

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 769**

51 Int. Cl.:

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 27/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2010 E 10781500 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2504301**

54 Título: **Procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol**

30 Prioridad:

26.11.2009 DE 102009047196

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

25.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PINKOS, ROLF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 498 769 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

Procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol, en el que se obtiene un hexanodiol con un porcentaje en peso de nitrógeno de menos de 5 ppm.

- 5 Los documentos WO 97/31882 A1 y US 6.426.438 describen procedimientos para la obtención de 1,6-hexanodiol mediante hidrogenación de ésteres de ácido dicarboxílico y posterior purificación destilativa del 1,6-hexanodiol.

Existe una gran necesidad de 1,6-hexanodiol, que para la producción de poliuretanos no presente cantidades catalíticas de aminas, dado que estas cantidades catalíticas de aminas llevan a productos secundarios considerables que impiden la reacción para dar poliuretano.

- 10 El documento DE 10112117 A1 describe un procedimiento para la eliminación de compuestos que contienen nitrógeno con el uso de intercambiadores de iones ácidos y/o básicos. El porcentaje en peso de nitrógeno se determina en este sentido por medio de un valor de CPR (*controlled polymerization rate* (tasa de polimerización controlada)). Este procedimiento de purificación tiene la desventaja de que el uso de intercambiadores de iones ácidos y/o básicos lleva a costes elevados, dado que los intercambiadores de iones significan en sí costes, así como
15 también su uso significa un uso elevado de disolventes, dado que los intercambiadores de iones sólo pueden usarse limitadamente y siempre deben regenerarse de nuevo. Para ello, para evitar pérdidas de producto, es necesario un lavado del intercambiador de iones, lo que requiere un uso adicional de disolventes o medios de regeneración. Dado que 1,6-hexanodiol es sólido en condiciones normales, la entrada al intercambiador de iones debe calentarse adicionalmente, para que sea posible en general una reacción en el intercambiador de iones. Por lo tanto el
20 procedimiento para la purificación de polialcoholes en el documento D2 10112114 A1 presenta desventajas considerables. Además, en el documento DE 10112114 A1 no se describe la eliminación de compuestos que contienen nitrógeno a partir del 1,6-hexanodiol.

- 25 En la producción de 1,6-hexanodiol se parte de los ciclo-alcanos C_6 correspondientes, alcoholes, cetonas y/o mezclas de estos compuestos, que o bien se oxidan en presencia de ácido nítrico y/o bien se someten a una oxidación con posterior extracción de agua de la corriente de sustancia orgánica.

- En el caso de 1,6-hexanodiol se producen así corrientes que contienen ácido adípico, que se obtienen por ejemplo a partir de ciclohexanol y/o ciclohexanona mediante oxidación con ácido nítrico. Por corrientes que contienen ácido adípico se entienden aquellas que pueden contener el propio ácido adípico pero también ácido adípico en forma de sus ésteres. Durante la oxidación puede usarse tanto el ácido adípico obtenido mediante la oxidación, como también
30 la mezcla restante después de la separación en su mayor parte del ácido adípico, que contiene ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico. Así mismo pueden mencionarse en principio también otras fuentes para ácido adípico o corrientes de sustancia que contienen ácido adípico, que pueden mezclarse también con las corrientes de sustancia mencionadas anteriormente, tales como por ejemplo aquellas que se obtienen mediante oxidación de ciclohexano para dar mezclas de ciclohexanol/ciclohexanona y posterior extracción de agua de la corriente de sustancia
35 orgánica.

- Habitualmente las corrientes mencionadas anteriormente contienen impurezas que se generan en el caso de la oxidación de ciclohexanol/ciclohexanona mediante la oxidación con ácido nítrico y contienen nitrógeno. También en los extractos de agua después de la oxidación de ciclohexano con aire se encuentran componentes de nitrógeno como componentes secundarios indeseados. Estos compuestos de nitrógeno, que pueden encontrarse por ejemplo
40 como grupo nitro, amidas o como ion amonio, pueden formar aminas durante la hidrogenación de corrientes que contienen ácido adípico, que también pueden estar esterificados. Por ejemplo pueden hidrogenarse nitrocompuestos directamente para dar aminas y/o amidas. Los iones amonio pueden aminor los alcoholes generados durante la hidrogenación.

- Las aminas son componentes básicos y son indeseadas como tal en 1,6-hexanodiol, dado que en las aplicaciones tienen propiedades indeseadas. De este modo estas aminas pueden actuar de manera catalítica estas aminas por ejemplo durante la producción de poliuretanos, de modo que el control de proceso para la producción de un producto es difícil, sino completamente imposible, con propiedades definidas de manera precisa. Puede suceder que deban eliminarse cargas de producción completas. En principio es válido que también durante la producción de poliésteres o poliester-alcoholes, que se hacen reaccionar a su vez adicionalmente con isocianatos para dar uretanos. Una
50 posibilidad de establecer si en 1,6-hexanodiol están presentes compuestos que contienen N indeseados en forma de aminas de acción básica, es la determinación del denominado valor de CPR (*controlled polymerization rate* (tasa de polimerización controlada)). El contenido de amina de acción básica está acoplado de la siguiente manera con el valor de CPR y puede, tal como se explica en el ejemplo de 1,6-hexanodiol, determinarse:

- 30 g de 1,6-hexanodiol se disuelven en 100 ml de una disolución de hidróxido de potasio en metanol (0,001 mol/l) y se agita durante 15 min. Esta disolución se valor por ejemplo con un Titroprozessor 682 TM de la empresa Metrohm, Herison, Suiza, de manera potenciométrica con ácido clorhídrico 0,01 N hasta el punto final. El Titroprozessor 682 está equipado con dos electrodos de pH, un electrodo de vidrio (3 M KCl, Metrohm 6.0133.100) y un electrodo de Ag/AgCl/LiCl (alcohol, Metrohm 6.0726.100). Con una disolución comparativa

que se compone de 100 ml de una disolución de hidróxido de potasio en metanol (0,001 mol/l) se procede de manera correspondiente para determinar el valor en blanco.

El valor de CPR se determina a partir de ambos resultados de la valoración potenciométrica tal como sigue:

$$\text{CPR} = 10 \times (\text{V1} - \text{V2}),$$

5 en la que

V1 corresponde al consumo de ácido clorhídrico 0,01 N en la muestra de polialcohol,
V2 corresponde al consumo en comparación (valor en blanco) y 10 al factor de cálculo acorde con la norma JIS (*Japan Industrial Standard*) K 1557-1970.

10 Por ejemplo en el caso de un valor de CPR de 10, es decir un consumo de ácido clorhídrico neto de 1 g de HCl 0,01 molar se encuentran aproximadamente 5 ppm de N en el 1,6 hexanodiol. Un valor de CPR de 10, es decir un contenido en N de 5 ppm representa ya un nivel indeseadamente alto y puede provocar en posteriores reacciones de poliuretano ya reacciones secundarias considerables.

15 El objetivo de la presente invención es por lo tanto proporcionar un procedimiento que permita producir 1,6-hexanodiol, que presente un valor de CPR inferior a 10, sin tener que reunir gasto adicional y costes elevados con disolventes adicionales y/o intercambiadores de iones ácidos y/o básicos. Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la purificación de 1,6-hexanodiol que comprende las siguientes etapas

- I) provisión de una mezcla, que contiene 1,6-hexanodiol
- II) destilación de esta mezcla de la etapa I
- 20 III) recogida de un 1,6-hexanodiol con un porcentaje de nitrógeno de menos de 5 ppm,
- IV) descarga de al menos el 50 % de los componentes que contienen nitrógeno con la corriente de cola de alto punto de ebullición,

estando contenidas antes y/o durante la destilación en la etapa II más de 500 ppm de ácidos carboxílicos y/o ésteres, que presentan un punto de ebullición mayor que 1,6-hexanodiol y estando a temperaturas de ≥ 100 °C al menos durante 5 min en contacto con el 1,6-hexanodiol.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención es necesario que la mezcla que va a destilarse a partir de la etapa I del procedimiento de acuerdo con la invención contenga, además de 1,6- hexanodiol, también ácidos carboxílicos y/o ésteres, que presenten en sí un punto de ebullición mayor que 1,6-hexanodiol. Esto puede conseguirse por que la mezcla usada en la etapa I) contiene además del 1,6-hexanodiol ya ácidos carboxílicos y/o ésteres, que forma con 1,6-hexanodiol ésteres de alto punto de ebullición o también antes y/o durante la destilación en la etapa II, se añaden a la mezcla de la etapa I o bien ácidos carboxílicos y/o ésteres, que presentan un punto de ebullición superior que 1,6-hexanodiol (componentes de alto punto de ebullición), o también añadirse ácidos carboxílicos y/o ésteres, que se hacen reaccionar con una parte del 1,6-hexanodiol para dar ésteres, que presentan después de la reacción un punto de ebullición mayor que 1,6-hexanodiol. Pueden usarse también mezclas de componentes de alto punto de ebullición y ácidos carboxílicos y/o ésteres, que forman con 1,6-hexanodiol ésteres de ebullición en sí mayor que 1,6-hexanodiol. Cuando antes y/o durante la verdadera destilación después de la etapa II se agregan tales componentes de alto punto de ebullición o ácidos carboxílicos y/o ésteres, que forman con el propio 1,6-hexanodiol tales ésteres de alto punto de ebullición, entonces la destilación debe conducirse de modo que estos componentes de alto punto de ebullición y/o ésteres de alto punto de ebullición se encuentren en contacto con el 1,6-hexanodiol en la mezcla de la etapa I durante un tiempo determinado, antes de separarse por destilación el 1,6-hexanodiol. Este tiempo de contacto durante la destilación con un intervalo de temperatura de ≥ 100 °C puede ascender al menos a 5 min. Se prefiere un tiempo de contacto de ≥ 10 minutos, se prefiere especialmente un tiempo de contacto de ≥ 15 minutos. Por tiempo de contacto se entiende el tiempo en el que el 1,6-hexanodiol entra en contacto con el componente de alto punto de ebullición y/o los ésteres de alto punto de ebullición dentro de la columna en estado líquido o gaseoso. El espacio de contacto en el que el 1,6-hexanodiol debe estar en contacto con el componente de alto punto de ebullición y/o los ésteres de alto punto de ebullición, es toda la columna así como las conducciones tubulares asociadas y opcionalmente el evaporador. El espacio de contacto comprende por lo tanto el empaquetamiento dentro de la columna, el colector y distribuidor, así como las conducciones tubulares asociadas, la cola de columna como también un evaporador conectado opcionalmente y la conducción tubular al mismo.

La temperatura durante el tiempo de contacto debería ser ≥ 100 °C, preferentemente al menos 120 °C, de manera especialmente preferente al menos 140 °C.

Los ácidos carboxílicos y/o ésteres que se añaden opcionalmente a la mezcla de la etapa I antes de la destilación después de la etapa II, se seleccionan a este respecto del grupo de ácido adípico, ésteres de ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, ésteres de ácido 6-hidroxicaproico. Se prefieren especialmente los ésteres que se seleccionan del grupo de éster dimetilico de ácido adípico, éster metílico del ácido 6-hidroxicaproico, éster metílico del ácido adípico-1,6-hexanodiol, éster de ácido adípico-di-1,6-hexanodiol, éster de ácido 6-hidroxicaproico-1,6-hexanodiol y mezclas de estos ésteres.

La cantidad de los ácidos carboxílicos y/o ésteres, que se hacen reaccionar con el 1,6-hexanodiol para dar los ésteres de alto punto de ebullición como también la cantidad de componentes de alto punto de ebullición añadidos así como la cantidad de mezclas de componentes de alto punto de ebullición añadidos y ácidos carboxílicos y/o ésteres, que se hacen reaccionar con el 1,6-hexanodiol para dar los ésteres de alto punto de ebullición, se encuentran en el intervalo de ≥ 500 ppm, preferentemente la cantidad se encuentra en el intervalo de ≥ 1000 ppm, de manera especialmente preferente ≥ 1500 ppm, con respecto a la cantidad de 1,6-hexanodiol que va a destilarse.

Las presiones durante la destilación se encuentra preferentemente entre 0,5 y 300 kPa (5 y 3000 mbar) de presión absoluta. Antes de que se produzca la verdadera destilación después de la etapa II de este procedimiento de acuerdo con la invención, pueden separarse previamente por destilación opcionalmente otros compuestos. Esto son sobre todo aquellos compuestos, que tienen un punto de ebullición menor en al menos 50 °C que el propio 1,6-hexanodiol y se denominan componentes de bajo punto de ebullición. Preferentemente los componentes de bajo punto de ebullición se seleccionan del grupo de metanol, agua, dimetil éter, 1-hexanol y 1-metoxi-6-hidroxihexano. La separación de los componentes de bajo punto de ebullición puede tener lugar en una columna separada, que está dispuesta previamente a la destilación después de la etapa II. Dentro de esta columna para la separación de los componentes de bajo punto de ebullición la presión, cuando debe separarse por ejemplo metanol y/o agua, deben encontrarse entre 20 y 300 kPa (200 y 3000 mbar) de presión absoluta, cuando debe separarse 1,6-hexanodiol de componentes de alto punto de ebullición y/o los ésteres de alto punto de ebullición, de este modo la presión durante esta destilación se encuentra entre 0,5, preferentemente 1 y 50 kPa (5, preferentemente 10 y 500 mbar) de presión absoluta, preferentemente entre 2 y 30 kPa (20 y 300 mbar) de presión absoluta, de manera especialmente preferente entre 3 y 20 kPa (30 y 200 mbar) de presión absoluta. Las destilaciones pueden tener lugar como proceso discontinuo o de manera continua, se prefiere no obstante el funcionamiento continuo, sobre todo cuando el 1,6-hexanodiol debe producirse en cantidades técnicas.

Para la producción de 1,6-hexanodiol con un porcentaje en peso de nitrógeno inferior a 5 ppm se parte de ácido adípico, que o bien se produjo mediante oxidación de ciclohexanol y/o ciclohexanona por medio de ácido nítrico, mediante oxidación de ciclohexano para dar mezclas de ciclohexanol/ciclohexanona y posterior extracción de agua de la corriente de sustancia orgánica o mediante oxidación de ciclohexano con aire y posterior extracción de agua. En este caso el ácido adípico contenido en estas disoluciones se esterifica con un alcohol seleccionado de grupo de metanol, etanol, propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, pentanoles, hexanoles, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, tridecanol, pentadecanol o mezclas de los alcoholes, preferentemente metanol, etanol, propanol, n-butanol y 1,6-hexanodiol. Se prefieren especialmente metanol y 1,6-hexanodiol para la esterificación. La posterior hidrogenación puede tener lugar en fase gaseosa o en fase líquida.

Cuando la posterior hidrogenación debe tener lugar en fase gaseosa, se prefiere metanol como alcohol para la esterificación.

Si va a hidrogenarse en fase líquida, se prefiere, además de metanol también 1,6-hexanodiol.

A este respecto se usa el alcohol al menos de manera equimolar con respecto a los grupos carboxilo del ácido adípico y opcionalmente otros grupos carboxilo presentes de otros ácidos. Se prefiere sin embargo un exceso de alcohol molar por grupo carboxilo de al menos 2.

A este respecto la esterificación puede trascurrir sin catalizadora añadido, se prefiere usar sin embargo, al menos después de una conversión de ácido del 50 % en peso, un catalizador. Esto pueden ser por ejemplo ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos, sin embargo también sólidos ácidos tales como por ejemplo intercambiadores de iones, principalmente a base de ácido sulfónico. El agua de reacción generada se separa preferentemente durante la esterificación, por ejemplo de manera destilativa. A este respecto se arrastra también alcohol. Por este motivo se prefiere destilar por separado la mezcla de alcohol-agua y recircularse el alcohol.

En función de la tecnología de esterificación puede producirse el éster dialquílico del ácido adípico de manera útil para la hidrogenación, pero también puede ser que deban separarse aún alcohol y agua o que deba purificarse de manera destilativa el éster dialquílico del ácido adípico, para separar el ácido sin reaccionar completamente, que o bien se elimina, o bien preferentemente, se recircula opcionalmente con exclusión de un pequeño porcentaje, para evitar la acumulación de componentes indeseados, a la esterificación. El éster dialquílico de ácido adípico opcionalmente purificado se hidrogena a continuación.

Esto puede producirse en fase líquida o en fase gaseosa preferentemente sobre catalizadores que contienen Cu. En el caso de la hidrogenación en fase líquida se emplean preferentemente presiones de 10 – 33 MPa (100 - 330 bar) de presión absoluta, se prefieren 15 – 27 MPa (150 - 270 bar) de sobrepresión, en la fase gaseosa son útiles de 0,5 a 10 MPa (5 a 100 bar) de sobrepresión, se prefieren especialmente de 2 a 7 MPa (20 a 70 bar).

Es ventajoso cuando la hidrogenación en la descarga de hidrogenación contiene aún grupos carboxilo, preferentemente ésteres. Estos pueden ser por ejemplo éster dimetílico de ácido adípico, éster metílico del ácido 6-hidroxycaproico, éster metílico de ácido adípico-1,6-hexanodiol, éster de ácido adípico-di-1,6-hexanodiol y/o éster de ácido 6-hidroxycaproico-1,6-hexanodiol. Si estuvieran exclusivamente o casi exclusivamente éster dimetílico de ácido adípico y/o éster metílico de ácido 6-hidroxycaproico como compuestos que contienen grupos carboxilo en la

descarga de hidrogenación, entonces en la etapa de destilación posterior o las etapas de destilación posteriores, o en una etapa separada ha de tenerse cuidado de que estos ésteres se separen por destilación al menos no por completo de 1,6-hexanodiol. De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar estos ésteres con el 1,6-hexanodiol a temperaturas de ≥ 100 °C para dar los ésteres correspondientes de ebullición en sí mayor que 1,6-hexanodiol. Estos ésteres de alto punto de ebullición correspondientes se seleccionan del grupo de éster metílico de ácido adípico-1,6-hexanodiol, éster de ácido adípico-1,6-hexanodiol y/o éster de 6-hidroxicaproico-1,6-hexanodiol. El contenido de estos ésteres de alto punto de ebullición con respecto al contenido de 1,6-hexanodiol asciende al menos a 500 ppm, preferentemente a ≥ 1000 ppm, de manera especialmente preferente a ≥ 1500 ppm. La reacción de éster dimetílico de ácido adípico y éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico con 1,6-hexanodiol puede tener lugar o bien de manera puramente térmica, o bien mediante presencia de compuestos de acción catalítica, tales como ácidos o bases. Se prefiere la variante térmica en la que la temperatura es ≥ 100 °C y debe existir un tiempo de contacto entre los ésteres y 1,6-hexanodiol de al menos 5 minutos. Se prefieren temperaturas de ≥ 120 °C así como tiempos de contacto de ≥ 10 minutos. En una forma de realización preferida, siempre que se utilicen ésteres metílicos en la hidrogenación, se ha eliminado ya de manera destilativa antes de este tiempo de contacto el metanol ya al menos al 50 %. Preferentemente esto se combina con la etapa para la eliminación de metanol, que está colocada previamente a la verdadera destilación después de la etapa 11.

La mezcla de sustancias, que contiene 1,6-hexanodiol, los componentes de alto punto de ebullición, ésteres de alto punto de ebullición y opcionalmente componentes de bajo punto de ebullición, se separa de manera destilativa. Preferentemente se separan a este respecto de manera destilativa en una primera unidad de destilación, por ejemplo una columna accionada de manera continua, compuestos que presentan un punto de ebullición menor que 1,6-hexanodiol tal como por ejemplo los componentes de bajo punto de ebullición tales como metanol. Productos secundarios tales como por ejemplo agua y dimetil éter precipitan a este respecto junto con el metanol. Durante la destilación se recoge la energía preferentemente a través de la cola de la columna, por ejemplo a través de una circulación de cola. La temperatura de la cola ascenderá al menos a 100 °C. Es también ventajoso mantener la temperatura de entrada a la columna por encima de 20 °C, por ejemplo al nivel al que precipitan las descargas de hidrogenación, para que pueda usarse conjuntamente su energía térmica en la columna. El tiempo de permanencia medio del 1,6-hexanodiol junto con los componentes de alto punto de ebullición mencionados anteriormente y ésteres de alto punto de ebullición asciende en esta columna a temperaturas de al menos 100 °C durante al menos 5 minutos. Esta corriente que contiene 1,6-hexanodiol se procesa de manera ventajosa en una columna adicional para dar 1,6-hexanodiol con un porcentaje en peso de nitrógeno de menos de 5 ppm. A este respecto puede usarse por ejemplo una columna de pared de separación o una columna con una salida lateral, en la que se separa por destilación a través de la cabeza el componente de bajo punto de ebullición tal como por ejemplo 1-hexanol, 1-metoxi-6-hidroxihexano junto con la menor cantidad posible de 1,6-hexanodiol, a través de la cola extrae componentes de alto punto de ebullición y/o ésteres de alto punto de ebullición, que contienen la menor cantidad posible de 1,6-hexanodiol y a través de la salida lateral extrae 1,6-hexanodiol en forma líquida o gaseosa con un contenido en nitrógeno de menos de 5 ppm. Preferentemente este 1,6-hexanodiol contiene menos de 3 ppm de nitrógeno. Esta columna se hace funcionar a temperaturas de cola por encima de 100 °C y tiempos de permanencia medios de más de 5 minutos. Los componentes que contienen nitrógeno se expulsan al menos al 50 % con la corriente de cola de alto punto de ebullición. En lugar de una columna con salida lateral pueden usarse también dos columnas separadas, eliminándose en la primera los componentes de bajo punto de ebullición a través de la cabeza, separándose por destilación en la segunda columna entonces el 1,6-hexanodiol de componentes de alto punto de ebullición y/o ésteres de alto punto de ebullición. Al menos en la primera de las dos columnas se ajusta en la cola una temperatura de al menos 100 °C con tiempos de permanencia medios de al menos 5 minutos. Para la producción de menores cantidades de 1,6-hexanodiol puede usarse también las denominadas columnas discontinuas, en las que el hexanodiol se purifica de manera discontinua. A este respecto se separan en primer lugar los componentes de bajo punto de ebullición con respecto al hexanodiol, después el propio 1,6-hexanodiol. En la cola permanecen los componentes de alto punto de ebullición y los ésteres de alto punto de ebullición, que contienen los componentes de nitrógeno. Una variante adicional es añadir después de la hidrogenación otros componentes que contienen grupos carboxilo aparte de ácidos carboxílicos y ésteres. Estos compuestos son por ejemplo aldehídos y cetonas, que forman compuestos con el 1,6-hexanodiol, que tienen un punto de ebullición mayor que el propio 1,6-hexanodiol.

Si se usa agua como disolvente, es útil hidrogenar el propio ácido adípico. Como catalizador de hidrogenación son por ejemplo catalizadores que contienen Co, Re y Ru. También en este caso la conversión en ácidos carboxílicos y/o ésteres no debería ser completa, de modo que el porcentaje de ácidos carboxílicos y/o ésteres en la descarga de hidrogenación se encuentra preferentemente en más de 500 ppm, de manera especialmente preferente más de 1000 ppm.

El 1,6-hexanodiol así producido, que presenta un contenido en nitrógeno (N) de menos de 5 ppm, puede usarse en cada procedimiento de producción para la producción de polímeros en los que se usan dioles. Dado que el 1,6-hexanodiol presenta sólo un contenido en N de menos de 5 ppm, pueden obtenerse de esta manera polímeros sin problemas. Tal 1,6-hexanodiol puede usarse para la producción de poliuretanos y poliésteres. En este caso el 1,6-hexanodiol puede hacerse reaccionar para los poliuretanos con diisocianatos tales como hexametildiisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, difenilmetandiisocianato, isoforandiisocianato y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano. Para la producción de poliésteres tal 1,6-hexanodiol puede usarse en presencia de ácidos dicarboxílicos tales como ácido

succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanodioico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido ftálico.

Ejemplos

Ejemplo 1:

5 Ácido adípico, que puede obtenerse como producto de la oxidación de ciclohexanol/ciclohexanona con ácido nítrico, con un contenido de 4 ppm de nitrógeno se esterifica por medio de un intercambiador de iones ácido como catalizador (Amberlie IR 120) y metanol para dar éster dimetílico de ácido adípico. Después de la esterificación completa y separación del intercambiador de iones así como el metanol en exceso se destila el éster (1,8 kPa (18 mbar), punto de ebullición 115 °C) y se obtiene con una pureza del 99,98 %. El contenido en nitrógeno (N) en el éster ascendió a 4 ppm. El éster dimetílico de ácido adípico se hidrogena en la fase gaseosa a 6 MPa (60 bar) y 195 - 210 °C sobre un catalizador que contiene cobre. A este respecto la carga de catalizador asciende a 0,15 kg de alimentación de éster/litro de catalizador por segundo. El reactor es un reactor vertical, al que está conectado previamente un evaporador, en el que se evapora la corriente de alimentación a aproximadamente 195 °C con ayuda de una corriente de gas de hidrógeno. La corriente de hidrógeno se compone de aire reciente (4,5 mol/mol de éster dimetílico de ácido adípico) y una corriente de corriente de circulación (aproximadamente 80 mol de hidrógeno / mol de corriente de alimentación). Después del reactor se enfría la mezcla gaseosa y se extraen productos líquidos. La descarga gaseosa se recircula por medio de un compresor de gas de circulación. Una pequeña parte de la corriente de gas se expulsa como gas de escape. La conversión de éster dimetílico de ácido adípico asciende a aproximadamente el 99,9 %. Mediante la corriente de gas de escape se pierde algo de metanol. Las descargas reunidas (aproximadamente el 30 % en peso de metanol, aproximadamente el 68 % en peso de 1,6-hexanodiol, aproximadamente el 0,5 % en peso de éster metílico del ácido 6-hidroxicaproico y el 0,06 % en peso de éster de ácido 6-hidroxicaproico-hexanodiol, aproximadamente el 0,3 % en peso de hexanol, el 0,1 % en peso de éster dimetílico de ácido adípico, el resto en cada caso inferior al 0,1 % en peso) presentan un contenido en N de 5 ppm y se tratan de manera destilativa. A este respecto se elimina en primer lugar principalmente el metanol a temperaturas de cola de hasta 140 °C y presiones de 101,3 kPa (1013 mbar) de presión absoluta a 10 kPa (100 mbar) en el plazo de una hora. La cola restante (aproximadamente el 0,08 % en peso de éster metílico de ácido adípico-1,6-hexanodiol, el 0,02 % en peso de éster de ácido adípico-di-1,6-hexanodiol, el 0,3 % en peso de éster de ácido 6-hidroxicaproico-1,6-hexanodiol) se destila de manera fraccionada en el plazo de dos horas de manera discontinua en una columna de destilación (1 m de columna de rellenos, relación de retorno 5, sin acceso de aire) a 10 kPa (100 mbar) de presión absoluta y temperaturas de cola de aproximadamente 185 °C. Después de la separación de los componentes de bajo punto de ebullición tales como metanol residual y hexanol se obtiene 1,6-hexanodiol en un rendimiento de destilación de aproximadamente el 90 % con una pureza del 99,9 % y un contenido en N de 1 ppm. El contenido en N en la cola restante se encuentra en 15 ppm.

Ejemplo comparativo 1:

35 Se repite el ejemplo 1, con la diferencia de que en la hidrogenación se incorpora adicionalmente un segundo reactor, que corresponde en dimensiones y contenido al primero y que se pasa después del primer reactor. De manera correspondiente la carga de catalizador se reduce hasta 0,75. La conversión en éster dimetílico de ácido adípico era prácticamente completa, junto a metanol y hexanodiol se encontraron ésteres de ácido 6-hidroxicaproico en forma de éster metílico y de hexanodiol en cantidades por debajo del 0,03 % en peso, aproximadamente el 0,6 % en peso de hexanol, el resto en cada caso por debajo del 0,05 % en peso. La descarga presenta a su vez un contenido en N de 5 ppm. Se trata adicionalmente 1,6-hexanodiol tal como en el ejemplo 1. El 1,6-hexanodiol resultante presentaba un contenido en N de 5 ppm, el producto de cola de 7 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol que comprende las siguientes etapas

I) provisión de una mezcla, que contiene 1,6-hexanodiol

II) destilación de esta mezcla de la etapa I

5 III) recogida de un 1,6-hexanodiol con un porcentaje de nitrógeno de menos de 5 ppm,

IV) descarga de al menos el 50 % de los componentes que contienen nitrógeno con la corriente de cola de alto punto de ebullición,

estando contenidas antes y/o durante la destilación en la etapa II más de 500 ppm de ácidos carboxílicos y/o de ésteres, que presentan un punto de ebullición mayor que 1,6-hexanodiol y encontrándose a temperaturas de \geq 100 °C al menos durante 5 min en contacto con el 1,6-hexanodiol.

10

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los ácidos carboxílicos y/o los ésteres, que presentan un punto de ebullición mayor que 1,6-hexanodiol, se añaden a la mezcla antes de la destilación después de la etapa II.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la destilación se lleva a cabo en ausencia de oxígeno.

15

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la destilación se lleva a cabo en el intervalo de 1 a 300 kPa (10 a 3000 mbar).

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la destilación en la etapa II) se lleva a cabo de manera discontinua.

20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la destilación en la etapa II) se lleva a cabo de manera continua.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la reacción en la etapa II) se lleva a cabo en presencia de ésteres.