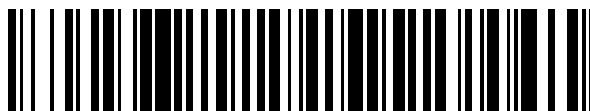


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 150**

51 Int. Cl.:

C07C 29/149	(2006.01)	C07C 69/02	(2006.01)
C07C 31/125	(2006.01)	C07D 313/04	(2006.01)
C07C 29/145	(2006.01)	C07D 307/33	(2006.01)
C07C 29/80	(2006.01)		
C07C 35/14	(2006.01)		
C07C 51/31	(2006.01)		
C07C 59/185	(2006.01)		
C07C 59/01	(2006.01)		
C07C 55/14	(2006.01)		
C07C 67/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10711899 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2417089**

54 Título: **Método para la preparación de 1,6-hexanodiol y caprolactona**

30 Prioridad:

07.04.2009 EP 09157503

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

29.08.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 421 150 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

Método para la preparación de 1,6-hexanodiol y caprolactona

5 La invención se refiere a un método para la producción de 1,6-hexanodiol y caprolactona, preferiblemente con una pureza de por lo menos 99,5 %, los cuales están prácticamente libres de 1,4-ciclohexanodiol, a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos que es obtenida como producto secundario de la oxidación catalítica de ciclohexano hasta ciclohexanona /ciclohexanol con oxígeno o gases que contienen oxígeno y mediante extracción con agua de la mezcla de reacción, mediante hidrogenación de la mezcla de ácidos carboxílicos, esterificación e hidrogenación de una corriente parcial hasta 1,6-hexanodiol y formación de un ciclo de éster del ácido 6-hidroxicaproico hasta ϵ -caprolactona, donde los 1,4-ciclohexanodiol son separados bien sea en el fraccionamiento de la mezcla de esterificación o finalmente de la caprolactona.

10 El 1,6-hexanodiol representa un elemento constitutivo buscado, que es empleado predominantemente en el sector de los poliésteres y poliuretanos. La ϵ -caprolactona o bien las policaprolactonas producidas a partir de ella mediante poliadición sirven para la producción de poliuretanos.

15 Las soluciones acuosas de ácidos carboxílicos que surgen como productos secundarios en la oxidación catalítica de ciclohexano hasta ciclohexanol y ciclohexanona (ver Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., 1987, Vol. A8, p. 49), en lo que sigue nombradas como solución de ácidos carboxílicos (DCL), contienen (calculados en base anhidra en % en peso) en general entre 10 y 40 % de ácido adípico, entre 10 y 40 % de ácido 6-hidroxicaproico, entre 1 y 10 % de ácido glutárico, entre 1 y 10 % de ácido 5-hidroxivaleriánico, entre 1 y 5 % de 1,2-ciclohexanodiol, entre 1 y 5 % de 1,4-ciclohexanodiol, entre 2 y 10 % de ácido fórmico, entre 0,5 y 5 % de 4-hidroxiciclohexanona, entre 0,5 y 10 % de ácido 6-oxocaproico así como una multiplicidad de otros ácidos mono y dicarboxílicos, ésteres, oxo- y oxa-compuestos, cuyo contenido individual en general no supera 5 %. Por ejemplo se mencionan ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valeriánico, ácido caproico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido 4-hidroxi-butírico y ácidos 2- o bien 3-hidroxiadípico.

20 WO2008/152001 describe un método para la formación catalítica de un ciclo de ácido 6-hidroxicaproico que contiene ácido adípico hasta ϵ -caprolactona en fase gaseosa.

25 DE 10 2004 054047 describe un método para la producción de 1,6-hexanodiol a partir de mezclas de ácidos carboxílicos que contienen ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico, las cuales tienen como impureza 1,4-ciclohexanodiol. En este método, la mezcla de ácidos carboxílicos es sometida primero a esterificación, a continuación es destilada para liberarla de 1,4-ciclohexanodiol y finalmente es hidrogenada hasta dar el diol. WO 2006/005504 describe un método similar en el cual además se eliminan las impurezas 1,4-ciclohexandiona y 4-hidroxiciclohexan-1-ona mediante hidrogenación selectiva después de la etapa de esterificación y antes de la separación del 1,4-ciclohexanodiol, con lo cual es obtenible 1,6-hexanodiol particularmente puro.

30 A partir de la DE 2 321 101 y DE 1 235 879 se sabe cómo hidrogenar estas soluciones acuosas de ácidos dicarboxílicos a temperaturas de 120 a 300°C y presiones de 50 a 700 bar en presencia de catalizadores que contienen predominantemente cobalto, hasta 1,6-hexanodiol como producto principal. La carga de hidrogenación es procesada preferiblemente por destilación. En ello, también con costos extremadamente elevados de destilación, no se separan del 1,6-hexanodiol o se hace sólo de manera incompleta los 1,4-ciclohexanodiol no modificados en la hidrogenación, de modo que se recuperan los 1,4-ciclohexanodiol, que estaban presentes ya inicialmente en la DCL, con un contenido en general de 2 a 5 % en peso en el 1,6-hexanodiol.

35 Para tratar este problema se conocen algunas aproximaciones de solución:

40 En US 3 933 930 se describe la transformación de 1,4-ciclohexanodiol en soluciones acuosas de ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico hasta dar ciclohexanol, ciclohexano y/o ciclohexeno, en lo cual se hidrogena previamente por vía catalítica la mezcla. Este método requiere la aplicación de dos diferentes catalizadores, uno para la hidrogenación previa, uno para la verdadera hidrogenación de ácidos carboxílicos y de allí que es costoso.

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

50 Otra posibilidad para la obtención de 1,6-hexanodiol de alta pureza consiste en hidrogenar ácido adípico puro o ésteres de ácido adípico puros en lugar de hidrogenar DCL, como describe K. Weissmerl, H.J. Arpe en Industrielle Organische Chemie, VCH-Verlagsgemeinschaft Weinheim, 4ª edición, página 263, 1994. Sin embargo, el ácido adípico puro es muy costoso en comparación con DCL. Además la mezcla de ácidos carboxílicos, que surge en la oxidación de ciclohexano, es un producto residual, que también desde el punto de vista de la protección ambiental debería conducir a una aplicación material. A partir del ácido adípico no se obtiene tampoco caprolactona de manera sencilla.

55 La caprolactona es producida a escala industrial predominantemente a base de ciclohexanona mediante la oxidación de Baeyer-Villinger. En ello los percompuestos explosivos son bien sea empleados o pasados en el método.

También por ejemplo en la DE 1 618 143 ya había sido descrita la producción de caprolactona a partir de DCL. En ello se hace reaccionar térmicamente con ácido fosfórico la DCL deshidratada y se somete a fraccionamiento una mezcla de ácidos dicarboxílicos, caprolactona así como una multiplicidad de otros compuestos. En ello, el fondo de destilación surge parcialmente sólido y difícilmente soluble. Después de otro condicionamiento por destilación, la caprolactona tiene tan sólo una pureza de 98 %.

Además en la DE-A 2 013 525 como también en EP-A 349861 se describe la reacción de ácido 6-hidroxicaproico o sus ésteres hasta caprolactona.

En DE-A 196 07 954 ya se describe un método que describe el acceso a 1,6-hexanodiol y caprolactona a partir de las arriba mencionadas mezclas acuosas de ácidos carboxílicos. Este método de por sí elegante tiene sin embargo ciertas desventajas. De este modo no se emplean todos los componentes C₆ lineales presentes en la DCL para la producción de 1,6-hexanodiol o bien caprolactona. Por ejemplo el ácido 6-oxocaproico presente se pierde en el proceso y mediante la formación de compuestos de alto punto de ebullición se reduce también aún el rendimiento de destilación del éster intermediario necesario para la producción de 1,6-hexanodiol y dado el caso caprolactona. Además el 1,6-hexanodiol no está completamente libre de los indeseados 1,4-ciclohexanodiolos, puesto que estos en el proceso concretamente son separados de manera eficiente como tales, sin embargo como 4-hidroxiciclohexanona llegan a la hidrogenación y allí rinden nuevamente 1,4-ciclohexanodiolos, que pueden ser separados sólo difícilmente de 1,6-hexanodiol. Además en el 1,6-hexanodiol pueden evidenciarse productos secundarios del ácido 6-oxocaproico, como por ejemplo 6,6-dimetoxihexan-1-ol y 6-metoxihexan-1-ol. Estos monoalcoholes son en general muy interferentes en las aplicaciones de polímeros, puesto que ellos bloquean un extremo en la construcción de la cadena. Además es una desventaja que el ácido fórmico presente en la DCL causa problemas de corrosión en la separación del agua antes de la etapa de esterificación, de modo que tienen que emplearse materiales costosos y de alto valor.

De allí que existió el objetivo de poner a disposición un método para la producción de 1,6-hexanodiol y caprolactona que hiciera posible, también partiendo de soluciones altamente complejas de ácidos dicarboxílicos, hacer reaccionar los ácidos carboxílicos C₆ lineales allí presentes de modo tan completo como fuera posible para la producción de 1,6-hexanodiol muy puro y caprolactona muy pura y con ello alcanzar la misma o bien superior pureza de los productos como la que se conoce para los métodos de producción de parten del ácido adípico puro, sin requerir etapas de purificación y/o materiales adicionales e intensivas en costos.

Este objetivo fue logrado mediante un método para la producción de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos que contiene ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 6-oxocaproico, 4-hidroxiciclohexanona, ácido fórmico y referido a la suma de ácido adípico y ácido hidroxicaproico entre 0,5 y 5 % en peso de 1,4-ciclohexanodiolos, la cual es obtenida como producto secundario de la oxidación catalítica de ciclohexano hasta ciclohexanona /ciclohexanol con oxígeno o gases que contienen oxígeno, mediante extracción con agua de la mezcla de reacción, con esterificación e hidrogenación de una corriente parcial hasta dar 1,6-hexanodiol y formación de un ciclo de éster del ácido 6-hidroxicaproico hasta dar ϵ -caprolactona, caracterizado porque:

a) se hidrogenan catalíticamente sólo los aldehído y cetonas presentes en la mezcla acuosa de ácidos carboxílicos a una temperatura de hidrogenación de 50 a 200 °C y una presión de reacción de 5 a 35 bar absolutos hasta los correspondientes alcoholes y dado el caso se hidrogenan los dobles enlaces C-C presentes hasta los correspondientes compuestos saturados y se destruye más del 50 % en peso del ácido fórmico presente en la mezcla

b) después de la eliminación del agua, los ácidos mono y dicarboxílicos presentes en la mezcla acuosa de reacción son transformados con un alcohol de bajo peso molecular en los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos,

c) la mezcla de esterificación obtenida es liberada del exceso de alcohol y de compuestos de fácil ebullición en una primera etapa de destilación,

d) a partir del producto de fondo de destilación en una segunda etapa de destilación se ejecuta una separación en una fracción de éster reducida en 1,4-ciclohexanodiolos y una fracción que contiene 1,4-ciclohexanodiolos,

e) en una tercera etapa de destilación, de la fracción de éster se separa por lo menos parcialmente una corriente que contiene predominantemente ésteres del ácido 6-hidroxicaproico,

f) se hidrogena catalíticamente la fracción de éster de (e), de la cual se eliminaron por lo menos parcialmente el éster del ácido 6-hidroxicaproico, y se obtiene de manera de por sí conocida el 1,6-hexanodiol mediante destilación del producto de hidrogenación y

g) se calienta la corriente que contiene predominantemente éster del ácido 6-hidroxicaproico a temperaturas por encima de 200°C bajo presión reducida, mediante lo cual se transforma en ciclo el éster del ácido 6-

hidroxicaproico hasta dar ϵ -caprolactona y a partir del producto de formación de un ciclo, mediante destilación se obtiene ϵ -caprolactona.

5 La hidrogenación de una DCL es muy compleja puesto que están presentes muchos compuestos que pueden interferir en la verdadera hidrogenación o bien asimismo ser co-hidrogenados, lo cual puede hacer más difícil el procesamiento subsiguiente. No fue trivial ni sorprendente que la hidrogenación de los aldehídos en la etapa a) ocurriera de manera tan selectiva que los ácidos C₆-hidroxicarboxílicos obtenidos en la DCL ya no reaccionaran en esta etapa hasta dar 1,6-hexanodiol. Si éste fuera el caso, se separó a continuación en la etapa d) del método acorde con la invención el 1,6-hexanodiol formado junto con los 1,4-ciclohexanodiolos y con ello se redujo el rendimiento de 1,6-hexanodiol. Además fue sorprendente que, a pesar del medio corrosivo, el catalizador empleado exhibiera un elevado período de vida útil, que pudiera reducirse la formación en el proceso de productos de alto punto de ebullición de modo que se mejorara claramente el rendimiento de 1,6-hexanodiol y caprolactona y que se mejorara de manera crucial la pureza de 1,6-hexanodiol. Además no se preveía que se destruyera por lo menos el 50% del ácido fórmico y con ello las subsiguientes etapas fueran menos afectadas por la corrosión.

15 La esterificación puede ser ejecutada sin adición de catalizadores, preferiblemente bajo el efecto de catalizadores. Como alcoholes de bajo peso molecular entran en consideración por regla general aquellos con 1 a 10 átomos de C, en particular alcanos con 1 a 8 átomos de C. También entran en consideración en principio dioles como butanodiol o pentanodiol. Si se debiera obtener caprolactona, entran en consideración también alcoholes que tienen un punto de ebullición superior a la caprolactona, como por ejemplo 1,6-hexanodiol, octadecanol o trimetilolpropano.

20 Los alcoholes industrialmente preferidos que van a ser empleados para la esterificación son n- o i-butanol y en particular metanol.

En el caso de la esterificación con metanol se procede de modo que en la etapa de destilación (d) se obtiene en la cabeza de la columna una fracción de metilésteres de ácidos carboxílicos libre de 1,4-ciclohexanodiolos y una fracción de fondo destilación que contiene los productos de alto punto de ebullición y los 1,4-ciclohexanodiolos y se hidrogena catalíticamente la fracción de metilésteres de ácidos carboxílicos en la etapa de hidrogenación (f).

25 En el método acorde con la invención, conceptos como en la cabeza de la columna o bien en el fondo destilación, significan en cada caso la salida por encima o bien por debajo del flujo de una unidad de destilación, como una columna.

30 Como se representa en Fig. 1 (proceso de comparación) y Fig. 2, se hidrogena la solución de ácidos dicarboxílicos (DCL), después de la eliminación del agua junto con un alcohol C₁ a C₃, preferiblemente metanol, se alimenta al reactor de esterificación R1, en el cual se hace la esterificación de los ácidos carboxílicos. La mezcla obtenida de esterificación llega entonces a la columna K1, en la cual por destilación se separa en la cabeza el alcohol (ROH) en exceso, agua y productos de bajo punto de ebullición (LS) y la mezcla de ésteres (EG) es retirada como fondo destilación y alimentada a la columna K2. En esta columna el EG es fraccionado en una fracción de ésteres (EF) predominantemente libre de 1,4-ciclohexanodiolos (máximo aún 5 % en peso, preferiblemente por debajo de 1 % en peso de los 1,4-ciclohexanodiolos presentes en la alimentación) y una fracción de fondo destilación que consiste en productos de alto punto de ebullición (HS) y cis y trans-1,4-ciclohexanodiolos (1,4-CHDO). La fracción de ésteres es entonces hidrogenada hasta 1,6-hexanodiol y alcohol de esterificación y destilada para purificación en K4 o, en tanto se desee obtener caprolactona, conducida a otra columna de fraccionamiento K3, en la cual se separa la fracción de ésteres en un producto de cabeza, que contiene predominantemente (> 50 % en peso) diésteres de ácido adípico (ADSE), preferiblemente dimetilester y un producto de fondo de destilación que contiene por lo menos 90 % en peso de éster del ácido 6-hidroxicaproico (HCSE), preferiblemente metilester. La fracción que contiene predominantemente diésteres de ácido adípico es entonces hidrogenada en la hidrogenación catalítica R2 hasta 1,6-hexanodiol, el cual es destilado para purificación en la columna K4.

45 La fracción de éster del ácido 6-hidroxicaproico es sometida en el reactor R3, como se describe en Fig. 2, a un tratamiento térmico por encima de 100°C, por regla general 150 a 350°C, preferiblemente 200 a 300°C bajo presión reducida, por ejemplo 900 a 10 mbar, preferiblemente 300 a 20 mbar; esto conduce a la formación de un ciclo del éster con formación de ϵ -caprolactona, la cual es purificada mediante destilación de la columna K5.

50 Para el aumento del rendimiento total de los productos valiosos C₆, como se describe en Fig. 3, la mezcla de productos de alto punto de ebullición que surgen en la columna 2 se transforma adicionalmente una vez más con alcohol de esterificación ROH (R4), a continuación se libera en otra columna K6 de alcohol ROH en exceso y se separa en una columna K7 en productos de alto punto de ebullición que contiene el 1,4-ciclohexanodiol y otra mezcla de ésteres EF'. Esta EF' puede ser alimentada por ejemplo junto con la mezcla de ésteres EG nuevamente a la columna K2.

55 El método acorde con la invención es ilustrado a continuación en detalle mediante la Fig. 2 y las figuras 1 y 3 que representan un proceso de comparación.

Las fases del método son desglosadas en etapas, donde las etapas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 así como 12, 13, 14 y 15 son esenciales para el método y las etapas 4 y 5 así como 7 y 8 pueden ser también agrupadas. Las etapas 9, 10 y 11 son opcionales, pero dado el caso significativas para el aumento de la rentabilidad del método.

- 5 Para la hidrogenación catalítica de la DCL en la etapa a) del método acorde con invención (Etapa 1) sirven catalizadores que contienen por lo menos un metal de los grupos 7 a 12 del sistema periódico, por ejemplo rutenio, paladio, platino, níquel, cobalto, hierro, renio, iridio, cobre, osmio y zinc. En ello, se prefieren los metales rutenio, níquel, cobalto, renio y cobre. Estos metales pueden ser empleados tanto en forma de metales como también de sus compuestos, como por ejemplo óxidos y sulfuros.
- Además se prefieren mezclas o aleaciones de por lo menos dos de los metales de los grupos 7 a 12 del sistema periódico. Como ejemplos se mencionan paladio/renio, platino/renio y cobalto/cobre.
- Además son bien adecuados los denominados catalizadores completos que no contiene ningún soporte y consisten en metales, óxidos metálicos o sus mezclas. En ello se prefieren catalizadores completos de hierro y en particular de cobalto.
- Los metales o compuestos metálicos pueden ser empleados sin soporte. Sin embargo, preferiblemente ellos son aplicados sobre soportes, como por ejemplo TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , HfO_2 , carbón, zeolitas o sus mezclas. Estos catalizadores con soporte pueden ser empleados en diferentes formas de preparación, como por ejemplo cuerdas, tabletas o anillos.
- 15 Pueden emplearse preferiblemente cobre, níquel y cobalto en forma de níquel Raney, cobre Raney o cobalto Raney. También pueden emplearse los catalizadores Raney en todas las formas conocidas de preparación, por ejemplo como tabletas, anillos o granulados. Por ejemplo, son catalizadores cobre Raney adecuados por ejemplo pepitas de cobre Raney, que son descritos en WO-A 99/03.801.
- 20 Además es particularmente adecuado para la hidrogenación de la DCL un catalizador que contiene rutenio con soporte de cuerpos moldeados de dióxido de titanio, donde los cuerpos moldeados de dióxido de titanio son obtenidos mediante tratamiento de dióxido de titanio antes o después del conformado para dar cuerpos moldeados, con 0,1 a 30 % en peso de un ácido en el cual el dióxido de titanio es poco soluble.
- El rutenio catalíticamente activo es aplicado según métodos de por sí conocidos, preferiblemente sobre TiO_2 como material de soporte alistado previamente.
- 25 Un soporte de dióxido de titanio preferiblemente adecuado para el empleo en el catalizador que contiene rutenio puede ser obtenido de modo correspondiente a DE-A 197 38 464 mediante tratamiento de dióxido de titanio antes o después del formado el cuerpo moldeado con 0,1 a 30 % en peso, referido al dióxido de titanio, de un ácido en el cual el dióxido de titanio es difícilmente soluble. Preferiblemente se emplea dióxido de titanio en la modificación Anatas. Como tales ácidos son adecuados por ejemplo ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético o ácido esteárico
- 30 El componente activo rutenio puede ser aplicado en forma de una solución de una sal de rutenio sobre el soporte de dióxido de titanio así obtenido en una o varias etapas de impregnación. A continuación el soporte impregnado es secado y dado el caso calcinado. Sin embargo, también es posible precipitar el rutenio desde una solución de una sal de rutenio, preferiblemente con carbonato de sodio, sobre un dióxido de titanio presente como polvo en suspensión acuosa. Los precipitados formados son lavados, secados, dado el caso calcinados y conformados.
- 35 Además compuestos volátiles de rutenio pueden ser transformados a la fase gaseosa, como por ejemplo acetilacetato de rutenio o carbonilrutenio, y aplicarse de manera de por sí conocida sobre el soporte, lo cual es denominado como deposición química de vapor.
- 40 Otros materiales de soporte preferidos son óxido de circonio, carburo de silicio y carbón. En particular el carbón (carbón activado) tiene la ventaja de reducido peso por litro con una simultánea elevada superficie y resistencia química frente a los ácidos. Los soportes de carbono pueden ser tratados de modo oxidativo previamente antes de la aplicación, por ejemplo con aire o ácido nítrico, así mismo es adecuado el tratamiento con ácidos fuertes como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico. En general, el tratamiento previo conduce a actividades catalíticas superiores.
- 45 Los catalizadores colocados sobre soporte así obtenidos pueden estar presentes en todas las formas conocidas de acondicionamiento. Son ejemplos las cuerdas, tabletas o granulados. Antes de su empleo, los precursores de catalizador rutenio son reducidos mediante tratamiento con gas que contiene nitrógeno, preferiblemente a temperaturas superiores a 100°C . Preferiblemente, antes de su uso en el método acorde con la invención, los catalizadores son pasivados a temperaturas de 0 a 50°C , preferiblemente a temperatura ambiente con mezclas de gases que contienen ácido, preferiblemente con mezclas de aire-nitrógeno. También es posible introducir el catalizador en la forma oxídica en el reactor de hidrogenación y reducirlo bajo condiciones de reacción.
- 50 El catalizador preferido acorde con la invención exhibe un contenido de rutenio de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 6, referido al peso total del catalizador, de metal catalíticamente activo y soporte. El catalizador acorde con la invención puede exhibir un contenido de azufre de 0,01 a 1 % en peso, referido al peso total de catalizador, donde la determinación de azufre ocurre por culometría.
- 55

ES 2 421 150 T3

En ello, la superficie de rutenio es de 1 a 20 m²/g, preferiblemente de 5 a 15 m²/g y la superficie BET (determinada según DIN 66 131) de 5 a 500 m²/g, preferiblemente de 50 a 200 m²/g.

Los catalizadores acordes con la invención exhiben 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.

- 5 Los catalizadores de hidrogenación pueden estar suspendidos en la mezcla de reacción. Se prefiere disponerlos fijos en el reactor de hidrogenación. La hidrogenación puede ser ejecutada de manera discontinua o preferiblemente continua. En ello, la mezcla de reacción puede ser conducida sobre el catalizador en modo de operación de fondo o de escurrimiento. La hidrogenación puede ser ejecutada en un reactor individual o en dos reactores conectados consecutivamente. Si se emplean dos reactores entonces los dos reactores pueden contener el mismo catalizador o dos catalizadores diferentes. En ello, los dos reactores pueden diferenciarse en la temperatura de hidrogenación y la presión parcial de hidrógeno.

- 15 Además es posible ejecutar la hidrogenación en un reactor único, el cual está lleno con un catalizador único, de modo que la temperatura de hidrogenación en el reactor se incrementa dentro de un rango deseado de temperatura. En ello, el rango de temperatura para la hidrogenación esta entre 50 y 200°C, preferiblemente es de 70 a 180°C, particularmente preferido entre 90 y 160°C.

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

Como hidrógeno puede emplearse hidrógeno puro, sin embargo es posible incluso también emplear a escala industrial total o por lo menos parcialmente preferiblemente el gas de escape de otra hidrogenación, por ejemplo de la hidrogenación del éster hasta 1,6-hexanodiol.

- 20 El exceso molar de hidrógeno, referido al componente que va a ser hidrogenado está entre 1 y 5000 % molar, preferiblemente es 10 a 3000 % molar, particularmente preferido 50 a 1000 % molar.

- 25 La solución de ácidos dicarboxílicos (DCL) es en general una solución acuosa con una proporción de agua de 20 a 80 % en peso. Puesto que una reacción de esterificación representa una relación de equilibrio en la que surge agua, tiene sentido, en particular en la esterificación con por ejemplo metanol, eliminar el agua presente antes de la reacción, sobre todo cuando durante la reacción de esterificación no puede eliminarse agua, por ejemplo con el azeótropo. Un eliminación del agua (Etapa 2) en la etapa b) puede ocurrir por ejemplo con un sistema de membranas, o preferiblemente por un equipo de destilación en el cual a 10 a 250°C, preferiblemente 20 a 200°C, particularmente preferido 30 a 200°C y una presión de 1 a 1500 mbar, particularmente preferido 5 a 1100 mbar, muy particularmente preferido 20 a 1000 mbar se separan agua en la cabeza y ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos superiores y 1,4-ciclohexanodiol en el fondo de destilación. En ello, se elige la temperatura del fondo de destilación preferiblemente de modo que el producto de fondo de destilación puede ser retirado en forma líquida. El contenido de agua en el fondo de destilación de la columna puede ser de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente 0,01 a 5 % en peso, particularmente preferido 0,01 a 1 % en peso.

- 35 La separación del agua puede ocurrir de modo que se obtiene el agua libre de ácido o pueden separarse por destilación los ácidos monocarboxílicos pequeños presentes en la DCL -esencialmente ácido fórmico - cuando aún está presente - en la mayor parte con el agua, preferiblemente 60 - 95 % en peso de los ácidos presentes en la alimentación como ácido fórmico y ácido acético, con lo cual éstos en la esterificación no se unen a ningún alcohol de esterificación. Junto con el agua pueden separarse aún otros componentes, por ejemplo ciclohexanol, ciclohexanona dado el caso aún presente. Estos pueden ser separados por ejemplo mediante separación de fases del agua y entregados como producto valioso por ejemplo en la obtención de ciclohexanol/ciclohexanona.

- 40 A la corriente de ácidos carboxílicos de la etapa 2 se añade alcohol ROH con 1 a 10 átomos de C. En ello pueden emplearse por un lado metanol, etanol, propanol o iso-propanol o mezclas de los alcoholes, sin embargo preferiblemente metanol o por otro lado alcoholes C₄ y superiores, en particular con 4 a 8 átomos de C y preferiblemente n- o i-butanol o también n-pentanol o i-pentanol. La relación de mezcla de alcohol a corriente de ácidos carboxílicos (relación en masa) puede ser de 0,1 a 30, preferiblemente 0,2 a 20, particularmente preferido 0,5 a 10.

- 45 Esta mezcla llega como fundido o solución al reactor de la etapa 3, en la cual se esterifican los ácidos carboxílicos con el alcohol. La reacción de esterificación puede ser ejecutada a 50 a 400°C, preferiblemente 70 a 300°C, de modo particular preferiblemente 90 a 200°C. Puede aplicarse también una presión externa, sin embargo preferiblemente se ejecuta la esterificación bajo la reacción propia del sistema de reacción. Como equipo de esterificación pueden en ello emplearse un recipiente con agitación o tubo de circulación o pueden emplearse en cada caso varios. El tiempo de residencia necesario para la esterificación está entre 0,3 y 10 horas, preferiblemente 0,5 a 5 horas. La reacción de esterificación puede transcurrir sin adición de un catalizador, pero preferiblemente se añade un catalizador para aumentar la velocidad de reacción. En ello puede ser un catalizador homogéneo disuelto o un sólido. Como catalizadores homogéneos se mencionan por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos como ácido p-toluenosulfónico, heteropoliácidos como ácido wolframatosulfónico o ácidos Lewis como por ejemplo compuestos de aluminio, vanadio, titanio, boro. Se prefieren ácidos minerales, en

particular ácido sulfúrico. La relación en peso de catalizador homogéneo a fundido de ácidos carboxílicos es en general 0,0001 a 0,5, preferiblemente 0,001 a 0,3.

5 Como catalizadores sólidos son adecuados materiales ácidos o superácidos, como por ejemplo óxidos metálicos ácidos y superácidos como SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , silicatos en placas o zeolitas, que pueden estar dotados todos para el fortalecimiento del ácido con ésteres de ácidos minerales como sulfato o fosfato, o intercambiadores orgánicos de iones con grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico. Los catalizadores sólidos pueden estar dispuestos como lecho fijo o como suspensión.

El agua formada en la reacción es eliminada convenientemente de modo continuo por ejemplo mediante una membrana o por destilación.

10 El grado en que se completa la transformación de los grupos carboxilo libres presentes en el fundido de ácidos carboxílicos es determinado con el número ácido medido después de la reacción (mg KOH/g). Deduciendo el ácido añadido dado el caso como catalizador, él es de 0,01 a 50, preferiblemente 0,1 a 10. En ello no todos los grupos carboxilo presentes en el sistema tienen que estar presentes como ésteres del alcohol empleado, sino que una parte puede estar en forma de ésteres diméricos u oligoméricos con el extremo OH del ácido hidroxycaproico.

15 La mezcla de esterificación es alimentada en la etapa 4 a una columna de destilación. Si para la reacción de esterificación se empleó un ácido disuelto como catalizador, se neutraliza convenientemente la mezcla de esterificación con una base, donde por cada equivalente de ácido de catalizador se añade 1 a 1,5 equivalentes de base. Como bases se emplean por regla general óxidos, carbonato, hidróxidos, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o aminas en ausencia del solvente o disueltos en el alcohol de esterificación. Así mismo es posible el empleo de intercambiadores iónicos, donde estos pueden siempre ser utilizados nuevamente preferiblemente mediante regeneración.

20 Si en la etapa 4 se emplea una columna, entonces la adición a la columna ocurre preferiblemente entre la corriente de cabeza y la corriente de fondo de destilación. En la cabeza se retiran el exceso de alcohol de esterificación ROH, agua así como el correspondiente éster del ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, a presiones de 1 a 1 500 mbar, preferiblemente 20 a 1 000 mbar, particularmente preferido 40 a 800 mbar y temperaturas entre 0 y 150°C, preferiblemente 15 y 90°C y en particular 25 y 75°C. Esta corriente puede ser quemada o preferiblemente ser reprocesada nuevamente en la etapa 12.

30 Como fondo de destilación se obtiene una mezcla de ésteres, que consiste predominantemente en el éster del alcohol empleado ROH con ácidos dicarboxílicos como ácido adípico y ácido glutárico, ácidos hidroxycarboxílicos como ácido 6-hidroxycaproico y ácido 5-hidroxivaleriánico, así como de oligómeros y 1,4-ciclohexanodiolos libres o bien esterificados. Tiene sentido permitir un contenido residual de agua y/o alcohol ROH de hasta en cada caso 4 % en peso en la mezcla de ésteres. Las temperaturas de fondo de destilación son de 70 a 250°C, preferiblemente 80 a 220°C, particularmente preferido 100 a 190°C.

35 La corriente ampliamente liberada de agua y alcohol de esterificación ROH de la etapa 4 es alimentada a la etapa 5. En ello es una columna de destilación en la cual la alimentación ocurre entre los componentes de fácil ebullición y los componentes de difícil ebullición. Las columnas son operadas a temperaturas de 10 a 300°C, preferiblemente 20 a 270°C, particularmente preferido 30 a 250°C y presiones de 1 a 1 000 mbar, preferiblemente 5 a 500 mbar, particularmente preferido 10 a 200 mbar.

40 La fracción de cabeza consiste predominantemente en agua residual y alcohol residual ROH, ésteres del alcohol ROH con ácidos monocarboxílicos, predominantemente ésteres de ácidos mono carboxílico C_3 a C_6 con ácidos hidroxycarboxílicos, como ácido 6-hidroxycaproico, ácido 5-hidroxivaleriánico así como sobre todos los diésteres con ácidos dicarboxílicos como ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico, 1,2-ciclohexanodiolos, caprolactona y valerolacetona.

45 Los componentes mencionados pueden ser separados juntos en la cabeza o en otra forma preferida de operar ser separados en la columna de la etapa 5 en una corriente de cabeza que contiene predominantemente agua residual y alcohol residual así como los componentes arriba mencionados con 3 a 5 átomos de C y una corriente lateral que contiene predominantemente los componentes arriba mencionados del éster C_6 . La corriente que contienen el éster de los ácidos C_6 , puede entonces bien sea como corriente total de cabeza o como corriente lateral y dependiendo de qué tanta caprolactona debiera producirse, en el peor caso - sin producción de caprolactona - alcanzar completamente la hidrogenación (etapa 6), sin embargo de acuerdo con la invención ser alimentada parcialmente o como corriente total a la etapa 13.

50 Los componentes de difícil ebullición de la corriente de la etapa 4, consistentes predominantemente en 1,4-ciclohexanodiolos o sus ésteres, ésteres diméricos u oligoméricos así como componentes parcialmente poliméricos no definidos en detalle de la DCL, son separados en la parte de desviación de la columna de la etapa 5. Estos pueden surgir juntos o de manera que en una corriente lateral de la columna en la parte de desviación predominantemente son separados los 1,4-ciclohexanodiolos y en el fondo de destilación el resto. Los 1,4-ciclohexanodiolos así obtenidos pueden por ejemplo encontrar aplicación como materia prima para ingredientes

activos. Los componentes de difícil ebullición, con o sin el contenido en 1,4-ciclodioles, pueden bien sea ser quemados o en una forma preferida de operar alcanzar la denominada transesterificación en la etapa 9.

5 Las etapas 4 y 5 pueden ser combinadas, en particular cuando se procesan sólo pequeñas cantidades. Para ello pueden a modo de ejemplo ser obtenidas en una destilación fraccionada de la corriente de ésteres C₆ operada por lotes, nuevamente sin que 1,4-ciclohexanodioles alcancen la corriente conducida a la hidrogenación.

10 La hidrogenación ocurre catalíticamente bien sea en la fase gaseosa o en la fase líquida. Como catalizadores entran en consideración en principio todos los catalizadores homogéneos y heterogéneos adecuados para la hidrogenación de grupos carbonilo como metales, óxidos metálicos, compuestos metálicos o mezclas de ellos. Ejemplos de catalizadores homogéneos se describen en H. Kropf, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen IV/1 c, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1980, pp. 45 a 67, y ejemplos de catalizadores heterogéneos son descritos en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen IV/1c, pp. 16 a 26.

Se emplean preferiblemente catalizadores que contienen uno o varios de los elementos de los grupos secundarios I y VI a VIII del sistema periódico de elementos, preferiblemente cobre, cromo, molibdeno, manganeso, renio, rutenio, cobalto, níquel y paladio, particularmente preferido cobre, cobalto o renio.

15 Los catalizadores pueden consistir sólo en los componentes activos o los componentes activos pueden ser aplicados sobre soportes. Como material de soporte son adecuados por ejemplo Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, ZnO₂, BaO y MgO o mezclas de ellos.

Se prefieren particularmente catalizadores como se describen en EP 0 552 463. Estos son catalizadores que en la forma oxidica poseen la composición

20
$$\text{Cu}_a\text{Al}_b\text{Zr}_c\text{Mn}_d\text{O}_x$$

25 donde aplica que $a > 0$, $b > 0$, $c = 0$, $d > 0$, $a > b/2$, $b > a/4$, $a > c$, $a > d$ y x denomina el número necesario de iones oxígeno para garantizar la neutralidad electrónica por unidad de fórmula. La producción de estos catalizadores puede ocurrir por ejemplo según las indicaciones de la EP 0 552 463 mediante precipitación de compuestos difícilmente solubles a partir de soluciones que contienen los correspondientes iones metálicos en forma de sus sales. Son por ejemplo sales adecuadas los halogenuros, sulfatos y nitratos. Como agentes de precipitación son adecuados todos los agentes que conducen a la formación de tales fases intermedias insolubles que son transformadas mediante tratamiento térmico en los óxidos. Son fases intermedias particularmente adecuadas los hidróxidos y carbonatos o bien hidrogenocarbonatos, de modo que como agentes de precipitación particularmente preferidos se emplean carbonatos alcalinos o carbonato de amonio. Para la producción de los catalizadores es importante el tratamiento térmico de las fases intermedias a temperaturas entre 500°C y 1000°C. La superficie BET de los catalizadores esta entre 10 y 150 m²/g.

Otros catalizadores preferidos de hidrogenación contienen, aparte de Cu, aún óxidos de La y Al. Ellos son descritos por ejemplo en DE-A 10313702.

35 Preferiblemente se emplean catalizadores heterogéneos, que son empleados bien sea dispuestos de manera sólida o como suspensión. Si la hidrogenación es ejecutada en la fase gaseosa y sobre un catalizador dispuesto de manera sólida, se aplican en general temperaturas de 150 a 300°C a presiones de 1 a 100 bar, preferiblemente 15 a 70 bar. En ello, convenientemente se emplea por lo menos tanto hidrógeno como agente de hidrogenación y gas de soporte, que los reactivos, productos intermedios y productos no son líquidos durante la reacción. El hidrógeno en exceso es conducido preferiblemente al circuito, donde una pequeña fracción del gas de escape puede salir para la eliminación de inertes como por ejemplo metano. En ello pueden emplearse un reactor o varios reactores comunicados consecutivamente.

Si la hidrogenación ocurre en la fase líquida con catalizador dispuesto de manera sólida o suspendida, entonces ella es ejecutada en general a temperaturas entre 100 y 350°C, preferiblemente 120 y 300°C y presiones de 30 a 350 bar, preferiblemente 40 a 300 bar.

45 La hidrogenación puede ser ejecutada en un reactor o varios reactores comunicados consecutivamente. La hidrogenación en la fase líquida sobre un lecho fijo puede ser ejecutada tanto en el modo de operación de escurrimiento como también en el modo de operación de fondo de destilación. Según una forma preferida de operar se emplean varios reactores, donde en el primer reactor se hidrogena la parte predominante del éster y el primer reactor es operado preferiblemente con circulación del líquido para la disipación del calor y el o los siguientes reactores son operados preferiblemente sin circulación para completar el rendimiento. En particular no se requiere gas de circulación para el modo de operación de escurrimiento

50 La hidrogenación puede ocurrir de manera discontinua, preferiblemente continua.

La descarga de hidrogenación consiste esencialmente en 1,6-hexanodiol y el alcohol ROH. Otros componentes son sobre todo, en caso de que se haya empleado la totalidad de la corriente de sustancias de fácil ebullición de la etapa

5, 1,5-pentanodiol, 1,4-butandiol, 1,2-ciclohexanodiolos así como pequeñas cantidades de monoalcoholes con 1 a 6 átomos de C, dado el caso éteres y agua.

5 La carga de hidrogenación es separada en la etapa 7 (una columna de destilación), en el alcohol ROH que contiene predominantemente 1,6-hexanodiol aparte de 1,5-pentanodiol y los 1,2-ciclohexanodiolos. En ello se ajusta a una presión de 10 a 1 500 mbar, preferiblemente 30 a 1200 mbar, particularmente preferido 50 a 1000 mbar, temperaturas de cabeza de 0 a 120°C, preferiblemente 20 a 100°C, particularmente preferido 30 a 90°C así como temperaturas de fondo de destilación de 100 a 270°C, preferiblemente 140 a 260°C, particularmente preferido 160 a 250°C. La corriente de sustancias de fácil ebullición puede ser retornada bien sea directamente a la esterificación de la etapa 3 o llegar a la etapa 9 o la etapa 12.

15 El 1,6-hexanodiol presente en la corriente de material es purificado en la etapa 8 en una columna. En ello se separan en la cabeza 1,5-pentanodiol, los 1,2-ciclohexanodiolos así como otros productos de fácil ebullición eventualmente presentes. Si como productos valiosos adicionales debieran obtenerse los 1,2-ciclohexanodiolos y/o 1,5-pentanodiol, entonces estos pueden ser separados en otra columna. En el fondo son retiradas las sustancias de alto punto de ebullición eventualmente presentes. Se retira el 1,6-hexanodiol con una pureza de por lo menos 99,5 %, preferiblemente por lo menos 99,7%, particularmente preferido superior a 99,9% de una corriente lateral de la columna. En ello se ajustan a presiones de 1 a 1000 mbar, preferiblemente 5 a 800 mbar, particularmente preferido 20 a 500 mbar, temperaturas de cabeza de 50 a 200°C, preferiblemente 60 a 150°C y temperaturas de fondo de destilación de 130 a 270°C, preferiblemente 150 a 250°C.

20 Si debieran producirse sólo pequeñas cantidades de 1,6-hexanodiol, entonces pueden combinarse las etapas 7 y 8 también en una destilación fraccionada discontinua.

25 Para operar el método acorde con la invención de manera tan económica como sea posible, es sensato recuperar el alcohol de esterificación ROH y emplearlo siempre nuevamente para la esterificación. Para ello puede procesarse en la etapa 12 la corriente que contiene predominantemente el alcohol ROH de la etapa 4 y/o 7. Para ello se emplea ventajosamente una columna en la cual se separan en la cabeza componentes que entran en ebullición más fácilmente que el alcohol ROH, agua y componentes que tienen punto de ebullición más alto que el del alcohol ROH en el fondo, del alcohol ROH que es obtenido en una corriente lateral. La columna es empleada convenientemente a 500 a 5000 mbar, preferiblemente a 800 a 3000 mbar.

30 Según otra forma preferida de operar del método acorde con la invención, la corriente de alto punto de ebullición de la etapa 5 es procesada para la elevación del rendimiento total en productos valiosos, referido a la DCL empleada. Para ello se hacen reaccionar en la etapa 9 la fracción de ésteres diméricos y oligoméricos del ácido adípico o bien ácido hidroxycaproico con cantidades adicionales del alcohol ROH, preferiblemente metanol, en presencia de un catalizador. La relación en peso de alcohol ROH y la corriente de fondo de destilación de la etapa 5 está entre 0,1 a 20, preferiblemente 0,5 a 10, particularmente preferido 1 a 5. Como catalizadores son adecuados en principio los ya descritos para la esterificación en etapa 3. Sin embargo, preferiblemente se emplean ácidos Lewis o bases Lewis.

35 Para esto son ejemplos compuestos o complejos de aluminio, estaño, antimonio, circonio o titanio, como acetilacetato de circonio o tetraalquiltitanato como tetraisopropiltitanato, que sean aplicados en concentraciones de 1 a 10000 ppm, preferiblemente 50 a 6000 ppm, particularmente preferido 100 a 4000 ppm. Son particularmente preferidos los compuestos de titanio.

40 La esterificación puede ser ejecutada en modo de lote o continuamente, en un reactor o varios reactores, recipientes con agitación o reactores de tubos conectados en serie, a temperaturas entre 100 y 300°C, preferiblemente 120 a 270°C, particularmente preferido 140 a 240°C y las presiones propias que se ajustan en ello. Los tiempos de residencia requeridos están en 0,5 a 10 horas, preferiblemente en 1 a 4 horas.

45 En el caso de la esterificación con metanol, esta corriente de la etapa 9 es introducida por ejemplo nuevamente en la etapa 4. Para evitar las acumulaciones, sobre todo de 1,4-ciclohexanodiolos, tiene que retirarse entonces en modo de lote o continuamente una corriente parcial de sustancias de alto punto de ebullición de la etapa 5. Otra posibilidad es no recircular la corriente de la etapa 9 en la etapa 4, sino separarla de modo análogo a la 4, en una etapa 10 predominantemente en alcohol ROH, el cual puede alcanzar entonces nuevamente las etapas 3, 9 o 12 y una corriente que contiene el éster.

50 Esta corriente de ésteres puede ser recirculada en principio (con la condición que se eviten las acumulaciones de los 1,4-ciclohexanodiolos) en la etapa 5 o es separada preferiblemente en otra etapa 11 en el éster de los ácidos C₆ y, en términos de cantidades más bien insignificante, en el éster de los ácidos C₅ por un lado, los cuales son retirados bien sea en la etapa 5 o introducidos directamente en la etapa 6, y sustancias de alto punto de ebullición por otro lado, las cuales contienen 1,4-ciclohexanodiolos, de lo que se retiran las sustancias de alto punto de ebullición.

55 Para la producción de caprolactona se emplea la corriente que contiene predominantemente ésteres de los ácidos C₆ de la etapa 5. Para esto se separa esta corriente en la etapa 13, una columna de destilación, en una corriente que contiene predominantemente diésteres del ácido adípico la cual contiene los 1,2-ciclohexanodiolos presentes, en la cabeza, y una corriente que contiene predominantemente ésteres del ácido 6-hidroxycaproico, la cual no

contiene 1,2-ciclohexanodiolos, en el fondo de destilación. La columna es operada a presiones de 1 a 500 mbar, preferiblemente 5 a 350 mbar, particularmente preferido 10 a 200 mbar y temperaturas de fondo de destilación de 80 a 250°C, preferiblemente 100 a 200°C, particularmente preferido 110 a 180°C. Las temperaturas de cabeza se ajustan en ello de modo correspondiente.

- 5 Para una elevada pureza y elevado rendimiento de caprolactona es importante la separación de los 1,2-ciclohexanodiolos del éster del ácido hidroxycaproico, puesto que estos componentes forman mutuamente azeótropos.

10 Para reducir los costos de separación puede ser ventajoso separar en la etapa 13 junto con el diéster de ácido adipico también ésteres del ácido hidroxycaproico. El contenido de ésteres del ácido hidroxycaproico está en ello ventajosamente entre 0,2 y 15 % en peso. Dependiendo de los componentes alcohol del éster, se separa esta fracción de éster del ácido hidroxycaproico junto con el diéster del ácido adipico en la cabeza (por ejemplo metilester) o en el fondo de destilación (por ejemplo butilester).

15 La corriente de fondo de destilación que contiene el éster del ácido 6-hidroxycaproico de la etapa 13 es transformada en la etapa 14 de manera de por sí conocida bien sea en la fase líquida o gaseosa en alcohol y caprolactona. Preferiblemente es en la fase líquida.

20 La reacción es ejecutada sin catalizador o también preferiblemente en presencia de un catalizador. Como catalizadores son adecuados catalizadores ácidos o básicos que pueden estar presentes disueltos de manera homogénea o heterogénea. Son ejemplos los hidróxidos, óxidos, carbonato, alcoxilatos o carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, ácidos como ácido sulfúrico o ácido fosfórico, ácidos orgánicos como ácidos sulfónicos o ácidos mono o dicarboxílicos, o bien sales de los ácidos previamente mencionados, ácidos Lewis o bases Lewis, preferiblemente de los grupos principales III y IV o bien de los grupos secundarios I a VIII del sistema periódico de elementos.

25 Preferiblemente se emplean los mismos catalizadores que se emplean también en la etapa 9, puesto que la corriente de salida de sustancias de alto punto de ebullición de la etapa 14 contiene unidades oligoméricas de ácido hidroxycaproico, las cuales pueden ser recicladas ventajosamente en la etapa 9. Si se emplea un catalizador heterogéneo entonces la carga de catalizador es comúnmente de 0,05 a 5 kg de reactivos /litro de catalizador y hora. En los catalizadores homogéneos se mezcla preferiblemente el catalizador con la corriente de reactivos. En ello, comúnmente la concentración está en 10 a 10000 ppm, preferiblemente 50 a 5000 ppm, particularmente preferido 100 a 1000 ppm. Comúnmente la reacción es ejecutada a 150 a 400°C, preferiblemente 180 a 350°C, particularmente preferido 190 a 280°C y presiones de 1 a 1020 mbar, preferiblemente 5 a 500 mbar, particularmente preferido 10 a 200 mbar.

30 En algunos casos es ventajoso realizar la reacción de formación de un ciclo en presencia de mono, di o polioles de alto punto de ebullición como por ejemplo decanol, undecanol, tridecanol, pentadecanol, octadecanol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiolos, butiletilpropanodiol, neopentilglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, trimetilolpropan o glicerina.

35 Estos alcoholes o polioles de alto punto de ebullición son colocados y/o añadidos a la mezcla de reacción en concentraciones de hasta 5 % en peso o dosificados por separado, por ejemplo en cada caso en concentraciones de 1 y 20000 ppm, preferiblemente 10 a 4000 ppm, particularmente preferido 50 a 2000 ppm.

40 Si se realiza la formación de un ciclo en la fase líquida, se eliminan los productos de reacción, predominantemente alcohol de esterificación ROH y caprolactona en forma de gas. Es ventajosa una columna fija al recipiente de reacción en la cual puede mantenerse en el sistema de reacción el reactivo que aún no ha reaccionado y se retira en la cabeza el alcohol y la caprolactona. En ello puede ocurrir la condensación de la corriente de producto de modo que se condensa de manera fraccionada, es decir primero predominantemente caprolactona, después el alcohol de esterificación. Evidentemente puede obtenerse también sólo el alcohol en la cabeza, por el contrario caprolactona en una corriente lateral. La corriente de alcohol puede ser recirculada ventajosamente a las etapas 3, 9 o 12. El producto de fondo de destilación de la formación de un ciclo puede ser introducido en la etapa 9.

45 La adición al recipiente de reacción puede ocurrir sin calentamiento previo. Si se emplean catalizadores homogéneos entonces es ventajoso alimentar la corriente de reactivos directamente en el fondo de destilación de formación de un ciclo. En ello, el catalizador puede ser agregado bien sea antes de la reacción a la alimentación, o ser añadido directamente al recipiente de reacción.

50 Sin embargo es ventajoso calentar previamente la adición, sobre todo cuando el catalizador ya está disuelto y se emplea un éster del ácido hidroxycaproico con un componente alcohol C₁-C₅. En ello la temperatura previa de calentamiento esta entre 100 y 300°C, preferiblemente en 130 - 270°C, particularmente preferido en 150 - 250°C. A estas temperaturas el éster del ácido hidroxycaproico reacciona ya parcialmente hasta alcohol, caprolactona y ésteres diméricos o bien oligoméricos del ácido hidroxycaproico. Esto causa que sólo poco éster del ácido hidroxycaproico, cuando él alcanza el recipiente caliente de reacción, pueda ser separado por destilación inmediatamente del fondo de destilación de reacción. De esta manera se economizan cuerpos de columna.

Otra posibilidad ventajosa consiste en obtener la parte predominante del esteralcohol antes del procesamiento de la caprolactona, sobre todo cuando éste alcohol, como metanol, entra en ebullición a baja temperatura y subsecuentemente sólo podría ser condensado de manera costosa. Para ello se calienta previamente como se describió arriba el metiléster del ácido hidroxicaproico en presencia de un catalizador, donde ya se separa por destilación el alcohol que queda nuevamente disponible. Esto sucede ventajosamente a 100-1100 mbar, un rango de presión en el cual el esteralcohol puede condensar fácilmente. Este procedimiento es posible también en presencia de los alcoholes arriba descritos.

La corriente de producto de caprolactona de la etapa 14 es procesada nuevamente en la etapa 15. En ello pueden ser una o varias columnas. Si se emplea una columna, entonces se separa en la cabeza el dado el caso aún presente alcohol de esterificación, así como otras sustancias C₁ a C₆ de fácil ebullición, sobre la corriente lateral caprolactona pura y en el fondo de destilación dado el caso éster del ácido hidroxicaproico que aún no ha reaccionado, el cual es reciclado.

Se obtiene caprolactona de alta pureza cuando en la etapa 15 en una primera columna se retiran en la cabeza las mencionadas sustancias de fácil ebullición, se retiran caprolactona y otras sustancias de alto punto de ebullición en el fondo de destilación, se alimenta en una segunda columna donde la caprolactona es retirada en la cabeza. Si la corriente que se va a obtener de caprolactona está sólo en pequeñas cantidades, entonces puede obtenerse caprolactona con una columna mediante destilación fraccionada en lotes.

Las destilaciones son ejecutadas a temperaturas de fondo destilación de 70 a 250°C, preferiblemente 90 a 230°C, particularmente preferido 100 a 210°C y presiones de 1 a 500 mbar, preferiblemente 5 a 200 mbar, particularmente preferido 10 a 150 mbar.

Según el método acorde con la invención pueden alcanzarse rendimientos en 1,6-hexanodiol y caprolactona de en cada caso por encima de 95 %, con purezas superiores a 99 %.

El método es ilustrado en detalle mediante los siguientes ejemplos, pero no es limitado de ninguna manera por ellos. Los datos sobre la composición de las corrientes de materiales son determinados en % en peso mediante cromatografía de gases.

Ejemplo 1 (ejemplo de comparación sin hidrogenación de la DCL)

Etapa 2: (Eliminación del agua)

Se sometió a destilación 0,1 kg de solución de ácidos dicarboxílicos/h (ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 6-oxocaproico, 1,4-ciclohexanodiol, 4-hidroxiciclohexanona, ácido glutárico, ácido 5-hidroxi valerianico, ácido fórmico, agua) de manera continua en un equipo de destilación (columna de cuerpos de campana de tres pisos con circuito externo de calentamiento por aceite, temperatura de aceite 150°C, volumen del cuerpo en cada caso aproximadamente 25 ml, alimentación sobre el cuerpo de la campana) con columna de cuerpo completo unida (aproximadamente 4 etapas teóricas de separación, ningún retorno la cabeza). Como producto de cabeza se obtuvieron 0,045 kg con un contenido de ácido fórmico en agua de aproximadamente 3 %. En la corriente de fondo (5,5 kg) el contenido de agua era de aproximadamente 0,4 %.

Etapa 3: (Esterificación)

Se hicieron reaccionar 5,5 kg de la corriente de fondo de la etapa 2 con 8,3 kg de metanol y 14 g de ácido sulfúrico. El número ácido de la descarga, restando el ácido sulfúrico, fue de aproximadamente 10 mg KOH/g.

Etapa 4:

En una columna se destiló la corriente de esterificación de la etapa 3 (1015 mbar, temperatura de cabeza 65°C, temperatura de fondo de destilación de hasta 125°C). En la cabeza se retiraron 7,0 kg. Como producto de fondo de destilación se obtuvieron 6,8 kg.

Etapa 5: (separación de 1,4-ciclohexanodiol)

En una columna de cuerpos de relleno de 50 cm se realizó destilación fraccionada de la corriente de fondo de la etapa 4 (10 mbar, temperatura de cabeza 75-90°C, temperatura del fondo de destilación hasta 200°C). En el fondo destilación se encontraron los 1,4-ciclohexanodiol.

Como sustancias de fácil ebullición se separaron por destilación 0,3 kg (dimetiléster del ácido succínico, metiléster del ácido valerianico, metiléster del ácido pentanoico, metiléster del ácido caproico, 1,2-ciclohexanodiol, valerolactona, metiléster del ácido 5-hidroxi valerianico, metiléster del ácido glutárico, entre otros); como fracción que contiene predominantemente dimetiléster del ácido adípico y metiléster del ácido 6-hidroxicaproico se obtuvieron 4,6 kg, los cuales contenían además aún entre 2 a 5 % de dimetiléster del ácido glutárico y metiléster del ácido 5-hidroxi valerianico, entre 0,2 y 1 % de valerolactona, caprolactona, metiléster del ácido 6,6-dimetoxicaproico y 4-hidroxiciclohexanona.

Etapa 6: (corriente parcial de hidrogenación)

5 Se hidrogenaron de manera continua 2,7 kg de mezcla de ésteres C₆ de la etapa 5 en un reactor de 25 ml sobre un catalizador (catalizador: 70 % en peso de CuO, 25 % en peso de ZnO, 5 % en peso de Al₂O₃, el cual había sido activado previamente en corriente de hidrógeno a 180°C, condiciones de hidrogenación: adición 20 g/h, ninguna circulación, 220 bar, 220°C). El rendimiento de ésteres fue de 99,5 %, la selectividad de 1,6-hexanodiol estuvo por encima de 99 %.

Etapa 7 y 8: (purificación de hexanodiol)

10 Se sometieron a destilación fraccionada 2,5 kg de la descarga de hidrogenación de la etapa 6 (burbuja destilación con columna fija de cuerpos de relleno de 70 cm, relación de reflujo 2). A 1013 mbar se separaron por destilación 0,5 kg de metanol y después de aplicación de vacío (20 mbar) separaron por destilación predominantemente los 1,2-ciclohexanodiol y 1,5-pentanodiol. Después (punto de ebullición 146°C) se separó por destilación 1,6-hexanodiol con una pureza de 99,6 %. En el hexanodiol se encontraron aparte de componentes no significativos cuantitativamente aún aproximadamente 0,2 % de 1,4-ciclohexanodiol así como aproximadamente 0,02 % de 6-metoxihexan-1-ol y 0,1 % de 6,6-dimetoxihexan-1-ol.

15 Etapa 13: (separación de ésteres de ácido adípico de ésteres del ácido 6-hidroxicaproico)

20 De 2,0 kg de mezcla de ésteres de la etapa 5 en una burbuja destilación con columna fija de 3 litros (50 cm, cuerpos de relleno de anillos metálicos V2A de 5 mm) y divisor de reflujo a 10 mbar se separaron por destilación predominantemente dimetilester del ácido adípico (relación de reflujo 5, temperatura de cabeza hasta 100°C, temperatura de fondo de destilación hasta 120°C). En el fondo de destilación permanecieron 0,5 kg de metiléster de ácido hidroxicaproico (al 82 %, resto predominantemente metiléster dimérico de ácido hidroxicaproico, nada de dimetiléster de ácido adípico).

Etapa 14: (Formación de un ciclo)

25 En una burbuja destilación de 250 ml con calentamiento externo y columna fija (70 cm, cuerpos de relleno de anillos metálicos V2A de 5 mm) con divisor de reflujo se colocaron 10 g de 1,6-hexanodiol con adición de 3000 ppm de tetraisopropiltitanato, se calentaron a 200°C a 40 mbar y con intervalos de una hora se añadieron 35 ml de producto de fondo de destilación de la etapa 13, a los cuales se han añadido 1000 ppm de tetraisopropiltitanato así como 200 ppm de 1,6-hexanodiol. Para una temperatura de cabeza de 123 a 124°C y una relación de reflujo de 4, condensaron a 25°C predominantemente caprolactona, a -78°C metanol.

Etapa 15: (purificación de caprolactona)

30 En una burbuja destilación de 250 ml con columna fija (70 cm, cuerpos de relleno de anillos metálicos V2A de 5 mm) y divisor de reflujo (relación de reflujo 4) se sometió a destilación fraccionada a 40 mbar la caprolactona obtenida de la etapa 14. Después de separación de esencialmente valerolactona (punto de ebullición 90 a 110°C) se obtuvo caprolactona (punto de ebullición 131°C) con una pureza (% de superficie en GC) de 99,9 %.

Ejemplo 2: (Ejemplo acorde con la invención)

35 Etapa 1: (Hidrogenación de la DCL)

40 Se hidrogenó 0,1 kg/h de solución de ácidos dicarboxílicos en un reactor de tubos (longitud de 1 m, contenido de 100 ml) a 120°C y 20 bar de presión de hidrógeno, 25 litros normales de hidrógeno/h en 100 ml de un catalizador Ru (5 %)/dióxido de titanio. La hidrogenación fue operada por 500 h, sin que la composición de la descarga de hidrogenación variara de modo digno de mencionarse. El contenido de 1,6-hexanodiol después de la hidrogenación estaba en menos de 0,1 % más alto que antes de la hidrogenación.

Etapa 2: (Eliminación del agua)

45 Se sometió a destilación 0,1 kg/h de solución de ácidos dicarboxílicos de la etapa 1 (ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, 1,4-ciclohexanodiol, ácido glutárico, ácido 5-hidroxicaproico, ácido fórmico, agua) de modo continuo en un equipo de destilación (columna de cuerpos de campana de tres niveles con circuito externo de calentamiento de aceite, temperatura de aceite 150°C, volumen de los cuerpos en cada caso aproximadamente 25 ml, adición sobre los cuerpos de campana) con columna fija de cuerpos de relleno (aproximadamente 4 etapas teóricas de separación, ninguna recirculación en la cabeza). Como producto de cabeza se obtuvieron 0,04 kg con un contenido de ácido fórmico en el agua de aproximadamente 0,2 %. En la corriente de fondo (5,5 kg) el contenido de agua era de aproximadamente 0,4 %. La comparación entre el ejemplo de comparación y el ejemplo acorde con la invención muestra unas cantidades claramente inferiores de ácido fórmico, por lo cual se obtiene un producto final más puro (ver etapa 7/8) comparado con el conocido del estado de la técnica.

50

Etapa 3: (Esterificación)

Se hicieron reaccionar 5,5 kg de la corriente de fondo de la etapa 2 con 8,3 kg de metanol y 14 g de ácido sulfúrico. El número ácido de la descarga, deduciendo el ácido sulfúrico, era de aproximadamente 10 mg KOH/g.

Etapa 4:

- 5 En una columna se destiló la corriente de esterificación de la etapa 3 (1015 mbar, temperatura de cabeza 65°C, temperatura del fondo de destilación hasta 125°C). Se retiraron en la cabeza 7,0 kg. Como producto de fondo de destilación se obtuvieron 6,8 kg.

Etapa 5: (separación de 1,4-ciclohexanodiol)

- 10 En una columna de cuerpos de relleno de 50 cm se realizó destilación fraccionada de la corriente de fondo de la etapa 4 (10 mbar, temperatura de cabeza 75-90°C, temperatura del fondo de destilación hasta 200°C). En el fondo de destilación se encontraron los 1,4-ciclohexanodiol.

- 15 Como productos de fácil ebullición se separaron por destilación 0,3 kg (dimetilester de ácido succínico, metilester de ácido valerianico, metiléster del ácido pentanoico, metiléster del ácido caproico, 1,2-ciclohexanodiol, valerolactona, metiléster del ácido 5-hidroxivalerianico, dimetiléster del ácido glutárico, entre otros); como fracción que contenía predominantemente dimetiléster de ácido adípico y metiléster de ácido 6-hidroxicaproico se obtuvieron 5,5 kg, los cuales contenían además aún entre 2 a 5 % de dimetiléster de ácido glutárico y metiléster de ácido 5-hidroxivalerianico, entre 0,2 y 1 % de valerolactona y caprolactona.

Etapa 6: (corriente parcial de hidrogenación)

- 20 Se sometieron a hidrogenación continua 3 kg de mezcla de ésteres C₆ de la etapa 5 en un reactor de 25 ml en un catalizador (catalizador: 70 % en peso de CuO, 25 % en peso de ZnO, 5 % en peso de Al₂O₃, el cual había sido activado previamente en la corriente de hidrógeno a 180°C, condiciones de hidrogenación: adición 20 g/h, ninguna circulación, 220 bar, 220°C). El rendimiento de ésteres fue de 99,5 %, la selectividad de 1,6-hexanodiol fue superior a 99 %.

Etapa 7 y 8: (purificación de hexanodiol)

- 25 Se sometieron a destilación fraccionada 2,9 kg de la descarga de hidrogenación de la etapa 6 (burbuja de destilación con columna fija de cuerpos de relleno de 70 cm, relación de reflujo 2). A 1013 mbar se separaron por destilación 0,6 kg de metanol y después de la aplicación de vacío (20 mbar) se separaron por destilación predominantemente los 1,2-ciclohexanodiol y 1,5-pentanodiol. Después de ello (punto de ebullición 146°C) se separó por destilación 1,6-hexanodiol con una pureza de 99,93 %. En el hexanodiol se encontraron además componentes cuantitativamente no significantes de sólo aproximadamente 0,01 % de 1,4-ciclohexanodiol. No se encontraron 6-metoxihexan-1-ol y 6,6-dimetoxihexan-1-ol.
- 30

Etapa 13: (separación de ésteres de ácido adípico de ésteres del ácido 6-hidroxicaproico)

- 35 De 2,5 kg de la mezcla de ésteres de la etapa 5 se separaron por destilación en una burbuja de destilación de 3 litros con columna fija (50 cm, cuerpos de relleno de anillos metálicos V2A de 5 mm) y divisor de reflujo a 10 mbar, predominantemente dimetiléster de ácido adípico (relación de reflujo 5, temperatura de cabeza hasta 100°C, temperatura de cola de destilación hasta 120°C). En la cola de destilación permanecieron 0,5 kg de metiléster de ácido hidroxicaproico (82 %, resto predominantemente metiléster de ácido hidroxicaproico, ningún dimetilester de ácido adípico).

Etapa 14: (Formación de un ciclo)

- 40 En una burbuja de destilación de 250 ml con calentamiento externo y columna fija (70 cm, cuerpos de relleno de anillos metálicos V2A de 5 mm) con divisor de reflujo se colocaron 10 g de 1,6-hexanodiol con adición de 3000 ppm tetraisopropiltitanato, se calentaron a 200°C a 40 mbar y se les añadió cada hora 35 ml de producto de cola de destilación de la etapa 13 a los cuales se había añadido 1000 ppm de tetraisopropiltitanato así como 200 ppm de 1,6-hexanodiol. A una temperatura de cabeza de 123 a 124°C y una relación de reflujo de 4 se condensó a 25°C predominantemente caprolactona, a -78°C metanol.
- 45

Etapa 15 : (purificación de caprolactona)

- 50 En una burbuja de destilación 250 ml con columna fija (70 cm, cuerpos de relleno de anillos metálicos V2A de 5 mm) y divisor de reflujo (relación de reflujo 4) se sometió a destilación fraccionada la caprolactona obtenida en la etapa 14, a 40 mbar. Después de la separación de esencialmente valerolactona (punto de ebullición 90 a 110°C) se obtuvo caprolactona (punto de ebullición 131°C) en una pureza (% de superficie GC) de 99,9 %.

Ejemplo 3:

Se repitió el ejemplo 2, etapa 1 con la diferencia de que como catalizador se empleó Ru (0,5 %) sobre carbón activado. El resultado de hidrogenación fue equivalente al ejemplo 2.

Ejemplo 4:

- 5 Se repitió el ejemplo 2, etapa 1 con la diferencia de que como catalizador se empleó Ni (10 %) sobre carbón activado a 150 °C y 50 bar. El resultado de hidrogenación fue equivalente al ejemplo 2.

Ejemplo 5:

Se repitió el ejemplo 2, etapa 1 con la diferencia de que como catalizador se empleó Co (10 %) sobre carbón activado a 120°C y 50 bar. El resultado de hidrogenación fue equivalente al ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos que contiene ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 6-oxocaproico, 4-hidroxiciclohexanona, ácido fórmico y, referido a la suma de ácido adípico y ácido hidroxicaproico, entre 0,5 y 5 % en peso de 1,4-ciclohexanodiol, que es obtenida como producto secundario de la oxidación catalítica de ciclohexano hasta ciclohexanona /ciclohexanol con oxígeno o gases que contienen oxígeno, mediante extracción con agua de la mezcla de reacción, mediante esterificación e hidrogenación de una corriente parcial hasta 1,6-hexanodiol y formación de un ciclo de éster del ácido 6-hidroxicaproico hasta ϵ -caprolactona, **caracterizado porque**
- 5
- a) se hidrogenan catalíticamente hasta los correspondientes alcoholes sólo los aldehído y cetonas presentes en la mezcla acuosa de ácidos carboxílicos, a una temperatura de hidrogenación de 50 a 200 °C y una presión de reacción de 5 a 35 bar absolutos y se destruye más del 50 % del ácido fórmico presente en la mezcla
- 10
- b) se hacen reaccionar los ácidos mono y dicarboxílicos presentes en la mezcla acuosa de reacción con un alcohol de bajo peso molecular, después de la eliminación del agua, en los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos,
- 15
- c) la mezcla de esterificación obtenida es liberada del exceso de alcohol y de sustancias de fácil ebullición en una primera etapa de destilación,
- d) en una segunda etapa de destilación se ejecuta una separación del producto de fondo de destilación en una fracción de éster reducida en 1,4-ciclohexanodiol y una fracción que contiene 1,4-ciclohexanodiol,
- 20
- e) en una tercera etapa de destilación, se separa de la fracción de éster por lo menos parcialmente en una corriente que contiene predominantemente éster del ácido 6-hidroxicaproico,
- f) se hidrogena catalíticamente la fracción de éster de (e), de la cual se eliminó por lo menos parcialmente el éster del ácido 6-hidroxicaproico, y se obtiene de manera de por sí conocida el 1,6-hexanodiol mediante destilación del producto de hidrogenación y
- 25
- g) se calienta la corriente que contiene predominantemente éster del ácido 6-hidroxicaproico a temperaturas por encima de 200°C bajo presión reducida, mediante lo cual se transforma en ciclo el éster del ácido 6-hidroxicaproico hasta dar ϵ -caprolactona y a partir del producto de formación de un ciclo mediante destilación se obtiene ϵ -caprolactona pura.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador para la hidrogenación en la etapa a) contiene por lo menos un metal elegido de entre el grupo consistente en rutenio, níquel, cobalto, renio y cobre, en forma metálica o como sus compuestos.
- 30
3. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador para la hidrogenación en la etapa a) contiene rutenio, cobalto o níquel sobre cuerpos moldeados de dióxido de titanio o carbón activado como soporte.
4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el catalizador para la hidrogenación en la etapa a) exhibe un contenido de metal en el rango de 0,01 a 10 % en peso, referido al peso total del catalizador, de metales catalíticamente activos y soporte, y una superficie BET en el rango de 5 a 500 m²/g medida según DIN 66 131.
- 35
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el catalizador para la hidrogenación de la etapa a) contiene rutenio.
6. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la esterificación es ejecutada con alcoholes con 1 a 3 átomos de carbono.
- 40
7. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la esterificación es ejecutada con alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono.
8. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se ejecuta la esterificación con metanol y en la etapa de destilación (c) se obtiene en la cabeza de la columna una fracción de metiléster de ácido carboxílico esencialmente libre de 1,4-ciclohexanodiol y una fracción de fondo de destilación que contiene las sustancias de alto punto de ebullición y los 1,4-ciclohexanodiol y la fracción de metiléster de ácido carboxílico es trasladada a la tercera etapa de destilación (d).
- 45
9. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se realiza la esterificación con n- o i-butanol y en la etapa de destilación (c) se separan los 1,4-ciclohexanodiol con las sustancias de fácil ebullición en la cabeza y se obtienen los butilésteres de ácidos carboxílicos como corriente lateral o como fondo de destilación que los contiene, y se trasladan a la tercera etapa de destilación (d).
- 50

10. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se ejecutan las etapas de destilación (c) y (d) en una columna única.
- 5 11. Método según la reivindicación 8, **caracterizado porque** en el caso de la esterificación con metanol en una salida lateral superior se separa una fracción que contiene esencialmente metilésteres de ácidos dicarboxílicos, como salida lateral inferior se separa una fracción esencialmente de metiléster de ácido 6-hidroxicaproico y como producto de fondo de destilación una fracción que contiene los 1,4-ciclohexanodiolos.
- 10 12. Método según la reivindicación 10, **caracterizado porque** en el caso de la esterificación con n- o i-butanol se obtiene en una salida lateral superior una fracción que contiene esencialmente butiléster de ácido 6-hidroxicaproico, como salida lateral inferior se obtiene una fracción que contiene esencialmente butilésteres de ácidos dicarboxílicos y como producto de cabeza una fracción que contiene los 1,4-ciclohexanodiolos.
- 15 13. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el producto de fondo de destilación de la etapa (c) es sometido parcialmente por lo menos a una nueva esterificación bajo nueva adición del alcohol de bajo peso molecular y de un catalizador de esterificación y es separado en una etapa separada de destilación de modo análogo a (b) y (c) o se ejecuta la nueva esterificación sólo hasta después de la separación de los 1,4-ciclohexanodiolos y se introduce la fracción que contiene el éster de ácidos carboxílicos en la etapa de hidrogenación (d).

Fig. 1

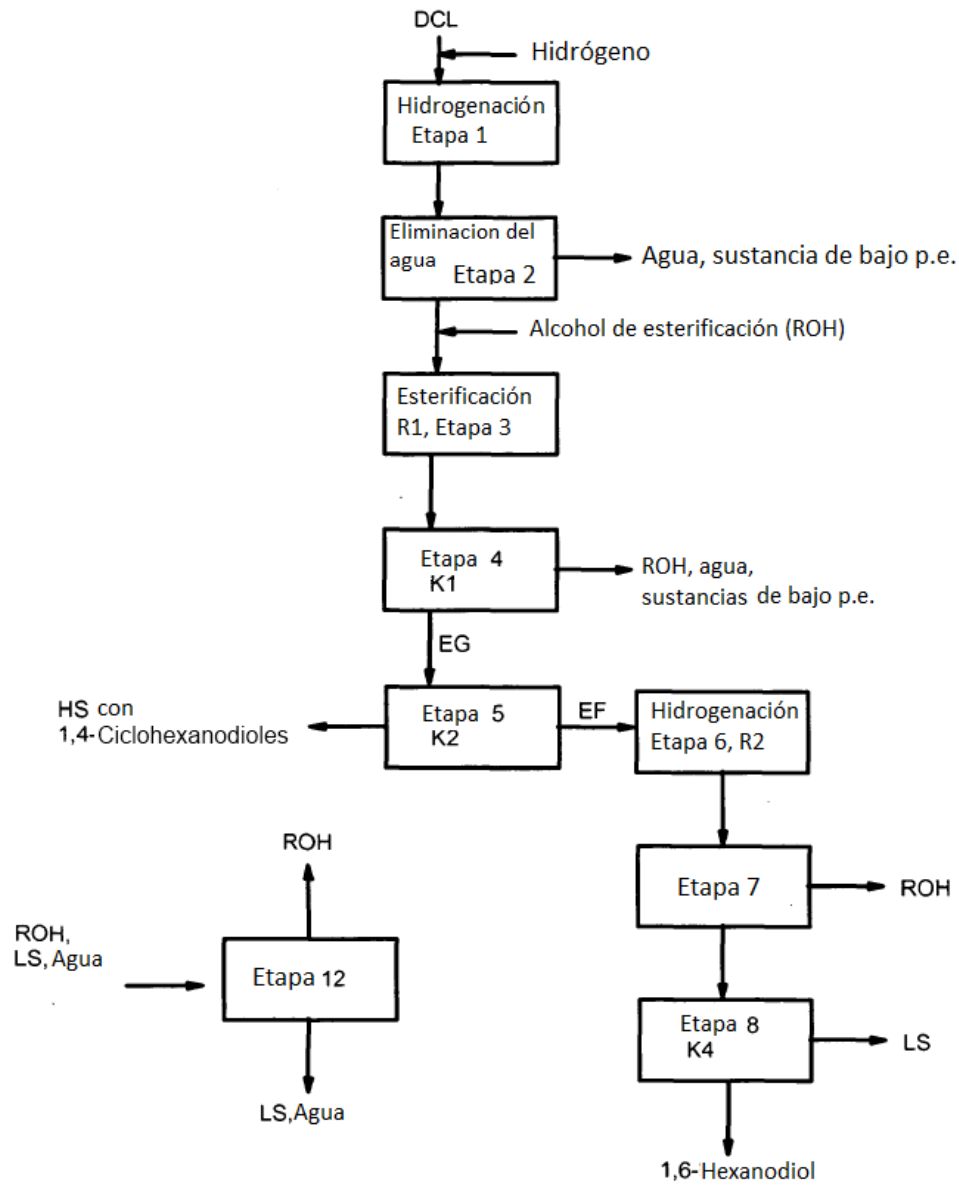


Fig. 2

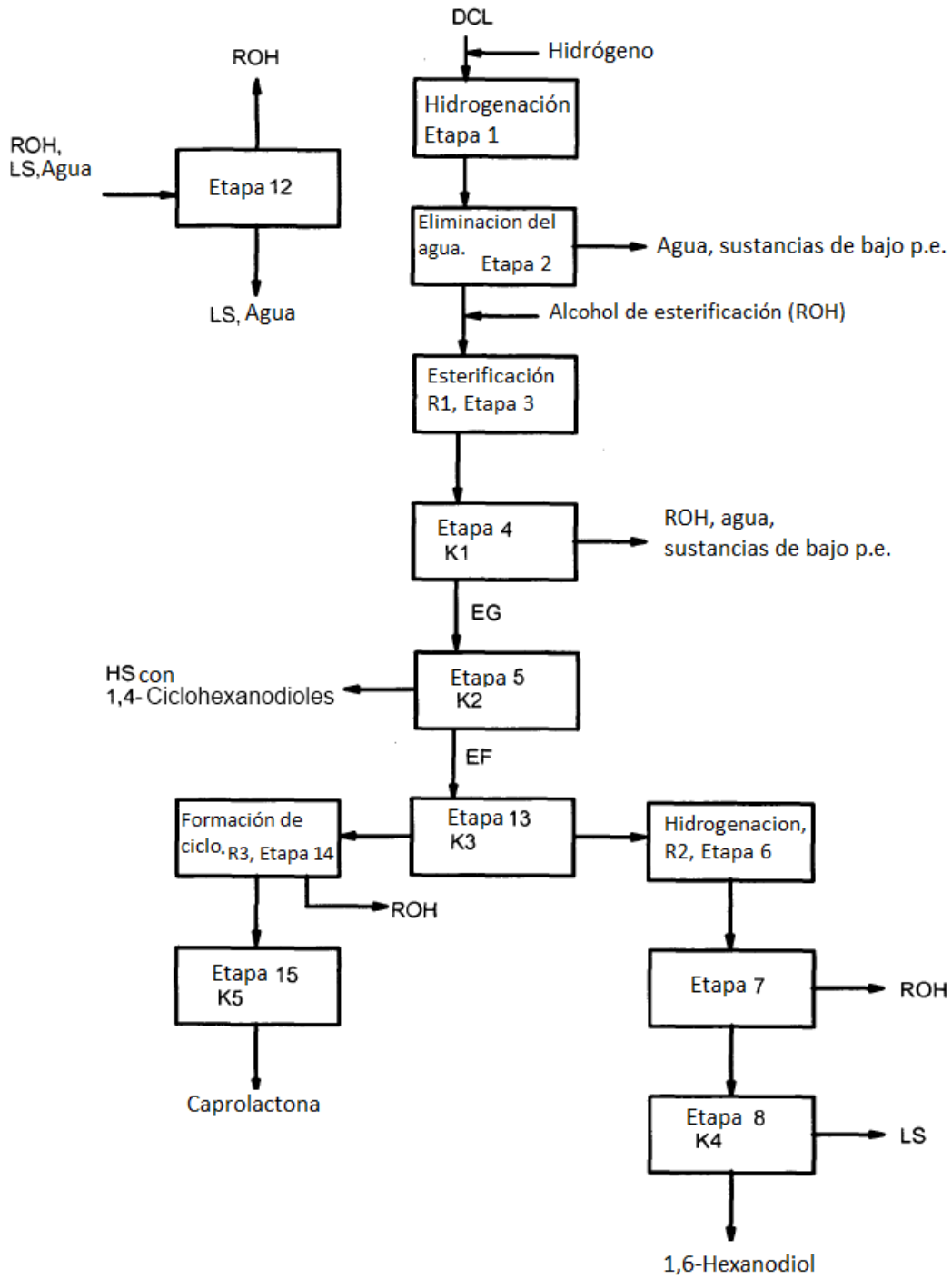


Fig. 3

