(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 415 156**

(51) Int. CI.:

C07C 29/145 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)
C07C 35/14 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 51/31 (2006.01)
C07C 59/185 (2006.01)
C07C 59/01 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10711879 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2417088**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol**

(30) Prioridad:

07.04.2009 EP 09157511

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2013

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

PINKOS, ROLF;
BREUNINGER, DANIEL y
TEBBEN, GERD-DIETER, DR.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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 1,6-hexanodiol

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol, preferentemente con al menos un 99,5 % de pureza, que está prácticamente exento de 1,4-ciclohexanodioles, a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos que se obtiene como producto secundario de la oxidación catalítica de ciclohexano para dar ciclohexanona/ciclohexanol con oxígeno o gases que contienen oxígeno, y mediante extracción de agua de la mezcla de reacción, mediante hidrogenado de la mezcla de ácidos carboxílicos, esterificado e hidrogenado de una corriente parcial para dar 1,6-hexanodiol.

1,6-hexanodiol representa un componente monómero buscado, que se emplea predominantemente en el sector de poliéster y poliuretano.

Las disoluciones acuosas de ácidos carboxílicos, que se producen en la oxidación catalítica de ciclohexano para dar ciclohexanol y ciclohexanona (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed. 1987, vol. A8, página 49) como productos secundarios, a continuación llamada disolución de ácidos dicarboxílicos (DCL), contienen (calculado sobre base anhidra en % en peso) en general entre un 10 y un 40 % en peso de ácido adípico, entre un 10 y un 40 % de ácido 6-hidroxicaprónico, entre un 1 y un 10 % de ácido glutárico, entre un 1 y un 10 % de ácido 5-hidroxivalérico, entre un 1 y un 5 % de 1,2-ciclohexanodioles, entre un 1 y un 5 % de 1,4-ciclohexanodioles, entre un 2 y un 10 % de ácido fórmico, entre un 0,5 y un 5 % de 4-hidroxiciclohexanona, entre un 0,5 y un 10 % ácido 6-oxocaprónico, así como una pluralidad de otros ácidos mono- y dicarboxílicos, ésteres, oxo- y oxa-compuestos, cuyos contenidos aislados no sobrepasan un 5 % en general. A modo de ejemplo cítense ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido 4-hidroxibutírico, y ácido 2-, o bien 3-hidroxiadípico.

La WO2008/152001 describe un procedimiento para la ciclación catalítica de ácido 6-hidroxicaprónico que contiene ácido adípico para dar ε-caprolactona.

La DE 10 2004 054047 describe un procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol a partir de mezclas de ácidos carboxílicos que contienen ácido adípico y ácido 6-hidroxicaprónico, que están impurificadas con 1,4-ciclohexanodiol. En este procedimiento se esterifica en primer lugar la mezcla de ácidos carboxílicos, a continuación se libera de 1,4-ciclohexanodiol mediante destilación, y finalmente se hidrogena para dar diol. La WO 2006/005504 describe un procedimiento similar, en el que las impurezas 1,4-ciclohexanodiona y 1,4-ciclohexanodiol se eliminan mediante hidrogenado selectivo tras el paso de hidrogenado, y antes de separación de 1,4-ciclohexanodiol, mediante lo cual se puede obtener 1,6-hexanodiol especialmente puro.

Por la DE 2 321 101 y la DE 1 235 879 es conocido el hidrogenado de estas disoluciones acuosas de ácido dicarboxílico a temperaturas de 120 a 300ºC, y presiones de 50 a 700 bar en presencia de catalizadores que contienen predominantemente cobalto para dar 1,6-hexanodiol como producto principal. Las descargas de hidrogenado se elaboran preferentemente mediante destilación. En este caso, tampoco con gasto de destilación extremadamente elevado se consigue, o no se consigue apenas de manera incompleta, separar de 1,6-hexanodiol los 1,4-ciclohexanodioles no modificados en el hidrogenado, de modo que los 1,4-ciclohexanodioles, que estaban ya contenidos inicialmente en la DCL, se encuentran de nuevo en el 1,6-hexanodiol con un contenido de un 2 a un 5 % en peso generalmente.

Para evitar este problema son conocidas algunas propuestas de solución.

En la US 3 933 930 se describe la reacción de 1,4-ciclohexanodiol en disoluciones acuosas de ácido adípico y ácido 6-hidroxicaprónico para dar ciclohexanol, ciclohexano y/o ciclohexeno, hidrogenándose previamente la mezcla por vía catalítica. Este procedimiento requiere el empleo de dos diferentes catalizadores de hidrogenado, uno para el hidrogenado previo, uno para el verdadero hidrogenado de ácido carboxílico.

Según la DE-OS 2 060 548 se obtiene 1,6-hexanodiol muy puro mediante cristalización. También este procedimiento es muy costoso, y está vinculado además a pérdidas de rendimiento considerables.

Otra posibilidad de obtención de 1,6-hexanodiol altamente puro consiste en hidrogenar ácido adípico puro, o adipato puro, en lugar de DCL, como se describe por K. Weissermel, H. J. Arpe en Industrielle Organische Chemie, VCH-Verlagsgemeinschaft Weinheim, 4ª edición, página 263, 1994. No obstante, en comparación con DCL, el ácido adípico puro es muy costoso. Además, la mezcla de ácidos carboxílicos que se produce en la oxidación de ciclohexanona, es un producto de degradación, que se debe alimentar a un reciclaje material desde puntos de vista de protección medioambiental. A partir de ácido adípico tampoco se puede obtener caprolactona de modo sencillo.

En la DE-A 196 07 954 se describe ya un procedimiento que explica el acceso de 1,6-hexanodiol a partir de las mezclas acuosas de ácidos carboxílicos citadas anteriormente. No obstante, este procedimiento, elegante en sí, tiene aún ciertos inconvenientes. De este modo, no se utilizan todos los componentes lineales con 6 átomos de carbono, presentes en la DCL, para la obtención de 1,6-hexanodiol. A modo de ejemplo, el ácido 6-oxocaprónico presente se pierde en el proceso, y también reduce los rendimientos de destilación de ésteres intermediarios para la obtención de 1,6-hexanodiol mediante formación de de productos de punto de ebullición elevado. Además, el 1,6-hexanodiol no está completamente exento de 1,4-ciclohexanodioles indeseables, ya que éstos se separan eficientemente en el proceso como tales, pero llegan como 4-hidroxiciclohexanona al hidrogenado, y producen en ésta nuevamente 1,4-ciclohexanodioles, que se pueden separar de 1,6-hexanodiol sólo con dificultad. Además son identificables productos sucesivos de ácido 6-oxicaprónico en el 1,6-hexanodiol, como por ejemplo 6,6-dimetoxihexan-1-ol y 6-metoxihexan-1-ol. Estos monoalcoholes interfieren generalmente bastante en aplicaciones como polímero de dioles, ya que bloquean un extremo en la formación de cadenas. Además es desventajoso que el ácido fórmico presente en la DCL ocasione problemas de corrosión en la separación de agua antes de la etapa de esterificado, de modo que se deben emplear materiales costosos, de alto valor.

Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición un procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol que posibilitara, también partiendo de disoluciones de ácidos dicarboxílicos altamente complejas, transformar los ácidos carboxílicos lineales con 6 átomos de carbono, contenidos en las mismas, lo más completamente posible para la obtención de 1,6-hexanodiol altamente puro, y conseguir, por consiguiente, una pureza de productos equivalente, o más elevada que la conocida por el procedimiento de obtención partiendo de ácido adípico puro, sin requerir pasos de procedimiento y/o materiales adicionales y costosos.

Este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol a partir de un ácido adípico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido 6-oxocaprónico, 4-hidroxiciclohexanona, ácido fórmico y, referido a la suma de ácido adípico y ácido hidroxicaprónico, entre un 0,5 y un 5 % en peso de mezcla de ácidos carboxílicos que contiene 1,4-ciclohexanodioles, que se obtiene como producto secundario de oxidación catalítica de ciclohexano para dar ciclohexanona/ciclohexanol con oxígeno o gases que contienen oxígeno, mediante extracción de agua de la mezcla de reacción, mediante esterificado e hidrogenado de una corriente parcial para dar 1,6-hexanodiol, caracterizado porque

a) se hidrogenan por vía catalítica sólo los aldehídos y cetonas contenidos en la mezcla acuosa de ácidos carboxílicos a una temperatura de hidrogenado de 50 a 200ºC, y a una presión de reacción de 5 a 25 bar absolutos, para dar los correspondientes alcoholes, y en caso dado se hidrogenan dobles enlaces C-C para dar los correspondientes compuestos saturados, y se degrada más de un 50 % en peso de ácido fórmico contenido en la mezcla,

b) los ácidos mono- y dicarboxílicos contenidos en la mezcla acuosa de reacción, tras deshidratación, se hacen reaccionar con un alcohol de bajo peso molecular para dar los correspondientes carboxilatos,

c) la mezcla de esterificado obtenida se libera de alcohol excedente y productos de bajo punto de ebullición en una primera etapa de destilación,

d) a partir del producto de cola en una segunda etapa de destilación se lleva a cabo una separación en una fracción de éster empobrecida en 1,4-ciclohexanodioles, y una fracción que contiene 1,4-ciclohexanodioles,

e) la fracción de éster de (d) se hidrogena por vía catalítica, y mediante destilación del producto de hidrogenado se obtiene 1,6-hexanodiol de modo conocido en sí.

El hidrogenado de una DCL es muy complejo, ya que están contenidos muchos compuestos que pueden interferir en el verdadero hidrogenado, o bien se pueden hidrogenar concomitantemente en caso dado, lo que puede dificultar la siguiente elaboración. No era trivial, sino sorprendente, que el hidrogenado de aldehídos en el paso a) se llevara a cabo tan selectivamente que los ácidos hidroxicarboxílicos con 6 átomos de carbono contenidos en la DCL no se hicieron reaccionar ya en este paso para dar 1,6-hexanodiol. Si este hubiera sido el caso, a continuación, en el paso de procedimiento d) del procedimiento según la invención, se separaría el 1,6-hexanodiol producido junto con los 1,4-ciclohexanodioles, y por consiguiente se reduciría el rendimiento en 1,6-hexanodiol. Por lo demás era sorprendente que el catalizador empleado, a pesar del medio corrosivo, presenta un período de vida elevado, de modo que no se pudo reducir la formación de productos de punto de ebullición elevado en el proceso, pudiéndose reducir claramente el rendimiento y pureza de 1,6-hexanodiol. Por lo demás no era previsible que se degradara ácido fórmico al menos en un 50 %, y por consiguiente las siguientes etapas estuvieran menos afectadas por corrosión.

El esterificado se puede llevar a cabo sin adición de catalizadores, preferentemente bajo acción de catalizadores. Como alcoholes de bajo peso molecular, por regla general entran en consideración aquellos con 1 a 10 átomos de

carbono, en especial alcanoles con 1 a 8 átomos de carbono. También dioles, como butanodiol o pentanodiol, entran en consideración en principio.

Los alcoholes preferentes técnicamente, a emplear para el esterificado, son n- o i-butanol, y en especial metanol.

En el caso de esterificado con metanol se procede de modo que en la etapa de destilación (d) se obtiene una fracción de carboxilato de metilo, liberada de 1,4-ciclohexanodioles, en la cabeza de la columna, y una fracción de cola que contiene los productos de punto de ebullición elevados y los 1,4-ciclohexanodioles, y se hidrogena por vía catalítica la fracción de carboxilato en la etapa de hidrogenado (e).

En el procedimiento según la invención, conceptos como a través de la cabeza, o bien a través de la cola, significan respectivamente la extracción por encima, o bien por debajo de la alimentación de una unidad de destilación, como una columna.

Como se representa en la figura 1, si la disolución de ácido dicarboxílico (DCL) se hidrogena, tras deshidratado, junto con un alcohol con 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente metanol, se alimenta al reactor de esterificado R_1, esterificándose los ácidos carboxílicos. La mezcla de esterificado obtenida llega entonces a la columna K_1, en la que se separa por destilación el alcohol excedente (ROH), agua y productos de bajo punto de ebullición (LS) a través de la cabeza, y se extrae la mezcla de ésteres (EG) como cola, y se alimenta a la columna K_2. En esta columna se fracciona la EG en una fracción de éster (EF) liberada en gran medida de 1,4-ciclohexanodioles (máximo aún un 5 % en peso, preferentemente menos de un 1 % en peso de 1,4-ciclohexanodioles contenidos en la alimentación), y una fracción de cola constituida por productos de punto de ebullición elevado (HS) y cis- y trans-1,4-ciclohexanodioles (1,4-CHDO). La fracción de éster se hidrogena entonces para dar 1,6-hexanodiol y alcohol de esterificado, y en K_3 se purifica mediante destilación 1,6-hexanodiol.

Para el aumento del rendimiento total de productos de valor con 6 átomos de carbono, como se describe en la figura 2, la mezcla de productos de punto de ebullición elevado que se forman en la columna 2 se hace reaccionar de nuevo adicionalmente con alcohol de esterificado ROH (R3), a continuación se libera de alcohol excedente ROH en otra columna K_4, y en una columna K_5 se separa en productos de punto de ebullición elevado, que contienen los 1,4-ciclohexanodioles, y una mezcla de ésteres adicional EF'. Esta EF' se puede alimentar, a modo de ejemplo, de nuevo a la columna K2 junto con la mezcla de ésteres EG.

El procedimiento según la invención se explica en particular a continuación por medio de las figuras 1 a 3.

Los pasos de procedimiento se desagregan en etapas, siendo esenciales las etapas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, así como 12, para el procedimiento, y pudiéndose reunir también las etapas 4 y 5, así como 7 y 8. Las etapas 9, 10 y 11 son facultativas, pero en caso dado razonables para el aumento de la rentabilidad del procedimiento.

Para el hidrogenado catalítico de DCL en el paso a) del procedimiento según la invención (etapa 1) sirven catalizadores que contienen al menos un metal del grupo 7 a 12 del sistema periódico, a modo de ejemplo rutenio, paladio, platino, níquel, cobalto, hierro, renio, iridio, cobre, osmio y cinc. En este caso son preferentes los metales rutenio, níquel, cobalto, renio y cobre. Estos metales se pueden emplear tanto en forma de metales, como también sus compuestos, como por ejemplo óxidos y sulfuros.

Además son preferentes mezclas o aleaciones constituidas por al menos dos de los metales del grupo 7 a 12 del sistema periódico. A modo de ejemplo cítense paladio/renio, platino/renio y cobalto/cobre.

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

Los metales o compuestos metálicos se pueden emplear sin soporte. No obstante, preferentemente se aplican sobre soportes, como por ejemplo TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, HfO_2, carbón, zeolitas o sus mezclas. Estos catalizadores soportados se pueden emplear en las más diversas formas de confección, como por ejemplo barras, comprimidos o anillos.

Cobre, níquel y cobalto se pueden emplear preferentemente en forma de níquel Raney, cobre Raney o cobalto Raney. También los catalizadores de Raney se pueden emplear en todas las formas de confección conocidas, por ejemplo como comprimidos, barras o granulados. Los catalizadores de cobre Raney son, por ejemplo, pepitas de cobre Raney, que se describen en la WO-A 99/03.801.

Para el hidrogenado de DCL 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 moldeo para dar cuerpos moldeados con un 0,1 a un 30 % de un ácido, en el que dióxido de titanio es poco soluble.

El rutenio con actividad catalítica se aplica, según procedimientos conocidos en sí, preferentemente sobre TiO_2 elaborado previamente.

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 de moldeo 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 de anatasa. Como tales ácidos son apropiados, a modo de ejemplo, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético o ácido esteárico.

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. 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 acetilacetonato de rutenio o ruteniocarbonilo, y aplicar de modo conocido en sí sobre el soporte, lo que se denomina deposición de vapor química.

Otros materiales soporte preferentes son óxido de circonio, carburo de silicio y carbón. En especial carbón (carbón activo) tiene la ventaja de peso volumétrico reducido, con superficie y resistencia química frente a ácidos simultáneamente elevadas. Los soportes de carbón se pueden tratar previamente por oxidación, por ejemplo con aire o ácido nítrico, del mismo modo es apropiado es tratamiento con ácidos fuertes, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico. El tratamiento previo conduce en general a actividad catalítica más elevada.

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 del catalizador de rutenio se reducen mediante tratamiento con gas hidrogenado, preferentemente a temperaturas por encima de 100ºC. Los catalizadores se inertizan preferentemente antes de su empleo en el procedimiento según la invención a temperaturas de 0 a 50ºC, preferentemente a temperatura ambiente, con mezclas gaseosas oxigenadas, preferentemente con mezclas de aire-nitrógeno. También es posible incorporar el catalizador en forma oxídica en el reactor de hidrogenado, y reducir el mismo bajo condiciones de reacción.

El catalizador especialmente preferente según la invención presenta un contenido en rutenio de un 0,01 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,1 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.

La superficie de rutenio asciende en este caso a 1 hasta 20 m^2/g, preferentemente 5 a 15 m^2/g, y la superficie BET (determinada según DIN 66 131) asciende a 5 hasta 500 m^2/g, preferentemente 50 a 200 m^2/g.

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

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. El hidrogenado 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 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. En este caso, el intervalo de temperatura para el hidrogenado se sitúa entre 50 y 200ºC, preferentemente entre 70 y 180ºC, de modo especialmente preferente entre 90 y 160ºC.

La presión de reacción, esencialmente generada por hidrógeno, se sitúa entre 5 y 35 bar.

Como hidrógeno se puede emplear hidrógeno puro, pero también es posible, incluso preferente desde el punto de vista técnico, emplear el gas de escape de otro hidrogenado, a modo de ejemplo del de éster para dar 1,6-hexanodiol, completa o parcialmente para el hidrogenado.

El exceso molar de hidrógeno, referido al componente a hidrogenar, se sitúa entre un 1 y un 5000 % en moles, es preferente un 10 a un 3000 % en moles, es especialmente preferente un 50 a un 1000 % en moles.

La disolución de ácido dicarboxílico (DCL) es generalmente una disolución acuosa con una fracción de agua de un 20 a un 80 % en peso. Ya que una reacción de esterificado constituye una reacción de equilibrio, en la que se produce agua, es razonable, en especial en el esterificado, por ejemplo con metanol, eliminar agua presente de la reacción, sobre todo si durante la reacción de esterificado no se puede eliminar agua, por ejemplo en forma azeotrópica. La deshidratación (etapa 2) en el paso b) se puede efectuar con un sistema de membrana, o preferentemente mediante una instalación de destilación, en la que se separa agua a través de la cabeza y ácidos monocarboxílicos superiores, ácidos dicarboxílicos y 1,4-ciclohexanodioles a través de la cola a 10 hasta 250ºC, preferentemente 20 a 200ºC, de modo especialmente preferente 30 a 200ºC, y a una presión de 1 a 1 500 mbar, de modo especialmente preferente 5 a 1 100 mbar, de modo muy especialmente preferente 20 a 1 000 mbar. En este caso, la temperatura de cola se selecciona preferentemente de modo que el producto de cola se pueda extraer 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 de un 0,01 a un 1 % en peso.

La separación de agua se puede efectuar de modo que se obtenga el agua exenta de ácido, o se puede destilar los ácidos monocarboxílicos inferiores contenidos en la DCL - esencialmente ácido fórmico, si está aún presente - en su mayor parte con el agua, preferentemente un 60 a un 95 % en peso de ácidos contenidos en la alimentación, como ácido fórmico y ácido acético, para que estos no enlacen ningún alcohol de esterificado en el esterificado. Junto con el agua se pueden separar otros componentes, por ejemplo ciclohexanol, ciclohexanona, aún presente en caso dado. Estos se pueden separar de agua, por ejemplo mediante separación de fases, y suministrar como productos de valor, por ejemplo, a la obtención de ciclohexanol/ciclohexanona.

A la corriente de ácido carboxílico de la etapa 2 se añade con mezclado alcohol ROH 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 una parte, o alcoholes con 4 átomos de carbono o superiores, en especial con 4 a 8 átomos de carbono, y preferentemente n- o i-butanol, o también n-pentanol o i-pentanol por otra parte. La proporción de mezcla de alcohol respecto a corriente de ácido carboxílico (proporción másica) puede ascender a 0,1 hasta 30, preferentemente 0,2 a 20, de modo especialmente preferente 0,5 a 10.

Esta mezcla llega como fusión o disolución al reactor de la etapa 3, en la que se esterifican los ácidos carboxílicos con el alcohol. La reacción de esterificado se puede llevar a cabo a 50 hasta 400ºC, preferentemente 70 a 300ºC, de modo especialmente preferente 90 a 200ºC. Se puede aplicar una 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 de ellos en cada caso. El tiempo de residencia necesario para el esterificado se sitúa entre 0,3 y 10 horas, preferentemente 0,5 y 5 horas. La reacción de esterificado se puede desarrollar sin la adición de un catalizador, pero para el aumento de la velocidad de reacción se añade preferentemente un catalizador. En este caso se puede tratar de un catalizador homogéneo disuelto o de un catalizador sólido. Como catalizadores homogéneos cítense, 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.

Como catalizadores sólidos son apropiados materiales ácidos o superácidos, por ejemplo óxidos metálicos ácidos y superácidos, como SiO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZrO_2, 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.

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 de KOH/g). Este asciende a 0,01 hasta 50, preferentemente 0,1 a 10, 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.

La mezcla de esterificado se alimenta a una columna de destilación en la etapa 4. 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. Del mismo modo es posible el empleo de cambiadores de iones, siendo éstos empleables de nuevo preferentemente mediante regeneración.

Si en la etapa 4 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 extraen los alcoholes de esterificado ROH excedentes, agua, así como los correspondientes ésteres de ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, 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 150ºC, preferentemente 15 y 90ºC, y en especial 25 a 75ºC. Esta corriente se puede someter a combustión, o elaborar adicionalmente de modo preferente en la etapa 12.

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

La corriente de la etapa 4, liberada sensiblemente de agua y alcohol de esterificado ROH, se alimenta a la etapa 5. En este caso se trata de una columna de destilación, en la que se efectúa la alimentación entre los componentes de bajo punto de ebullición y los componentes de punto de ebullición elevado. La columna se acciona a temperaturas de 10 a 300ºC, preferentemente 20 a 270ºC, de modo especialmente preferente 30 a 250ºC, y presiones de 1 a 1000 mbar, preferentemente 5 a 500 mbar, de modo especialmente preferente 10 a 200 mbar.

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

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 5 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. La corriente que contiene los ésteres de ácidos con 6 átomos de carbono puede llegar completamente al hidrogenado (etapa 6).

Los componentes de punto de ebullición elevado de la corriente de la etapa 4, constituidos predominantemente por 1,4-ciclohexanodioles o sus ésteres, ésteres dímeros u oligómeros, así como componentes de DCL parcialmente polímeros, no definidos con más detalle, se separan a través de la pieza de agotamiento de la columna de la etapa 5. Estos se pueden producir conjuntamente, o de modo que a través de una corriente lateral de la columna se extraiga predominantemente los 1,4-ciclohexanodioles en la pieza de agotamiento, y el resto a través de la cola. Los 1,4-ciclohexanodioles obtenidos de este modo se pueden emplear, por ejemplo, como material de partida para productos activos. Los componentes de punto de ebullición elevado, con o sin el contenido en 1,4-ciclodioles, se pueden someter a combustión.

Las etapas 4 y 5, en especial si se elaboran sólo cantidades más reducidas, se pueden reunir. A tal efecto, a modo de ejemplo en una destilación fraccionada, llevada a cabo de manera discontinua, se puede obtener la corriente de ésteres con 6 átomos de carbono de nuevo sin que los 1,4-ciclohexanodioles lleguen a la corriente guiada al hidrogenado.

El hidrogenado se efectúa por vía catalítica en fase gaseosa o líquida. Como catalizadores entran en consideración en principio todos los catalizadores homogéneos y heterogéneos apropiados para el hidrogenado de grupos carbonilo, como metales, óxidos metálicos, compuestos metálicos, o mezclas de los mismos. Se describen ejemplos de catalizadores homogéneos en H. Kropf, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo IV/1c, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1980, páginas 45 a 67, y ejemplos de catalizadores heterogéneos en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo IV/1c, páginas 16 a 26.

Preferentemente se emplean catalizadores que contienen uno o varios de los elementos de los grupos secundarios I y VI a VIII del sistema periódico de los elementos, preferentemente cobre, cromo, molibdeno, manganeso, renio, rutenio, cobalto, níquel y paladio, de modo especialmente preferente cobre, cobalto o renio.

Los catalizadores pueden estar constituidos únicamente por los componentes activos, o los componentes activos pueden estar aplicados sobre soportes. Como materiales soporte son apropiados, por ejemplo, Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, TiO_2, ZnO_2, BaO o MgO, o mezclas de los mismos.

Son especialmente preferentes catalizadores como los descritos en la EP 0 552 463. Estos son catalizadores que, en la forma oxídica, poseen la composición

$$Cu_aAl_bZr_cMn_dO_x,$$

siendo válido a > 0, b > 0, c = 0, d > 0, a > b/2, b > a/4, a > c, a > d, y designando x el número de iones oxígeno necesario para protección de electroneutralidad por unidad de fórmula. La obtención de estos catalizadores se puede efectuar, a modo de ejemplo según los datos de la EP 0 552 463, mediante precipitación de compuestos poco solubles a partir de disoluciones que contienen los correspondientes iones metálicos en forma de sus sales. Sales apropiadas son, a modo de ejemplo, halogenuros, sulfatos y nitratos. Como agente de precipitación son válidos todos los agentes que conducen a la formación de aquellas etapas intermedias insolubles, que se pueden transformar en los óxidos mediante tratamiento térmico. Etapas intermedias especialmente apropiadas son los hidróxidos y carbonatos, o bien hidrogenocarbonatos, de modo que como agente de precipitación especialmente preferente se emplean carbonatos alcalinos o carbonato amónico. Para la obtención de catalizadores es importante el tratamiento térmico de etapas intermedias a temperaturas entre 500ºC y 1000ºC. La superficie BET de los catalizadores se sitúa entre 10 y 150 m^2/g.

Otros catalizadores de hidrogenado preferentes contienen aún óxidos de La y Al, además de Cu. A modo de ejemplo, éstos se describen en la DE-A 10313702.

Preferentemente se emplean catalizadores heterogéneos que se emplean en disposición sólida o como suspensión. Si el hidrogenado se lleva a cabo en la fase gaseosa y a través de catalizador de disposición sólida, en general se aplican temperaturas de 150 a 300ºC, a presiones de 1 a 100 bar, preferentemente 15 a 70. En este caso se emplea convenientemente al menos hidrógeno como agente de hidrogenado y gas soporte en una cantidad tal que los eductos, productos intermedios y productos nunca se licuan durante la reacción. El hidrógeno excedente se conduce preferentemente en circuito, pudiéndose esclusar una parte reducida como gas de escape para la eliminación de productos inertes, como por ejemplo metano. En este caso se puede emplear un reactor, o varios reactores conectados en serie.

Si el hidrogenado se efectúa en la fase líquida con catalizador de disposición sólida o suspendido, en general se lleva a cabo a temperaturas entre 100 y 350ºC, preferentemente 120 a 300ºC, y presiones de 30 a 350 bar, preferentemente 40 a 300 bar.

El hidrogenado se puede llevar a cabo en un reactor o en varios reactores conectados en serie. El hidrogenado en fase líquida a través de un lecho fijo se puede llevar a cabo tanto en régimen de lluvia fina, como también de inundación. Según una forma de ejecución preferente se emplean varios reactores, hidrogenándose en el primer reactor la parte predominante de ésteres, y accionándose el primer reactor preferentemente con circulación de líquido para la descarga de calor, y el siguiente o los siguientes reactores preferentemente sin circulación para completar la conversión. En especial en régimen de lluvia fina no es necesario gas de circulación.

El hidrogenado se puede llevar a cabo discontinuamente, de modo preferente continuamente.

La descarga de hidrogenado está constituida esencialmente por 1,6-hexanodiol y el alcohol ROH. Otros componentes son, si se empleó la corriente total de productos de bajo punto de ebullición de la etapa 5, sobre todo 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-ciclohexanodioles, así como cantidades reducidas de monoalcoholes con 1 a 6 átomos de carbono, en caso dado éteres y agua.

En la etapa 7 (una columna de destilación), la descarga de hidrogenado se separa en el alcohol ROH, que contiene adicionalmente la mayor parte de componentes de bajo punto de ebullición adicionales, y una corriente, que contiene predominantemente 1,6-hexanodiol, además de 1,5-pentanodiol y los 1,2-ciclohexanodioles. En este caso, a una presión de 10 a 1 500 mbar, preferentemente 30 a 1 200 mbar, de modo especialmente preferente 50 a 1 000 mbar, se ajustan temperaturas de cabeza de 0 a 120ºC, preferentemente 20 a 100ºC, de modo especialmente preferente 30 a 90ºC, así como temperaturas de cola de 100 a 270ºC, preferentemente 140 a 260ºC, de modo especialmente preferente 160 a 250ºC. La corriente de substancias de bajo punto de ebullición puede ser recirculada directamente al esterificado de la etapa 3, o llegar a la etapa 9, o a la etapa 12.

La corriente de substancias que contiene 1,6-hexanodiol se purifica en la etapa 8 de la columna. En este caso se separan a través de la cabeza 1,5-pentanodiol, los 1,2-ciclohexanodioles, así como otros productos de bajo punto de ebullición, presentes eventualmente. Si se deben obtener los 1,2-ciclohexanodioles y/o 1,5-pentanodiol como productos de valor adicionales, éstos se pueden separar en una columna adicional. A través de la cola se esclusan

productos de punto de ebullición elevados, presentes eventualmente. De una corriente lateral de la columna se extrae 1,6-hexanodiol con una pureza de al menos un 99,5 %, preferentemente al menos un 99,7 %, de modo especialmente preferente más de un 99,9 %. En este caso, a una presiones de 1 a 1 000 mbar, preferentemente 5 a 800 mbar, de modo especialmente preferente 20 a 500 mbar, se ajustan temperaturas de cabeza de 50 a 200ºC, preferentemente 60 a 150ºC, y temperaturas de cola de 130 a 270ºC, preferentemente 150 a 250ºC.

Si apenas se obtienen cantidades menores de 1,6-hexanodiol, las etapas 7 y 8 se pueden reunir también en una destilación discontinua fraccionada.

Para realizar el procedimiento según la invención del modo más económico posible es razonable recuperar el alcohol de esterificado ROH, y emplearlo de nuevo para el esterificado. A tal efecto, la corriente de la etapa 4 y/o 7, que contiene predominantemente el alcohol ROH, se puede elaborar en la etapa 12. A tal efecto se emplea ventajosamente una columna en la que se separan del alcohol ROH, que se obtiene en una corriente lateral, los componentes que tienen menor punto de ebullición que el alcohol ROH a través de la cabeza, y agua y componentes que presentan punto de ebullición mayor que el alcohol OH a través de la cola. La columna se acciona convenientemente a 500 hasta 5 000 mbar, preferentemente a 800 hasta 3 000 mbar.

Conforme a otra forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención, la corriente de punto de ebullición elevado de la etapa 5 para el aumento del rendimiento total de productos de valor, referido a la DCL empleada. A tal efecto, en la etapa 9 se hace reaccionar la fracción de ésteres dímeros y oligómeros de ácido adípico, o bien ácido hidroxicaprónico, con otras cantidades de alcohol ROH, preferentemente metanol, en presencia de un catalizador. La proporción ponderal de alcohol ROH y de corriente de cola de la etapa 5 se sitúa entre 0,1 y 20, preferentemente 0,5 y 10, de modo especialmente preferente 1 a 5. Como catalizadores son apropiados en principio los ya descritos para el esterificado en la etapa 3. No obstante, preferentemente se emplean ácidos de Lewis o bases de Lewis. Son ejemplos a tal efecto compuestos o complejos de aluminio, estaño, antimonio, circonio o titanio, como acetilacetonato de circonio o titanato de tetraalquilo, como titanato de tetraisopropilo, que se aplican en concentraciones de 1 a 10 000 ppm, preferentemente 50 a 6 000 ppm, de modo especialmente preferente 100 a 4 000 ppm. Son especialmente preferentes compuestos de titanio.

El transesterificado se puede llevar a cabo de manera discontinua o continua, en un reactor o en varios reactores, calderas de agitación conectadas en serie o reactores tubulares, a temperaturas entre 100 y 300ºC, preferentemente 120 a 270ºC, de modo especialmente preferente 140 a 240ºC, y las presiones propias que se ajustan en este caso. Los tiempos de residencia requeridos se sitúan en 0,5 a 10 horas, preferentemente 1 a 4 horas.

Esta corriente de la etapa 9 se puede introducir por esclusa, a modo de ejemplo, de nuevo en la etapa 4 en el caso de esterificado con metanol. Para evitar subidas de concentración, sobre todo de 1,4-ciclohexanodioles, se debe esclusar una corriente parcial de productos de punto de ebullición elevado de la etapa 5 de manera discontinua o continua. Otra posibilidad consiste en no devolver la corriente de la etapa 9 a la etapa 4, sino separar la misma, análogamente a la etapa 4, en una etapa 10 predominantemente en alcohol ROH, que puede llegar de nuevo a la etapa 3, 9 o 12, y una corriente que contiene los ésteres.

Esta corriente de ésteres se puede devolver en principio a la etapa 5 (con la condición de evitar subidas de concentración de 1,4-ciclohexanodioles), o se separa, preferentemente en otra etapa 11, en los ésteres de ácidos con 6 átomos de carbono y, de manera más bien poco insignificante desde el punto de vista cuantitativo, en los ésteres de ácidos con 5 átomos de carbono, que se introducen por esclusa en la etapa 5, o bien directamente en la etapa 6, y por otra parte productos de punto de ebullición elevado, que contienen 1,4-ciclohexanodioles, tras lo cual se esclusan los productos de punto de ebullición elevado.

Conforme al procedimiento según la invención se pueden conseguir rendimientos de 1,6-hexanodiol de más de un 95 %, con purezas de más de un 99 %.

El procedimiento se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos, pero no se limita por los mismos de ningún modo. Los datos sobre la composición de corrientes de substancia son % en peso determinados mediante cromatografía de gases.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo sin hidrogenado de DCL)

Etapa 2 (deshidratación)

Se destilaron 0,1 kg de disolución de ácido dicarboxílico/h (ácido adípico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido 6-oxocaprónico, 1,4-ciclohexanodioles, 4-hidroxiciclohexanona, ácido glutárico, ácido 5-hidroxivalérico, ácido fórmico, agua) continuamente en una instalación de destilación (columna de plato de burbujas de tres platos, con circulación de calefacción de aceite externa, temperatura de aceite 150ºC, volumen de plato respectivamente unos 25 ml, alimentación a través de los platos de burbujas) con columna de cuerpos de relleno superpuesta (aproximadamente

4 etapas de separación teóricas, sin reflujo en la cabeza). Como producto de cabeza se obtuvieron 0,045 kg con un contenido en ácido fórmico en el agua de aproximadamente un 3 %. En la corriente de cola (5,5 kg), el contenido en agua ascendía aproximadamente a un 0,4 %.

Etapa 3 (esterificado)

Se hicieron reaccionar 5,5 kg de corriente de cola de la etapa 2 con 8,3 kg de metanol y 14 g de ácido sulfúrico. El índice de ácido de la descarga, deduciendo ácido sulfúrico, ascendía aproximadamente a 10 mg de KOH/g.

Etapa 4

En una columna se destiló la corriente de esterificado de la etapa 3 (1015 mbar, 65ºC de temperatura de cabeza, hasta 125ºC de temperatura de cola). A través de la cola se extrajeron 7,0 kg. Como producto de cola se obtuvieron 6,8 kg.

Etapa 5 (separación de 1,4-ciclohexanodiol)

En una columna de cuerpos de relleno de 50 cm se sometió a destilación fraccionada la corriente de cola de la etapa 4 (10 mbar, 75-90ºC de temperatura de cabeza, hasta 200ºC de temperatura de cola). En la cola se encontraron los 1,4-ciclohexanodioles.

Como productos de bajo punto de ebullición se separaron por destilación 0,3 kg (succinato de dimetilo, valerato de metilo, pentanoato de metilo, capronato de metilo, 1,2-ciclohexanodioles, valerolactona, 5-hidroxivalerato de metilo, glutarato de dimetilo, entre otros); como fracción que contiene predominantemente adipato de dimetilo y 6-hidroxicapronato de metilo se obtuvo 4,6 kg, que contenían aún entre un 2 y un 5 % de glutarato de dimetilo y 5-hidroxivalerato de metilo, entre un 0,2 y un 1 % de valerolactona, caprolactona, 6,6-dimetoxicapronato de metilo y 4-hidroxiciclohexanona.

Etapa 6 (hidrogenado de corriente parcial)

Se hidrogenaron continuamente 2,7 kg de mezcla de ésteres con 6 átomos de carbono de la etapa 5 en un reactor de 25 ml en un catalizador (catalizador, 70 % en peso de CuO, un 25 % en peso de ZnO, un 5 % en peso de Al_2O_3, que se había activado previamente en corriente de hidrógeno a 180ºC, condiciones de hidrogenado: alimentación 20 g/h, sin circulación, 220 bar, 220ºC). La conversión de éster ascendía a un 99,5 %, la selectividad de 1,6-hexanodiol ascendía a más de un 99 %.

Etapas 7 y 8 (purificación de hexanodiol)

Se sometieron a destilación fraccionada 2,5 kg de descarga de hidrogenado de la etapa 6 (burbuja de destilación con columna de cuerpos de relleno de 70 cm superpuesta, proporción de reflujo 2). A 1013 mar se separaron por destilación 0,5 kg de metanol, y tras aplicación de vacío (20 mbar) se separaron por destilación predominantemente los 1,2-ciclohexanodioles y 1,5-pentanodiol. Después (p.e. 146ºC) se destiló 1,6-hexanodiol con una pureza de un 99,6 %. Además de componentes poco significativos desde el punto de vista cuantitativo, en el hexanodiol se encontraba aún aproximadamente un 0,2 % de 1,4-ciclohexanodioles, así como aproximadamente un 0,02 % de 6-metoxihexan-1-ol, y un 0,1 % de 6,6-dimetoxihexan-1-ol.

Ejemplo 2 (ejemplo según la invención)

Etapa 1 (hidrogenado de DCL)

Se hidrogenaron 0,1 kg/h de disolución de ácido carboxílico en un reactor tubular (1 m de longitud, contenido 100 ml) a 120ºC y 20 bar de presión de hidrógeno, 25 litros normalizados de hidrógeno/h en 100 ml de un catalizador de Ru (5 %)/dióxido de titanio. El hidrogenado se realizó 500 h, sin que se modificara de manera digna de mención la composición de la descarga de hidrogenado. El contenido en 1,6-hexanodiol tras el hidrogenado se situaba en menos de un 0,1 % por encima que antes de hidrogenado.

Etapa 2 (deshidratación)

Se destilaron 0,1 kg/h de disolución de ácido dicarboxílico de la etapa 1 (ácido adípico, ácido 6-hidroxicaprónico, 1,4-ciclohexanodioles, ácido glutárico, ácido 5-hidroxivalérico, ácido fórmico, agua) continuamente en una instalación de destilación (columna de plato de burbujas de tres platos con circuito de calefacción de aceite externo, temperatura de aceite 150ºC, volumen de plato aproximadamente 25 ml, alimentación a través de los platos de burbujas) con columna de cuerpos de relleno superpuesta (aproximadamente 4 etapas de separación teóricas, sin reflujo en la

cabeza). Como producto de cabeza se obtuvieron 0,04 kg con un contenido en ácido fórmico en agua de aproximadamente un 0,2 %. En la corriente de cola (5,5 kg), el contenido en agua ascendía a aproximadamente un 0,4 %.

La comparación entre el ejemplo comparativo y el ejemplo según la invención muestra una cantidad claramente más reducida de ácido fórmico, mediante lo cual se obtiene un producto final más puro (véase etapa 7/8) que en el estado de la técnica.

Etapa 3 (esterificado)

Se hizo reaccionar 5,5 kg de corriente de cola de la etapa 2 con 8,3 kg de metanol y 14 g de ácido sulfúrico. El índice de ácido de la descarga, deduciendo ácido sulfúrico, ascendía aproximadamente a 10 mg de KOH/g.

Etapa 4

En una columna se destiló la corriente de esterificado de la etapa 3 (1015 mbar, 65ºC de temperatura de cola, hasta 125ºC de temperatura de cola). A través de la cabeza se extrajeron 0,7 kg. Como producto de cola se obtuvieron 6,8 kg.

Etapa 5 (separación de 1,4-ciclohexanodiol)

En una columna de cuerpos de relleno de 50 cm se sometió a destilación fraccionada la corriente de cola de la etapa 4 (10 mbar, 75-90ºC de temperatura de cabeza, hasta 200ºC de temperatura de cola). En la cola se encontraron los 1,4-ciclohexanodioles.

Como productos de bajo punto de ebullición se separaron por destilación 0,3 kg (succinato de dimetilo, valerato de metilo, pentanoato de metilo, capronato de metilo, 1,2-ciclohexanodioles, valerolactona, 5-hidroxivalerato de metilo, glutarato de dimetilo, entre otros); como fracción que contiene predominantemente adipato de dimetilo y 6-hidroxicapronato de metilo se obtuvieron 5,5 kg que contenían además entre un 2 y un 5 % de glutarato de dimetilo y 5-hidroxivalerato de metilo, entre un 0,2 y un 1 % de valerolactona y caprolactona.

Etapa 6 (hidrogenado de corriente parcial)

Se hidrogenaron 3 kg de mezcla de ésteres con 6 átomos de carbono de la etapa 5 continuamente en un reactor de 25 ml en un catalizador (catalizador, un 70 % en peso de CuO, un 25 % en peso de ZnO, un 5 % en peso de Al_2O_3, que se había activado previamente en corriente de hidrógeno a 180ºC, condiciones de hidrogenado: alimentación 20 g/h, sin circulación, 200 bar, 220ºC). La conversión de éster ascendía a un 99,5 %, la selectividad de 1,6-hexanodiol ascendía a más de un 99 %.

Etapa 7 y 8 (purificación de hexanodiol)

Se sometieron a destilación fraccionada 2,9 kg de descarga de hidrogenado de la etapa 6 (burbuja de destilación con columna de cuerpos de relleno de 70 cm superpuesta, proporción de reflujo 2). A 1013 mbar se separaron por destilación 0,6 kg de metanol, y tras aplicación de vacío (20 mbar) destilaron predominantemente los 1,2-ciclohexanodioles y 1,5-pentanodiol. Después (p. e. 146ºC) destiló 1,6-hexanodiol con una pureza de un 99,93 %. Además de componentes poco significativos desde el punto de vista cuantitativo, en el hexanodiol se encontró aún aproximadamente un 0,01 % de 1,4-ciclohexanodioles. No se encontraron 6-metoxihexan-1-ol ni 6,6-dimetoxihexan-1-ol.

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 2, etapa 1, con la diferencia de emplear como catalizador Ru (0,5 %) sobre carbón activo. El resultado de hidrogenado era equivalente al del ejemplo 2.

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 2, etapa 1, con la diferencia de emplear como catalizador Ni (10 %) sobre carbón activo a 150ºC y 50 bar. El resultado de hidrogenado era equivalente al del ejemplo 2.

Ejemplo 5

Se repitió el ejemplo 2, etapa 1, con la diferencia de emplear como catalizador Co (10 %) sobre carbón activo a 120ºC y 50 bar. El resultado de hidrogenado era equivalente al del ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de 1,6-hexanodiol a partir de un ácido adípico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido 6-oxocaprónico, 4-hidroxiciclohexanona, ácido fórmico y, referido a la suma de ácido adípico y ácido hidroxicaprónico, entre un 0,5 y un 5 % en peso de mezcla de ácidos carboxílicos que contiene 1,4-ciclohexanodioles, que se obtiene como producto secundario de oxidación catalítica de ciclohexano para dar ciclohexanona/ciclohexanol con oxígeno o gases que contienen oxígeno, mediante extracción de agua de la mezcla de reacción, mediante esterificado e hidrogenado de una corriente parcial para dar 1,6-hexanodiol, caracterizado porque

a) se hidrogenan por vía catalítica sólo los aldehídos y cetonas contenidos en la mezcla acuosa de ácidos carboxílicos a una temperatura de hidrogenado de 50 a 200ºC, y a una presión de reacción de 5 a 35 bar absolutos, para dar los correspondientes alcoholes, y se degrada más de un 50 % en peso de ácido fórmico contenido en la mezcla,

b) los ácidos mono- y dicarboxílicos contenidos en la mezcla acuosa de reacción, tras deshidratación, se hacen reaccionar con un alcohol de bajo peso molecular para dar los correspondientes carboxilatos,

c) la mezcla de esterificado obtenida se libera de alcohol excedente y productos de bajo punto de ebullición en una primera etapa de destilación,

d) a partir del producto de cola en una segunda etapa de destilación se lleva a cabo una separación en una fracción de éster empobrecida en 1,4-ciclohexanodioles, y una fracción que contiene 1,4-ciclohexanodioles,

e) la fracción de éster de (d) se hidrogena por vía catalítica, y mediante destilación del producto de hidrogenado se obtiene 1,6-hexanodiol de modo conocido en sí.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador para el hidrogenado en el paso a) contiene al menos un metal seleccionado a partir del grupo constituido por rutenio, níquel, cobalto, renio y cobre, en forma metálica o como su compuesto.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador para el hidrogenado en el paso a) contiene rutenio, cobalto o níquel soportado sobre cuerpos moldeados de dióxido de titanio o carbón activo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador para el hidrogenado en el paso a) presenta un contenido metálico en el intervalo de un 0,01 a un 10 % en peso, referido al peso total del catalizador constituido por metales con actividad catalítica y soporte, y una superficie BET en el intervalo de 5 a 500 m^2/g, medido según DIN 66 131.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador para el hidrogenado en el paso a) contiene rutenio.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el esterificado se lleva a cabo con alcoholes con 1 a 3 átomos de carbono.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el esterificado se lleva a cabo con alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el esterificado se lleva a cabo con metanol, y en la etapa de destilación (c) se obtiene una fracción de carboxilatos de metilo sensiblemente exenta de 1,4-ciclohexanodioles en la cabeza de la columna, y una fracción de cola que contiene los productos de punto de ebullición elevado y los 1,4-ciclohexanodioles, y la fracción de carboxilato de metilo se traslada a la tercera etapa de destilación (d).

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el esterificado se lleva a cabo con n- o i-butanol, y en la etapa de destilación (c) se separan los 1,4-ciclohexanodioles con los productos de bajo punto de ebullición a través de la cabeza, y los carboxilatos de butilo se obtienen como corriente lateral o como cola que contiene la misma, y se trasladan a la tercera etapa de destilación (d).

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de destilación (c) y (d) se lleva a cabo en una única columna.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de cola de la etapa (c) se somete al menos parcialmente a un nuevo esterificado bajo adición subsiguiente de alcohol de bajo peso molecular y un catalizador de esterificado, y en una etapa de destilación separada se separa análogamente (b) y (c), o sólo tras separación de 1,4-ciclohexanodioles se lleva a cabo el nuevo esterificado y se introduce en la etapa de hidrogenado (d) la fracción que contiene carboxilatos.

Fig 1

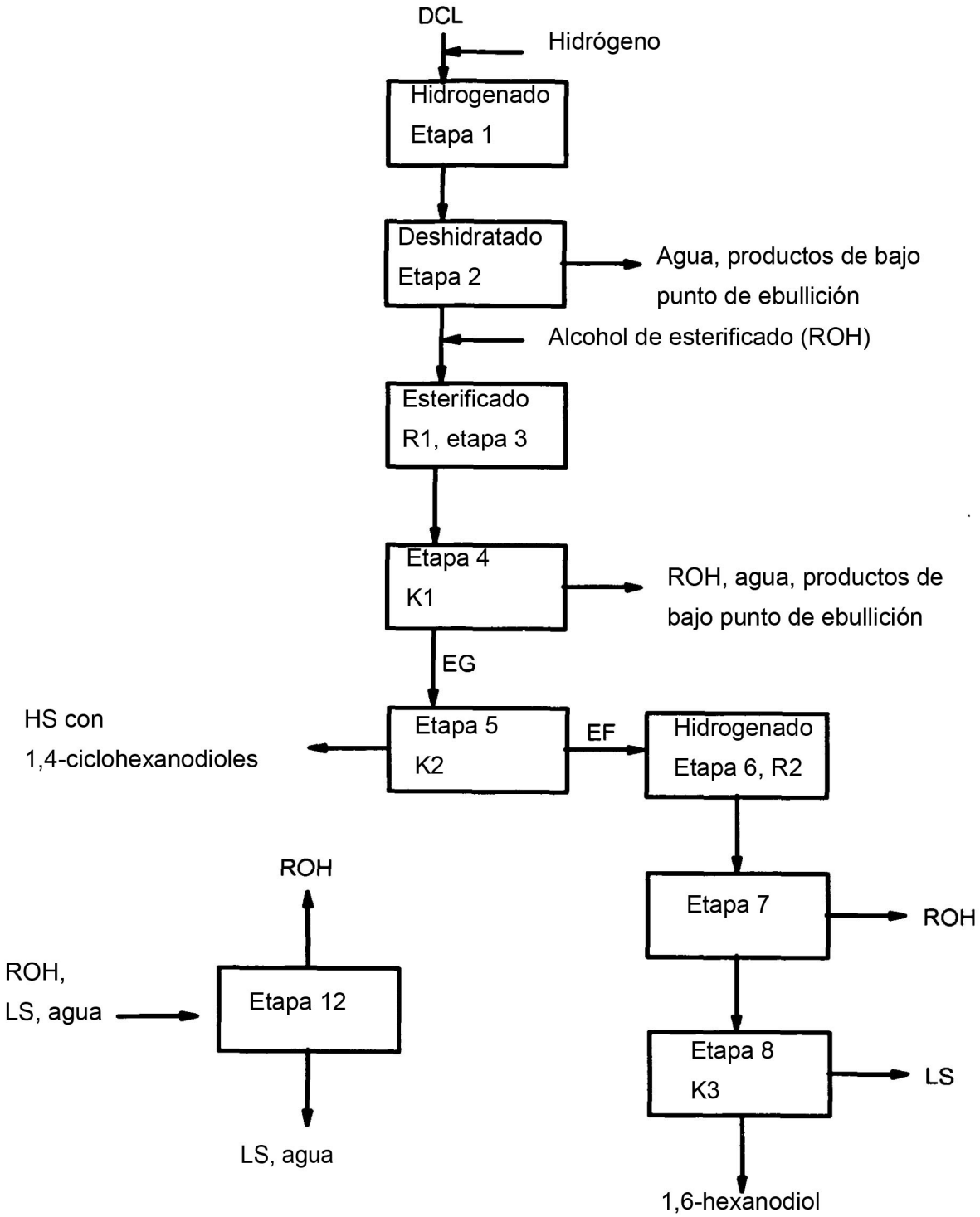
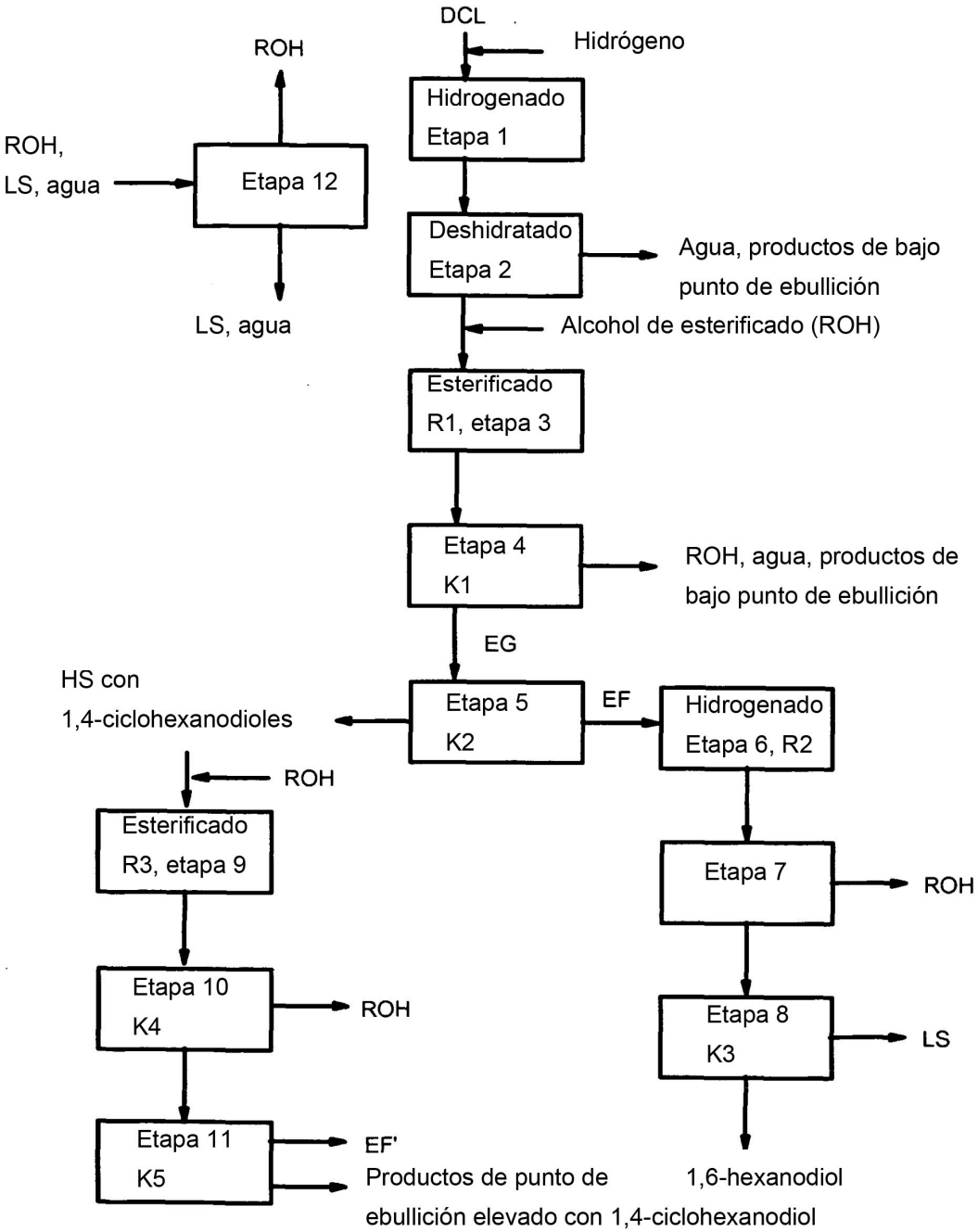

DCL
Hidrógeno
Hidrogenado
Etapa 1
Deshidratado
Etapa 2
Agua, productos de bajo punto de ebullición
Alcohol de esterificado (ROH)
Esterificado
R1, etapa 3
Etapa 4
K1
ROH, agua, productos de bajo punto de ebullición
EG
HS con
1,4-ciclohexanodioles
Etapa 5
K2
EF
Hidrogenado
Etapa 6, R2
ROH
Etapa 7
ROH
ROH,
LS, agua
Etapa 12
Etapa 8
K3
LS
LS, agua
1,6-hexanodiol

Fig. 2


DCL
Hidrógeno
ROH
Hidrogenado
Etapa 1
ROH,
LS, agua
Etapa 12
Deshidratado
Etapa 2
Agua, productos de bajo punto de ebullición
LS, agua
Alcohol de esterificado (ROH)
Esterificado
R1, etapa 3
Etapa 4
K1
ROH, agua, productos de bajo punto de ebullición
EG
HS con
1,4-ciclohexanodioles
Etapa 5
K2
EF
Hidrogenado
Etapa 6, R2
ROH
Esterificado
R3, etapa 9
Etapa 7
ROH
Etapa 10
K4
ROH
Etapa 8
K3
LS
Etapa 11
K5
EF'
Productos de punto de ebullición elevado con 1,4-ciclohexanodiol
1,6-hexanodiol