

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 534**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/149** (2006.01)

**C07C 29/50** (2006.01)

**C07C 45/33** (2006.01)

**C07C 51/31** (2006.01)

**C07C 67/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10711395 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2417087**

54 Título: **Proceso para la preparación de 1,6-hexandiol mediante hidrogenación de oligo- y poliésteres**

30 Prioridad:

**08.04.2009 DE 102009002280**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.05.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ABILLARD, OLIVIER;  
PINKOS, ROLF;  
TEBBEN, GERD-DIETER, DR.;  
SIRCH, TILMAN;  
URBANCZYK, DANIEL;  
URTEL, HEIKO y  
TOMPERS, ROLF**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 404 534 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).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de 1,6-hexandiol mediante hidrogenación de oligo- y poliésteres.

5 La presente invención se refiere a un proceso para la hidrogenación de oligo- y/o poliésteres, que pueden obtenerse por esterificación de una solución de ácido dicarboxílico (SAD) con un diol o mezcla de dioles, en cuyo caso la hidrogenación se realiza en presencia de un catalizador, cuyo precursor de catalizador contiene óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos un óxido de lantano, de hierro, de wolframio (tungsteno), molibdeno, titanio o circonio así como un método para la preparación de 1,6-hexandiol mediante hidrogenación catalítica de mezclas de ésteres que contienen, en calidad de componentes principales, oligo- y poliésteres del ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico y se obtienen por esterificación de SAD con dioles y principalmente 1,6-hexandiol o mezclas de dioles.

10 Existe una gran demanda de 1,6-hexandiol, el cual representa una unidad monomérica buscada que se emplea predominantemente en el sector de los poliésteres y poliuretanos.

15 H.-J. Arpe describe en Industrielle organische Chemie [Química Orgánica Industrial], 6. Edición 2007, editorial WILEY-VCH, página 267, penúltimo párrafo, la esterificación de ácido adípico así como la hidrogenación catalítica de los diésteres en 1,6-hexandiol.

20 De WO 2004/085356 se conoce la hidrogenación de adipato de dimetilo, que se preparó a partir del ácido adípico y metanol como monoalcohol, para obtener 1,6-hexandiol. El catalizador de lecho fijo usado contenía cobre, óxido de aluminio y óxido de lantano. Se hidrogenó a 240 °C/200 bar. Según el ejemplo 2 se lograron conversiones de 98 a 99 %. En la descarga de la hidrogenación estaban contenidas fracciones de 1,6-hexandiol de 57 % en peso y 62 % en peso. 62 % en peso corresponde aproximadamente a un rendimiento de 1,6-hexandiol de 96 %. Lo desventajoso es el uso de ácido adípico puro frente a su precio y la separación costosa de grandes cantidades de metanol de la descarga de hidrogenación. Además, se generan pérdidas de metanol por la formación de éter dimetilico. No se describe la hidrogenación de oligo- y/o poliésteres del ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico.

25 En lugar de ácido adípico puro también se ha usado ya solución de ácido dicarboxílico (SAD) como producto de partida para la preparación de 1,6-hexandiol. Éste se obtiene como subproducto en la oxidación de ciclohexano con aire para producir ciclohexanona y ciclohexanol mediante extracción de la mezcla oxidada con agua.

La conexión con plantas de producción para producir ciclohexanol y ciclohexanona y la utilización del subproducto de SAD como producto de partida para la preparación de 1,6-hexandiol conducen a costes favorables de materia prima. Además, representan una utilización, amigable para el ambiente, del subproducto.

30 En el ejemplo de realización de la DE 196 07 954 está descrita la esterificación de ácido dicarboxílico deshidratado con metanol y la hidrogenación de la mezcla de ésteres después de separar los compuestos con bajo punto de ebullición en presencia de catalizadores que contienen cobre, óxido de cinc y óxido de aluminio para obtener 1,6-hexandiol y metanol. A 220°C y 220 bar la conversión de éster fue de 99,5 %, la selectividad de 1,6-hexandiol fue > 99 %.

35 Lo desventajoso es el uso de metanol que tiene que separarse y reintroducirse y la decreciente estabilidad del catalizador de hidrogenación ante la presión lateral durante la hidrogenación.

El uso de dioles, principalmente de alfa, omega-dioles como alcoholes de esterificación representa una ventaja frente a los monoalcoholes. Las pérdidas de alcohol de esterificación se disminuyen y se simplifica el procesamiento del material descargado de la hidrogenación.

40 EP-A 922 688 describe la hidrogenación de oligoésteres que se han preparado a partir de ácido adípico y 1,6-hexandiol. Se hidrogenó en presencia de catalizadores de cobre, libres de cinc, los cuales contenían óxidos de manganeso y de aluminio y al menos un óxido de metales del subgrupo VI. La hidrogenación según el ejemplo 2 se realizó a 230°C y 300 bares. El contenido de 1,6-hexandiol en la descarga de hidrogenación fue de 97,1 %. En EP-A 922 688 no se describe el uso de SAD como producto de partida para la preparación de los oligoésteres.

45 El estado de la técnica mencionado hasta ahora muestra que los diadipatos, preparados de ácido adípico puro y monoalcoholes, SAD y monoalcoholes y los oligo- y poliésteres, preparados de ácido adípico puro y 1,6-hexandiol puro pueden hidrogenarse en 1,6-hexandiol con altos rendimientos de aproximadamente 96 a 99 %. Para la hidrogenación se usaron en tal caso catalizadores a base de óxido de cobre y de cinc, óxido de cobre y aluminio, o de óxidos de cobre, de aluminio y de cinc.

50 También se conoce ya hidrogenar catalíticamente hasta 1,6-hexandiol los oligo- y/o poliésteres preparados a partir de SAD y 1,6-hexandiol. Esta variante posee la ventaja fundamental de que el producto diana 1,6-hexandiol o mezclas de dioles que contienen preponderantemente 1,6-hexandiol, del proceso, pueden usarse para la esterificación de los ácidos dicarboxílicos. Sin embargo, los catalizadores usados para la hidrogenación de los oligo- y poliésteres y/o los rendimientos de 1,6-hexandiol logrados aún son insatisfactorios.

De la US 3.524.892 se conoce la oxidación de ciclohexano con aire en una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexano no convertido, ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico y la extracción con agua del producto de reacción de la oxidación. Mediante la separación de fases se obtiene una fase orgánica y acuosa. La fase orgánica se compone preponderantemente de ciclohexano, ciclohexanol y ciclohexanona y se reintroduce, al menos  
5 parcialmente, a la etapa de oxidación. La fase acuosa contiene preponderantemente ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico. Esta se deshidrata y se hace reaccionar con 1,6-hexandiol puro en oligoésteres. Los oligoésteres se hidrogenan a 260 hasta 275 °C y 275 hasta 330 bares en presencia de catalizadores de cromito de cobre en 1,6-hexandiol como producto principal.

Lo desventajoso es el uso de catalizadores como el cromito de cobre que son tóxicos debido a su contenido de cromo y hacen indispensable un gasto alto al operar la hidrogenación y al descartar los catalizadores consumidos y los subproductos con contenido de cromo. Además, la alta temperatura de hidrogenación y la alta presión de hidrogenación documentan una deficiencia en la actividad del catalizador que conduce a una formación pronunciada de subproductos. No se describe el rendimiento de 1,6-hexandiol de acuerdo con este método.

EP-A 661255 describe la hidrogenación de mezclas de ésteres que se preparan por esterificación de SAD con 1,6-hexandiol o con mezclas de dioles que se obtienen durante la hidrogenación. La hidrogenación se efectuó discontinuamente a 250 a 300°C y 150 a 300 bar. Como catalizadores se usaron catalizadores en suspensión que contenían óxido de cobre y de cinc. En los ejemplos de realización se hidrogenó a 280°C y 280 bar. No se describen datos sobre los rendimientos de 1,6-hexandiol, rendimientos de éster o números de consumo de catalizador.

Las desventajas son la alta temperatura de hidrogenación, la alta presión de hidrogenación y la difícil separación del catalizador de hidrogenación en suspensión del material descargado de hidrogenación.

JP 2005/008586 se distingue de EP-A 661 255 ante todo porque se emplean catalizadores de lecho fijo. Como catalizadores de lecho fijo se usan catalizadores de CuO/ZnO, de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de CuO/SiO<sub>2</sub>, de CuO/ZrO<sub>2</sub> y de CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal como se describe en la página 11, párrafo [0018]. Estos son catalizadores como los que ya se han usado con altos rendimientos para la hidrogenación de adipatos preparados a partir de ácido adípico puro y monoalcoholes, ésteres de SAD con monoalcoholes y oligo- y poliésteres, preparados de ácido adípico puro y 1,6-hexandiol puro. Se hidrogenó a 190 hasta 250 °C y 1 hasta 10 MPa. Un incremento de la presión no conduce a un mejoramiento del resultado de reacción, tal como se describe en la página 13, en el párrafo [0022], renglones 3 a 4.

En la página 15, párrafo [0026] se describe la preparación de la mezcla de oligo-/poli-ésteres tal como sigue: el producto de la oxidación de ciclohexano en fase líquida, liberado de ciclohexanol y ciclohexanona, se purificó con lejía acuosa de hidróxido de sodio. La solución acuosa separada en tal caso de carboxilatos de sodio se acidificó con ácido sulfúrico. Los ácidos carboxílicos liberados se extrajeron con metil-i-butilcetona. La mezcla de ácido carboxílico obtenida después de separar el agente de extracción, la cual ya no correspondía a los SAD obtenidos después de la oxidación y extracción con agua, ya que se habían removido entre otros los siguientes productos: ciclohexanol, 1,2- y 1,4-ciclohexandiol, ciclohexanona, ciclohexandiona así como alcoholes con valencia baja, se esterificó con una mezcla de 1,6-hexandiol, 1,5-pentandiol alcoholes monohídricos como pentanol y butanol.

Lo desventajoso de JP 2005/008586 es que, según los ejemplos de realización 1 a 5 (ejemplo 1 a 3 y 5 CuO/ZnO, ejemplo 4 CuO/SiO<sub>2</sub> como catalizador) solo se lograron rendimientos de 1,6-hexandiol entre 84 y 89 % con conversiones de solo 84 a 91 %. Además, que solo se logran los mencionados rendimientos de 1,6-hexandiol si la hidrogenación ha sido realizada en presencia de un monoalcohol de valencia baja, como metanol. Si no se usa un monoalcohol de baja valencia, el rendimiento de 1,6-hexandiol es bajo, tal como se describe en la página 12, párrafo [0019], los últimos tres renglones.

Al esterificar una SAD con dioles o mezclas de diol se generan ésteres oligoméricos de diferente composición. Su hidrogenación plantea exigencias altas para el catalizador correspondiente puesto que este no puede envenenarse y sin embargo tiene que tener una actividad y selectividad altas. A partir del estado de la técnica no es evidente, por lo tanto, que los catalizadores, que [se usan] en la hidrogenación de ésteres monoméricos, preparados por reacción de ácido adípico puro con alcohol de valencia baja como, por ejemplo, metanol, incluso [en] la hidrogenación de ésteres que hayan sido preparados de un SAD complejo por esterificación con un diol o mezcla de dioles, conduzcan a rendimientos y purezas similarmente buenos del producto final.

Por lo tanto, el objetivo consistió en proporcionar un método para la hidrogenación de oligo- y poliésteres que pueden obtenerse mediante esterificación de un SAD con una mezcla de dioles en presencia de un catalizador. El catalizador usado en tal caso para la hidrogenación debe poseer una alta actividad de hidrogenación, a fin de lograr una conversión prácticamente completa de oligo-y/o poliésteres con un alto rendimiento y selectividad de 1,6-hexandiol. El catalizador debe permitir, además, una vida útil larga a la vez que una conversión duradera y una resistencia a la presión lateral menos disminuida. Además, no deben formarse componentes secundarios que compliquen esencialmente la purificación del 1,6-hexandiol. Finalmente, no debe contener componentes tóxicos que dificulten el trabajo con este catalizador y su eliminación.

Este objetivo se logra mediante un método para la hidrogenación de oligo- y/o poliésteres que pueden obtenerse por esterificación de una solución de ácido dicarboxílico con un diol o mezcla de dioles, en cuyo caso a la mezcla de

ésteres producida se dosifica una base seleccionada del grupo constituido por alcoholato de litio, potasio y sodio, y en cuyo caso la hidrogenación se realiza por medio de un catalizador de cuerpo moldeado, cuyo precursor puede prepararse según un proceso en el que

5 (i) se proporciona un material de óxido que comprende óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio, circonio o hierro,

(ii) al material de óxido se adiciona cobre metálico pulverulento, hojuelas de cobre, cemento pulverulento, grafito o una mezcla de los mismos

(iii) la mezcla resultante de (ii) se moldea para producir un cuerpo moldeado,

10 en cuyo caso, el material de óxido puede obtenerse mediante precipitación simultánea o sucesiva del cobre de los componentes activos, del aluminio de los componentes y de los componentes de al menos uno de los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio y subsiguiente secado y calcinado; y después de moldear según el paso (iii) el catalizador se calcina una vez más.

15 La presente invención se refiere a un método para la hidrogenación de oligo-, y poliésteres de la SAD en dioles usando precursores de catalizador como cuerpos moldeados, en cuyo caso los precursores de catalizador como cuerpos moldeados contienen, además de óxidos de cobre y de aluminio, al menos un óxido de lantano, de volframio, de molibdeno, de titanio, de circonio o de hierro, así como cobre metálico, hojuelas de cobre, cemento pulverulento, grafito o una mezcla. La esterificación del SAD se efectúa por medio de dioles que se seleccionan del grupo de glicerina, trimetilolpropano, propilenglicol, etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,2-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,8-octandiol, 1,10-decandiol, 1,12-dodecandiol o mezclas de estos dioles. Se prefieren 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,2-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol o mezclas de estos dioles. Se prefiere la esterificación de la SAD con ayuda de 1,6-hexandiol en oligo- y/o poliésteres.

De los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio se prefiere el óxido de lantano.

Por óxido de hierro se entiende óxido de hierro (III).

25 En formas de realización preferidas se emplean los cuerpos moldeados según la invención como catalizadores no soportado, impregnados, recubiertos y de precipitación.

El catalizador para la hidrogenación usado en el proceso de la invención, se distingue porque el cobre del componente activo y el componente de al menos uno de los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio se precipita simultáneamente con una solución de soda o de manera sucesiva, a continuación se seca, se calcina, se forman tabletas y se calcina una vez más.

30 Principalmente se toman en consideración los siguientes métodos de precipitación:

A) una solución de sal de cobre, una solución de sal de aluminio y una solución de al menos una sal de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio o una solución que contiene cobre, aluminio y al menos una de las sales de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio, se precipita en paralelo o sucesivamente con una solución de soda. El material precipitado a continuación se seca y opcionalmente se calcina.

35 B) precipitación de una solución de sal de cobre y de una solución de al menos una de las sales de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio, o de una solución que contiene sal de cobre y al menos una sal de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio sobre un soporte de óxido de aluminio preparado previamente. Este se presenta en una forma de realización particularmente preferida como polvo en una suspensión acuosa. Pero el material de soporte también puede presentarse como esferas, cordones, gravilla o tabletas.

40 B1) En una forma de realización (I) se hace precipitar una solución de una sal de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio o una solución que contiene sal de cobre y al menos una sal de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio, preferible con solución de soda. Como carga inicial se usa una suspensión acuosa del material de soporte óxido de aluminio.

45 Los precipitados que resultan de A) o B) se filtran de manera usual y preferentemente se lavan de modo libre de álcali, tal como se describe, por ejemplo, en la DE 198 09 418.3.

Tanto los productos finales de A) como también de B) se secan a temperaturas de 50 a 150°C, preferentemente a 120°C y a continuación, de modo opcional, se calcina preferentemente por 2 horas, por lo general a 200 a 600°C, principalmente a 300 a 500°C.

50 Como sustancias de partida para A) y/o B) pueden usarse fundamentalmente todas las sales de Cu (I) y/o Cu (II) solubles en los solventes usados en la aplicación, tales como, por ejemplo, nitratos, carbonatos, acetatos, oxalatos o complejos de amonio, sales análogas de aluminio y sales de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio. Para los procesos según A) y B) se emplea de modo particularmente preferido nitrato de cobre.

En el proceso de la invención el polvo secado y opcionalmente calcinado descrito arriba se procesa preferiblemente en tabletas, anillos, tabletas anulares, extrudidos, panales o cuerpos moldeados similares. Para esto son concebibles todos los métodos adecuados del estado de la técnica.

5 La composición del material de óxido puede proporcionarse en general de tal manera que el contenido de óxido de cobre se encuentra en el rango de 40 a 90 % en peso, el contenido de óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio se encuentra en el rango de 0 a 50 % en peso y el contenido de óxido de aluminio en el rango de hasta 50 % en peso, cada caso con respecto del peso total de la suma de los componentes de óxido mencionados, en cuyo caso estos tres óxidos juntos representan al menos 80 % en peso del material de óxido después de calcinar, en cuyo caso el cemento no se cuenta como material de óxido en el sentido de arriba.

10 Por lo tanto, una forma preferida de realización la presente invención se refiere a un método, tal como se describe arriba, que se caracteriza porque el material de óxido comprende

(a) óxido de cobre con un contenido en el rango de  $50 \leq x \leq 80$ , preferentemente  $55 \leq x \leq 75$  % en peso,

(b) óxido de aluminio con un contenido en el rango de  $15 \leq y \leq 35$ , preferentemente  $20 \leq y \leq 30$  % en peso y

15 (c) al menos uno de los óxidos del lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio con un contenido en el rango de  $2 \leq z \leq 20$ , preferible  $3 \leq z \leq 15$  % en peso, cada caso respecto del peso total del material de óxido después de calcinar, en cuyo caso se cumple:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , principalmente  $95 \leq x + y + z \leq 100$ .

El proceso de la invención y los catalizadores empleados para la hidrogenación se caracterizan porque adicionando lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio durante la precipitación se conduce a una alta estabilidad del cuerpo moldeado que se emplea como catalizador.

20 En general, al material de óxido se adiciona cobre en polvo, hojuelas de cobre o cemento pulverulento o grafito o una mezcla de los mismos en el rango de 1 a 40 % en peso, preferible en el rango de 2 a 20 % en peso y particularmente preferible en el rango de 3 a 10 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de óxido.

25 Como cemento se emplea preferentemente un cemento arcilloso. El cemento arcilloso se compone particularmente preferible, en esencia, de óxido de aluminio y óxido de calcio, y particularmente preferible se compone de aproximadamente 75 a 85 % en peso de óxido de aluminio y aproximadamente 15 a 25 % en peso de óxido de calcio. Además, puede usarse un cemento a base de óxido de magnesio/óxido de aluminio, óxido de calcio/óxido de silicio óxido de calcio/óxido de aluminio/óxido de hierro.

30 Principalmente, el material de óxido puede tener al menos otro componente en un contenido de máximo 10 % en peso, preferiblemente de máximo 5 % en peso, respecto del peso total del material de óxido, el cual se selecciona del grupo constituido por los elementos Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt.

35 En otra forma preferida de realización del proceso de la invención, al material de óxido, antes de moldear en el cuerpo moldeado, adicionalmente al polvo de cobre, a las hojuelas de cobre o al polvo de cemento o a la mezcla de los mismos, se adiciona grafito. Preferentemente se adiciona tanto grafito de manera que el moldeamiento a un cuerpo moldeado pueda realizarse de una mejor manera. En una forma preferida de realización se adicionan 0,5 a 5 % en peso de grafito, respecto del peso total del material de óxido. En tal caso es igual si a la mezcla se adiciona grafito al material de óxido antes o después o simultáneamente con el polvo de cobre, las hojuelas de cobre o el polvo de cemento.

40 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso, como el arriba descrito, que se caracteriza porque al material de óxido, o a la mezcla resultante de (ii), se adiciona grafito en un contenido en el rango de 0,5 a 5 % en peso, respecto del peso total del material de óxido.

En una forma preferida de realización, en el proceso de la invención, como precursor de catalizador para la hidrogenación, también puede emplearse un cuerpo moldeado que comprende un material de óxido que comprende

(a) óxido de cobre con un contenido en el rango de  $50 \leq x \leq 80$ , preferentemente  $55 \leq x \leq 75$  % en peso,

(b) óxido de aluminio con un contenido en el rango de  $15 \leq y \leq 35$ , preferentemente  $20 \leq y \leq 30$  % en peso y

45 (c) al menos uno de los óxido de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio con un contenido en el rango de  $2 \leq z \leq 20$ , preferible 3 a 15 % en peso, cada uno con respecto al peso total del material de óxido después de calcinar, en cuyo caso se cumple:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , principalmente  $95 \leq x + y + z \leq 100$ ,

50 Polvo de cobre metálico, hojuelas de cobre o polveo de cemento o una mezcla de los mismos, con un contenido en el rango de 1 a 40 % en peso, respecto del peso total del material de óxido, y grafito con un contenido de 0,5 a 5 % en peso, respecto del peso total del material de óxido, en cuyo caso la suma de los contenidos del material de óxido, el polvo de cobre metálico, las hojuelas de cobre o el polvo de cemento o una mezcla de los mismos y el grafito da como resultado al menos 95 % en peso del cuerpo moldeado.

Después de adicionar el polvo de cobre, las hojuelas de cobre o el polvo de cemento o la mezcla de los mismos, y opcionalmente grafito, al material de óxido, el cuerpo moldeado obtenido a continuación del moldeamiento se calcina opcionalmente al menos una vez por un tiempo en general de 0,5 a 10 h, preferible de 0,5 a 2 horas. La temperatura en esta etapa de calcinación, al menos una, se encuentra en general en el rango de 200 a 600°C, preferible en el rango de 250 a 500°C y particularmente preferible en el rango de 270 a 400°C.

En el caso de moldeamiento con polvo de cemento puede ser ventajoso antes de calcinar humedecer con agua el cuerpo moldeado y a continuación secar.

En otra realización el cuerpo moldeado también puede tratarse además con agua hirviendo y/o con vapor, antes de emplearse para la hidrogenación.

Al emplear como catalizador en la forma de óxido, antes de recubrirse con la solución de hidrogenación, el cuerpo moldeado se reduce previamente con gases reductores, por ejemplo hidrógeno, preferentemente mezclas de hidrógeno con gases inertes, principalmente mezclas de hidrógeno/nitrógeno a temperaturas en el rango de 100 a 500°C, preferible en el rango de 150 a 350°C y principalmente en el rango de 180 a 200°C. En tal caso se usa preferiblemente una mezcla con un contenido de hidrógeno en el rango de 1 a 100 % en volumen, particularmente preferible en el rango de 1 a 50 % en volumen.

En una forma preferida de realización, el cuerpo moldeado de la invención se activa antes de emplearse como catalizador de una manera conocida por se mediante tratamiento con medios reductores. La activación se realiza ante todo en un horno de reducción o después de incorporar en el reactor. Si el reactor ha sido activado de antemano en el horno de reducción, se incorpora al reactor y se recubre con la solución de hidrogenación a la presión del hidrógeno.

Otro objeto del método es un proceso para preparar 1,6-hexandiol que comprende las siguientes etapas

a) Oxidación de ciclohexano con oxígeno o gases que contienen oxígeno en mezclas de ciclohexanol, ciclohexanona y ácidos carboxílicos con hasta seis átomos de carbono,

b) reacción de la mezcla de reacción obtenida según a) con agua y separación del SAD de la mezcla de reacción líquida de dos fases.

c) Esterificación del SAD obtenido de b) con un alcohol,

d) Hidrogenación catalítica de la mezcla de ésteres obtenida de c) y

e) Destilación de la descarga de hidrogenación obtenida de d) en 1,6-hexandiol,

caracterizado porque se realiza la esterificación en c) con al menos un diol con dos a doce átomos de carbono, a la mezcla de ésteres producida en c) se adiciona una base seleccionada del grupo constituido por alcoholato de litio, de potasio y de sodio, y la mezcla de esterificación obtenida en c) se hidrogena en la fase líquida en presencia de un cuerpo moldeado catalizador según la etapa d), cuyo precursor puede obtenerse

(i) proporcionando un material de óxido después de la primera calcinación que contiene óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos del lantano, volframio, molibdeno, titanio, circonio o hierro,

(ii) adicionando el cobre metálico pulverulento, las hojuelas de cobre, cemento pulverulento, grafito o una mezcla al material de óxido de la etapa i),

(iii) moldeamiento de la mezcla resultante de (ii) en un cuerpo de moldeado y

(iv) calcinando por segunda vez el cuerpo moldeado obtenido de la etapa (iii).

El proceso de la invención para preparar 1,6-hexandiol, como también el proceso de la invención para la hidrogenación de oligo- y/o poliésteres, usa como material de partida las soluciones acuosas de ácidos carboxílicos que se forman como subproductos en la oxidación de ciclohexano en ciclohexanol y ciclohexanona (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Ed., Vol. 10, página 282, Figura 2), en lo sucesivo llamadas solución de ácido dicarboxílico (SAD). Estas soluciones de ácido dicarboxílico contienen (calculado anhidro en % en peso) en general entre 10 y 40 % de ácido adípico, entre 10 y 60 % de ácido 6-hidroxicaproico, entre 1 y 10 % de ácido glutárico, entre 1 y 10 % de ácido 5-hidroxivalérico, entre 0,5 y 5 % de ácido 5-formilvalérico, entre 1 y 5 % de 1,2-ciclohexandioles, entre 1 y 5 % de 1,4-ciclohexandioles, entre 2 y 10 % de ácido fórmico así como un gran número de otros ácidos mono- y dicarboxílicos, ésteres, oxo- y oxa-compuestos, cuyo contenido individual no sobrepasa en general 5 %. Por ejemplo, pueden mencionarse ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido dihidromucónico, ácido succínico, ácido 4-hidroxibutírico, gamma-butirolactona y caprolactona como ácidos mono- y dicarboxílicos, ésteres, oxo- y oxa-compuestos.

Un análisis más exacto de la SAD dio lugar, como otros ingredientes, 1,4-ciclohexandiona y 4-hidroxiciclohexanona en cantidades de 0,01 a 2 % en peso.

La SAD es en general una solución acuosa con un contenido de agua de 20 a 80 % en peso.

De los ingredientes de la SAD, ácido adípico, ácido 5-formilvalérico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido dihidromucónico y caprolactona se transfieren a 1,6-hexandiol mediante hidrogenación. A fin de obtener 1,6-hexandiol puro todos los otros componentes tienen que separarse durante las etapas de proceso c) a e).

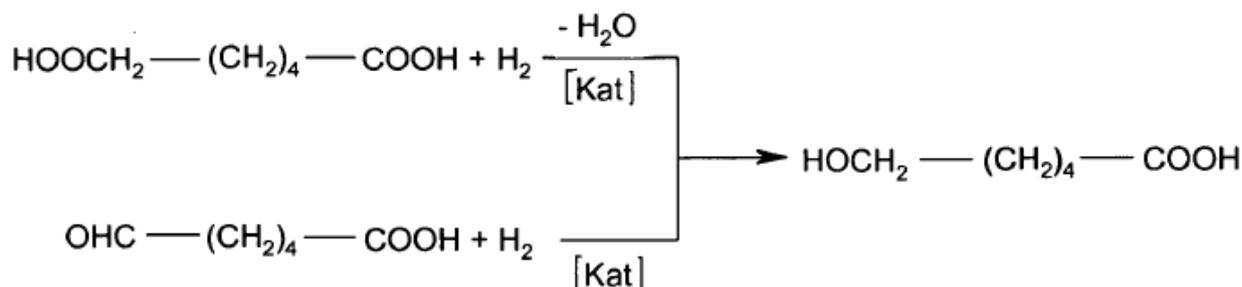
5 Aldehídos como ácido 5-formilvalérico y cetonas como 1,4-ciclohexandiona y 4-hidroxiciclohexanona pueden formar acetales y cetales durante la esterificación más tarde con dioles. Como resultado de esto, puede perderse ácido 5-formilvalérico por reacciones siguientes de los acetales para la preparación de 1,6-hexandiol. Por la formación de acetal o de cetal puede perderse total o parcialmente el alcohol respectivamente enlazado.

10 Según la composición de la SAD puede ser ventajoso, por lo tanto, hidrogenar catalíticamente los aldehídos y cetonas en alcoholes contenidos antes de la etapa de esterificación c).

Cuando la oxidación de ciclohexano se ha realizado en ausencia de un catalizador de deperoxidación, como por ejemplo naftenato de cobalto, la SAD contiene ácido 6-hidroperoxicaproico tal como se describe en DE-A 1 951 250 y EP-A 847 979. Si se oxida en presencia de un catalizador de deperoxidación, de modo que el ácido 6-hidroperoxicaproico está contenido solo en bajas cantidades.

15 Si la oxidación de ciclohexano se realiza sin catalizador, entonces el ácido 6-hidroperoxicaproico, al igual que el ácido 5-formilvalérico, tienen que hidrogenarse en ácido 6-hidroxicaproico. Esta hidrogenación tiene lugar antes de la etapa c) del proceso de la invención.

20 Puesto que durante la hidrogenación que tiene lugar opcionalmente antes de la etapa c) del proceso de la invención, tienen que hidrogenarse en un caso el grupo hidroperóxido y en el otro el grupo aldehído, las condiciones óptimas de hidrogenación de ambos compuestos se diferencian.



25 Puesto que el ácido hidroperoxicaproico también puede convertirse en ácido 6-hidroxicaproico de manera puramente térmica, pero menos selectivamente que durante una hidrogenación, se hidrogenan de acuerdo con DE-A 1 951 250 en presencia de catalizadores de paladio, rodio o platino a 15 a 130°C, preferentemente 50 a 100°C, es decir a temperaturas moderadas.

Los grupos ceto y aldehído no se hidrogenan en las condiciones de hidrogenación del ácido 6-hidroperoxicaproico en DEA 1 951 250. Para este propósito se necesitan temperaturas y presiones más altas.

30 La hidrogenación de la SAD que se realiza opcionalmente antes de la etapa c) del proceso de la invención, puede realizarse en un reactor o en dos reactores conectados en serie. Si se usan dos reactores entonces ambos reactores pueden contener el mismo catalizador o dos catalizadores diferentes. En tal caso, ambos reactores pueden distinguirse en la temperatura de hidrogenación y en la presión parcial de hidrógeno.

Además, es posible realizar la hidrogenación, que opcionalmente se realiza antes de la etapa c) del proceso de la invención, en un reactor que está lleno solo con un catalizador, de tal modo que la temperatura de hidrogenación en el reactor se incremente dentro de un rango de temperatura deseado.

35 La hidrogenación que opcionalmente se realiza antes de la etapa c) del proceso de la invención, se efectúa a 10 hasta 200°C, preferible 30 a 180°C, particularmente preferible 50 a 170°C. La presión parcial de hidrógeno es en tal caso de 1 a 100 bar, preferible 10 a 80 bar, particularmente preferible 30 a 60 bares.

40 Para la hidrogenación catalítica que se realiza opcionalmente antes de la etapa c) del proceso de la invención sirven catalizadores que contienen al menos un metal de los grupos 7. a 12. Del sistema periódico, por ejemplo rutenio, paladio, rodio, níquel, cobalto, hierro, renio, platino, iridio, cobre, osmio y cinc.

Además, son bien adecuados los llamados catalizadores no soportados que no contienen soporte y están compuestos de metales, óxidos de metal o sus mezclas. En tal caso se prefieren catalizadores no soportados de hierro y principalmente cobalto.

En tal caso se prefieren los metales paladio, rutenio, níquel, cobalto, renio y cobre. Estos metales pueden emplearse tanto en forma metálica como también como sus compuestos, tales como, por ejemplo, óxidos y sulfuros.

5 Los metales o compuestos de metal pueden usarse sin soporte. Sin embargo se prefieren aplicados a soportes como, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , carbón, zeolita o sus mezclas. Estos catalizadores soportados pueden usarse en las formas más variadas de fabricación como, por ejemplo, cordones, tabletas o anillos.

Cobre, níquel y cobalto pueden emplearse preferiblemente en forma de níquel Raney, cobre Raney o cobalto Raney. Los catalizadores Raney también pueden emplearse en todas las formas de fabricación conocidas, por ejemplo como tabletas, cordones o granulados. Catalizadores de cobre Raney adecuados son, por ejemplo, pepitas de cobre Raney, que se describen en WO 99/03.801.

10 Particularmente adecuado para la hidrogenación que se realiza opcionalmente antes de la etapa c) del proceso de la invención es, además, un catalizador que contiene rutenio soportado en cuerpos moldeados de dióxido de titanio, en cuyo caso los cuerpos moldeados de dióxido de titanio se obtienen mediante tratamiento de dióxido de titanio usual en el mercado, antes o después de moldear, con 0,1 a 30 % en peso de un ácido en el cual el óxido de titanio es difícilmente soluble, el cual se usa en el proceso de la invención. En tal caso rutenio puede emplearse tanto en  
15 forma de metal puro como también como su compuesto, por ejemplo óxido o sulfuro.

El rutenio catalíticamente activo se aplica de acuerdo con métodos conocidos per se sobre  $\text{TiO}_2$ , en calidad de material de soporte, preparado previamente.

20 Un soporte de dióxido de titanio preferiblemente adecuado para el uso en el catalizador que contiene rutenio puede obtenerse de conformidad con DE 197 38 464 mediante tratamiento del dióxido de titanio, usual en el comercio, antes o después del moldeamiento, con 0,1 a 30 % en peso de un ácido, respecto de dióxido de titanio, en el cual el dióxido de titanio es difícilmente soluble. Se prefiere usar dióxido de titanio en la modificación anatasa. Como ácidos de este tipo son adecuados, por ejemplo, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético o ácido esteárico.

25 El componente activo rutenio puede aplicarse en forma de una solución de sal de rutenio sobre soportes de dióxido de titanio obtenidos de esta manera en una o varias etapas de impregnación. A continuación el soporte impregnado se seca y se calcina opcionalmente. Sin embargo, también es posible hacer precipitar rutenio de una solución de sal de rutenio, preferible con carbonato de sodio sobre un dióxido de titanio presente como polvo en suspensión acuosa. Los precipitados se lavan, se secan, se calcinan opcionalmente y se moldean. Además, los compuestos volátiles de rutenio como, por ejemplo, acetilacetato de rutenio o carbonilo de rutenio, se transfieren a la fase gaseosa y se  
30 aplican sobre el soporte de una manera conocida per se (chemical vapor deposition o deposición de vapor químico).

Los catalizadores soportados, obtenidos de esta manera, pueden estar presentes en todas las formas conocidas de fabricación. Son ejemplos cordones, tabletas o gránulos. Antes de su uso, los precursores de catalizador de rutenio se reducen mediante tratamiento con gas que contiene hidrógeno, preferible a temperaturas por encima de 100 °C. Se prefiere pasivizar los catalizadores antes de su empleo en el proceso de la invención a temperaturas de 0 a 50  
35 °C, preferible a temperatura ambiental, con mezclas de gases que contienen oxígeno, preferible con mezclas de aire-nitrógeno. También es posible incorporar el catalizador en forma de óxido al reactor de hidrogenación y reducirlo en condiciones de reactor.

40 El catalizador particularmente preferido de acuerdo con la invención tiene un contenido de rutenio de 0,1 a 10 % en peso, preferible de 2 a 6, respecto del peso total del catalizador compuesto de metal catalíticamente activo y soporte. El catalizador de la invención puede tener un contenido de azufre de 0,01 a 1 % en peso, respecto del peso total del catalizador (determinación de azufre: coulombométrica).

El área de rutenio en tal caso es de 1 a 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferible de 5 a 15 y el área BET (determinada de acuerdo con DIN 66 131) es de 5 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferible de 50 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ .

45 Los catalizadores empleados opcionalmente en la hidrogenación antes de la etapa c) del proceso de la invención tienen un volumen de poro de 0,1 a 1 ml/g. Además, los catalizadores se distinguen por una dureza de corte de 1 a 100 N.

50 Los catalizadores de hidrogenación que se usan opcionalmente antes de la etapa c) del proceso de la invención pueden estar suspendidos en la mezcla de reacción. Se prefiere disponerlos de manera fija en el reactor de hidrogenación. La hidrogenación puede realizarse de manera discontinua o preferiblemente continua. La mezcla de reacción puede en tal caso hacerse pasar sobre el catalizador en fase líquida o en modo de goteo.

55 Para la esterificación según la etapa c) del proceso de la invención de los ácidos carboxílicos contenidos en la SAD, son adecuados polioles, dioles, pero particularmente alfa, omega-dioles con dos a doce átomos de carbono mezclas de estos dioles. Ejemplos de alcoholes polihídricos de este tipo son glicerina, trimetilolpropano, propilenglicol, etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,2-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,8-octandiol, 1,10-decandiol, 1,12-dodecandiol o mezclas de estos dioles. Se prefieren 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol,

1,6-hexandiol, 1,2-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol o mezclas de estos dioles. Particularmente se prefiere 1,6-hexandiol, ya que este alcohol de esterificación corresponde al producto diana de la hidrogenación.

Además se prefiere, en lugar de 1,6-hexandiol puro, usar una parte del material descargado de hidrogenación para la esterificación de la SAD de acuerdo con la etapa c) del proceso de la invención, la cantidad principal para el procesamiento por destilación para obtener 1,6-hexandiol. La proporción en peso entre el material descargado de hidrogenación para la esterificación y el material descargado de hidrogenación para la obtención de 1,6-hexandiol es en tal caso de 2,5:1 a 0,8:1, preferible de 1,5:1 a 0,9:1. El material descargado de hidrogenación contiene en general 60 a 90 % en peso de 1,6-hexandiol, 2 a 10 % en peso de 1,5-pentandiol, 1,4-butandiol, 1,2-ciclohexandiol y 1,4-ciclohexandiol (respectivamente menos de 5 % en peso), además hasta 5 % en peso de monoalcoholes como, por ejemplo, n-butanol, n-pentanol y n-hexanol y 1 a 10 % en peso de compuestos oligoméricos o poliméricos con alto punto de ebullición respecto de 1,6-hexandiol.

Particularmente se prefiere usar una parte del material descargado de hidrogenación después de la separación por destilación de compuestos con bajo punto de ebullición y compuestos con alto punto de ebullición para la esterificación de la SAD en la etapa c) del proceso de la invención. Por compuestos con bajo punto de ebullición y alto punto de ebullición deben entenderse en este caso compuestos que hierven a menor o mayor temperatura que los dioles contenidos en el material descargado de hidrogenación.

Para la esterificación en la etapa c) del proceso de la invención, a la SAD se agrega un diol, principalmente un alfa, omega-diol como 1,6-hexandiol o una mezcla de dioles. Como mezcla de dioles puede servir una cantidad parcial del material descargado de hidrogenación o una cantidad parcial del material descargado de hidrogenación después de la separación de compuestos con bajo y alto punto de ebullición. La proporción de masa entre SAD y dioles es en tal caso de 1 a 0,2 hasta 1 a 0,8, preferible de 1 a 0,3 hasta 1 a 0,7, particularmente preferible de 1 a 0,4 hasta 1 a 0,6.

La remoción de agua según la etapa b) y la esterificación según la etapa c) del proceso de la invención se realizan preferiblemente en una etapa de proceso. Para esto pueden usarse reactores con dispositivos para revolver, tubos de flujo y/o columnas. La remoción de agua y la esterificación se efectúan en al menos un reactor con columna de destilación añadida. A fin de alcanzar una conversión completa en el caso de la esterificación de los ácidos carboxílicos y una remoción de agua completa se opera con 2 a 6, preferible con 3 a 5 reactores conectados en serie con una columna añadida.

La reacción de esterificación para producir oligo- y/o poliésteres de la SAD así como de acuerdo con la etapa c) del proceso de la invención puede proceder sin adición de un catalizador. Pero para elevar la velocidad de la reacción puede adicionarse un catalizador para la esterificación. En tal caso puede tratarse de un catalizador homogéneo, disuelto o de un catalizador heterogéneo.

Como catalizadores homogéneos para la esterificación pueden mencionarse a manera de ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos como ácido p-toluenosulfónico, heteropoliácidos como ácido volframatofosfórico o ácidos de Lewis como, por ejemplo, compuestos de aluminio, vanadio, titanio, boro. Se prefieren ácidos minerales, principalmente ácido sulfúrico. La proporción en peso entre el catalizador homogéneo y el ácido carboxílico es por lo regular de 0,0001 a 0,5, preferible de 0,001 a 0,3.

Como catalizadores heterogéneos son adecuados materiales ácidos o superácidos, por ejemplo óxidos de metal, ácidos y superácidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , filosilicatos o zeolitas todos los cuales pueden estar fortificados con residuos de ácido mineral tales como sulfatos o fosfatos para el reforzamiento de ácido, o intercambiadores iónicos orgánicos con grupos de ácido sulfónico o de ácido carboxílico. Los catalizadores sólidos pueden emplearse como lecho fijado o como suspensión.

Preferiblemente se esterifica sin catalizador.

La temperatura de fondo en los reactores con columna añadida es de 200 a 250°C. La esterificación y la remoción de agua pueden realizarse a presiones de 0,1 a 5 bar, preferible de 0,5 a 3 bar, particularmente preferible a 1 bar. El tiempo de residencia calculado sobre todos los tanques con dispositivos para revolver es de 0,5 a 12 horas, preferible de 1 a 11 horas, particularmente preferible de 2 a 10 horas.

Como producto de cabeza de las columnas añadidas se obtiene el agua contenida en la SAD y generada durante la esterificación. El producto de cabeza puede contener además subproductos orgánicos como, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos inferiores, por ejemplo ácido fórmico.

Como producto de fondo del último reactor se produce una mezcla de oligo- y poliésteres que se ha formado de los ácidos carboxílicos contenidos en la SAD, los ciclodioles y los dioles adicionados. En el producto de fondo están contenidos, además, los dioles no convertidos. Esta mezcla se usa para la hidrogenación catalítica a continuación en la etapa d) del proceso de la invención.

La integridad de la conversión de los grupos carboxilo libres presentes en la mezcla de ácidos carboxílicos se establece con el número ácido (mg de KOH/g) medido después de la esterificación. Este asciende, respecto del

ácido adicionado opcionalmente como catalizador, a 1 hasta 20, preferible a 2 hasta 15, particularmente preferible a 5 hasta 10 mg de KOH/g.

5 Si como catalizador se ha usado para la esterificación un ácido disuelto, la mezcla de ésteres se neutraliza de modo conveniente con una base, en cuyo caso por equivalente de ácido del catalizador se adicionan 1 a 1,5 de equivalentes de base. Como bases se usan por lo regular óxidos, carbonatos, hidróxidos o alcoholatos de metal alcalino y alcalinotérreo, o aminas en sustancias o disueltos en el alcohol de esterificación.

10 La hidrogenación de la mezcla de oligo- y/o poliésteres así como la hidrogenación en la etapa d) del proceso de la invención se efectúa catalíticamente en la fase líquida en presencia de catalizadores dispuestos de modo fijo o suspendidos, preferiblemente dispuestos de modo fijo. Se opera a temperaturas entre 100 y 350°C, preferible 120 y 300°C, particularmente preferible 140°C y 280°C y presiones de 30 a 350 bares, preferible 40 a 320 bares, particularmente preferible 50 a 300 bares. La carga de catalizador es de 0,2 a 1,5 kg de oligoéster/kg de catalizador x h.

15 La hidrogenación de la mezcla de oligo- y/o poliésteres así como la hidrogenación en la etapa d) del proceso de la invención puede realizarse fundamentalmente en solo un reactor. Este procedimiento posee, sin embargo, desventajas: las hidrogenaciones de ésteres son muy exotérmicas y tienen que realizarse, además, a temperaturas altas. De esta manera, la temperatura de hidrogenación de acuerdo con US-A 3,524,892, donde la hidrogenación de los oligoésteres producidos a partir de SAD se efectuó en presencia de cromito de cobre reforzado por óxido de bario, fue de 260 a 270 °C. Para la disipación segura de calor del reactor tuvo que hacerse un gran esfuerzo.

20 Por lo tanto, la hidrogenación de la mezcla de oligo- y/o poliésteres así como la hidrogenación en la etapa d) del proceso de la invención se realiza preferiblemente en al menos dos reactores conectados en serie. Si se emplean catalizadores de lecho fijo, puede hacerse pasar la alimentación de hidrogenación sobre el catalizador en modo de fase líquida o en modo de chorro. Al trabajar en modo de fase líquida se introduce gas de hidrógeno al reactor inundado con la mezcla líquida de reacción, en cuyo caso el hidrógeno pasiviza el lecho de catalizador en burbujas de gas ascendentes. Al trabajar en modo de chorro, la mezcla líquida de ésteres en el reactor que se encuentra a presión de hidrógeno, se hace deslizar sobre el lecho de catalizador dispuesto allí, en cuyo caso se forma una delgada película de líquido.

25 De acuerdo con una forma particularmente preferida de realización se usan varios reactores, en cuyo caso en el primer reactor la parte preponderante de los ésteres se hidrogena hasta una conversión de 80 a 98%, preferible de 90 a 95 %. El primer reactor es operado preferiblemente con circuito de líquido para disipar calor a través de intercambiadores de calor y el siguiente o los siguientes reactores son operados preferiblemente en paso directo, sin circulación para completar la conversión. Este método se denomina método de circulación.

30 La hidrogenación de la mezcla de oligo- y/o poliésteres, así como la hidrogenación en la etapa d) del proceso de la invención pueden efectuarse de modo discontinuo, pero preferiblemente de modo continuo.

35 La hidrogenación de la mezcla de oligo- y/o poliésteres, así como la hidrogenación en la etapa d) del proceso de la invención, se realiza en general con la mezcla de ésteres que contiene dioles en exceso, la cual se produce durante la esterificación, sin solvente adicional. Pero también puede ser ventajoso operar en presencia de un solvente inerte en las condiciones de reacción. Como solventes se consideran, por ejemplo, todos los dioles usados para la esterificación, además tetrahidrofurano, dioxano y monoalcoholes con 1 a 6 átomos de carbono como, por ejemplo, metanol, etanol, propanoles, n-butanol, n-hexanol o mezclas de los compuestos mencionados. La cantidad de solvente es en tal caso de 5 a 50 % en peso, preferible 10 a 30 % en peso, respecto de la mezcla de ésteres.

40 Se prefiere realizar la hidrogenación de la mezcla de oligo- y/o poliésteres, así como la hidrogenación en la etapa d) del proceso de la invención sin solventes.

45 De acuerdo con la invención, a la mezcla de ésteres producida durante la esterificación se adiciona una base seleccionada del grupo constituido por alcoholatos de litio, sodio y potasio, particularmente preferible metilato de sodio. La cantidad de base asciende en tal caso a 20 hasta 180 ppm, preferible 30 a 90 ppm, respecto de la mezcla de ésteres. En una mezcla de ésteres con número ácido residual > 1 mg KOH / g, se neutralizan los ácidos residuales solo en cantidades insignificantes. La base adicionada sirve para suprimir la formación de subproductos que de otra manera podrían generarse durante la hidrogenación, como, por ejemplo, hexanol o compuestos de ésteres.

50 La hidrogenación de la mezcla de oligo- y/o poliésteres, así como la hidrogenación en la etapa d) del proceso de la invención se efectúa en presencia del precursor del cuerpo moldeado del catalizador que, además de óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio, circonio o hierro, también contiene además cobre metálico, hojuelas de cobre, cemento pulverulento, grafito o una mezcla como la ya descrita en el proceso de hidrogenación de los oligo- y poliésteres de la SAD con dioles. El catalizador y su preparación están descritos en WO 2004/085356, WO 2006/005505 y WO 2007/006719.

55 Los cuerpos moldeados se activan antes del empleo como catalizador de una manera conocida per se, mediante el tratamiento con medios reductores. La activación se efectúa, o bien de antemano en un horno de reducción, o

después de incorporar al reactor. Si el precursor del catalizador se ha activado previamente en el horno de reducción, se incorpora al reactor y se recubre con solución de hidrogenación directamente bajo presión de hidrógeno.

5 Durante la hidrogenación de la mezcla de oligo- y/o poliésteres así como durante hidrogenación en la etapa d) del proceso de la invención se logra una alta conversión de oligo- y poliésteres. La conversión en presencia de los catalizadores de acuerdo con la invención es de más del 95 %, particularmente preferible más de 99 %. Los oligo- y poliésteres no convertidos representan los compuestos con alto punto de ebullición respecto de 1,6-hexandiol y se producen al destilar como productos de fondo.

10 Para la esterificación de la SAD se prefiere usar una parte del material descargado de la hidrogenación según la etapa e) del proceso de la invención, el cual representa una mezcla de dioles, en lugar de 1,6-hexandiol puro. La ventaja de este método consiste en que otros dioles, como 1,5-pentandiol, 1,4-butandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,2-ciclohexandiol, que en parte representan subproductos, reemplazan el 1,6-hexandiol. De esta manera se disminuyen esencialmente las pérdidas de 1,6-hexandiol que llega a las reacciones secundarias

15 El material descargado de hidrogenación se libera en una primera columna de compuestos con alto y con bajo punto de ebullición respecto de los dioles 1,6-hexandiol, 1,5-pentandiol, 1,4-butandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,2-ciclohexandiol. La columna posee 1 a 30 platos teóricos. Se opera a temperaturas de fondo de 120 a 250 °C y presiones de 5 a 500 mbar.

20 El producto de cabeza contiene 75 a 95 % en peso de 1,6-hexandiol, 3 a 10 % en peso de 1,5-pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-ciclohexandiol y 1,4-ciclohexandiol (respectivamente, menos de 5 % en peso), además hasta 5 % en peso de monoalcoholes como, por ejemplo, n-butanol, n-pentanol y n-hexanol y menos de 5 % en peso de componentes con alto punto de ebullición respecto de 1,6-HDO. En el producto de fondo no están contenidos oligo- y poliésteres no convertidos. Puesto que la conversión de oligo- y poliésteres es de hasta  $\geq 97$  %, el producto de fondo contiene  $\leq 3$  % de productos hidrogenables en 1,6-hexandiol. Por lo tanto pueden descartarse.

25 El destilado obtenido se hace pasar a una segunda columna en la que se efectúa una purificación fina del 1,6-hexandiol. En tal caso se logran purezas de 1,6-hexandiol de  $> 97$  %.

En una forma particularmente preferida de realización de la esterificación de acuerdo con la etapa c) del proceso de la invención se reintroduce una parte del material descargado de la hidrogenación liberado de compuestos con alto y bajo puntos de ebullición a la esterificación en la etapa c). Esta variante posee la ventaja adicional de que las corrientes de producto se reducen en tamaño en el proceso.

30 El proceso de acuerdo con la invención permite de esta manera obtener 1,6-hexandiol puro de manera económica a partir de un producto de desecho.

No fue previsible que el catalizador de acuerdo con la invención, en el caso de usar oligoésteres como la alimentación y números de ácido de 1 a 20, retuviera una alta actividad por tiempos de reacción largos (ejemplo: 900 horas) junto con una alta resistencia a la presión lateral y con esto una resistencia mecánica alta.

35 Un factor adicional es que de acuerdo con la invención con  $\geq 95$  % se logran rendimientos claramente más altos de 1,6-hexandiol que en el estado de la técnica.

### Ejemplo de realización

Preparación de 1,6-hexandiol (1,6-HDO) a partir de una solución de ácido dicarboxílico (SAD) mediante esterificación con una mezcla de dioles, subsiguiente hidrogenación y procesamiento

40 1. Combinación de una mezcla de ácido dicarboxílico- hexandiol crudo

La solución de ácido dicarboxílico usado se obtuvo mediante extracción de un material descargado de la reacción, el cual provenía de la oxidación de ciclohexano con aire.

45 La mezcla de 1,6-hexandiol crudo se preparó por separación de compuestos con alto y bajo puntos de ebullición (respecto de los dioles) por medio de destilación a partir del material descargado de la hidrogenación de los oligo- y poliésteres (véase 4a/b.).

50 A 750 kg de una SAD (número ácido: 267 mg KOH/g), que contiene entre otras cosas ácido adípico (AAD, 21 % en peso), ácido 6-hidroxicaproico (AHC, 18 % en peso) y agua (45 % en peso), proporcionalmente en forma de oligómeros, se adicionaron 337 kg de una mezcla de 1,6-hexandiol crudo. La carga de 1,6-HDO crudo contiene, entre otros, 1,6-hexandiol (cerca de 80 % en peso), 1,5-pentandiol, 1,4-butandiol, 1,4-ciclohexandiol y 1,2-ciclohexandiol. La solución acuosa generada (mezcla de SAD-HDO) contenía 1,6-HDO (23 % en peso), AAD (15 % en peso) y AHC (12,0 % en peso) como componentes principales (proporcionalmente en forma de oligómeros).

## 2. Preparación de una mezcla oligomérica de ésteres

La mezcla de SAD-HDO de la etapa 1 se dosificó continuamente a un evaporador (etapa de deshidratación, 150 °C, presión ambiental) a un caudal de 260 g/h. En tal caso se destilaron agua y los componentes con bajo punto de ebullición (98 g/h). El material descargado del fondo se transfirió a continuación a una cascada de calderas de 5 etapas (174 g/h, 220 °C, 1-1,4 bar abs.), en la cual la esterificación se llevó hasta una conversión casi completa (NA (número ácido) < 10 mg KOH/g, 98% de conversión). En la cascada de esterificación se destilaron asimismo componentes con bajo punto de ebullición (12 g/h), que se reintrodujeron a la etapa de deshidratación. Como material descargado del fondo se obtuvo una mezcla oligomérica que contiene principalmente ésteres de los derivados de ácido carboxílico y dioles introducidos originalmente (162 g/h, 62 % de rendimiento en peso, respecto de la alimentación total).

## 3. Hidrogenación de la mezcla oligomérica de ésteres

Los ésteres oligoméricos de la etapa 2 se mezclaron con 60 ppm de metilato de sodio y a continuación se hidrogenaron de modo continuo sobre un catalizador de Cu. El catalizador se preparó y se activó de acuerdo con la WO 2007/6719, ejemplo 3.

El sistema de reactores estaba compuesto de un reactor principal (reactor de tubo, 400 mL, 600 g de catalizador) y un reactor posterior (reactor de tubo, 100 mL, 150 g de catalizador). La alimentación de hidrogenación se hizo pasar en modo de goteo sobre el catalizador dispuesto de manera fija. A fin de disipar el calor que se iba desarrollando durante la hidrogenación, el reactor principal fue operado con ciclo de líquido, el reactor posterior fue operado en paso directo. El reactor de hidrogenación fue operado 900 h a 240 °C / 255 bar de H<sub>2</sub>. A una alimentación de 240 g/h (carga de catalizador = 0,60 kgL<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, reactor principal) se logró una conversión de 98 %. El material descargado de la hidrogenación se despresurizó a continuación en un recipiente a la presión ambiental y se enfrió a la temperatura del ambiente. Se obtuvieron descargas cuyo contenido de 1,6-hexandiol era de 72 % en peso. La hidrogenación procedió con > 95 % de rendimiento a 1,6-HDO (el rendimiento se refiere a los componentes de C6 presentes en la SAD, que pueden conducir a 1,6-HDO mediante la hidrogenación: ácido 6-hidroxicaproico, ácido 6-oxocaproico (ácido 5-formilvalérico), ácido adípico y ácido dihidromucónico). El catalizador se desmontó y se analizó a continuación. El catalizador desmontado presentó una resistencia a la presión lateral de 31 N (catalizador original: 48 N).

El contenido de 1,6-hexandiol se determinó por CG (cromatografía de gases): DB-5 (Agilent J&W), 30 m x 0,2 mm x 1 mm; perfil de temperatura: 60°C (5 min) → 220°C (16°C/min, 10 min) → 260°C (20°C/min, 21 min) → 290°C (20°C/min, 10 min). Como estándar interno se usó éter dimetilico de dietilenglicol (EDMEG), tR(EDMEG) = 8,8 min, tR(1,6-HDO) = 11,8 min.

## 4 a Separación de compuestos con puntos alto y bajo de ebullición del material descargado de la hidrogenación

En un destilador con columna añadida (DN50, accesorios incorporado de 1 m, empaque de tejido 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) se separaron los materiales descargados de hidrogenación (917 g) de la etapa 3 por medio de destilación. A 1 bar y 150 °C de temperatura de fondo se extrajeron los compuestos con bajo punto de ebullición (25 g). A continuación se redujo la presión a 150 mbar y la temperatura de fondo se elevó hasta 225 °C. El destilado obtenido se reintrodujo al 30 % a la columna en la cabeza; la parte preponderante se recogió. Se obtuvieron 840 g de destilado (contenía, entre otros, 79 % en peso de 1,6-HDO, 9 % en peso de 1,5-PDO). Los componentes con alto punto de ebullición se enriquecieron en el fondo (41 g, 4,5 % en peso). Una parte del destilado recolectado se mezcla como carga de 1,6-HDO crudo con la SAD (véase etapa 1), en cuyo caso la otra parte se transfiere a la destilación de purificación.

## 4 b Destilación de purificación

Un material de carga de 1,6-HDO crudo proveniente de la separación de compuestos con alto punto de ebullición se destiló de modo fraccionado a 50 mbar (proporción de retorno de 10 : 1, extracción de cabeza de cerca de 50 g/h). Después de la separación de otros dioles con bajo punto de ebullición (entre otros, 1,5-pentandiol) pudo obtenerse 1,6-HDO con una pureza de > 97 %.

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Proceso para la hidrogenación de oligo- y/o poliésteres que pueden obtenerse mediante esterificación de una solución de ácido dicarboxílico con un diol o mezcla de dioles, en cuyo caso a la mezcla de ésteres producida se dosifica una base seleccionada del grupo constituido por alcoholato de litio, de potasio y de sodio, y en cuyo caso la hidrogenación se realiza por medio de un cuerpo moldeado de catalizador cuyo precursor puede producirse según proceso en el que
- (i) se proporciona un material de óxido que comprende óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio, circonio o hierro,
- 10 (ii) al material de óxido se adiciona cobre metálico pulverulento, hojuelas de cobre, cemento pulverulento, grafito o una mezcla de los mismos
- (iii) la mezcla resultante de (ii) se moldea en un cuerpo moldeado en cuyo caso el material de óxido puede obtenerse mediante precipitación simultánea o sucesiva del componente activo cobre, el componente aluminio y el componente al menos uno de los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio y secado y calcinación subsiguientes y después del moldeamiento según la etapa (iii) el cuerpo moldeado del catalizador se calcina una vez más.
- 15 **2.** Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** L el material de óxido comprende
- (a) óxido de cobre con un contenido en el rango de  $50 \leq x \leq 80$ , preferentemente  $55 \leq x \leq 75$  % en peso,
- (b) óxido de aluminio con un contenido en el rango de  $15 \leq y \leq 35$ , preferentemente  $20 \leq y \leq 30$  % en peso y
- (c) al menos uno de los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio o circonio con un contenido en el rango de  $2 \leq z \leq 20$ , preferible  $3 \leq z \leq 15$  % en peso,
- 20 cada uno respecto del peso total del material de óxido después de la calcinación, en cuyo caso se cumple:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , principalmente  $95 \leq x + y + z \leq 100$ , en cuyo caso el cemento no se cuenta como material de óxido en el sentido de arriba.
- 3.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** adicionando el cobre metálico pulverulento, las hojuelas de cobre, el cemento pulverulento o el grafito o la mezcla de los mismos en un contenido en el rango de 0,5 a 40 % en peso, respecto del peso total del material de óxido después de la primera calcinación.
- 25 **4.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los dioles usados para la esterificación son alfa, omega-dioles con dos a doce átomos de carbono o mezclas de estos dioles.
- 5.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado que se obtiene de la etapa (iii) se trata además con agua hirviendo y/o vapor.
- 30 **6.** Proceso para la preparación de 1,6-hexandiol que comprende las siguientes etapas
- a) Oxidación de ciclohexano con oxígeno o gases que contienen oxígeno para obtener mezclas de ciclohexanol, ciclohexanona y ácidos carboxílicos con hasta seis átomos de carbono,
- b) conversión de la mezcla de reacción obtenida según a) con agua y remoción de la solución de ácido dicarboxílico de la mezcla líquida de reacción bifásica,
- 35 c) esterificación de la solución obtenida a partir de b) con un alcohol,
- d) hidrogenación catalítica de la mezcla de ésteres obtenida de c) y
- e) destilación del material descargado de la hidrogenación obtenido de d),
- caracterizado porque** la esterificación se realiza en c) con al menos un diol con dos a doce átomos de carbono, a la mezcla de ésteres producida en c) se dosifica una base seleccionada del grupo constituido por alcoholato de litio, de potasio y de sodio, y se hidrogena la mezcla de esterificación obtenida en c) en la fase líquida en presencia de un cuerpo moldeado de catalizador, cuyo precursor puede obtenerse
- 40 (i) mediante el suministro de un material de óxido después de una primera calcinación, el cual contiene óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, volframio, molibdeno, titanio, circonio o hierro,
- (ii) mediante adición de cobre metálico pulverulento, hojuelas de cobre, cemento pulverulento, grafito o una mezcla al material de óxido de la etapa i)
- 45 (iii) moldeamiento de la mezcla resultante de (ii) en un cuerpo moldeado y
- (iv) una segunda calcinación del cuerpo moldeado obtenido de la etapa (iii).

7. Proceso según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la oxidación de ciclohexano mencionada en la etapa (a) se realiza en presencia de un catalizador.
8. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado porque** la fase acuosa obtenida en la etapa (b) se hidrogena catalíticamente a una temperatura en el rango de 10 a 200°C y una presión de 1 a 100 bares.
- 5 9. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque** la esterificación en la etapa (c) se realiza con 1,6-hexandiol.
- 10 10. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque** para la esterificación en la etapa c), en lugar de al menos un diol con dos a doce átomos de carbono, se usa una parte del material descargado de hidrogenación obtenido en la etapa (e).
- 10 11. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado porque** para la esterificación en la etapa c) se usa una parte del material descargado de hidrogenación obtenido en la etapa (e), en cuyo caso se habían separado de todo el material descargado de hidrogenación previamente los compuestos con puntos alto y bajo de ebullición.
12. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado porque** la mezcla de ésteres usada para la hidrogenación en la etapa d) posee un número ácido de 1 a 20 mg KOH/g.
- 15 13. Proceso según una de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizado porque** la hidrogenación catalítica de la mezcla de ésteres según la etapa d) se realiza en la fase líquida en al menos dos reactores, en cuyo caso el primer reactor es operado para disipar calor con reciclaje de líquido, el segundo reactor es operado para llevar a cabo la reacción en paso directo, sin reciclaje de líquido.