

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 838**

51 Int. Cl.:

C07C 29/50 (2006.01)

C07C 51/367 (2006.01)

C07C 51/487 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 59/01 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

C07C 45/33 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09709624 .2**

96 Fecha de presentación: **29.01.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2244996**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2010**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido 6-hidroxicaprónico**

30 Prioridad:

15.02.2008 EP 08101692

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

28.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

28.12.2012

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**PINKOS, ROLF;
SIRCH, TILMAN;
DR. TEBBEN, GERD-DIETER y
FISCHER, ROLF-HARTMUTH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 393 838 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido 6-hidroxicaprónico

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de ésteres de ácido 6-hidroxicaprónico a partir de mezclas de productos secundarios, que se producen en la oxidación de ciclohexano para dar ciclohexanol y ciclohexanona con oxígeno, o mezclas de gases que contienen oxígeno.

Acido 6-hidroxicaprónico y los ésteres de ácido 6-hidroxicaprónico se pueden ciclar para dar ϵ -caprolactona. ϵ -caprolactona, o bien las policaprolactonas formadas a partir de la misma mediante poliadición, sirven para la obtención de poliuretanos.

Es conocido el llevar a cabo la oxidación de ciclohexanona para dar ciclohexanol y ciclohexanona en una etapa en presencia de compuestos de cobalto como catalizadores, o bien en dos etapas.

En el régimen de dos etapas, en el primer paso se trabaja sin catalizador. El hidroperóxido de ciclohexilo formado en este caso se hace reaccionar en el segundo paso en presencia de un catalizador de cobalto para dar ciclohexanol y ciclohexanona, como se describe por Arpentinier et al. en The technology of catalytic oxidations, Editions Technip 2001, página 227, párrafo 1º y 3º.

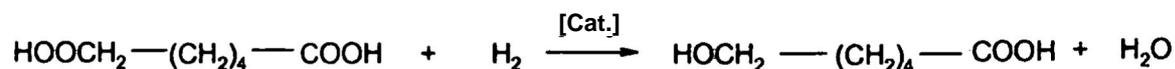
Por la DE-A 2 358 460 es también conocido el hidrogenado de hidroperóxido de ciclohexilo disuelto en disolventes acuosos u orgánicos en presencia de catalizadores de metales nobles para dar ciclohexanol.

La DE-A 1 951 250 y la EP-B 847 979 enseñan como se puede obtener ácido 6-hidroxicaprónico a partir de los productos de obtención de ciclohexanol de dos etapas. A tal efecto se oxida ciclohexano en la fase líquida en ausencia de un catalizador. La descarga de oxidación, que contiene principalmente hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol, ciclohexanona y productos sucesivos de oxidación, como ácido 6-hidroperoxicaprónico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y también ácido 5-formilvalérico, como se describe en el ejemplo 1, línea 19 y ejemplo 3, línea 47, y en el párrafo [0005] de la EP-B 847 979 bajo los conceptos "semialdehído adípico" o "ácido formil-5-valérico", se mezcla con agua. La mezcla de reacción bifásica se separa en una fase orgánica y una fase acuosa.

La fase orgánica, como ya se ha descrito, se transforma en ciclohexanol y ciclohexanona mediante desperoxidación con compuestos metálicos, o mediante hidrogenado catalítico en ciclohexanol y ciclohexanona.

La fase acuosa contiene, además de ácido 6-hidroperoxicaprónico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido 5-formilvalérico, ácido adípico, ácido succínico y ácido glutárico.

Para transformar ácido 6-hidroperoxicaprónico en ácido 6-hidroxicaprónico, la fase acuosa se hidrogena según la DE-A 1 951 250 en presencia de catalizadores de paladio, rodio o platino a 15 hasta 130°C, preferentemente 50 a 100°C, y a presiones de 2 a 20 bar.



Los citados metales se pueden aplicar sobre soportes, como SiO₂, Al₂O₃, carbón activo o aluminosilicatos. En los tres ejemplos de ejecución se trabaja con un catalizador soportado, que contiene un 10 % en peso de paladio sobre carbón activo.

En el hidrogenado de ácido 6-hidroperoxicaprónico según la DE-A 1 951 259 es desfavorable que el ácido 5-formilvalérico contenido en la fase acuosa no se hidrogena completamente para dar ácido 6-hidroxicaprónico a 15 hasta 130°C y 2 a 20 bar en presencia de los citados catalizadores de metales nobles. En el esterificado de ácido 6-hidroxicaprónico y subsiguiente purificación por destilación se obtiene una mezcla de ésteres de ácido 6-hidroxicaprónico, ésteres de ácido 5-formilvalérico y sus acetales, ya que todos los ésteres poseen presiones de vapor muy similares. Una separación por destilación completa de ésteres de ácido formilvalérico sería posible sólo con un gasto de destilación elevado, unido a altos costes energéticos.

Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición catalizadores de hidrogenado y condiciones de hidrogenado con las que se pudieran hidrogenar ácido 6-hidroperoxicaprónico y ácido 5-formilvalérico con rendimientos elevados para dar ácido 6-hidroxicaprónico.

Este problema se solucionó mediante un procedimiento para la obtención de ésteres de ácido 6-hidroxicaprónico

- 5 a) oxidándose ciclohexano con oxígeno molecular o mezclas de oxígeno molecular, y gases inertes bajo las condiciones de reacción, para dar una mezcla de reacción que contiene como componentes principales hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol, ciclohexanona, ciclohexano no transformado, ácido 6-hidroperoxicaprónico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido 5-formilvalérico y ácidos α,ω -dicarboxílicos con cuatro a seis átomos de carbono,
- b) separándose la mezcla de reacción del paso a), tras adición de agua, en una fase orgánica que contiene ciclohexano y los compuestos de ciclohexano, y una fase acuosa que contiene ácidos carboxílicos,
- c) hidrogenándose por vía catalítica la fase acuosa de b),
- 10 d) haciéndose reaccionar los ácidos carboxílicos contenidos en la fase acuosa con un alcohol que contiene 1 a 10 átomos de carbono para dar los correspondientes carboxilatos, y
- e) obteniéndose éster de ácido 6-hidroxicaprónico a partir de la mezcla de esterificado del paso d) mediante destilación,
- 15 hidrogenándose al menos ácido 5-formilvalérico para dar ácido 6-hidroxicaprónico en el hidrogenado catalítico en el paso c), y empleándose como metal catalizador para el hidrogenado en el paso c) al menos un metal, seleccionado a partir del grupo de rutenio, níquel, cobalto, renio y cobre.
- El procedimiento según la invención es ventajoso si el paso a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador.
- El procedimiento según la invención es ventajoso si el paso a) se lleva a cabo en ausencia de un catalizador.
- El procedimiento según la invención es ventajoso si en el paso c), además de ácido 5-formilvalérico, se hidrogena también ácido 6-hidroperoxicaprónico para dar ácido 6-hidroxicaprónico.
- 20 El procedimiento según la invención es ventajoso si la fase acuosa del paso b), que contiene ácidos carboxílicos, se extrae con un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático para la eliminación de cantidades residuales de hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol y ciclohexanona.
- El procedimiento según la invención es ventajoso si se extrae ácido 6-hidroperoxicaprónico y ácido 6-hidroxicaprónico de la fase acuosa del paso b) con un disolvente orgánico inerte a partir de la fase acuosa.
- 25 El procedimiento según la invención es ventajoso si la fase acuosa que contiene ácidos carboxílicos del paso b) se concentra mediante destilación de agua, y se separan los ácidos carboxílicos que precipitan en forma sólida.
- El procedimiento según la invención es ventajoso si el hidrogenado en el paso c) se lleva a cabo a temperaturas por encima de 100 a 200°C y a presiones de 1 a 100.
- 30 En el procedimiento según la invención se puede obtener también ciclohexanol y ciclohexanona a partir de la fase orgánica del paso b). La obtención en dos etapas de ciclohexanol y ciclohexanona a partir de ciclohexano es conocida. De Arpentinier et al., The technology of catalytic oxidation, Edition Technik 2001, página 227, tercer párrafo, se desprende que en el primer paso se obtiene hidroperóxidos. En este caso se trabaja en ausencia de catalizadores. En el primer paso se descompone el hidroperóxido de ciclohexilo separado en presencia de un co-catalizador para dar ciclohexanol y ciclohexanona. El procedimiento trabaja con una conversión de ciclohexano de un 4 a un 5 %, una selectividad de ciclohexanol/ciclohexanona en el intervalo de un 82 a un 86 %, y una proporción de ciclohexanol/ciclohexanona de 0,4.
- 35 Por la DE-A 1 951 250, página 2, segundo párrafo, es conocida la puesta en práctica de la oxidación sin catalizador de ciclohexano con tiempos de residencia cortos y temperaturas relativamente bajas, en instalaciones cuya superficie no cataliza la descomposición de hidroperóxidos.
- 40 La FR-A 1 505 363 contiene en la página 4, lado izquierdo, segundo párrafo, una prescripción para la oxidación sin catalizador de ciclohexano. En este caso se oxida ciclohexano con aire cuyo contenido en oxígeno se enriqueció a un 13 a un 14 por ciento en volumen. Se trabaja a 170 hasta 180°C y una presión de 18 bar en una instalación de acero inoxidable, que se desactivó con pirofosfato. La oxidación se concluye tan pronto el producto de oxidación contiene un 4 % en peso de productos, que presentan punto de ebullición más elevado que ciclohexano.
- 45 También es posible emplear productos de oxidación de ciclohexano que se obtuvieron en presencia de 0,1 a 300 ppm, preferentemente 0,1 a 200 ppm, de modo especialmente preferente 0,1 a 100 ppm de un catalizador de desperoxidación, referido a ciclohexano. Como catalizadores de desperoxidación son apropiados compuestos de

cobalto, que son solubles en ciclohexano bajo las condiciones de oxidación. Son ejemplos a tal efecto sales de cobalto de ácidos carboxílicos, como por ejemplo naftenato de cobalto, estearato de cobalto u octoato de cobalto. Con contenido creciente en catalizador de oxidación desciende el contenido en hidroperóxidos en la descarga de oxidación.

- 5 La oxidación de ciclohexano sin catalizador es preferente frente a la oxidación de ciclohexano catalizada.

En el procedimiento según la invención, en el paso b) se mezcla con agua la descarga de oxidación de la oxidación de ciclohexanona, como se describe en la DE-A 1 951 250. Conforme al procedimiento según la invención, a tal efecto se emplean descargas de la oxidación de ciclohexano no catalizada. No obstante, también son posibles descargas de la oxidación de ciclohexano catalizada.

- 10 Las descargas de oxidación se pueden concentrar mediante destilación de ciclohexano. Las descargas de oxidación contienen, en caso dado tras separación por destilación de una parte de ciclohexano, al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 30 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 50 % en peso, de hidroperóxidos, referido a los productos oxidados, que son más pesados que ciclohexano.

- 15 Según la DE-A 1 951 250, la descarga de oxidación de la oxidación de ciclohexano se mezcla en fase líquida, en caso dado tras separación por destilación de ciclohexano, a temperaturas entre 5 y 100°C, preferentemente entre 15 y 30°C, bajo presión propia o bajo presión por medio de un gas inerte, si la temperatura seleccionada se sitúa por encima del punto de ebullición de la mezcla azeotrópica agua/ciclohexano, con 0,01 a 10 veces la cantidad en peso de agua, referida a la cantidad de descarga de oxidación.

- 20 La descarga de oxidación se descompone tras adición de agua en dos fases líquidas. Una fase orgánica, que contiene hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol, ciclohexanona y ciclohexano no transformado. Además una fase acuosa, que contiene ácido 6-hidroperoxicaprónico, ácido 5-hidroxiacético, ácido 6-hidroxiacético, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido 5-formilvalérico, ácidos monocarboxílicos con 1 a 6 átomos de carbono, 1,2- y 1,4-ciclohexanodionas, y una pluralidad de cantidades reducidas de otros productos secundarios.

- 25 La mezcla de reacción bifásica líquida se separa en el paso b) del procedimiento según la invención en una fase líquida orgánica y una fase líquida acuosa.

La reacción de la descarga de oxidación con agua y la subsiguiente separación de fases se pueden llevar a cabo discontinua o continuamente, preferentemente de manera continua.

- 30 La fase líquida orgánica separada en el paso b) se puede elaborar para la obtención de ciclohexanol y ciclohexanona. A tal efecto, la fase líquida orgánica del paso b) se transforma mediante desperoxidación con compuestos metálicos, o mediante hidrogenado catalítico en mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona.

En la desperoxidación de hidroperóxido de ciclohexilo para dar ciclohexanol y ciclohexanona, la fase líquida orgánica se mezcla con 1 a 300 ppm de un compuesto metálico. En este caso son preferentes sales de cobalto de ácidos carboxílicos, como por ejemplo naftenato de cobalto u octoato de cobalto. Se trabaja a 120 hasta 200°C y presión propia del sistema, o presiones hasta 5 bar, que se generan mediante gases inertes.

- 35 La desperoxidación se puede llevar a cabo discontinuamente, pero de modo preferente continuamente.

- 40 El hidrogenado de hidroperóxido de ciclohexilo para dar mezclas de ciclohexanol/ciclohexanona se puede efectuar, según la DE-A 2 358 460, en presencia de catalizadores finamente divididos, suspendidos, a base de metales nobles del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino. Son preferentes los elementos paladio, rodio y platino. El hidrogenado se lleva a cabo a temperaturas de 20 a 180°C, en especial 50 a 100°C. La presión parcial de hidrógeno asciende en este caso a 0,1 hasta 50 atm, preferentemente 10 atm, en especial 1 a 2 atm. En los 12 ejemplos de ejecución se emplearon como catalizadores un 10 % de Pd sobre carbón activo, un 4,1 % de Pd + 1,1 % de Pt sobre carbón activo, un 5 % de Pd sobre Al₂O₃, y un 1 % de Pd sobre SiO₂ en forma suspendida. Se hidrogenó a 30 hasta 60°C y 1 atm de presión parcial de hidrógeno en ciclohexano como disolvente.

- 45 Según la FR-A 1 505 363 en la página 2, columna derecha, último párrafo, para el hidrogenado catalítico de hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexano como disolvente se emplean catalizadores a base de paladio, rodio, renio y níquel, preferentemente de paladio y rodio. Los metales se aplican sobre soportes ácidos o neutros. Son ejemplos de tales soportes, por ejemplo, carbón activo, SiO₂ o Al₂O₃. Se hidrogena a 80 hasta 100°C y 10 a 20 bar. Antes del hidrogenado se añade agua a la mezcla de reacción. Por encima de 100°C aumentan las reacciones secundarias indeseables.
- 50

El hidrogenado se puede llevar a cabo en un reactor o en varios reactores conectados en serie. En una forma de ejecución preferente en la FR-A 1 505 363 se trabaja en una columna que contiene un catalizador soportado dispuesto en lecho sólido.

El hidrogenado se puede llevar a cabo de manera discontinua, pero preferentemente de manera continua.

5 La fase acuosa separada en el paso b) conforme al procedimiento según la invención contiene como productos principales ácido 6-hidroperoxicaprónico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido 5-hidroxisalicílico, 1,2- y 1,4-ciclohexanodionas, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiones, ácidos carboxílicos con uno a seis átomos de carbono, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, y ácido 5-formilvalérico. Esta fase acuosa se puede emplear directamente para el hidrogenado catalítico para la obtención de ácido 6-hidroxicaprónico.

10 No obstante, en caso dado mediante extracción subsiguiente se pueden eliminar cantidades residuales de hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol y ciclohexanona, que no se separaron de la fase acuosa, en caso dado, en la separación de fases en el paso b) del procedimiento según la invención. Como agentes de extracción se pueden emplear hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, como n-octano, dodecano, hexano, tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano, ciclooctano, ciclododecano, o mezclas de estos compuestos. Si se emplea ciclohexano como agente de extracción, el extracto se puede reunir directamente con la fase de ciclohexano del paso b) del procedimiento según la invención.

15 Otra posibilidad para reducir la fracción de productos secundarios en la fase acuosa consiste en la concentración de la fase acuosa. Esta se lleva a cabo a temperaturas por debajo de 50°C y a presión reducida para no provocar una descomposición térmica de ácido hidroperoxicaprónico. En la concentración de la fase acuosa precipitan ácidos dicarboxílicos, en especial ácido adípico, a partir de la fase acuosa. Estos se pueden separar mediante filtración o centrifugado. Es ventajoso separar una parte de los ácidos dicarboxílicos, y en este caso sobre todo ácido adípico, en este punto del procedimiento. En caso contrario, en el paso d) del procedimiento según la invención se hace reaccionar la cantidad total de ácidos dicarboxílicos con alcoholes de bajo peso molecular para dar dicarboxilatos.

20 No obstante, la siguiente separación por destilación de diadipatos de los correspondientes 6-hidroxicaprionatos en el paso e) del procedimiento según la invención está vinculada a un consumo de energía elevado.

25 No obstante, también es posible extraer ácido 6-hidroperoxicaprónico y ácido 6-hidroxicaprónico con disolventes orgánicos a partir de la fase acuosa, y emplear después los extractos orgánicos para el hidrogenado catalítico. Como disolventes inertes bajo las condiciones de hidrogenado, según la US-A 3 277 168 y la DE-A 1 951 250, página 5, entran en consideración alcanoles con cuatro a diez átomos de carbono, cicloalcanoles con cinco a ocho átomos de carbono, ésteres de ácidos alcanocarboxílicos con dos a ocho átomos de carbono, y alcanoles con uno a ocho átomos de carbono.

Además es posible desperoxidar el ácido 6-hidroperoxicaprónico, como en el caso de hidroperóxido de ciclohexilo, mediante adición de compuestos de cobalto para dar ácido 6-hidroxicaprónico, e hidrogenar a continuación la mezcla de reacción obtenida.

35 Es igualmente posible extraer ácido 6-hidroxicaprónico y ácido 5-formilvalérico a partir de la mezcla de reacción desperoxidada, y alimentar el extracto a un hidrogenado.

Para el hidrogenado según la invención son apropiados ácido 6-hidroperoxicaprónico y/o ácido 5-formilvalérico, disueltos en agua o los disolventes orgánicos citados como agentes de extracción.

40 Para el hidrogenado catalítico en el paso c) del procedimiento según la invención sirven catalizadores que contienen al menos un metal seleccionado a partir de rutenio, níquel, cobalto, renio y cobre.

Además son preferentes mezclas o aleaciones, como paladio/renio, platino/renio y cobalto/cobre.

Además son convenientemente apropiados los denominados catalizadores absolutos, que no contienen soporte, y que están constituidos por metales, óxidos metálicos o sus mezclas. En este caso son preferentes catalizadores absolutos de hierro, y en especial cobalto.

45 Los metales o compuestos metálicos se pueden emplear sin soporte. No obstante, preferentemente se emplean sobre soportes, como por ejemplo TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, HfO₂, carbón, zeolita o sus mezclas. Estos catalizadores soportados se pueden emplear en las más diversas formas de confección, como por ejemplo barras, comprimidos o anillos.

50 Cobre, níquel y cobalto se pueden emplear preferentemente en forma de níquel Raney, cobre Raney o cobalto Raney. También los catalizadores Raney se pueden emplear en todas las formas de confección conocidas, por

ejemplo como comprimidos, barras o granulados. Son catalizadores de cobre Raney apropiados, por ejemplo, pepitas de cobre Raney, que se describen en la WO-A 99/03.801.

5 Para el hidrogenado en el paso c) del procedimiento según la invención es especialmente apropiado además un catalizador que contiene rutenio soportado sobre cuerpos moldeados de dióxido de titanio, obteniéndose los cuerpos moldeados de dióxido de titanio mediante tratamiento de dióxido de titanio antes o después del conformado para dar cuerpos moldeados con un 0,1 a un 30 % en peso de un ácido en el que el dióxido de titanio es poco soluble.

El rutenio con actividad catalítica se aplica según procedimientos conocidos en sí, preferentemente sobre TiO₂ elaborado previamente, como material soporte.

10 Un soporte de dióxido de titanio apropiado preferentemente para el empleo en el catalizador que contiene rutenio se puede obtener correspondientemente a la DE-A 197 38 464 mediante tratamiento de dióxido de titanio antes o después del conformado del cuerpo moldeado con un 0,1 a un 30 % en peso de un ácido, referido a dióxido de titanio, en el que el dióxido de titanio es poco soluble. Preferentemente se emplea dióxido de titanio en la modificación anatasa. Como tales ácidos son apropiados, a modo de ejemplo, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético o ácido esteárico.

15 El componente activo rutenio se puede aplicar en forma de disolución de sal de rutenio sobre el soporte de dióxido de titanio obtenido de este modo en una o varias etapas de impregnado.

20 A continuación se seca el soporte impregnado, y en caso dado se calcina. No obstante, también es posible precipitar rutenio a partir de una disolución de sal de rutenio, preferentemente con carbonato sódico, sobre un dióxido de titanio presente como polvo en suspensión acuosa. Los depósitos precipitados se lavan, se secan, en caso dado se calcinan, y se conforman. Además se pueden trasladar a la fase gaseosa compuestos de rutenio volátiles, como por ejemplo acetilacetato de rutenio o ruteniocarbonilo, y aplicar de modo conocido en sí sobre el soporte, lo que se denomina deposición de vapor química.

25 Los catalizadores soportados obtenidos de este modo se pueden presentar en todas las formas de confección conocidas. Son ejemplos barras, comprimidos o granulados. Antes de su empleo, los precursores de catalizador de rutenio se reducen mediante tratamiento con gas que contiene hidrógeno, preferentemente a temperaturas por encima de 100°C. Los catalizadores se desactivan preferentemente antes de su empleo en el procedimiento según la invención a temperaturas de 0 a 50°C, preferentemente a temperatura ambiente, con mezclas de gases que contienen oxígeno, preferentemente con nitrógeno ambiental. También es posible incorporar el catalizador al catalizador de hidrogenado en forma oxidica, y reducir el mismo bajo condiciones de reacción.

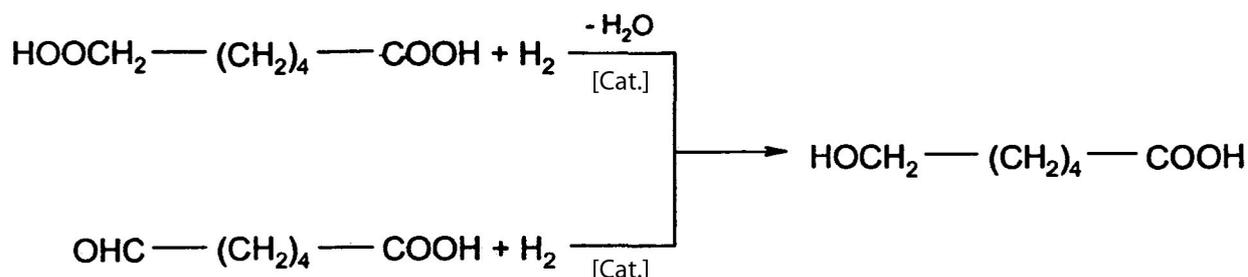
30 El catalizador especialmente preferente según la invención presenta un contenido en rutenio de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 2 a un 6, referido al peso total de catalizador constituido por metal con actividad catalítica y soporte. El catalizador según la invención puede presentar un contenido en azufre de un 0,01 a un 1 % en peso, referido al peso total de catalizador, efectuándose la determinación de azufre por coulometría.

35 La superficie de rutenio asciende en este caso a 1 hasta 20 m²/g, preferentemente 5 a 15, y la superficie BET (determinada según DIN 66 131) asciende a 5 hasta 200 m²/g, preferentemente 50 a 200 m²/g.

Los catalizadores según la invención presentan un volumen de poro de 0,1 a 1 ml/g. Además, los catalizadores se distinguen por una dureza al corte de 1 a 100 N.

40 Los catalizadores de hidrogenado pueden estar suspendidos en la mezcla de reacción. Es preferente disponerlos en el reactor de hidrogenado. El hidrogenado se puede llevar a cabo de manera discontinua, o preferentemente de manera continua. En este caso, la mezcla de reacción se puede hacer pasar sobre el catalizador en régimen de inundación o riego.

45 En la mezcla de partida de hidrogenado están contenidos dos compuestos diferentes, ácido 6-hidroperoxicaprónico y ácido 5-formilvalérico, que se pueden hidrogenar para dar ácido 6-hidroxicaprónico. Ya que en un caso se debe hidrogenar un hidroperóxido, en otro caso un grupo aldehído, las condiciones de hidrogenado óptimas de ambos compuestos son diferentes.



5 Ya que el ácido hidroperoxicaprónico se puede transformar en ácido 6-hidroxicaprónico también por vía puramente térmica, pero de modo menos selectivo que en el caso de un hidrogenado, según la DE-A 1 951 250 éste se puede hidrogenar en presencia de catalizadores de paladio, rodio o platino a 15 hasta 130°C, preferentemente 50 a 100°C, es decir, a temperaturas moderadas.

El ejemplo comparativo muestra que los grupos aldehído no se hidrogenan, o apenas se hidrogenan bajo las condiciones de hidrogenado de ácido 6-hidroperoxicaprónico en la DE-A 1 191 250. A tal efecto son necesarias temperaturas y presiones más elevadas.

10 El hidrogenado en el paso c) del procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en un único reactor o en dos reactores conectados en serie. Si se emplean dos reactores, ambos reactores pueden contener el mismo catalizador o dos catalizadores diferentes. En este caso, ambos reactores se pueden diferenciar en la temperatura de hidrogenado y en la presión parcial de hidrógeno.

Además es posible llevar a cabo el hidrogenado en un único reactor, que está cargado con un único catalizador, de modo que la temperatura de hidrogenado en el reactor aumenta dentro de un intervalo de temperatura deseado.

15 El hidrogenado en el paso c) del procedimiento según la invención se efectúa independientemente de que en el paso a) se haya trabajado en presencia o ausencia de un catalizador a temperaturas de más de 100 a 200°C, preferentemente 120 a 180°C, de modo especialmente preferente 130 a 170°C. La presión parcial de hidrógeno asciende en este caso a 1 hasta 100 bar, preferentemente 2 a 80 bar, de modo especialmente preferente 5 a 60 bar.

20 En el paso a) del procedimiento según la invención se emplea una mezcla de partida que se oxidó sin catalizador. No obstante, el empleo de catalizadores es posible también en el paso a). Si se emplean catalizadores, como por ejemplo carboxilatos de cobalto, además de ácido 6-hidroxicaprónico se producen apenas cantidades reducidas de ácido 6-hidroperoxicaprónico. En este caso se efectúa entonces el hidrogenado, predominantemente, de ácido 5-formilvalérico según el paso c) del procedimiento según la invención.

25 Para los ácidos carboxílicos - ácido 6-hidroxicaprónico y ácidos α , ω -dicarboxílicos con cuatro a seis átomos de carbono - a transformar para el esterificado según el paso d) del procedimiento según la invención, entran en consideración generalmente alcanoles con 1 a 12 átomos de carbono, cicloalcanoles con 5 a 7 átomos de carbono, aralcanoles con 7 a 8 átomos de carbono, o fenoles con 6 a 9 átomos de carbono. En este caso se pueden emplear metanol, etanol, propanol, iso-propanol, n- o i-butanol, o también n-pentanol o i-pentanol, o mezclas de alcoholes, pero preferentemente alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, de modo especialmente preferente metanol. Los grupos éster en los 6-hidroxicaprónatos y los diésteres de ácido adípico pueden ser iguales o diferentes, pero preferentemente son iguales.

35 El producto obtenido a partir del paso c) del procedimiento según la invención es generalmente una disolución acuosa con una fracción de agua de un 20 a un 80 %. Ya que una reacción de esterificado constituye una reacción de equilibrio, en la que se produce agua, en especial en el esterificado, por ejemplo, con metanol, es razonable eliminar agua presente antes de la reacción, sobre todo si durante la reacción de esterificado no se puede eliminar agua, por ejemplo por vía azeotrópica. La deshidratación se puede efectuar, por ejemplo, con un sistema de membrana, o preferentemente en una instalación de destilación, en la que se puede separar agua a través de la cabeza y ácidos dicarboxílicos superiores a través de la cola a 10 hasta 250°C, preferentemente 20 a 200°C, de modo especialmente preferente 30 a 200°C, y una presión de 1 a 1500 mbar, preferentemente 5 a 1100 mbar, de modo especialmente preferente 20 a 1000 mbar. En este caso, la temperatura de cola se selecciona preferentemente de modo que se pueda extraer el producto de cola en forma líquida. El contenido en agua en la cola de la columna puede ascender a un 0,01 hasta un 10 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 5 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,01 a un 1 % en peso.

45 A la descarga de hidrogenado deshidratada se añade un alcohol con 1 a 10 átomos de carbono. En este caso se pueden emplear metanol, etanol, propanol o iso-propanol, o mezclas de alcoholes, pero preferentemente metanol por su parte, o alcoholes de 4 átomos de carbono y superiores, en especial con 4 a 8 átomos de carbono, y

preferentemente n- o i-butanol, o también n-pentanol o i-pentanol por su parte. La proporción de mezcla alcohol respecto a corriente de ácido carboxílico (proporción másica) puede ascender de 0,1 a 30, preferentemente 0,2 a 20, de modo especialmente preferente 0,5 a 10.

5 Esta mezcla llega como fusión o disolución al reactor, en el que se esterifican los ácidos carboxílicos con el alcohol. La reacción de esterificado se puede llevar a cabo a 50 hasta 400°C, preferentemente 70 a 300°C, de modo especialmente preferente 90 a 200°C. Se puede aplicar presión externa, pero el esterificado se lleva a cabo preferentemente bajo presión propia del sistema de reacción. En este caso se puede emplear como instalación de esterificado una caldera de agitación o tubo de circulación, o se pueden emplear varios en cada caso. El tiempo de residencia necesario para el esterificado se sitúa entre 0,3 y 10 horas, preferentemente 0,5 a 5 horas. La reacción de esterificado se puede desarrollar sin adición de un catalizador, pero preferentemente se añade un catalizador para el aumento de la velocidad de reacción. En este caso se puede tratar de un catalizador homogéneo disuelto, o de un catalizador sólido. Como catalizadores homogéneos citense, a modo de ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos, como ácido p-toluenosulfónico, heteropoliácidos, como ácido wolframatofosfórico, o ácidos de Lewis, como por ejemplo compuestos de aluminio, vanadio, titanio, boro. Son preferentes ácidos minerales, en especial ácido sulfúrico. La proporción de mezcla de catalizador homogéneo respecto a fusión de ácido carboxílico asciende generalmente a 0,0001 hasta 0,5, preferentemente 0,001 a 0,3.

20 Como catalizadores sólidos son apropiados materiales ácidos o superácidos, por ejemplo óxidos metálicos ácidos y superácidos, como SiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ZrO₂, silicatos estratificados o zeolitas, que pueden estar dopados con restos ácidos minerales, como sulfato o fosfato, para la acidificación, o cambiadores iónicos orgánicos con grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico. Los catalizadores sólidos se pueden emplear dispuestos como lecho fijo o como suspensión.

El agua formada en la reacción se elimina convenientemente de manera continua, por ejemplo mediante una membrana, o por destilación.

25 Si el hidrogenado en el paso c) del procedimiento según la invención se llevó a cabo en un disolvente orgánico (agente de extracción para ácido 6-hidroxicaprónico), por ejemplo metilciclohexano, el esterificado se puede llevar a cabo en este disolvente, y el agua de reacción se puede eliminar tras separación de fases.

30 La integridad de la reacción de grupos carboxilo libres presentes en la fusión de ácido carboxílico se determina con el índice de ácido medido tras la reacción (mg KOH/g). Este asciende a 0,01 hasta 50, preferentemente 0,1 a 10 mg/KOH, menos el ácido añadido en caso dado como catalizador. En este caso, no todos los grupos carboxilo presentes en el sistema se deben presentar como éster del alcohol empleado, sino que una parte se puede presentar en forma de ésteres dímeros u oligómeros con el extremo de OH del ácido hidroxicaprónico.

35 La mezcla de esterificado del paso d) del procedimiento según la invención se alimenta a un sistema de membrana, o preferentemente a una columna de destilación. Si para la reacción de esterificado se empleó un ácido disuelto como catalizador, la mezcla de esterificado se neutraliza convenientemente con una base, añadiéndose por equivalente de base de catalizador 1 a 1,5 equivalentes de base. Como bases se emplean generalmente óxidos, carbonatos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o aminas en substancia o disueltas en el alcohol de esterificado. No obstante, también se puede neutralizar con cambiadores de iones básicos.

40 Si se emplea una columna, la adición a la columna se efectúa preferentemente entre la corriente de cabeza y la corriente de cola. A través de la cabeza se extrae alcohol de esterificado excedente, agua y productos de bajo punto de ebullición a presiones de 1 a 1500 mbar, preferentemente 20 a 1000 mbar, de modo especialmente preferente 40 a 800 mbar, y temperaturas entre 0 y 150°C, preferentemente 15 y 90°C, y en especial 25 a 75°C. En este caso, productos de bajo punto de ebullición son componentes que presentan un punto de ebullición más reducido, como diésteres de ácido 6-hidroxicaprónico y ácido adípico.

45 Como cola se obtiene una mezcla de ésteres que contiene predominantemente los ésteres del alcohol empleado con ácidos dicarboxílicos, como ácido adípico y ácido glutárico, ácidos hidroxicarboxílicos, como ácido 6-hidroxicaprónico, así como oligómeros y 1,2- y 1,4-ciclohexanodioles libres, o bien esterificados. Puede ser razonable admitir un contenido residual de agua y/o alcohol de hasta un 4 % en peso respectivamente. Las temperaturas de cola ascienden a 70 hasta 250°C, preferentemente 80 a 220°C, de modo especialmente preferente 100 a 190°C.

50 La corriente liberada sensiblemente de agua y alcohol de esterificado se alimenta a una columna de destilación adicional. La columna se acciona a temperaturas de 10 a 300°C, preferentemente 20 a 270°C, de modo especialmente preferente 30 a 250°C, y presiones de 1 a 1000 mbar, preferentemente 5 a 500 mbar, de modo especialmente preferente 10 a 200 mbar.

5 La fracción de cabeza está constituida predominantemente por agua residual y alcohol residual, ésteres de alcohol con ácidos monocarboxílicos, predominantemente monocarboxilatos con 3 a 6 átomos de carbono con ácidos hidroxicarboxílicos, como ácido 6-hidroxicaprónico, ácido 5-hidroxicaprílico, así como, sobre todo, los diésteres con ácidos dicarboxílicos, como ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico, además de ciclohexanodiolos, caprolactona y valerolactona.

10 Los citados componentes se pueden separar conjuntamente a través de la cabeza, o en otra forma de ejecución preferente en una columna de la etapa 4 en una corriente de cabeza, que contiene predominantemente agua residual y alcohol residual, así como los componentes mencionados anteriormente con 3 a 5 átomos de carbono, y una corriente lateral, que contiene predominantemente los componentes de éster con 6 átomos de carbono mencionados anteriormente.

Los componentes de punto de ebullición elevado con una temperatura de ebullición por encima de la de diésteres de ácido 6-hidroxicaprónico y ácido adípico, predominantemente que contienen ésteres dímeros u oligómeros, ciclohexanodiolos, así como componentes polímeros parcialmente, no definidos con mayor detalle, se eliminan a través de la zona de separación de la columna.

15 Para la obtención de caprolactona se emplea la corriente del paso d) del procedimiento según la invención, que contiene predominantemente ésteres de ácidos con 6 átomos de carbono. A tal efecto, esta corriente de una columna de destilación se separa en una corriente que contiene predominantemente diadipato a través de la cabeza, y una corriente que contiene predominantemente 6-hidroxicapronato a través de la cola. La columna se acciona a presiones de 1 a 500 mbar, preferentemente 5 a 350 mbar, de modo especialmente preferente 10 a 200 mbar, y temperaturas de cola de 80 a 250°C, preferentemente 100 a 200°C, de modo especialmente preferente 110 a 180°C. Las temperaturas de cola se ajustan correspondientemente en este caso.

Para una pureza elevada y un rendimiento en caprolactona elevado es importante la separación de 1,2-ciclohexanodiolos del 6-hidroxicapronato, ya que estos componentes forman azeótropos entre sí.

25 La corriente de 6-hidroxicapronato que presenta un 0 a un 40 % en peso de diéster de ácido adípico se puede hacer reaccionar en la fase gaseosa o la fase líquida para dar alcohol y caprolactona.

El procedimiento para la obtención de 6-hidroxicapronatos según la invención posee una serie de ventajas frente al estado de la técnica:

30 el hidrogenado de ácido 5-formilvalérico aumenta el rendimiento en ácido 6-hidroxicaprónico, ya que, en caso contrario, sólo a partir de ácido 6-hidroxicaprónico se obtendría el correspondiente éster. Otra ventaja consiste en que el procedimiento según la invención ya no se debe separar los ésteres 6-hidroxicaprílicos de ésteres 5-formilvaléricos.

35 Además, el procedimiento según la invención se puede simplificar frente al estado de la técnica pudiéndose separar por cristalización una parte de ácido adípico tras evaporación de agua de la disolución acuosa. Otra posibilidad ventajosa consiste en separar ácido 6-hidroperoxídico y ácido 6-hidroxicaprílico mediante extracción con disolventes orgánicos de ácido adípico. De este modo se descarga la separación por destilación de 6-hidroxicapronato/diéster de ácido adípico.

Ejemplos (los análisis se llevan a cabo por medio de cromatografía de gases)

40 Análogamente al procedimiento descrito en la DE-A 1 951 250, ejemplo 1, se disolvieron en agua 100 g de producto obtenido según 1b de la solicitud de patente, que contenía aún un 4,5 % de ácido 5-formilvalérico según análisis cromatográfico de gases (fracción de un 50 % en peso), y se hidrogenó a 130°C y 35 bar de presión de hidrógeno en un autoclave agitado, en un catalizador activado previamente con hidrógeno a 250°C (composición de catalizador en forma oxidada: 23 % de NiO, 8 % de CuO, un 2 % de Mn₂O₃ sobre SiO₂). Después de 10 h de tiempo de reacción, el contenido (calculado anhidro) en ácido 5-formilvalérico se había reducido a un 0,1 %, el contenido en ácido 6-hidroxicaprílico había aumentado correspondientemente en aproximadamente un 4 % a aproximadamente un 64 %.

45 Todos los demás componentes permanecieron casi inalterados. Esta mezcla de descarga de hidrogenado se liberó de agua por destilación, se mezcló con un 0,2 % de ácido sulfúrico, y se mezcló con 200 g de metanol, y se calentó 5 h bajo presión propia a 130°C. Tras enfriamiento se neutralizó el ácido sulfúrico con cantidades equimolares de carbonato sódico, y se separó la carga por destilación fraccionada. A presión normal se eliminó en primer lugar metanol, después agua, después se obtuvo a 10 mbar varias fracciones, que contenían 6-hidroxicapronato de metilo, con una pureza de hasta un 99,2 %.

Se repite el ejemplo 1, con la diferencia de emplear en el hidrogenado el extracto acuoso según la DE-A 1 951 250, ejemplo 1a) (obtenido como en la solicitud de patente francesa 1 491 518). En la descarga de hidrogenado se

encontró un 0,2 % de ácido 5-formilvalérico, pero no se encontró ya ácido 6-hidroperoxicaprónico. El contenido en ácido 6-hidroxicaprónico se situaba en aproximadamente un 64 % en el ejemplo 1. Otros resultados, véase tabla 1.

5 Se repitió el ejemplo 2. Como catalizador de hidrogenado se empleó un catalizador que presenta la siguiente composición en estado oxidico: 66 % de CoO, 20 % de CuO, 7 % de Mn₂O₃, otros componentes alcalinos y alcalinotérreos, así como óxidos de fósforo. El hidrogenado se efectuó a 150°C. Resultados, véase tabla 1.

Se repitió el ejemplo 2. Como catalizador de hidrogenado se empleó un Ru (5 % calculado como óxido) sobre carbón activo. El hidrogenado se efectuó a 130°C. Resultados, véase tabla 1.

Se repitió el ejemplo 2. Como catalizador de hidrogenado se empleó un Re (6 % calculado como óxido) sobre carbón activo. El hidrogenado se efectuó a 155°C. Resultados, véase tabla 1.

10

Tabla 1

Ejemplo	Contenido residual en ácido 5-formilvalérico tras hidrogenado (%)	Pureza de 6-hidroxicapronato de metilo (%)
2	0,1	99,1
3	0,02	99,4
4	< 0,02	99,5
5	0,08	99,0

Ejemplo comparativo 1

15 Se repitió el ejemplo 2, hidrogenándose en un catalizador de Pd (5 % como PdO) sobre carbón. El contenido en hidroperóxido era cero tras este procedimiento, pero el contenido en ácido 5-formilvalérico se había reducido sólo a un 3,9 %. Tras esterificado y destilación se obtuvo un 6-hidroxicapronato de metilo con una pureza máxima de un 98,1 %.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el ejemplo 1 de la DT-OS 1 951 250. El contenido de partida en ácido 5-formilvalérico antes de hidrogenado, de un 4,5 %, permaneció inalterado tras el hidrogenado.

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido 6-hidroxicaprónico
- 5 a) oxidándose ciclohexano con oxígeno molecular o mezclas de oxígeno molecular, y gases inertes bajo las condiciones de reacción, para dar una mezcla de reacción que contiene como componentes principales hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol, ciclohexanona, ciclohexano no transformado, ácido 6-hidroperoxicaprónico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido 5-formilvalérico y ácidos α,ω -dicarboxílicos con cuatro a seis átomos de carbono,
- 10 b) separándose la mezcla de reacción del paso a), tras adición de agua, en una fase orgánica que contiene ciclohexano y los compuestos de ciclohexano, y una fase acuosa que contiene ácidos carboxílicos,
- c) hidrogenándose por vía catalítica la fase acuosa de b),
- d) haciéndose reaccionar los ácidos carboxílicos contenidos en la fase acuosa con un alcohol que contiene 1 a 10 átomos de carbono para dar los correspondientes carboxilatos, y
- e) obteniéndose éster de ácido 6-hidroxicaprónico a partir de la mezcla de esterificado del paso d) mediante destilación,
- 15 hidrogenándose al menos ácido 5-formilvalérico para dar ácido 6-hidroxicaprónico en el hidrogenado catalítico en el paso c), y empleándose como metal catalizador para el hidrogenado en el paso c) al menos un metal, seleccionado a partir del grupo de rutenio, níquel, cobalto, renio y cobre.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, llevándose a cabo el paso a) en presencia de un catalizador.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, llevándose a cabo el paso a) en ausencia de un catalizador.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, hidrogenándose en el paso c), además de ácido 5-formilvalérico, también ácido 6-hidroperoxicaprónico para dar ácido 6-hidroxicaprónico.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, extrayéndose la fase acuosa del paso b), que contiene ácidos carboxílicos, para la eliminación de cantidades residuales de hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol y ciclohexanol con un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, extrayéndose ácido 6-hidroperoxicaprónico y ácido 6-hidroxicaprónico a partir de la fase acuosa del paso b) con un disolvente orgánico inerte a partir de la fase acuosa.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, concentrándose la fase del paso b), que contiene ácidos carboxílicos, mediante destilación de agua, y separándose los ácidos carboxílicos que precipitan en forma sólida.
- 30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, llevándose a cabo el hidrogenado en el paso c) a temperaturas de 100 a 200°C y presiones de 1 a 100 bar.

Fig. 1

