 год. <sup>-1</sup>	157 год. <sup>-1</sup>
Швидкість реакції	0,38 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,83 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,75 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,17 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>

Таблиця 1.3

	Приклад А-9	Приклад А-10	Приклад А-11	Приклад А-12
Третинний амін	50 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну	50 г N, N-диметилдециламіну	50 г трибутиламіну
Полярний розчинник	50 г етиленгліколю	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г етиленгліколю	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу
Каталізатор	0,1 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,1 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,1 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,2 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$
Особливість	---	додавання 1,0 г води	---	---
Нагнітання $\text{CO}_2$	при застосуванні 16,8 г до 3,3 МПа абс.	при застосуванні 16,0 г до 3,1 МПа абс.	при застосуванні 13,3 г до 2,2 МПа абс.	при застосуванні 18,2 г до 2,9 МПа абс.
Нагнітання $\text{H}_2$	до 8,1 МПа абс.	до 8,1 МПа абс.	до 7,2 МПа абс.	до 7,9 МПа абс.
Нагрівання	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C
Зміна тиску	до 7,5 МПа абс.	до 8,0 МПа абс.	до 8,5 МПа абс.	до 8,3 МПа абс.
Тривалість реакції	1 година	1 година	1 година	1 година
Особливість	---	---	---	---
Коефіцієнт К розподілу рутенію	225	не визначений	не визначений	не визначений
TON	374	444	271	199
TOF	374 год. <sup>-1</sup>	444 год. <sup>-1</sup>	271 год. <sup>-1</sup>	199 год. <sup>-1</sup>
Швидкість реакції	0,44 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,56 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,31 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,52 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>

Таблиця 1.4

	Приклад А-13	Приклад А-14	Приклад А-15	Приклад А-16
Третинний амін	50 г N-метил-дициклогексиламіну	50 г триоктиламіну	50 г трипропіламіну	50 г N, N-диметил-циклогексиламіну
Полярний розчинник	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г етиленгліколю
каталізатор	0,1 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,2 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,2 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,1 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$
Особливість	---	---	---	---
Нагнітання $\text{CO}_2$	при застосуванні 15,0 г до 3,1 МПа абс.	при застосуванні 15,7 г до 3,2 МПа абс.	при застосуванні 15,0 г до 2,0 МПа абс.	при застосуванні 15,0 г до 2,3 МПа абс.
Нагнітання $\text{H}_2$	до 8,1 МПа абс.	до 8,2 МПа абс.	до 7,1 МПа абс.	до 8,1 МПа абс.
Нагрівання	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C
Зміна тиску	до 7,30 МПа абс.	до 8,8 МПа абс.	до 7,3 МПа абс.	до 8,2 МПа абс.
Тривалість реакції	1 година	1 година	1 година	1 година
Особливість	---	---	---	---
Коефіцієнт К розподілу рутенію	не визначений	не визначений	не визначений	не визначений
TON	404	171	162	325
TOF	404 год. <sup>-1</sup>	171 год. <sup>-1</sup>	162 год. <sup>-1</sup>	325 год. <sup>-1</sup>
Швидкість реакції	0,49 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,41 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,38 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,42 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>

Таблиця 1.5

	Приклад А-17	Приклад А-18	Приклад А-19	Приклад А-20
Третинний амін	50 г трибутиламіну	50 г N-метил-дициклогексиламіну	50 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну
Полярний розчинник	50 г 1,4-бутандіолу	50 г 1,4-бутандіолу	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу
Каталізатор	0,2 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,2 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,15 г $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})]$	0,3 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{октил}_3)_4(\text{H})_2]$
Особливість	---	---	---	---
Нагнітання $\text{CO}_2$	при застосуванні 15,8 г до 2,7 МПа абс.	при застосуванні 14,9 г до 2,9 МПа абс.	при застосуванні 15,8 г до 2,9 МПа абс.	при застосуванні 15,9 г до 3,3 МПа абс.
Нагнітання $\text{H}_2$	до 7,7 МПа абс.	до 7,9 МПа абс.	до 7,9 МПа абс.	до 9,3 МПа абс.
Нагрівання	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C
Зміна тиску	до 8,0 МПа абс.	до 7,8 МПа абс.	до 8,6 МПа абс.	до 9,5 МПа абс.
Тривалість реакції	1 година	1 година	5 годин	1 година
Особливе оснащення	---	---	---	---
Коефіцієнт К розподілу рутенію	не визначений	не визначений	не визначений	не визначений
TON	55	250	38	150
TOF	55 год. <sup>-1</sup>	250 год. <sup>-1</sup>	7,6 год. <sup>-1</sup>	150 год. <sup>-1</sup>
Швидкість реакції	0,16 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,58 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,05 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,29 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>

Таблиця 1.6

	Приклад А-21	Приклад А-22	Приклад А-23	Приклад А-24
Третинний амін	50 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну	50 г тригексиламіну
Полярний розчинник	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу 3,0 г суміші $\text{C}_{17}$ -алканолів	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу 3,0 г суміші $\text{C}_{17}$ -алканолів	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу 2,0 г 2-етилгексанової кислоти	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу
каталізатор	0,1 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	0,1 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ 0,09 г біс(дициклогексил)-фосфіноетану	0,1 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ 0,09 г біс(дициклогексил)-фосфіноетану	0,1 г $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})(\text{OAc})]$ 0,08 г $\text{P}^n\text{Bu}_3$
Особливість	---	---	---	---
Нагнітання $\text{CO}_2$	при застосуванні 14,7 г до 2,9 МПа абс.	при застосуванні 15,0 г до 3,0 МПа абс.	при застосуванні 15,4 г до 2,8 МПа абс.	при застосуванні 15,2 г до 3,0 МПа абс.
Нагнітання $\text{H}_2$	до 10,9 МПа абс.	до 11,0 МПа абс.	до 10,8 МПа абс.	до 8,0 МПа абс.
Нагрівання	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C	до 50 °C
Зміна тиску	до 11,6 МПа абс.	до 11,4 МПа абс.	до 11,6 МПа абс.	до 8,3 МПа абс.
Тривалість реакції	1 година	1 година	1 година	1 година
Особливість	суміш $\text{C}_{17}$ -алканолів перебувала у фазі амін/каталізатор	суміш $\text{C}_{17}$ -алканолів перебувала у фазі амін/каталізатор	2-етилгексанова кислота перебувала в фазі амін/каталізатор	---

Продовження таблиці 1.6

	Приклад А-21	Приклад А-22	Приклад А-23	Приклад А-24
Коефіцієнт К розподілу рутенію	4,8	3,0	4,8	5,7
TON	497	956	838	353
TOF	497 год. <sup>-1</sup>	956 год. <sup>-1</sup>	838 год. <sup>-1</sup>	353 год. <sup>-1</sup>
Швидкість реакції	0,55 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	1,08 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,93 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,36 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>

Таблиця 1.7

	Приклад А-25	Приклад А-26	Приклад А-27
Третинний амін	50 г N-метилдициклогексил-аміну	50 г трибутиламіну	25 г тригексиламіну
Полярний розчинник	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	50 г 2-метил-1,3-пропандіолу	25 г 2-метил-1,3-пропандіолу
Каталізатор	0,1 г [Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ]	0,1 г [Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 0,09 г біс(дициклогексил)-фосфіноетану	0,05 г [Ru(P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H) <sub>2</sub> ] 0,042 г біс(дициклогексил)-фосфіноетану
Особливість	---	---	автоклав місткістю 100 мл із лопатевою мішалкою
Нагнітання CO <sub>2</sub>	при застосуванні 15,8 г до 3,7 МПа абс.	при застосуванні 15,9 г до 2,65 МПа абс.	при застосуванні 7,9 г до 2,6 МПа абс.
Нагнітання H <sub>2</sub>	до 8,7 МПа абс.	до 7,7 МПа абс.	до 8,1 МПа абс.
Нагрівання	до 50 °С	до 50 °С	до 50 °С
Зміна тиску	до 7,6 МПа абс.	до 8,0 МПа абс.	не визначена
Тривалість реакції	1 година	1 година	1 година
Особливість	---	---	---
Коефіцієнт К розподілу рутенію	15,3	10,6	5,6
TON	841	792	430
TOF	841 год. <sup>-1</sup>	792 год. <sup>-1</sup>	430 год. <sup>-1</sup>
Швидкість реакції	0,97 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,85 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,56 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>

Таблиця 2.1

	Приклад В-1	Приклад В-2	Приклад В-3	Приклад В-4
Третинний амін	триоктиламін	тригексиламін	трипентиламін	N-метил-дициклогексиламін
Полярний розчинник	2-метил-1,3-пропандіол	2-метил-1,3-пропандіол	2-метил-1,3-пропандіол	2-метил-1,3-пропандіол
Кількість рідких фаз перед нагнітанням CO <sub>2</sub>	дві	дві	дві	дві
Поведінка аміновмісної рідкої фази (В)	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )	більша частина фази аміну розчиняється у фазі CO <sub>2</sub>	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )

Продовження таблиці 2.1

	Приклад В-1	Приклад В-2	Приклад В-3	Приклад В-4
Поведінка рідкої фази (А), що містить розчинник та аддукт	жодних помітних змін	жодних помітних змін	жодних помітних змін	жодних помітних змін
Особливість	---	---	---	---

Таблиця 2.2

	Приклад В-5	Приклад В-6	Приклад В-7	Приклад В-8
Третинний амін	тригексиламін	N, N-диметилдециламін	N, N-диметилциклогексил-амін	N, N-діоктилметиламін
Полярний розчинник	1,4-бутандіол	1,4-бутандіол	1,4-бутандіол	2-метил-1,3-пропандіол
Кількість рідких фаз перед нагнітанням CO <sub>2</sub>	дві	дві	дві	дві
Поведінка аміновмісної рідкої фази (В)	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )
Поведінка рідкої фази (А), яка містить розчинник та аддукт	жодних помітних змін	жодних помітних змін	жодних помітних змін	жодних помітних змін
Особливість	---	---	---	---

Таблиця 2.3

	Приклад В-9	Приклад В-10	Приклад В-11	Приклад В-12
Третинний амін	N, N-диметилноніламін	N-етилдіізопропіламін	трис(2-етилгексил)амін	N-етилдіізопропіламін
Полярний розчинник	2-метил-1,3-пропандіол	1,4-бутандіол	1,4-бутандіол	2-метил-1,3-пропандіол
Кількість рідких фаз перед нагнітанням CO <sub>2</sub>	дві	дві	дві	дві
Поведінка аміновмісної рідкої фази (В)	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )	більша частина фази аміну розчиняється у фазі CO <sub>2</sub>	збільшення об'єму (розчинення CO <sub>2</sub> )
Поведінка рідкої фази (А), яка містить розчинник та аддукт	жодних помітних змін	жодних помітних змін	жодних помітних змін	жодних помітних змін
Особливість	---	---	---	---

Таблиця 3.1

Приклад	Третинний амін	Полярний розчинник	Коефіцієнт $x$ у застосовуваном у аддукті мурашиної кислоти з аміном амін · $x$ HCOOH	каталізатор	Коефіцієнт $K$ розподілу рутенію
C-1	тригексиламін	сульфолан	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	7,8
C-2	тригексиламін	сульфолан	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	35
C-3	тригексиламін	диметилсульфоксид (DMSO)	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	3,4
C-4	тригексиламін	диметилсульфоксид (DMSO)	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	25,7
C-5	тригексиламін	диметилформамід	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	6,2
C-6	тригексиламін	диметилформамід	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	4,0
C-7	тригексиламін	етиленгліколь	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	16,3
C-8	тригексиламін	етиленгліколь	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	31,3
C-9	тригексиламін	1,3-пропандіол	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	8,9
C-10	тригексиламін	1,3-пропандіол	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	2,3
C-11	тригексиламін	1,4-бутандіол	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	18,5
C-12	тригексиламін	1,4-бутандіол	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	43,3
C-13	тригексиламін	діетиленгліколь	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	16,0
C-14	тригексиламін	діетиленгліколь	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	26,7
C-15	тригексиламін	1,5-пентандіол	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	4,3
C-16	тригексиламін	1,5-пентандіол	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	19,4
C-17	тригексиламін	дипропіленгліколь	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	4,6
C-18	тригексиламін	дипропіленгліколь	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	2,6
C-19	тригексиламін	2-метил-1,3-пропандіол	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	20,0
C-20	тригексиламін	2-метил-1,3-пропандіол	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	24,0

Таблиця 3.2

Приклад	Третинний амін	Полярний розчинник	Коефіцієнт $x$ у застосовуваному аддукті мурашиної кислоти з аміном амін · $x$ HCOOH	каталізатор	Коефіцієнт $K$ розподілу рутенію
C-21	тригексиламін	диформіат етиленгліколю	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	28,1
C-22	тригексиламін	диформіат етиленгліколю	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	42,5
C-23	тригексиламін	диформіат 1,4-бутиленгліколю	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	3,8
C-24	тригексиламін	диформіат 1,4-бутиленгліколю	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	10,8
C-25	тригексиламін	диформіат 2-метил-1,3-пропіленгліколю	2,0	$[Ru(P^nBu_3)_4(H)_2]$	4,7
C-26	тригексиламін	диформіат 2-метил-1,3-пропіленгліколю	2,0	$[Ru(P^n\text{октил}_3)_4(H)_2]$	8,5

Продовження таблиці 3.2

Приклад	Третинний амін	Полярний розчинник	Коефіцієнт $\chi$ у застосовуваному аддукті мурашиної кислоти з аміном $\text{амін} \cdot \chi \text{HCOOH}$	каталізатор	Коефіцієнт $K$ розподілу рутенію
С-27	N, N- диметилдециламі н	етиленгліколь	не визначений	$[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	8,9
С-28	триоктиламін	етиленгліколь	не визначений	$[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	1,5
С-29	трипентиламін	етиленгліколь	не визначений	$[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	9,5
С-30	N-метил- дициклогексиламі н	етиленгліколь	не визначений	$[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	18,7
С-31	N, N-диметил- циклогексиламін	етиленгліколь	не визначений	$[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	20,4
С-32	N-етил- діізопропіламін	етиленгліколь	не визначений	$[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	27,0
С-33	трипропіламін	етиленгліколь	не визначений	$[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	50,0
С-34	трибутиламін	етиленгліколь	не визначений	$[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$	160

Таблиця 4.1

		Приклад Е-1	Приклад Е-2
Емульсія для гідрогенізатора "А" та фазорозділювача "В"	Третинний амін	73 г тригексиламіну	73 г тригексиламіну
	Полярний розчинник	93 г 2-метил-1,3- пропандіолу	93 г 2-метил-1,3- пропандіолу
	каталізатор	0,37 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ 0,34 г біс(дициклогексил)- фосфіноетану	0,74 г $[\text{Ru}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4(\text{H})_2]$ 0,34 г $\text{P}^n\text{Bu}_3$
Суміш для екстрактора "Е" та фазорозділювача "F"	Третинний амін	50 мас. % тригексиламіну	33 мас. % тригексиламіну
	Полярний розчинник	50 мас. % 2-метил-1,3- пропандіолу	67 мас. % 2-метил-1,3- пропандіолу
Пуск	Нагрівання	При перемішуванні (1000 об./хв.) до 50 °C	При перемішуванні (1300 об./хв.) до 50 °C
	Попередній тиск $\text{H}_2$	3,0 МПа абс.	3,6 МПа абс.
	Нагнітання $\text{CO}_2$	Із застосуванням 12,0 г $\text{CO}_2$ до 7,4 МПа абс.	Із застосуванням 13,0 г $\text{CO}_2$ до 7,4 МПа абс.
	Нагнітання $\text{H}_2$	до 8,1 МПа абс.	до 8,9 МПа абс.
	Початкова тривалість реакції	1 година	1 година



Таблиця 4.2

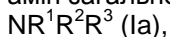
		Приклад Е-1	Приклад Е-2
Безперервний режим	CO <sub>2</sub>	21,8 г/год.	13,0 г/год.
	H <sub>2</sub>	2,7 г/год.	2,7 г/год.
	Полярний розчинник	83 г/год.	43 г/год.
	Гідрогенізатор "А"	50 °С, 8,0 МПа абс.	50 °С, 8,8 МПа абс.
	Фазорозділювач "В"	50 °С, 0,1 МПа абс.	50 °С, 0,1 МПа абс.
	Екстракційний резервуар "Е"	20 °С, 0,1 МПа абс.	20 °С, 0,1 МПа абс.
	Фазорозділювач "F"	20 °С, 0,1 МПа абс.	20 °С, 0,1 МПа абс.
Мурашина кислота	TON	744	194
	TOF	149 год. <sup>-1</sup>	56 год. <sup>-1</sup>
	Швидкість реакції	0,43 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>	0,32 моль кг <sup>-1</sup> год. <sup>-1</sup>
Вміст рутенію	Нижня фаза у фазорозділювачі "В"	15 мас. млн.ч.	26 мас. млн.ч.
	Верхня фаза у фазорозділювачі "В"	175 мас. млн.ч.	390 мас. млн.ч.
	Нижня фаза у фазорозділювачі "F"	10 мас. млн.ч.	11 мас. млн.ч.
	Верхня фаза у фазорозділювачі "F"	46 мас. млн.ч.	160 мас. млн.ч.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

1. Спосіб одержання мурашиної кислоти шляхом гідрування діоксиду вуглецю в присутності каталізатора, який містить елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи Періодичної системи, третинний амін (I) та полярний розчинник (III), під тиском від 0,2 до 30 МПа абс. при температурі від 20 до 200 °С із утворенням двох рідких фаз, відокремлення однієї, насиченої аддуктом (II) мурашиної кислоти з аміном, рідкої фази (A) від іншої рідкої фази (B) та повернення рідкої фази (B) у гідрогенізатор, який **відрізняється** тим, що як каталізатор застосовують гомогенний каталізатор, і цей каталізатор разом з третинним аміном (I) сконцентрований у рідкій фазі (B), (а) як третинний амін (I) застосовують амін, температура кипіння якого під тиском 1013 гПа абс. принаймні на 5 °С перевищує точку кипіння мурашиної кислоти, і який сконцентрований у рідкій фазі (B), (b) як полярний розчинник (III) застосовують розчинник, електростатичний коефіцієнт якого становить  $\geq 200 \cdot 10^{-30}$  См, температура кипіння якого під тиском 1013 гПа абс. принаймні на 5 °С перевищує температуру кипіння мурашиної кислоти, і який сконцентрований у рідкій фазі (A), (c) аддукт (II) мурашиної кислоти з аміном відокремленої рідкої фази (A) в дистиляторі піддають термічному розщепленню на вільну мурашину кислоту та вільний третинний амін (I), (d) вільну мурашину кислоту видаляють шляхом дистиляції, та (e) наявний у кубі дистилятора вільний третинний амін (I) та полярний розчинник (III) повертають у гідрогенізатор.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що застосовують гомогенний каталізатор, який містить рутеній.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що як гомогенний каталізатор застосовують металоорганічний комплекс, який містить елемент 8-ї, 9-ї або 10-ї групи Періодичної системи і принаймні одну фосфінову групу, яка містить принаймні один нерозгалужений або розгалужений, ациклічний або циклічний, аліфатичний залишок, вміщуючий від 1 до 12 атомів вуглецю, причому окремі атоми вуглецю можуть бути також заміщені >P-.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що згідно з ознакою (e) кубовий продукт дистилятора розділяють на фазу, що містить вільний третинний амін (I), та фазу, що містить полярний розчинник (III), і обидві фази роздільно повертають у гідрогенізатор, причому фазу, що містить вільний третинний амін (I), повертають у гідрогенізатор через екстрактор, і в цьому екстракторі екстрагують гомогенний каталізатор із відокремленої рідкої фази (A) перед термічним розщепленням аддукту (II) мурашиної кислоти з аміном відокремленої рідкої фази (A) згідно з ознакою (c) у дистиляторі на вільну мурашину кислоту та вільний третинний амін (I).

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що як третинний амін (I) застосовують амін загальної формули (Ia):



в якій залишки  $R^1$ - $R^3$  є однаковими або різними і незалежно один від одного означають нерозгалужений або розгалужений, ациклічний або циклічний, аліфатичний, араліфатичний або ароматичний залишок, який містить від 1 до 16 атомів вуглецю, причому окремі атоми вуглецю незалежно один від одного можуть бути також заміщені гетерогрупою, вибраною з групи, що містить -O- та >N-, а також два або всі три залишки можуть бути також з'єднані між собою з утворенням ланцюга, що складається принаймні з чотирьох атомів.

6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що як третинний амін (I) застосовують амін загальної формули (Ia), в якій залишки  $R^1$ - $R^3$  незалежно один від одного вибрані з групи, що включає  $C_1$ - $C_{12}$ -алкіл,  $C_5$ - $C_8$ -циклоалкіл, бензил та феніл.

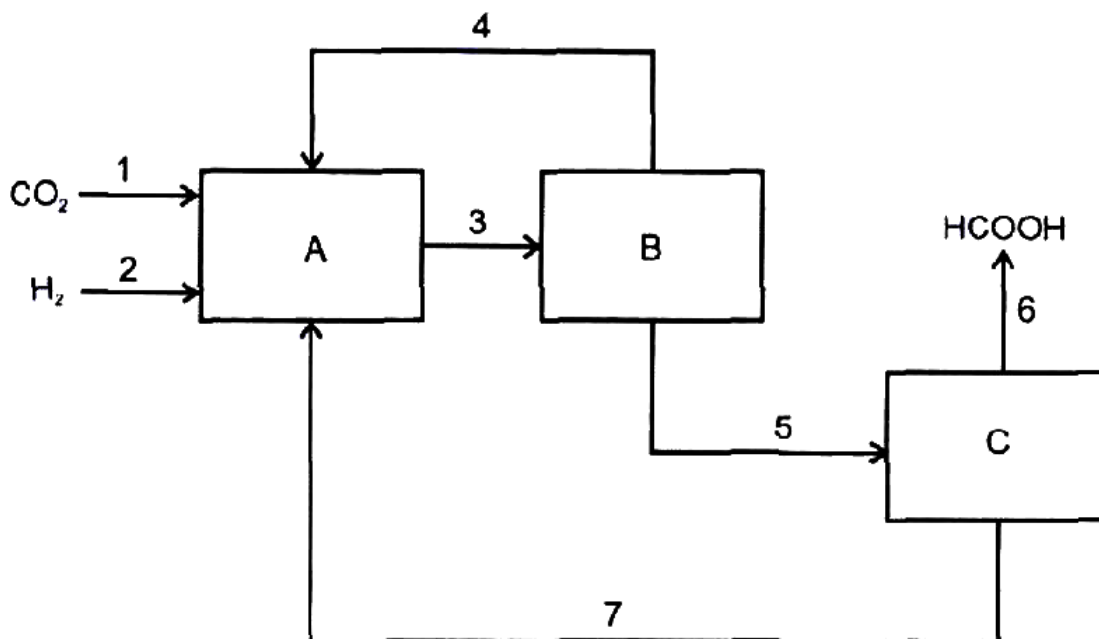
7. Спосіб за п. 5 або 6, який **відрізняється** тим, що як третинний амін (I) застосовують насичений амін загальної формули (Ia).

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що як третинний амін (I) застосовують амін загальної формули (Ia), в якому залишки  $R^1$ - $R^3$  незалежно один від одного вибрані з групи, що включає  $C_5$ - $C_8$ -алкіл.

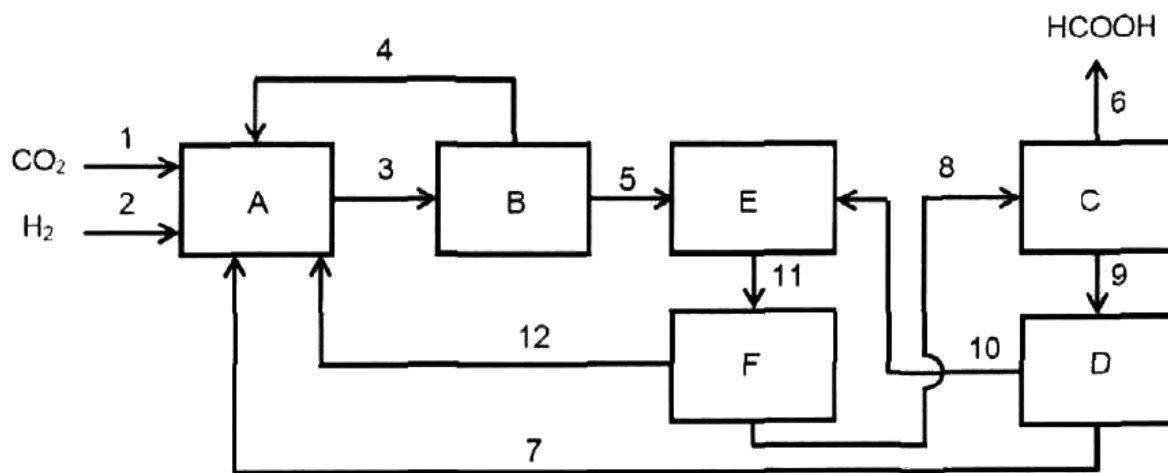
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що як полярний розчинник (III) застосовують аліфатичний, насичений вуглеводень, який містить від 2 до 5 груп OH, а також їх естери мурашиної кислоти.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що гідрування здійснюють при молярному співвідношенні між діоксидом вуглецю і третинним аміном (I) від 0,1 до 10.

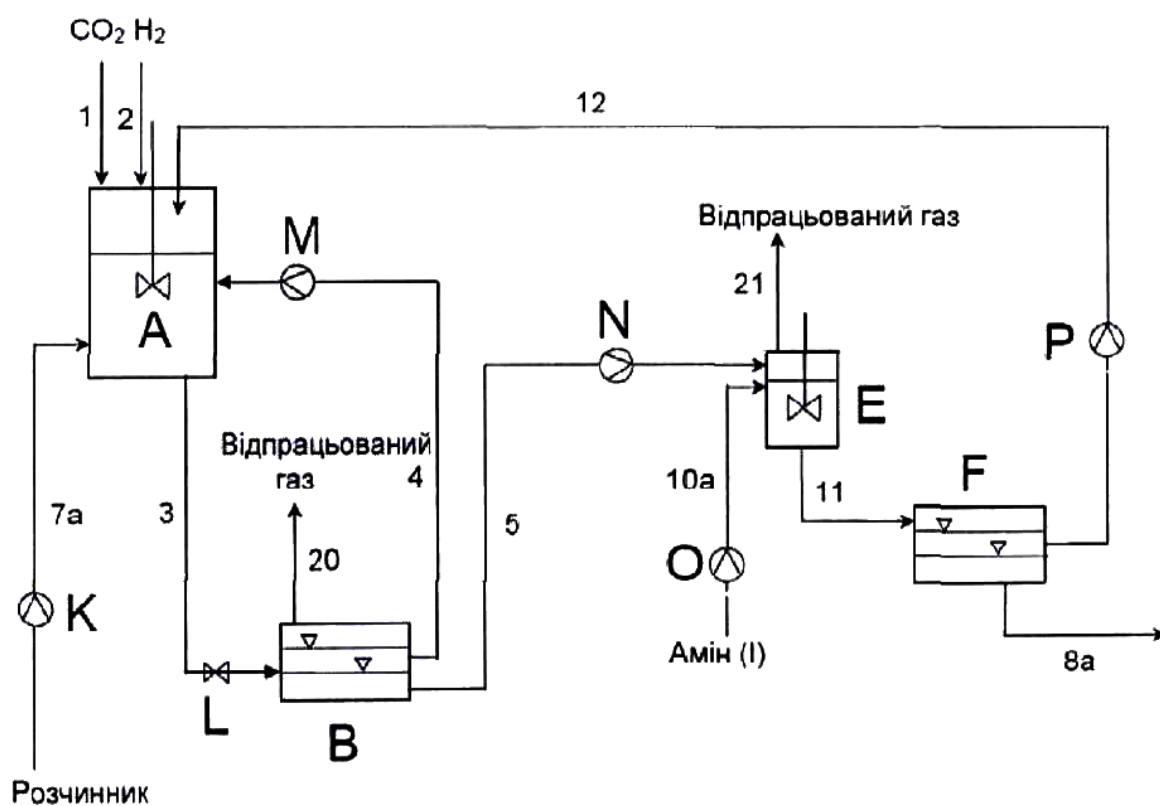
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що відокремлення однієї, насиченої аддуктом (II), мурашиної кислоти з аміном та полярним розчинником (III) рідкої фази (A) від іншої, насиченої третинним аміном (I) рідкої фази (B), а також повернення рідкої фази (B) у гідроенізатор здійснюють під тиском від 1 до 30 МПа абс.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601