

Ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch CO₂-Hydrierung: Thermodynamik und die Rolle von CO**

Thomas Schaub* und Rocco A. Paciello*

Seit einigen Jahren wächst das Interesse an der industriellen Nutzung von CO₂ stetig,^[1] wobei allerdings auch deutlich geworden ist, dass ohne Zugang zu erneuerbaren Quellen für Reduktionsmittel wie Wasserstoff kein Beitrag zur CO₂-Reduktion geleistet werden kann. Trotzdem kann CO₂ als kostengünstiger C₁-Synthesebaustein durchaus vorteilhaft sein. Die homogen katalysierte Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure (AS) wurde in diesem Zusammenhang ausführlich untersucht und ist in einigen Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[2] Allerdings hat diese an sich vielversprechende Reaktion bislang noch keine industrielle Anwendung gefunden, was hauptsächlich auf zwei Mankos zurückzuführen ist:

- Es konnte noch kein einfaches und effizientes Rückführungskonzept für die Edelmetallkatalysatoren entwickelt werden.^[3]
- Die Gegenwart einer Base (in den meisten Arbeiten NEt₃) ist notwendig, um die ansonsten ungünstige Gleichgewichtslage der CO₂-Hydrierung zu verschieben. Die wirtschaftliche Abtrennung von Ameisensäure von diesem Salz ist jedoch anspruchsvoll.^[4]

Als Weltmarktführer mit einer jährlichen Kapazität von 230 000 Tonnen ist die BASF daran interessiert, diese Einschränkungen zu überwinden. Wir haben ein mehrphasiges Flüssig-flüssig-Verfahrenskonzept entwickelt, das eine effiziente Katalysatorrückführung mit der Isolierung von Ameisensäure verbindet. Dies konnte durch die sorgfältige Abstimmung des Lösungsmittels, des Amins und des Katalysators durch Nutzung ihrer Stoffeigenschaften und ihres Phasenverhaltens erreicht werden.^[5]

Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt und kann in drei Schritte unterteilt werden: 1) Hydrierung, 2) Katalysatorextraktion und 3) Produktabtrennung. Das Verfahren basiert auf der Beobachtung, dass sich Salze aus Ameisensäure und Trihexylamin (NHex₃) nicht mit dem freien Amin mischen und zudem thermisch unter relativ milden Bedingungen (150 °C, 150 mbar) zu reiner Ameisensäure und dem Amin gespalten werden können. NHex₃-AS-Salze lösen sich in polaren Lösungsmitteln wie Diolen unter

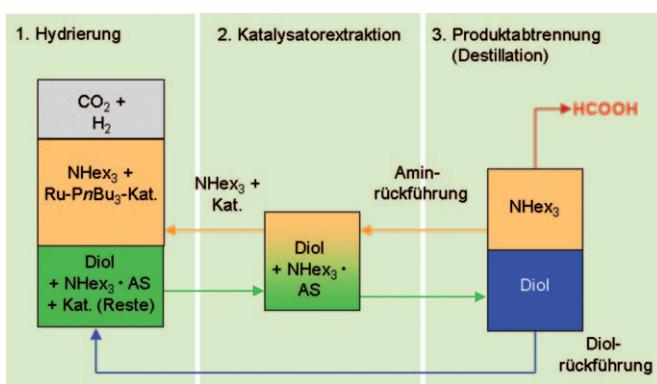


Abbildung 1. Verfahrenskonzept.

Bildung eines Zweiphasensystems mit dem freien Amin als zweiter Phase (NHex₃ mischt sich nicht mit den meisten Diolen). Die CO₂-Hydrierung kann deshalb in einem Flüssig-flüssig-Zweiphasensystem (Diol/[NHex₃-AS]-NHex₃) durchgeführt werden, wobei als Katalysatoren lipophile Rutheniumkomplexe wie [Ru(H)₂(PnBu₃)₄] eingesetzt werden, die sich bevorzugt im freien Amin lösen. Nach der Reaktion werden die Phasen getrennt, und die Aminphase, die den Großteil des Katalysators enthält, wird in die Hydrierung zurückgeführt. Die Produktphase, die noch Reste an Katalysator enthält, wird mit dem freien Amin aus der thermischen Aufarbeitung extrahiert. Nach der Extraktion ist die Produktphase katalysatorfrei, und die Ameisensäure kann vom Diol und dem Amin durch Destillation abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wird direkt in die Hydrierung zurückgeführt, während das Amin zur Katalysatorextraktion verwendet wird, was letztlich zu geschlossenen Strömen für das Lösungsmittel, den Katalysator und das Amin führt.

Dieses System wurde von uns detailliert untersucht, im Besonderen die bedeutende Rolle des Lösungsmittels bezüglich der Thermodynamik. Ebenfalls wurden spektroskopische Untersuchungen an den im Reaktionsgemisch vorliegenden Katalysatorspezies durchgeführt. Diese Arbeiten führten zu neuen Erkenntnissen über diese Reaktion und werden hier zusammengefasst.

Obwohl die CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure exotherm ist, ist die Reaktion stark endergonisch [Gl. (1)].^[2b] In Gegenwart einer Base wie Ammoniak liefert die exotherme Protonierung der Base jedoch genügend Energie, um die Reaktion exergonisch werden zu lassen [Gl. (2)].^[2b] Ungefähr 44 bis 50 kJ pro Mol Ameisensäure werden dabei benötigt, um eine exergonische Reaktion zu erhalten.

[*] Dr. T. Schaub, Dr. R. A. Paciello

BASF SE, GCB/H-M313, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)

Fax: (+49) 621-60-6678181, (+49) 621-60-6656694

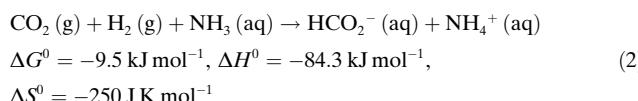
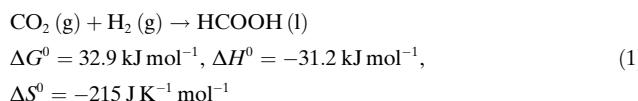
E-Mail: thomas.schaub@bASF.com

rocco.paciello@bASF.com

Homepage: <http://www.bASF.com>

[**] Wir danken Dr. Armin Bader (BASF SE) und seinem Team für die kalorimetrischen Messungen.

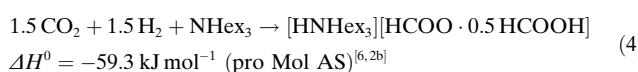
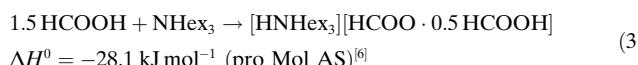
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101292> zu finden.



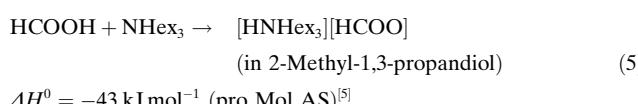
Viele Trialkylamine bilden ameisensäurereiche, flüssige Salze, die sich nicht mit dem freien Amin mischen.^[3k] In diesen Salzen ist nur ein Äquivalent der Ameisensäure deprotoniert, während der Überschuss (bezüglich des Amins) wahrscheinlich durch Wasserstoffbrücken an die Formiatanionen koordiniert ist. Zum Beispiel liefert die Zugabe von Ameisensäure zu NHex_3 ein flüssiges Salz mit einem konstanten Amin/Ameisensäure-Verhältnis von 1:1.5, das sich nicht mit dem Amin mischt.^[6]

Die meisten Experimente zur CO_2 -Hydrierung wurden von uns mit $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PnBu}_3)_4]$ als Katalysator durchgeführt,^[6] wobei wir allerdings unter Verwendung von NHex_3 als einzigen Reaktanten oder Lösungsmittel unter verschiedenen Bedingungen in keinem Fall die Bildung von Ameisensäure beobachten konnten. Die Zugabe von kleinen Mengen Wasser oder Alkoholen, wie in den Arbeiten von Jessop, Noyori et al. berichtet,^[7] brachte auch keine signifikante Verbesserung. Ebenso wenig ließ sich das Konzept von Fachinetti et al.,^[3k] in dem geringe Mengen an Ameisensäuresalzen als Initiator zum NEt_3 -System zugegeben werden, auf die Verwendung von NHex_3 als einziges Lösungsmittel übertragen.

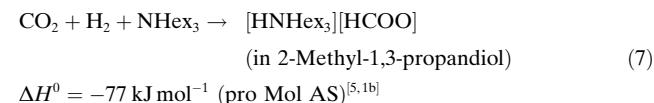
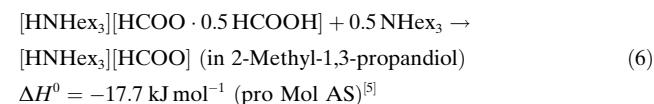
Um dieses Verhalten zu verstehen, untersuchten wir die $\text{NHex}_3\text{-AS-Salzbildung}$ mithilfe der Kalorimetrie. Wir fanden heraus, dass die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Ameisensäure mit NHex_3 nur $-28.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt [Gl. (3)]. Es scheint, dass die CO_2 -Hydrierung in reinem NHex_3 thermodynamisch nicht möglich ist, weil zu wenig Reaktionsenthalpie durch die Protonierung des Amins geliefert wird [berechnet durch die Kombination der Literaturwerte und eigener Messungen; Gl. (4)].



Dieses Bild ändert sich, wenn polare Lösungsmittel wie Diole eingesetzt werden. Wird Ameisensäure zu einem gerührten Flüssig-flüssig-Gemisch aus NHex_3 und einem Diol gegeben, bilden sich die 1:1-Ameisensäuresalze, die sich im Diol lösen. Dabei wird signifikant mehr Reaktionsenthalpie pro Mol AS geliefert als im lösungsmittelfreien System [Gl. (5)].



Die Zugabe des $[\text{NHex}_3][\text{HCOO} \cdot 0.5 \text{ HCOOH}]$ -Salzes zu einem gerührten Gemisch aus NHex_3 und 2-Methyl-1,3-propandiol ist ebenso exotherm, was höchstwahrscheinlich auf die vollständige Deprotonierung der Ameisensäure zum 1:1-Salz zurückzuführen ist, das sich dann im Diol finden lässt [Gl. (6)]. Wegen dieses Lösungsmittelleffekts ist die gesamte CO_2 -Hydrierung mit -77 kJ mol^{-1} deutlich exothermer und damit im Bereich der CO_2 -Hydrierung in der Gegenwart von NH_3 [Gl. (7)]. Es scheint, dass diese Reaktionsenthalpie ausreicht, um die Reaktion zu einem exergonischen Prozess werden zu lassen.



Das OH-Gruppen enthaltende, polare Lösungsmittel stabilisiert vermutlich das Formiatanion durch Wasserstoffbrücken und nimmt damit die Rolle der nichtdeprotonierten Ameisensäure im $\text{NHex}_3\text{-1.5 HCOOH}$ -Salz ein. Dies führt zu einer Gleichgewichtskonzentration von Ameisensäure in der Produktphase der Hydrierung, da über diese Konzentration hinaus nur unzureichende Wasserstoffbrücken mit dem Lösungsmittel gebildet werden können. Diese Konzentration, die durch Kalorimetrie bestimmt werden kann, wird am Punkt der maximalen Wärmeentwicklung während der Zugabe von Ameisensäure zum Reaktionssystem gefunden und kann auch einfach nachvollzogen werden, da danach weniger Energie bei weiterer Zugabe von AS freigesetzt wird. Die Gleichgewichtskonzentrationen für relevante Diole wurden auf diese Weise bestimmt (Tabelle 1); dabei wurde durchwegs ein molares Verhältnis von AS/Diol von etwa 1:3 erhalten.

Tabelle 1: Gleichgewichtskonzentrationen von Ameisensäure (Punkt maximaler Wärmeentwicklung) in der Diolphase, durch kalorimetrische Messungen bestimmt (Base: NHex_3 , molares Verhältnis zu AS 1:1).

Diol	ΔH_{\max} [kJ mol ⁻¹]	HCOOH [Gew.-%]	molares AS/Diol- Verhältnis
2-Methyl-1,3-propandiol	-43	7.5	1:3.3
1,3-Propandiol	-40	8.3	1:3.1
1,2-Propandiol	-39	8.0	1:3.4
Ethandiol	-35.4	8.9	1:3.2

Das Gleichgewichtsverhalten der maximalen Ameisensäurekonzentration, das bei der Kalorimetrie beobachtet wurde, konnte durch die Rückreaktion (die Zersetzung eines Überschusses an Ameisensäure) bestätigt werden. Dabei wurde $[\text{NHex}_3][\text{HCOO}]$, gelöst im Diol, unter den Hydrierungsbedingungen durch den aktiven Katalysator zersetzt.

Tabelle 2: Vergleich der Ameisensäurekonzentrationen im Gleichgewicht in 2-Methyl-1,3-propandiol, bestimmt durch Kalorimetrie, CO_2 -Hydrierung und $[\text{HNHex}_3][\text{HCOO}]$ -Zersetzung.

	Kalorimetrie	CO_2 -Hydrierung	Ameisensäure- zersetzung
HCOOH [Gew.-%]	7.5	7.5 ^[a]	7.6 ^[b]

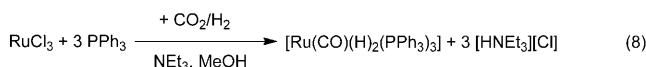
[a] 30 bar CO_2 , 70 bar H_2 , $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_4]$, 50 °C, 1 h.^[6] [b] Zersetzung einer 8.7-proz. AS-Lösung (Anfangskonzentration von $[\text{HNHex}_3][\text{HCOO}]$, gelöst im Diol) unter Reaktionsbedingungen; 26 bar CO_2 , 75 bar H_2 , $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PnBu}_3)_4]$, 50 °C, 2 h.^[8]

Die CO_2 -Hydrierung selbst liefert ebenfalls die gleichen Ameisensäurekonzentrationen (Tabelle 2).

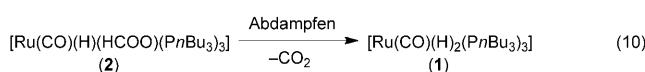
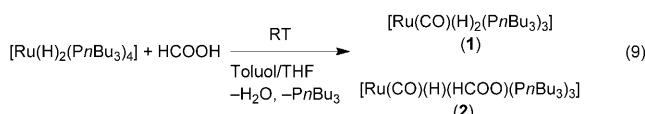
Wir sind ebenfalls daran interessiert, Informationen über mögliche Katalysatorspezies im NHex_3 /Diol-System zu erhalten, und untersuchten deshalb die Hydrierung mithilfe der NMR- und IR-Spektroskopie. Wegen seiner guten Löslichkeit in NHex_3 wurde $[\text{RuH}_2(\text{PnBu}_3)_4]$ als Katalysator eingesetzt, was essenziell für die Katalysatorrückführung ist. Dieser Komplex ist einfach über eine einstufige Synthese^[9] ausgehend von leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen herstellbar und zeigt eine gute Aktivität in der Hydrierung.

Tetrakisphosphanrutheniumkomplexe wurden bei der CO_2 -Hydrierung schon in verschiedenen experimentellen^[7b-d,10] und theoretischen Arbeiten^[11] untersucht, und darauf basierend wurden verschiedene katalytisch aktive Spezies vorgeschlagen. CO als Ligand in katalytisch aktiven Spezies wurde dabei allerdings generell ausgeschlossen, da CO eine stark inhibierende Wirkung zeigt, wenn es bei der Hydrierung zugegeben wird.^[2b,7b,12]

Carbonylrutheniumkomplexe können jedoch selektiv unter den Bedingungen der CO_2 -Hydrierung dargestellt werden. In diesem Fall wirkt die Ameisensäure oder ein Ammoniumformiat als Carbonylierungsmittel [Gl. (8)].^[13] Diese Komplexe wurden *in situ* charakterisiert und konnten ebenfalls für die CO_2 -Hydrierung eingesetzt werden.^[14]

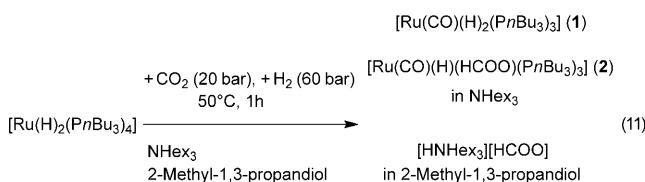


Diese widersprüchlichen Ergebnisse aus der Literatur veranlassten uns dazu, die unter unseren Reaktionsbedingungen vorliegenden Rutheniumspezies genauer zu untersuchen. So wirkt Ameisensäure als mildes Carbonylierungsreagens, wenn es bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PnBu}_3)_4]$ in Toluol oder THF gegeben wird [Gl.(9)]. Komplex **1** wurde in Lösung mit ^1H -³¹P-NMR- und HR-ESI-MS-Spektroskopie charakterisiert und ist in Einklang mit den Literaturangaben.^[15] Das $\nu(\text{CO})$ -Signal wurde im IR-Spektrum als starke Bande bei 1917 cm⁻¹ detektiert. **2** konnte nur in Lösung charakterisiert werden, da es sich beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unter Abspaltung von CO_2 zu **1** zersetzt [Gl.(10)]. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Signale von **2** als Dublett von Triplets bei $\delta = -7.8$ ppm und im ³¹P-NMR-Spektrum als Dublett bei 19.1 ppm sowie als Triplet bei $\delta = 1.0$ ppm, in Einklang mit der vorgeschlagenen



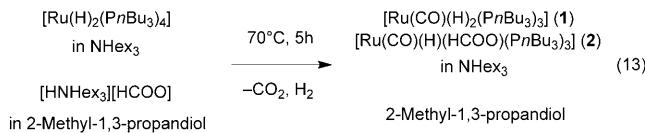
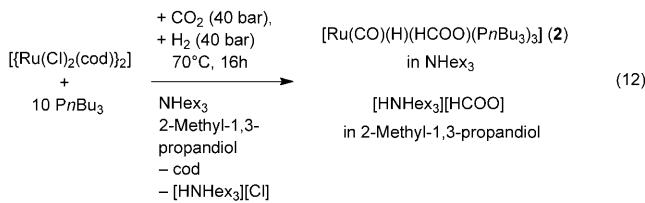
Struktur von **2**. Die gleiche Reaktion wurde beobachtet, wenn Ameisensäure zu einer Lösung von $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_4]$ in Toluol gegeben wird.^[6]

Die Komplexe **1** und **2** wurden auch NMR-spektroskopisch in der Aminphase der CO_2 -Hydrierung nachgewiesen, wenn das Flüssig-flüssig-System NHex_3 /2-Methyl-1,3-propandiol mit $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PnBu}_3)_4]$ als Katalysator eingesetzt wurde. Im Unterschied dazu konnten in der Diolphase NMR-spektroskopisch keine Rutheniumspezies gefunden werden [Gl.(11)]. Nur bei sehr hohen Katalysatorbeladungen konnten kleinen Mengen an **2** im Diol NMR-spektroskopisch detektiert werden (siehe Hintergrundinformationen).



Wird der Katalysator *in situ* aus $[\{\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_2]$ (cod = 1,5-Cyclooctadienyl) und PnBu_3 erzeugt, lässt sich in der Aminphase nach einer Reaktionszeit von 16 h nur das $\nu(\text{CO})$ -Signal von **2** bei 1908 cm⁻¹ im IR-Spektrum finden [Gl.(12)]. Bei der Rückreaktion, der Zersetzung von $[\text{HN} \text{Hex}_3\text{][HCOO]}$ mit $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PnBu}_3)_4]$ als Katalysator und 2-Methyl-1,3-propandiol als Lösungsmittel, konnte in der Aminphase ebenso die gleiche Spezies nachgewiesen werden [Gl.(13)].

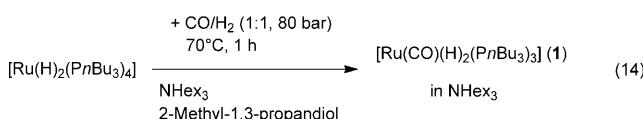
Diese Befunde zeigen deutlich, dass sich aus Tetrakisphosphanrutheniumkomplexen sowohl unter den Bedingungen der CO_2 -Hydrierung als auch bei der Zersetzung von Trialkylammoniumformiaten (zu CO_2 und H_2 ; Rückreaktion) sowie durch Zugabe von Ameisensäure die entsprechenden Monocarbonylkomplexe bilden.



Dieses Bild ändert sich, wenn das Reaktionsgemisch mit CO versetzt wird. In Gegenwart von 2.5 % CO bei der CO_2 -Hydrierung und unter Verwendung von $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PnBu}_3)_4]$ als Katalysator wird keine Ameisensäure gebildet. In diesem Fall werden der Dicarbonylkomplex $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H})(\text{HCOO})(\text{PnBu}_3)_2]$ (**3**) und zwei Äquivalente freien Tributylphosphans anstelle von **1** und **2** nach der Reaktion in der Aminphase gefunden.

3 wurde in Lösung durch NMR- und IR-Spektroskopie nachgewiesen, da die Isolierung der reinen Substanz wegen des hochsiedenden Amins als Lösungsmittel nicht gelang. Das Signal des Hydridoliganden wurde im ^1H -NMR-Spektrum als Triplet bei $\delta = -5.5$ ppm (auf eine *cis*-Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphoratomen zurückzuführen) und der Formiatoligand als Singulett bei $\delta = 78.9$ ppm detektiert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden der PnBu_3 -Ligand als Singulett bei $\delta = 26.7$ ppm und das freie Phosphan bei $\delta = -32.9$ ppm gefunden. Im IR-Spektrum werden die $\nu(\text{CO})$ -Signale als zwei gleich große, starke Banden bei 1952 und 2036 cm^{-1} detektiert.

Überraschenderweise bildet sich bei einem Überschuss an CO (als 1:1-Syngas) in Abwesenheit von CO_2 unter diesen Bedingungen nur der Monocarbonylkomplex **1** [Gl.(14)]. Weder **2** noch **3** konnten durch IR- und NMR-Spektroskopie gefunden werden. Es scheint, dass der Formiatoligand den Dicarbonylkomplex **3** in Gegenwart von freiem Phosphan stabilisiert.



Wir haben hier ein neues Verfahrenskonzept zur Herstellung von Ameisensäure durch CO_2 -Hydrierung mithilfe von Ruthenium-Homogenkatalysatoren vorgestellt. Dieses Verfahren setzt auf den Einsatz von Aminen wie NHex_3 anstelle des normalerweise verwendeten Triethylamins, um das ansonsten ungünstige Gleichgewicht zu verschieben. Addukte wie $\text{NHex}_3\text{-AS}$ sind dabei von Vorteil, da sie unter relativ milden Bedingungen gespalten werden können und dadurch die Isolierung der gebildeten Ameisensäure ermöglichen. Kalorimetrische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Ameisensäure und solchen Aminen zeigten deutlich, dass in diesen Systemen nur dann genügend Reaktionsenthalpie für die CO_2 -Hydrierung geliefert wird, wenn diese in Gegenwart von wasserstoffbrückebildenden Lösungsmitteln, z.B. Diolen, erfolgt. Diese stabilisieren wohl das AS-Amin-Addukt, wodurch verhindert wird, dass sich ameisensäurereiche Salze bilden. Die früher berichtete Mitwirkung des Alkohols im Katalyzyklus kann möglich sein, ist aber nicht als obligatorisch anzusehen. Wir konnten auch zeigen, dass sich in allen für die CO_2 -Hydrierung relevanten Fällen aus Rutheniumkatalysatoren mit basischen Alkylphosphanliganden (wie $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PnBu}_3)_4]$ oder $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_4]$) die entsprechenden Carbonylkomplexe bilden. Ameisensäure und ihre Aminaddukte sind exzellente Carbonylierungsmittel für solch elektronenreiche Übergangsmetallkomplexe. Dies hat

Auswirkungen auf alle früher vorgeschlagenen Mechanismen für die CO_2 -Hydrierung mit Rutheniumkatalysatoren dieser Art, in denen solche Spezies nicht berücksichtigt wurden.

Experimentelles

$[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PnBu}_3)_4]$ wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift hergestellt.^[9] Kalorimetrische Untersuchungen erfolgten mithilfe eines Mettler-Toledo-RC1e-Reaktionskalorimeters, ausgestattet mit einem SV01-Glasreaktor (ungefähr 1 L). Für ein typisches Experiment wurde der Reaktor mit dem Lösungsmittel oder dem Amin befüllt, danach auf die gewünschte Temperatur gebracht und anschließend über eine Dosierpumpe mit dem Reaktanten versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde weitere 30–60 min gerührt. Die kalorimetrische Messung ergab den Wärmefluss, die Reaktionswärme und die Wärmekapazitäten. Zusätzlich zur Kalorimetrie wurden die Reaktionen noch durch On-line-IR-Spektroskopie verfolgt (Mettler-Toledo ReactIR, ausgestattet mit einer SiComp-ATR-Sonde).

Eingegangen am 21. Februar 2011,
veränderte Fassung am 31. März 2011
Online veröffentlicht am 24. Juni 2011

Stichwörter: Ameisensäure · Kohlendioxid · Reaktionsmechanismen · Ruthenium · Thermodynamik

- [1] a) S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2007**, 85, 11–17; b) F. Ausfelder, A. Bazzanella, Diskussionspapier: „Verwertung und Speicherung von CO_2 “; DECHEMA e.V., Frankfurt, **2008**; c) VCI-DECHEMA-Positionspapier: „Verwertung und Speicherung von CO_2 “, **2009**; d) F. Ausfelder, A. Bazzanella, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, 81, 1565–1573; e) DECHEMA-GDCh-DGMK-VCI-Positionspapier: „Rohstoffbasis im Wandel“, Frankfurt, **2010**; f) GECATS-ProcessNet: „Roadmap der deutschen Katalyseforschung; Katalyse, eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum“, **2010**; g) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel zu diesem Thema: a) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2207–2221; b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259–272; c) P. G. Jessop, F. Joó, C. C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425–2442; d) P. G. Jessop in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Vol. 1* (Hrsg.: J. G. De Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 489–51; e) T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365–2387; f) C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254–6257.
- [3] Verschiedene Konzepte zur Katalysator-Wiedergewinnung wurden beschrieben, aber alle haben Nachteile, die einer Anwendung in einem industriellen Verfahren im Wege stehen:
 - 1) Die Immobilisierung der Rutheniumkatalysatoren wurde nur mit NEt_3 oder mit speziell entworfenen, teuren ionischen Flüssigkeiten als Base beschrieben, wobei entweder die Ameisensäure nicht isoliert werden kann oder die Katalysatoraktivitäten und erzielten Produktkonzentrationen unwirtschaftlich sind:
 - a) Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, *Catal. Commun.* **2004**, 5, 643–646; b) Y. M. Yu, Y. P. Zhang, J. H. Fei, X. M. Zheng, *Chin. J. Chem.* **2005**, 23, 977–982; c) Z. Zhang, Y. Xie, W. Li, S. Hu, J. Song, T. Jiang, B. Han, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1143–1145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1127–1129; d) Z. Zhang, S. Hu, J. Song, W. Li, G. Yang, B. Han, *ChemSusChem* **2009**, 2, 234–238.
 - 2) Mehrphasige Systeme wurden zur Katalysatorabtrennung eingesetzt; entweder ist aber die Katalysatorrückführung sehr

- ineffizient, es muss ein Basenaustausch (meist Imidazole) zur Isolierung von Ameisensäure vorgenommen werden, oder es ist der Einsatz eines Extraktionsmittels vor der Destillation erforderlich, was zu einem teuren und komplexen Verfahren führt: e) A. Behr, P. Ebbinghaus, F. Naendrup, *Chem. Eng. Technol.* **2004**, *27*, 495–501; f) D. J. Drury, J. E. Hamlin, EP 0095321, **1983**; g) D. C. Engel, W. P. Van Swaaij, G. F. Versteeg, EP 0597151, **1994**; h) J. J. Anderson, D. J. Drury, J. E. Hamlin, A. G. Kent, EP 0181078, **1985**; i) R. G. Beevor, D. J. Gulliver, M. Kitson, R. M. Sorrell, EP 0357243, **1989**.
- 3) Die Katalysatoren müssen vor der Destillation von AS-Amin-Salzen abgetrennt werden, da diese Verbindungen auch Katalysatoren für die Rückreaktion $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ sind. Der Zusatz von Inhibitoren und die Abtrennung der Rutheniumverbindungen wurde beschrieben, allerdings muss das Ruthenium dann in einem getrennten nasschemischen Verfahren aufgearbeitet werden: j) M. J. Green, A. R. Lucy, M. Kitson, S. J. Smith, EP 0329337, **1989**; k) D. Preti, S. Squarcialupi, G. Fachinetti, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2635–2638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2581–2584.
- [4] NEt_3 wurde in den meisten Arbeiten zur CO_2 -Hydrierung verwendet, aber die Salze mit niedrigsiedenden Aminen bilden stabile Azeotropie, aus denen reine Ameisensäure nicht destillativ erhalten werden kann.^[3k] Ein Basenaustausch des NEt_3 -AS-Alzes aus der Hydrierung mit einer hochsiedenden Base, wie Imidazolen, wurde in einigen Publikationen vorgeschlagen, aber auch dies führt zu einer unerwünschten zusätzlichen Stufe im vorgeschlagenen Verfahren.^[3f–i]
- [5] Details über das Verfahren sowie weiter experimentelle Daten sind an anderer Stelle zu finden: PCT-Application PCT/EP 2010/058208.
- [6] Experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [7] $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{H}_2)]$ als Katalysator zeigte eine hohe Aktivität in den Arbeiten von Noyori, Jessop et al.: a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, *368*, 231–233; b) P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344–355; c) P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C. C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7963–7971; d) C. A. Thomas, R. J. Bonilla, Y. Huang, P. G. Jessop, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 719–724. Wir verwendeten den ähnlichen Komplex $[\text{Ru}(\text{H}_2)(\text{PnBu}_3)_4]$ wegen der höheren Löslichkeit in NHex_3 .
- [8] Die maximale Konzentration im Gleichgewicht konnte sowohl in der Hydrierung selbst als auch durch die Rückreaktion in 2-Methyl-1,3-propandiol ermittelt werden, indem eine 10-proz. Lösung von Ameisensäure in der Produktphase den Bedingungen der Hydrierung ausgesetzt wurde; siehe auch Hintergrundinformationen.
- [9] S. P. Nolan, T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 5569–5571; siehe auch Hintergrundinformationen.
- [10] a) C. C. Tai, J. Pitts, J. C. D. Linehan, A. D. Main, P. Munshi, P. G. Jessop, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1606–1614; b) A. D. Getty, C. C. Tai, J. C. Linehan, P. G. Jessop, M. M. Olmstead, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2009**, *28*, 5466–5477; c) C. Federsel, R. Jackstell, A. Boddien, G. Laurenczy, M. Beller, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1048–1050.
- [11] a) Y. Y. Ohnishi, T. Matsunaga, Y. Nakao, H. Sato, S. Skaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4021–4032; b) Y. Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *Organometallics* **2006**, *25*, 3352–3363; c) A. Urakawa, M. Iannuzzi, J. Hutter, A. Baiker, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6828–6840; d) A. Urakawa, F. Jutz, G. Laurenczy, A. Baiker, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3886–3899.
- [12] a) Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863–864; b) J. C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5117–5124.
- [13] J. Zhang, H. Wang, Z. Li, C. Wang, *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 118–119.
- [14] J. Z. Zhang, Z. Li, H. Wang, C. Y. Wang, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *112*, 9–14.
- [15] E. Shirakawa, R. Morita, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13614–13615.