

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 506 465**

51 Int. Cl.:

C07D 313/04 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2011 E 11749864 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2614056**

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

30 Prioridad:

08.09.2010 EP 10175795

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

13.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ABILLARD, OLIVIER;
BREUNINGER, DANIEL;
KLEINMANN, EVA y
PINKOS, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 506 465 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 preparación de ϵ -caprolactona y 1,6-hexanodiol

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ϵ -caprolactona con una pureza de al menos el 99 % y para la preparación de 1,6-hexanodiol a partir de una solución de ácido dicarboxílico (DCL), que comprende las etapas (a) esterificación de la DCL con alcohol, (b) hidrogenación catalítica parcial de los ésteres, (c) separación mediante destilación del 1,6-hexanodiol, (d) ciclación del éster de ácido 6-hidroxicaproico contenido en la fracción de fondo y (e) purificación mediante destilación de la ϵ -caprolactona del destilado de la ciclación, llevándose a cabo el procedimiento de tal manera que la ciclación tiene lugar en presencia de un alcohol de mayor punto de ebullición en relación con la ϵ -caprolactona y llevándose a cabo la ciclación en la fase líquida en un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico. En particular, la invención se refiere a un procedimiento en el que se emplea el alcohol de mayor punto de ebullición con respecto a la ϵ -caprolactona ya para la esterificación de la DCL (etapa (a)), así como a un procedimiento en el que las condiciones de la hidrogenación (etapa b) y/o de la posterior destilación (etapa (c)) están seleccionadas de tal manera que el 1,6-hexanodiol producido en el procedimiento desplaza, mediante transesterificación, los alcoholes de menor punto de ebullición empleados originalmente para la esterificación. Además, la invención se refiere a formas de realización de este procedimiento en las que se continúa purificando mediante destilación el 1,6-hexanodiol de la etapa (c).

La ϵ -caprolactona o las policaprolactonas preparadas a partir de la misma mediante poliadición sirven para la preparación de poliuretanos. El 1,6-hexanodiol representa un constituyente monomérico que se emplea, sobre todo, en el sector de los poliésteres y poliuretanos.

La asociación con instalaciones de producción para la preparación de ciclohexanol y ciclohexanona y el aprovechamiento del producto de desecho solución de ácido dicarboxílico (DCL) como producto de partida para la preparación de ϵ -caprolactona y 1,6-hexanodiol conduce, frente al ácido 6-hidroxicaproico puro o ácido adípico puro, a costes de sustancia empleada favorables. Además representa un aprovechamiento respetuoso con el medio ambiente de un producto de desecho.

La solución acuosa de ácido dicarboxílico (DCL), que se produce durante la oxidación de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona (compárese con Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., 1987, Vol. A8, pág. 219) como productos secundarios contiene (calculado sin agua en % en peso) en general entre el 10 y el 40 % de ácido adípico, entre el 10 y el 60 % de ácido 6-hidroxicaproico, entre el 1 y el 10 % de ácido glutárico, entre el 1 y el 10 % de ácido 5-hidroxi-valérico, entre el 0,5 y el 5 % de ácido 5-formilvalérico, entre el 1 y el 5 % de 1,2-ciclohexanodiolos, entre el 1 y el 5 % de 1,4-ciclohexanodiolos, entre el 2 y el 10 % de ácido fórmico, así como múltiples otros ácidos mono- y dicarboxílicos, ésteres, compuestos oxo y oxa, cuyos contenidos individuales en general no superan el 5 %. Por ejemplo, cabe mencionar ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido dihidromucónico, ácido succínico, ácido 4-hidroxi-butírico, γ -butirolactona y ϵ -caprolactona como ácidos mono- y dicarboxílicos, ésteres, compuestos oxo y oxa. Es deseable usar la DCL para la obtención de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona pura, partiendo del ácido 6-hidroxicaproico y ácido adípico contenidos en la DCL.

El estado de la técnica mencionado hasta ahora muestra que los diésteres de ácido adípico, preparados a partir de DCL y monoalcoholes se pueden hidrogenar con elevados rendimientos de aproximadamente el 96 al 99 % hasta dar 1,6-hexanodiol. A este respecto, para la hidrogenación se han usado catalizadores a base de cobre y óxido de cinc, cobre y óxido de aluminio o cobre, óxido de aluminio y óxido de cinc.

El documento WO 99/25672 A1 describe un procedimiento para la preparación de éster de ácido 6-hidroxicaproico a partir de DCL, esterificándose en primer lugar la DCL e hidrogenándose después de forma catalítica parcialmente. De la descarga de hidrogenación se retira mediante destilación 1,6-hexanodiol y a continuación se separa éster de ácido 6-hidroxicaproico.

La preparación de caprolactona a partir de DCL ya se ha descrito, por ejemplo, en el documento DE 1 618 143. A este respecto se hace reaccionar térmicamente DCL deshidratada con ácido fosfórico y se fracciona una mezcla de ácidos dicarboxílicos, caprolactona así como múltiples otros componentes. A este respecto se produce el fondo en parte de forma sólida y difícilmente soluble. Pero la caprolactona solo tiene una pureza del 98 % incluso después de otro tratamiento mediante destilación.

Además, se ha descrito en reiteradas ocasiones cómo hacer reaccionar ácido 6-hidroxicaproico o sus ésteres hasta dar caprolactona (por ejemplo, documentos DE 2 013 525, EP-A 349 861 y la bibliografía citada en los mismos).

En el ejemplo de realización del documento DE 196 07 954 (publicado también como documento WO 97/31883 A1) está descrito cómo esterificar DCL deshidratada con metanol y separar la mezcla de ésteres después de la separación de compuestos de bajo punto de ebullición en una fracción de éster de dimetilo de ácido adípico y una fracción de éster de metilo de ácido hidroxicaproico. Según esto, la fracción de éster de dimetilo de ácido adípico se hidrogenó en presencia de catalizadores que contienen cobre, óxido de cinc y óxido de aluminio hasta dar 1,6-hexanodiol y metanol, ascendiendo la conversión de ésteres a 220 °C y 22 MPa (220 bar) al 99,5 %, la selectividad

de 1,6-hexanodiol a > 99 %. La fracción de éster de metilo de ácido hidroxycaproico se cicló catalíticamente hasta dar caprolactona, ascendiendo la pureza después de la destilación final al 99,9 %. Para que durante la selección de metanol u otros alcoholes de bajo punto de ebullición para la esterificación de la DCL se pueda realizar la ciclación del éster de ácido 6-hidroxycaproico hasta dar caprolactona con un rendimiento satisfactorio, se tiene que separar antes de la ciclación el éster de ácido adípico por completo de la fracción de éster de ácido 6-hidroxycaproico. Para asegurar esto se requiere, por un lado, una elevada complejidad de separación y, por otro lado, es necesaria una forma de proceder en la que se separa una parte del éster de ácido 6-hidroxycaproico junto con el éster de ácido adípico y, por tanto, se pierde para la ciclación. El uso de alcoholes de mayor punto de ebullición para la esterificación de la DCL, en este procedimiento dificultaría la separación de la fracción de éster de ácido adípico y de la fracción de éster de ácido 6-hidroxycaproico. En este procedimiento con el uso de metanol u otros alcoholes de bajo punto de ebullición para la esterificación de la DCL también es desventajoso que la esterificación se tiene que llevar a cabo, para evitar presiones muy elevadas, a temperaturas comparativamente reducidas (< 200 °C), por lo que, de forma habitual, se ha de usar un catalizador, por norma general ácido sulfúrico, para garantizar una esterificación eficaz. En estos casos, sin embargo, el ácido sulfúrico se tiene que volver a eliminar de forma compleja después de la esterificación. Además, la separación de agua de reacción en caso del uso de alcoholes de bajo punto de ebullición se consigue solo con una gran dificultad, de tal manera que esto en la práctica no se lleva a cabo. La presencia de agua en la esterificación entonces causa peores conversiones, de tal manera que todavía están contenidas cantidades de menor tamaño de ácido en la descarga de esterificación. Estas conducen en posteriores pasos del procedimiento (en particular en destilaciones) a la formación en particular de ésteres de ácido polihidroxycaproico en las fracciones de fondo. Estos se tienen que tratar de forma compleja y devolverse o se pierden para el procesamiento posterior hasta dar caprolactona o hexanodiol.

Además, el documento DE 196 07 954 describe una variante del procedimiento ("Variante E"), en particular para la preparación de pequeñas cantidades de caprolactona con una complejidad técnica mínima. Según esto, para la esterificación de la DCL se ha de usar un alcohol que tenga un mayor punto de ebullición que la caprolactona y la reacción se lleva a cabo sin aislamiento de la fracción de éster de ácido adípico de forma inicial en una reacción de un recipiente en presencia de un catalizador de esterificación. Entonces se puede obtener la caprolactona como destilado, mientras que el éster de ácido adípico de elevado punto de ebullición permanece en el fondo. En este caso son desventajosas la conducción discontinua del procedimiento y una pureza solo moderada de la caprolactona obtenible de este modo (aproximadamente el 98 %).

A su vez, el documento WO 2008/152001 A1 describe un procedimiento para la ciclación de éster de ácido 6-hidroxycaproico a partir de una mezcla que contiene éster de ácido adípico en la fase gas.

Por tanto, se puede considerar el objetivo en el que se basa la invención preparar, partiendo de DCL, 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona muy pura y evitar, a este respecto, las desventajas del estado de la técnica, es decir, costes elevados durante la preparación o pureza y rendimiento insuficientes de los productos. Este objetivo se resuelve mediante las formas de realización descritas a continuación y las reivindicadas.

En correspondencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona muy pura a partir de una solución de ácido dicarboxílico (DCL) que comprende las etapas

- (a) esterificación de la DCL con alcoholes,
- (b) hidrogenación catalítica parcial de los ésteres,
- (c) separación mediante destilación del 1,6-hexanodiol como producto de cabeza,
- (d) ciclación del éster de ácido 6-hidroxycaproico contenido en la fracción de fondo hasta dar la ϵ -caprolactona en presencia de un alcohol con un punto de ebullición superior al de la ϵ -caprolactona y
- (e) purificación de la ϵ -caprolactona a partir del destilado de la etapa (d) mediante destilación, llevándose a cabo la ciclación en la etapa (d) en la fase líquida en un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico.

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona muy pura a partir de una solución de ácido dicarboxílico (DCL) que comprende las etapas

- (a) esterificación de la DCL con alcoholes,
- (b) hidrogenación catalítica parcial de los ésteres,
- (c) separación mediante destilación del 1,6-hexanodiol como producto de cabeza,
- (d) ciclación del éster de ácido 6-hidroxycaproico contenido en la fracción de fondo hasta dar la ϵ -caprolactona en presencia de un alcohol con un punto de ebullición superior al de la ϵ -caprolactona y
- (e) purificación de la ϵ -caprolactona a partir del destilado de la etapa (d) mediante destilación, usándose para la esterificación en la etapa (a) ya alcoholes con un punto de ebullición superior al de la ϵ -caprolactona y llevándose a cabo la ciclación en la etapa (d) en la fase líquida en un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona muy pura a partir de una solución de ácido dicarboxílico (DCL) que comprende las etapas

- (a) esterificación de la DCL con alcoholes,
 (b) hidrogenación catalítica parcial de los ésteres,
 (c) separación mediante destilación del 1,6-hexanodiol como producto de cabeza,
 5 (d) ciclación del éster de ácido 6-hidroxicaproico contenido en la fracción de fondo hasta dar la ϵ -caprolactona en presencia de un alcohol con un punto de ebullición superior al de la ϵ -caprolactona y
 (e) purificación de la ϵ -caprolactona a partir del destilado de la etapa (d) mediante destilación, llevándose a cabo la hidrogenación en la etapa (b) y/o la destilación en la etapa (c) en condiciones que posibilitan un desplazamiento de alcoholes de esterificación eventualmente de menor punto de ebullición de la etapa (a) por el
 10 1,6-hexanodiol producido durante la hidrogenación en el sentido de una transesterificación y llevándose a cabo la ciclación en la etapa (d) en la fase líquida con un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico.

Tales condiciones son, por ejemplo, el uso de catalizador de hidrogenación con centros ácidos o básicos para la hidrogenación en la etapa (b), la presencia de reducidas cantidades de ácidos o bases (índice de acidez o basicidad en la alimentación al nivel de destilación (c) de al menos 0,01) durante la destilación de la etapa (c) y/o la presencia
 15 de catalizadores de transesterificación, por ejemplo, metilato sódico (en cantidades de al menos 1 ppm) durante la hidrogenación de la etapa (b) y/o la destilación de la etapa (c).

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona muy pura usa, como material de partida, soluciones de ácido dicarboxílico (DCL). Tales DCL se producen en forma de soluciones acuosas como productos secundarios de la oxidación de ciclohexano hasta dar ciclohexanol y ciclohexanona
 20 (compárese con Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., 1987, Vol. A8, pág. 219). Contienen (calculado sin agua en % en peso) en general entre el 10 y el 40 % de ácido adípico, entre el 10 y el 60 % de ácido 6-hidroxicapropico, entre el 1 y el 10 % de ácido glutárico, entre el 1 y el 10 % de ácido 5-hidroivalérico, entre el 0,5 y el 5 % de ácido 5-formilvalérico, entre el 1 y el 5 % de 1,2-ciclohexanodiolos, entre el 1 y el 5 % de 1,4-ciclohexanodiolos, entre el 2 y el 10 % de ácido fórmico, así como múltiples otros ácidos mono- y dicarboxílicos,
 25 ésteres, compuestos oxo y oxa, cuyos contenidos individuales en general no superan el 5 %. A modo de ejemplo se mencionan ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido dihidromucónico, ácido succínico, ácido 4-hidroxitubutírico, γ -butirolactona y caprolactona como ácidos mono- y dicarboxílicos, ésteres, compuestos oxo y oxa. La DCL en general es una solución acuosa con una parte de agua del 20 al 80 % en peso.

Aldehídos tales como ácido 5-formilvalérico y cetonas tales como 1,4-ciclohexanodiona y 4-hidroxiciclohexanona pueden formar durante la esterificación con dioles (etapa a)) acetales y cetales. Por ello se puede perder ácido 5-formilvalérico por reacciones posteriores de los acetales para la preparación de ϵ -caprolactona y 1,6-hexanodiol. Debido a la formación de acetal o cetal se puede perder parcial o completamente el alcohol respectivamente unido.

Dependiendo de la composición de la DCL, por tanto, puede ser ventajoso hidrogenar los aldehídos y las cetonas contenidas antes de la etapa de esterificación (a) catalíticamente hasta dar alcoholes. Si se llevó a cabo la oxidación de ciclohexano en ausencia de un catalizador de desperoxidación, tal como, por ejemplo, naftenato de cobalto, entonces la DCL contiene, tal como se describe en los documentos DE-A 1 951 250 y EP-A 847 979, ácido 6-hidroperoxicaproico. Si se oxidó en presencia de un catalizador de desperoxidación, entonces está contenido el ácido 6-hidroperoxicaproico solo en reducidas cantidades. Si se llevó a cabo la oxidación de ciclohexano sin catalizador, entonces se pueden hidrogenar el ácido 6-hidroperoxicaproico producido así como el ácido 5-formilvalérico hasta dar ácido 6-hidroxicaproico. Esta hidrogenación opcional tiene lugar entonces antes de la etapa
 35 40 (a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

Ya que durante la hidrogenación que tiene lugar, eventualmente, antes de la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se tiene que hidrogenar en un caso un grupo hidroperoxi, en otro caso uno aldehído, se diferencian
 45 las condiciones óptimas de hidrogenación de ambos compuestos. Ya que el ácido hidroperoxicaproico se puede transformar también de forma meramente térmica, pero de forma menos selectiva que en una hidrogenación, en ácido 6-hidroxicaproico, se hidrogena de acuerdo con el documento DE-A 1 951 250 en presencia de paladio, catalizadores de rodio o platino a de 15 a 130 °C, preferentemente de 50 a 100 °C, es decir, a temperaturas moderadas. Los grupos ceto y aldehído no se hidrogenan en las condiciones de la hidrogenación del ácido 6-hidroperoxicaproico en el documento DE-A 1 951 250. Para esto son necesarias temperaturas y presiones mayores.
 50

La hidrogenación, que se lleva a cabo eventualmente antes de la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención, se realiza a de 10 a 200 °C, preferentemente de 30 a 180 °C, de forma particularmente preferente de 50 a 170 °C. La presión parcial de hidrógeno a este respecto es de 01 a 10 MPa (1 a 100 bar), preferentemente de 1 a 8 MPa (10 a 80 bar), de forma particularmente preferente de 3 a 6 MPa (30 a 60 bar).

Para la hidrogenación catalítica que se lleva a cabo, eventualmente, antes de la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención sirven catalizadores que contienen al menos un metal del 7º al 12º grupo del sistema periódico, por ejemplo, rutenio, paladio, rodio, níquel, cobalto, hierro, renio, platino, iridio, cobre, osmio y cinc. Además son bastante adecuados los denominados catalizadores completos que no contienen ningún soporte y que están compuestos de metales, óxidos de metal o sus mezclas. A este respecto se prefieren catalizadores completos de hierro y, en particular, de cobalto.
 60

Para la esterificación de acuerdo con la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención de los ácidos carboxílicos contenidos en la DCL se pueden usar alcoholes con 1 a 30 átomos de C, se prefieren aquellos que en el intervalo de presión de 1 a 150 kPa (de 10 a 1500 mbar) tienen un mayor punto de ebullición que la ϵ -caprolactona (por ejemplo, 96-97 °C a 2 kPa (20 mbar) o 235 °C a 101,3 kPa (1013 mbar)). A este respecto se pueden usar monoalcoholes así como dioles y otros alcoholes polihidroxílicos. Asimismo se pueden usar mezclas de los alcoholes o composiciones que contienen tales alcoholes (preferentemente en una parte de al menos el 30 % en peso, de forma particularmente preferente en una parte de al menos el 50 % en peso). Son ejemplos de tales alcoholes glicerol, trimetilopropano, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1-eicosanol, butiletilpropanodiol, neopentilglicol, pentaeritritol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, éter de bis(6-hidroxihexilo). Son particularmente adecuados alcoholes polihidroxílicos, en particular dioles, en particular α,ω -dioles con seis a doce de átomos de carbono. Se prefiere en particular el 1,6-hexanodiol, ya que este alcohol de esterificación se corresponde con un producto objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención.

El uso de alcoholes que tienen un mayor punto de ebullición que la ϵ -caprolactona para la esterificación de acuerdo con la invención de la DCL es ventajoso para conseguir, en la etapa de ciclación (d) del procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de ácido adípico o éster de ácido adípico, una conversión satisfactoria del éster de ácido 6-hidroxycaproico. Siempre que se haya usado como alcohol de esterificación un alcohol de bajo punto de ebullición, por ejemplo, metanol, entonces se puede aplicar asimismo el procedimiento de acuerdo con la invención, suponiendo que la etapa de hidrogenación (b) y/o la etapa de destilación (c) se lleven a cabo de tal manera que el 1,6-hexanodiol producido durante la hidrogenación, como alcohol de mayor punto de ebullición frente a caprolactona, desplace el alcohol de esterificación original como compuesto de bajo punto de ebullición de sus ésteres y, por tanto, esté presente en la etapa de ciclación (d), de tal manera que se pueda realizar de forma eficaz la ciclación en presencia de equivalentes de ácido adípico.

Para que durante la hidrogenación y posterior destilación el hexanodiol formado pueda desplazar el alcohol de bajo punto de ebullición de sus ésteres, tienen que cumplirse ciertas condiciones. El catalizador de hidrogenación ha de disponer de centros ácidos o básicos, centros de Lewis y/o Brönstedt. En caso de que el catalizador de hidrogenación no dispusiera de ningún centro catalítico de transesterificación o solo de un número insuficiente, se puede añadir a la alimentación de hidrogenación un catalizador de transesterificación, por ejemplo, metilato sódico. Esta adición se añade en cantidades, con respecto a la alimentación, de 1 a 1000 ppm, preferentemente de 5 a 500 ppm, de forma particularmente preferente de 10 a 300 ppm. Para que durante la destilación el hexanodiol pueda liberar alcoholes de bajo punto de ebullición de sus ésteres, tienen que estar presentes ácidos o bases en cantidades reducidas. Esto puede ser, por ejemplo, incluso un ácido carboxílico tal como ácido adípico o semiéster de ácido adípico o ácido hidroxycaproico, cuyo contenido causa un índice de acidez de 0,01 a 5 en la alimentación al nivel (c). Además, naturalmente son posibles también adiciones tales como metilato sódico o titanatos, tales como titanato de tetra-*n*-butilo, en cantidades de 1 a 5000 ppm, preferentemente de 5 a 3000 ppm, de forma particularmente preferente de 10 a 2000 ppm.

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usa, en lugar de 1,6-hexanodiol puro, una parte de la descarga de hidrogenación de la etapa (b) para la esterificación de la DCL de acuerdo con la etapa (a). La descarga de hidrogenación es una composición alcohólica que, en general, contiene del 30 al 90 % en peso de 1,6-hexanodiol, del 1 al 10 % en peso de 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-ciclohexanodiol y 1,4-ciclohexanodiol (respectivamente menos del 5 % en peso), además hasta el 5 % en peso de monoalcoholes tales como, por ejemplo, *n*-butanol, *n*-pentanol y *n*-hexanol y del 1 al 50 % en peso de compuestos de alto punto de ebullición oligoméricos o poliméricos frente a 1,6-hexanodiol.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una parte del producto de cabeza de la etapa de destilación (c) como composición alcohólica para la esterificación de la DCL en la etapa (a).

El uso de dioles, en particular de α,ω -dioles como alcoholes de esterificación representa una ventaja frente a los monoalcoholes. Se reducen las pérdidas de alcohol de esterificación y se facilita el tratamiento de la descarga de hidrogenación.

A la DCL se añade para la esterificación en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención, preferentemente, un alcohol que tiene un mayor punto de ebullición que la ϵ -caprolactona, en particular un α,ω -diol correspondiente, tal como 1,6-hexanodiol o una mezcla de tales alcoholes o una composición que contiene tales alcoholes (preferentemente con una parte de tales alcoholes de al menos el 30 % en peso, de forma particularmente preferente con una parte de al menos el 50 % en peso). Como una composición de este tipo puede servir un subconjunto de la descarga de hidrogenación o un subconjunto del producto de cabeza de la separación por destilación (etapa (c)). La proporción en masa de DCL a alcohol a este respecto, en el caso del uso de dioles, preferentemente es desde 1 a 0,2 hasta 1 a 0,8, en particular desde 1 a 0,3 hasta 1 a 0,7 y de forma particularmente preferente desde 1 a 0,4 hasta 1 a 0,6. En caso del uso de monoalcoholes se tiene que aumentar en un factor de dos la cantidad de alcohol, en caso de polioles se tiene que reducir en correspondencia la cantidad de alcohol, por ejemplo, en caso de trioles en el factor 1,5, en tetraoles en el factor 2, pentaoles el factor 2,5, hexaoles el factor 3, etc. En el caso del uso de composiciones que contienen alcohol para la esterificación (por ejemplo, la descarga de hidrogenación de la etapa (b)) se ha de seleccionar una cantidad elevada, en relación con su parte de alcohol,

correspondiente de la composición.

5 La separación del agua de la DCL acuosa y la esterificación de acuerdo con la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se llevan a cabo, preferentemente, en una etapa del procedimiento. Para esto se pueden usar reactores de agitación, tubos de flujo y/o columnas. Preferentemente se realizan la separación de agua y la esterificación en al menos un reactor con columna de destilación aplicada. Para conseguir una conversión completa durante la esterificación de los ácidos carboxílicos y una separación completa de agua se trabaja con 2 a 6, preferentemente 3 a 5 reactores conectados uno detrás de otro con columna aplicada.

10 La reacción de esterificación de la DCL de acuerdo con la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede desarrollar sin la adición de un catalizador. Pero se puede añadir también, para aumentar la velocidad de la reacción, un catalizador para la esterificación. A este respecto se puede tratar de un catalizador homogéneo, disuelto o de uno heterogéneo.

15 Como catalizadores homogéneos para la esterificación se mencionan, a modo de ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos tales como ácido *p*-toluenosulfónico, heteropolíácidos tales como ácido wolframatofosfórico o ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, compuestos de aluminio, vanadio, titanio, boro. Se prefieren ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico. La proporción en peso de catalizador homogéneo a ácido carboxílico por norma general es de 0,0001 a 0,5, preferentemente de 0,001 a 0,3.

20 Como catalizadores heterogéneos son adecuados materiales ácidos o superácidos, por ejemplo, óxidos de metal ácidos y superácidos tales como SiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ZrO₂, filosilicatos o zeolitas que pueden estar dotados todos para la intensificación de acidez de restos de ácido mineral, tales como sulfato o fosfato, o intercambiadores de iones orgánicos con grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico. Los catalizadores sólidos pueden estar dispuestos como lecho fijo o emplearse como suspensión.

Preferentemente se esterifica sin adición de catalizador.

25 La temperatura de fondo en los reactores con columna aplicada es de 200 a 250 °C. La esterificación se realiza con separación simultánea del agua contenida en la DCL así como del agua de reacción. La esterificación y separación de agua se puede llevar a cabo a presiones de 0,01 a 0,5 MPa (de 0,1 a 5 bar), preferentemente de 0,05 a 0,3 MPa (de 0,5 a 3 bar), de forma particularmente preferente de 0,08 a 0,13 MPa (de 0,8 a 1,3 bar). El tiempo de permanencia, calculado a lo largo de todos los reactores de agitación, es de 0,5 a 12 horas, preferentemente de 1 a 11 horas, de forma particularmente preferente de 2 a 10 horas. La esterificación se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua.

30 Como producto de cabeza de las columnas aplicadas se obtiene el agua contenida en la DCL y producida durante la esterificación. Además, el producto de cabeza puede contener productos secundarios orgánicos tales como, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos inferiores, por ejemplo, ácido fórmico.

35 Como producto de fondo del último reactor se produce una mezcla de ésteres (en el caso del uso de dioles, una mezcla de oligo- y poliésteres) que se ha formado a partir de los ácidos carboxílicos contenidos en la DCL, los ciclohexanodioles y los alcoholes añadidos. Además, en el producto de fondo están contenidos alcoholes que no han reaccionado. Esta mezcla se usa para la posterior hidrogenación catalítica en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención.

40 La completitud de la conversión de los grupos carboxilo libres existentes en la mezcla de ácidos carboxílicos se constata con el índice de acidez (mg KOH/g) medido después de la esterificación. Es, menos el ácido eventualmente añadido como catalizador, de 1 a 20, preferentemente de 2 a 15, de forma particularmente preferente de 5 a 10 mg KOH/g.

45 Si para la esterificación se ha empleado un ácido disuelto como catalizador, se neutraliza la mezcla de ésteres de forma apropiada con una base, añadiéndose por equivalente de ácido del catalizador de 1 a 1,5 equivalentes de base. Como bases se usan, por norma general, óxidos, carbonatos, hidróxidos o alcoholatos de metal alcalino o alcalinotérreo o aminas en sustancia o disueltos en el alcohol de esterificación. El ácido añadido se puede retirar también haciendo pasar la mezcla de ésteres a través de un intercambiador de iones débilmente básico.

50 La hidrogenación de la mezcla de ésteres en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de forma catalítica en la fase líquida en presencia de catalizadores dispuestos de forma fija o suspendidos, preferentemente dispuestos de forma fija. Se trabaja a temperaturas entre 100 y 350 °C, preferentemente 120 y 300 °C, de forma particularmente preferente 140 y 280 °C y presiones de 3 a 35 MPa (30 a 350 bar), preferentemente de 4 a 32 MPa (40 a 320 bar), de forma particularmente preferente de 5 a 30 MPa (50 a 300 bar). La carga de catalizador es de 0,2 a 1,5 kg de éster por kg de catalizador y hora.

La hidrogenación en la etapa (b) se realiza de acuerdo con la invención de manera parcial, es decir, al menos en una parte, pero no por completo.

55

5 La conversión de la hidrogenación en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se limita de forma consciente para asegurar, para la ciclación hasta la ϵ -caprolactona (etapa (d)), una mayor parte de ésteres de ácido 6-hidroxycaproico. Preferentemente se ajusta una hidrogenación parcial con una conversión de hidrogenación en el intervalo del 40 al 97 %, de forma particularmente preferente del 50 al 95 %. Esto se puede causar, por ejemplo, mediante cambio de la temperatura de hidrogenación, aumento del esfuerzo, reducción de la presión o, en principio, también evitando el reactor posterior.

La conversión de hidrogenación está definida como proporción de la reducción del número de éster (EZ) en la mezcla de reacción durante la hidrogenación con respecto al número total de éster en la mezcla de reacción antes de la hidrogenación:

$$H\% = 100 * (EZ_{R,V} - EZ_{R,N}) / EZ_{R,V}$$

10

EZ_{R,V}: número de éster de la mezcla de reacción antes de la hidrogenación
 EZ_{R,N}: número de éster de la mezcla de reacción después de la hidrogenación
 H%: conversión de hidrogenación en porcentaje

15 El número de éster (EZ) se determina a partir de la diferencia del índice de saponificación (VZ) y el índice de acidez (SZ) de la mezcla:

$$EZ_R = VZ_R - SZ_R$$

EZ_R: número de éster de la respectiva mezcla de reacción
 VZ_R: índice de saponificación de la respectiva mezcla de reacción
 SZ_R: índice de acidez de la respectiva mezcla de reacción

20 El índice de saponificación (VZ) se determina según DIN 53401 y el índice de acidez (SZ), según DIN 54302 (nueva versión DIN EN ISO 2114).

Como alternativa se puede establecer la conversión de hidrogenación también mediante otros procedimientos, por ejemplo, a partir del consumo de hidrógeno en la mezcla de reacción.

25 La conversión de hidrogenación en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede ajustar para las respectivas condiciones de partida (naturaleza de la instalación, del catalizador y de las sustancias de partida) hasta el valor deseado. Si se constata una conversión de hidrogenación demasiado elevada, la misma se puede reducir mediante reducción paso a paso de la temperatura de hidrogenación, de la presión del reactor o de la cantidad suministrada de hidrógeno por unidad de tiempo o mediante aumento de la cantidad de alimentación por unidad de tiempo. A la inversa, cuando se constata una conversión de hidrogenación demasiado reducida, la misma se puede aumentar mediante aumento paso a paso de la temperatura de hidrogenación, de la presión del reactor o de la cantidad suministrada de hidrógeno por unidad de tiempo o mediante reducción de la cantidad de alimentación por unidad de tiempo. A este respecto se puede efectuar un cambio individual o también varios. Después de cada cambio se tiene que determinar, después de un tiempo suficiente, la conversión de hidrogenación recién ajustada y eventualmente se tienen que efectuar otros cambios.

35 La hidrogenación en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo, básicamente, en solo un reactor. Sin embargo, esta forma de proceder posee desventajas: las hidrogenaciones de éster son intensamente exotérmicas y además se tienen que llevar a cabo a elevadas temperaturas. De este modo, la temperatura de hidrogenación según el documento US-A 3.524.892, donde se realizaba la hidrogenación de oligoésteres preparados a partir de DCL en presencia de cromito de cobre dotado de óxido de bario, es de 260 a 40 270 °C. Para la evacuación segura de calor del reactor se tiene que realizar un gran esfuerzo. Por tanto, la hidrogenación se lleva a cabo, preferentemente, en al menos dos reactores conectados uno detrás de otro. Si se trabaja con catalizadores de lecho fijo, entonces se puede conducir la alimentación de hidrogenación en una forma de proceder de fondo o de vertido a través del catalizador. Al trabajar en forma de proceder de fondo se introduce gas de hidrógeno en el reactor inundado con la mezcla líquida de reacción, atravesando el hidrógeno el lecho de catalizador en perlas de gas ascendentes. Al trabajar en forma de proceder de vertido se vierte la mezcla de ésteres 45 líquida en el reactor, que se encuentra bajo presión de hidrógeno, sobre el lecho de catalizador dispuesto en el mismo, configurándose una delgada película de líquido sobre el catalizador. De acuerdo con una forma de realización preferente se usan varios reactores, hidrogenándose en el primer reactor la mayor parte de los ésteres. El primer reactor se hace funcionar, preferentemente, con circuito de líquido para la evacuación de calor a través de 50 cambiadores de calor y el reactor o los reactores posteriores, preferentemente en un paso recto, sin desviación, para completar la conversión. Esta forma de proceder se denomina forma de proceder en circuito.

La hidrogenación en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar de forma discontinua o continua.

La hidrogenación en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo, en general, con la mezcla de ésteres que se produce durante la esterificación, que contiene alcoholes en exceso sin disolvente adicional. Pero también puede ser ventajoso trabajar en presencia de un disolvente inerte en las condiciones de reacción. Como disolventes se consideran, por ejemplo, todos los alcoholes usados para la esterificación, además

5 tetrahidrofurano, dioxano y monoalcoholes con 1 a 6 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, propanoles, *n*-butanol, *n*-hexanol o mezclas de los compuestos mencionados. A este respecto, la cantidad del disolvente es del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso, en relación con la mezcla de ésteres. Preferentemente se lleva a cabo la hidrogenación sin disolvente.

También puede ser ventajoso dosificar una base a la mezcla de ésteres que se produce durante la esterificación. Para el empleo se consideran, preferentemente, alcoholatos de litio, sodio y potasio, de forma particularmente preferente metilato sódico. A este respecto, la cantidad de base es de 20 a 180 ppm, preferentemente de 30 a 90 ppm, en relación con la mezcla de ésteres. En caso de una mezcla de ésteres con un índice de acidez residual > 1 mg KOH/g se neutralizan los ácidos residuales solo en cantidades insignificantes. La base añadida sirve para suprimir la formación de productos secundarios que se podrían producir de lo contrario durante la hidrogenación,

10

15

tales como, por ejemplo, hexanol o compuestos de éter.

La hidrogenación en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia de un catalizador. Como catalizadores se consideran, en principio, todos los catalizadores homogéneos y heterogéneos adecuados para la hidrogenación de grupos carbonilo, tales como metales, óxidos de metal, compuestos de metal o mezclas de los mismos. Están descritos ejemplos de catalizadores homogéneos en H. Kropf, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo IV/Ic, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1980, pág. 45 a 67 y ejemplos de catalizadores heterogéneos, en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo IV/Ic, pág. 16 a 26.

20

Preferentemente se usan catalizadores que contienen uno o varios elementos de los grupos Ib y VIb a VIIIb del sistema periódico de los elementos, preferentemente cobre, cromo, molibdeno, manganeso, renio, rutenio, cobalto, níquel y paladio, de forma particularmente preferente, cobre, cobalto o renio.

Los catalizadores pueden estar compuestos únicamente de los componentes activos o los componentes activos pueden estar aplicados sobre soportes. Como materiales de soporte son adecuados, por ejemplo, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, ZnO₂, BaO y MgO o mezclas de los mismos.

25

Se prefieren catalizadores tal como están descritos en el documento EP 0 552 463. Estos son catalizadores que en la forma oxídica poseen la composición Cu_aAl_b-Zr_cMn_dO_x, cumpliéndose a > 0, b > 0, c ≥ 0, d > 0, a > b/2, b > a/4, a > c, a > d e indicando x la cantidad de iones de oxígeno necesaria para mantener la neutralidad de electrones por unidad de fórmula. La preparación de estos catalizadores se puede realizar, por ejemplo, según las indicaciones del documento EP 0 552 463 mediante precipitación de compuestos difícilmente solubles de soluciones que contienen los correspondientes iones de metal en forma de sus sales. Son sales adecuadas, por ejemplo, halogenuros, sulfatos y nitratos. Como agentes de precipitación son adecuados todos los agentes que conducen a la formación de tales niveles intermedios insolubles que se pueden transformar en los óxidos mediante tratamiento térmico. Son niveles intermedios particularmente adecuados los hidróxidos y carbonatos o hidrogenocarbonatos, de tal manera que como agentes de precipitación particularmente preferentes se emplean carbonatos de metal alcalino o carbonato de amonio. Para la preparación de los catalizadores es importante el tratamiento térmico de los niveles intermedios a temperaturas entre 500 °C y 1000 °C. La superficie BET de los catalizadores se encuentra entre 10 y 150 m²/g.

30

35

40

En una forma de realización se usan para la hidrogenación en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención catalizadores, cuyo precursor de cuerpo de conformado, además de óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio o hierro, contiene también cobre metálico, copos de cobre, cemento en polvo, grafito o una mezcla, como ya se ha descrito en el procedimiento para la hidrogenación de los oligo- y poliésteres de la DCL con dioles. El catalizador y su preparación están descritos en los documentos WO 2004/085356, WO 2006/005505 y WO 2007/006719.

45

En una forma de realización se lleva a cabo la hidrogenación en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención mediante un cuerpo de conformado de catalizador, cuyo precursor se puede preparar

- 50
- (i) al facilitarse un material oxídico que comprende óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio o hierro,
 - (ii) al añadirse al material oxídico cobre metálico en polvo, copos de cobre, cemento en polvo, grafito o una mezcla de los mismos y
 - (iii) al deformarse la mezcla resultante a partir de (ii) hasta dar un cuerpo de conformado.

En particular, la hidrogenación de ésteres oligoméricos de diferente composición, tal como se producen durante la esterificación de acuerdo con la invención de una DCL con dioles o mezclas de dioles, plantea elevadas exigencias al correspondiente catalizador, ya que el mismo no se debe envenenar y, a pesar de esto, tiene que mostrar una elevada actividad y selectividad. Los catalizadores que se han descrito anteriormente, cuyo precursor de cuerpo de conformado, además de óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, wolframio,

55

molibdeno, titanio, zirconio o hierro, contiene también cobre metálico, copos de cobre, cemento en polvo, grafito o una mezcla, han resultado particularmente adecuados para esta aplicación.

5 Los cuerpos de conformado se activan antes del empleo como catalizador de forma en sí conocida mediante el tratamiento con medios reductores, tales como, por ejemplo hidrógeno. La activación se realiza de antemano en un horno de reducción o después de la instalación en el reactor. Si se ha activado el precursor de catalizador de antemano en el horno de reducción, se instala en el reactor y se carga directamente con presión de hidrógeno con la solución de hidrogenación.

10 La descarga de hidrogenación de la etapa (b) tiene, en general, una composición del 30-90 % en peso de 1,6-hexanodiol, del 1-10 % en peso de 1,5-pentanodiol, del <5 % de 1,4-butanodiol, <5 % de 1,2-ciclohexanodiol, <5 % de 1,4-ciclohexanodiol, <5 % de monoalcoholes y el 1-50 % en peso de ésteres oligoméricos o poliméricos del ácido adípico y ácido 6-hidroxicarboxílico (compuesto de elevado punto de ebullición frente a 1,6-hexanodiol). La composición depende, en particular, del ajuste de la conversión de hidrogenación (a ajustar de acuerdo con la invención entre el 40 y el 97 %, preferentemente entre el 50 y 95 %). Se tiene que ajustar una conversión de hidrogenación comparativamente elevada cuando en el procedimiento de acuerdo con la invención se hayan de obtener las mayores cantidades posibles de 1,6-hexanodiol. Se tiene que ajustar una conversión de hidrogenación comparativamente reducida cuando, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se hayan de preparar las mayores cantidades posibles de ϵ -caprolactona pura. En el caso de una hidrogenación completa se hidrogenaría todo el éster de ácido 6-hidroxicaproico y, por tanto, ya no estaría a disposición como material de partida para la ciclación hasta dar la ϵ -caprolactona. Por otro lado, la etapa de hidrogenación y la posterior separación mediante destilación del 1,6-hexanodiol que se produce a este respecto son necesarias, ya que de este modo se retira también de forma eficaz 1,2-ciclohexanodiol de la reacción de ciclación y se puede obtener, por tanto, ϵ -caprolactona muy pura y prácticamente sin 1,2-ciclohexanodiol (menos del 0,05 % en peso de 1,2-ciclohexanodiol en la corriente remanente de éster).

25 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una parte de la descarga de hidrogenación, que contiene una elevada parte de 1,6-hexanodiol, directamente o después de la purificación mediante destilación, en lugar de 1,6-hexanodiol puro para la esterificación de la DCL. La ventaja de este procedimiento radica en que otros dioles, tales como 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, que representan en parte productos secundarios, sustituyen al 1,6-hexanodiol. Por ello se reducen las pérdidas de 1,6-hexanodiol y disminuye la corriente de hidrogenación a tratar.

30 De la descarga de hidrogenación de la etapa (b) se separan en la etapa de destilación (c) del procedimiento de acuerdo con la invención en una primera columna dioles, tales como 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol y distintos compuestos de bajo punto de ebullición. La columna posee de 1 a 30 fondos teóricos. Se trabaja a temperaturas de fondo de 120 a 250 °C y presiones de 0,5 a 50 kPa (5 a 500 mbar).

35 El producto de cabeza de esta etapa de destilación (c) contiene, en general, del 75 al 95 % en peso de 1,6-hexanodiol, del 3 al 10 % en peso de 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-ciclohexanodiol y 1,4-ciclohexanodiol (respectivamente menos del 5 % en peso), además hasta el 5 % en peso de monoalcoholes tales como, por ejemplo, *n*-butanol, *n*-pentanol y *n*-hexanol y menos del 5 % en peso de componentes de mayor punto de ebullición frente al 1,6-hexanodiol. Es importante para la purificación exitosa de caprolactona con elevados rendimientos que se separen los 1,2-ciclohexanodioles en la etapa de destilación a través del producto de cabeza.

40 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se devuelve una parte del producto de cabeza de la etapa de destilación (c) a la esterificación (etapa (a)). Esta variante posee la ventaja de que, gracias a la elevada pureza de la corriente de 1,6-hexanodiol, se reducen las corrientes de producto en el procedimiento.

45 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se conduce el destilado obtenido a una segunda columna, en la que se realiza la purificación fina del 1,6-hexanodiol. A este respecto se consiguen purezas de 1,6-hexanodiol de > 97 %.

La descarga de fondo de la etapa de destilación (c) contiene los ésteres que no han reaccionado en la hidrogenación (etapa b)), en particular los ésteres del ácido 6-hidroxicaproico y del ácido adípico con el alcohol usado. Estos ésteres son compuestos de elevado punto de ebullición frente al 1,6-hexanodiol.

50 La descarga de fondo de la etapa de destilación (c) se puede destilar eventualmente de nuevo, para obtener residuos de hexanodiol (concentración de compuestos de alto punto de ebullición). A este respecto se obtiene, en condiciones análogas a las anteriores, de nuevo un producto de cabeza de 1,6-hexanodiol (>95 %, 1,6-hexanodiol) que se puede combinar con el anterior producto de cabeza.

55 La descarga de fondo se puede analizar de forma más exacta mediante metanolisis (transesterificación de todos los ésteres con metanol y análisis de los ésteres de metilo producidos) y, por consiguiente, está compuesta del siguiente modo (con uso de 1,6-hexanodiol para la esterificación de la DCL):

5 el 10-40 % en peso de 1,6-hexanodiol (presente en forma libre o en forma esterificada), el 10-40 % en peso de equivalentes de ácido 6-hidroxycaproico (el ácido 6-hidroxycaproico está contenido en la corriente de fondo como éster de ácido 6-hidroxycaproico, por ejemplo con 1,6-hexanodiol), el 1-30 % en peso de equivalentes de ácido adípico (el ácido adípico está contenido en la corriente de fondo como éster de ácido adípico, por ejemplo con 1,6-hexanodiol), el 0,1-3 % en peso de 1,4-ciclohexanodiol, el 0,1-10 % en peso de éter de bis-(6-hidroxihexilo) (presente en forma libre o en forma esterificada), además otros compuestos de elevado punto de ebullición no identificados adicionalmente. No se pueden comprobar 1,2-ciclohexanodiol en esta corriente.

10 Para una elevada pureza de ϵ -caprolactona es importante la separación de los 1,2-ciclohexanodiol del éster de ácido hidroxycaproico, ya que estos componentes forman azeótropos entre sí. No era previsible que, después de la combinación de acuerdo con la invención de esterificación de DCL con alcoholes de alto punto de ebullición (en comparación con la ϵ -caprolactona) e hidrogenación catalítica de los ésteres producidos, los 1,2-ciclohexanodiol contenidos en la DCL se pudieran separar mediante destilación junto con el 1,6-hexanodiol prácticamente por completo de la fracción de fondo que contiene los ésteres de ácido 6-hidroxycaproico. Esto posibilita, de forma rentable, la preparación de ϵ -caprolactona con una pureza del 99 %, preferentemente del 99,9 % partiendo de DCL
15 mediante ciclación del éster de ácido 6-hidroxycaproico prácticamente sin 1,2-ciclohexanodiol (menos del 0,05 % en peso).

La fracción de fondo de la etapa (c) se usa para la ciclación (etapa d)) del éster de ácido 6-hidroxycaproico hasta dar la ϵ -caprolactona.

20 La ciclación (etapa (d)) se realiza con o sin catalizador. Como catalizador se pueden usar en general ácidos, en particular ácidos de Lewis. Son ejemplos de tales catalizadores compuestos de titanio, boro, aluminio, vanadio, hierro, cinc o zirconio. Se prefieren tetraalcoholatos de titanio $Ti(OR)_4$, refiriéndose R a restos alifáticos o aromáticos con 1-12 átomos de carbono. Los catalizadores se pueden emplear en cantidades entre el 0,01 y el 1,0 % en peso).

25 Para la ciclación en la fase líquida (etapa (d)) del procedimiento de acuerdo con la invención se usa un aparato con columna (> 1 a 30 niveles de separación teóricos), que se puede hacer funcionar de forma continua o discontinua. Se trabaja a temperaturas de fondo de 180 y 300 °C y a presiones entre 0,5 y 50 kPa (5 y 500 mbar).

30 En general (con el uso de hexanodiol como alcohol de esterificación), el destilado contiene el 40-75 % de hexanodiol, el 15-50 % de caprolactona así como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, valerolactona (respectivamente <5 %), pero ningún 1,2-ciclohexanodiol. En el fondo permanecen de forma habitual en particular ésteres de ácido adípico con hexanodiol y éter de bis-(6-hidroxihexilo) y otros compuestos de elevado punto de ebullición así como el catalizador de ciclación empleado. El fondo, dependiendo del contenido de ésteres de ácido adípico reciclables, se puede devolver o quemar.

35 La descarga de fondo de la etapa de ciclación (d) se puede analizar de forma más precisa mediante metanolisis y, según esto, está compuesta (en caso de uso de hexanodiol como alcohol de esterificación) del siguiente modo: el 0-30 % en peso de 1,6-hexanodiol (presente en forma libre o en forma esterificada), el 0-20 % en peso de equivalentes de ácido 6-hidroxycaproico (el ácido 6-hidroxycaproico está contenido en la corriente de fondo como éster de ácido 6-hidroxycaproico, por ejemplo con 1,6-hexanodiol), el 1-60 % en peso de equivalentes de ácido adípico (el ácido adípico está contenido en la corriente de fondo como éster de ácido adípico, por ejemplo con hexanodiol), el 0-1 % en peso de 1,4-ciclohexanodiol, el 0,1-30 % en peso de éter de bis-(6-hidroxihexilo) (presente en forma libre o en forma esterificada), además otros compuestos de elevado punto de ebullición no identificados adicionalmente.

40 La purificación mediante destilación de ϵ -caprolactona (etapa (e)) se puede realizar, de acuerdo con la invención, en una o dos columnas de destilación. Se puede realizar de forma discontinua en el procedimiento por lotes o de forma continua con extracción del producto a través de una descarga lateral. En caso del uso de dos columnas de destilación se realiza en general la separación de los compuestos de bajo punto de ebullición en la primera columna y la separación de los compuestos de elevado punto de ebullición, en la segunda. De forma habitual, la destilación se realiza en columnas con 1-30 niveles de separación teóricos. Se trabaja, por norma general, a temperaturas de fondo de 100-250 °C y a presiones entre 0,5 y 50 kPa (5 y 500 mbar). Después de la separación de los compuestos de bajo punto de ebullición (1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, valerolactona) se obtiene ϵ -caprolactona sin 1,2-ciclohexanodiol (menos del 0,1 % en peso) con una buena pureza. El procedimiento permite la preparación de caprolactona en una pureza de más del 99,9 %. En la fracción de fondo permanecen hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol y otros compuestos de elevado punto de ebullición. En caso necesario se puede obtener del fondo todavía 1,6-hexanodiol.
50

La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona a partir de una solución de ácido dicarboxílico (DCL) que comprende las etapas

- 55 a) esterificación de DCL con alcoholes,
b) hidrogenación catalítica parcial de la mezcla de ésteres obtenida en la etapa (a),
c) destilación de la descarga de hidrogenación obtenida en la etapa (b) y, a este respecto, separación del producto de cabeza que contiene 1,6-hexanodiol,
d) ciclación del éster del ácido 6-hidroxycaproico de la fracción de fondo de la etapa (c) en presencia de al menos

un alcohol con un punto de ebullición, en el intervalo de presión usado, mayor que el de la ϵ -caprolactona, estando presente este alcohol de forma libre o, preferentemente, también unido como parte del éster de la fracción de fondo y

5 (e) purificación de la ϵ -caprolactona del destilado de la etapa (d) mediante destilación, llevándose a cabo la ciclación en la etapa (d) en la fase líquida en un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico.

Los alcoholes para la esterificación (etapa (a)) del procedimiento de acuerdo con la invención son alcoholes individuales con 1 a 30 átomos de C, se prefieren aquellos que en el intervalo de presión de 1 a 150 kPa (de 10 a 1500 mbar) tienen un mayor punto de ebullición que la ϵ -caprolactona (por ejemplo, 96-97 °C a 2 kPa (20 mbar) o 235 °C a 101,3 kPa (1013 mbar)), así como mezclas de los mismos o composiciones que contienen tales alcoholes (preferentemente en una parte de al menos el 30 % en peso, de forma particularmente preferente en una parte de al menos el 50 % en peso). Tales composiciones que contienen alcohol son, por ejemplo, la descarga de hidrogenación de la etapa (b) o las mezclas de dioles que se pueden separar como producto de cabeza en la posterior destilación (etapa (c)). A este respecto se pueden usar monoalcoholes así como dioles y otros alcoholes polihidroxílicos. Son particularmente adecuados alcoholes polihidroxílicos, en particular dioles, en particular α,ω -dioles con seis a doce átomos de carbono. Se prefiere en particular el 1,6-hexanodiol, ya que este alcohol de esterificación se corresponde con un producto objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención. Son ejemplos de tales alcoholes glicerol, trimetilolpropano, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1-tridecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1-eicosanol, butiletilpropanodiol, neopentilglicol, pentaeritritol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, éter de bis(6-hidroxihexilo).

20 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona muy pura a partir de una solución de ácido dicarboxílico (DCL) que comprende las etapas

- a) esterificación de la DCL con alcoholes,
- b) hidrogenación catalítica parcial de la mezcla de ésteres obtenida en la etapa (a),
- 25 c) destilación de la descarga de hidrogenación obtenida en la etapa (b) y, a este respecto, separación del producto de cabeza que contiene 1,6-hexanodiol,
- d) ciclación del éster del ácido 6-hidroxicaproico de la fracción de fondo de la etapa (c) en presencia de al menos un alcohol con un punto de ebullición, en el intervalo de presión usado, mayor que el de la ϵ -caprolactona, estando presente este alcohol de forma libre o también como parte de los ésteres de la fracción de fondo e introduciéndose alcoholes con un punto de ebullición superior al de la ϵ -caprolactona ya con la etapa de
- 30 esterificación (a) como alcoholes de esterificación en el procedimiento y
- (e) purificación de la ϵ -caprolactona del destilado de la etapa (d) mediante destilación, llevándose a cabo la ciclación en la etapa (d) en la fase líquida en un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico.

35 Los alcoholes para la esterificación (etapa (a)) del procedimiento de acuerdo con la invención en este caso son alcoholes que en el intervalo de presión de 1 a 150 kPa (de 10 a 1500 mbar) tienen un mayor punto de ebullición que la ϵ -caprolactona (por ejemplo, 96-97 °C a 2 kPa (20 mbar) o 235 °C a 101,3 kPa (1013 mbar)), así como mezclas de los mismos o composiciones que contienen tales alcoholes (preferentemente en una parte de al menos el 30 % en peso, de forma particularmente preferente en una parte de al menos el 50 % en peso). Tales composiciones que contienen alcohol son, por ejemplo, la descarga de hidrogenación de la etapa (b) o las mezclas de dioles que se pueden separar como producto de cabeza en la posterior destilación (etapa (c)). A este respecto se pueden usar monoalcoholes así como dioles y otros alcoholes polihidroxílicos. Son particularmente adecuados alcoholes polihidroxílicos, en particular dioles, en particular α,ω -dioles con seis a doce átomos de carbono. Se prefiere en particular el 1,6-hexanodiol, ya que este alcohol de esterificación se corresponde con un producto objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención. Son ejemplos de tales alcoholes glicerol, trimetilolpropano, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1-tridecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1-eicosanol, butiletilpropanodiol, neopentilglicol, pentaeritritol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, éter de bis(6-hidroxihexilo).

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona muy pura a partir de una solución de ácido dicarboxílico (DCL) que comprende las etapas

- 50 a) esterificación de la DCL con alcoholes de bajo punto de ebullición,
- b) hidrogenación catalítica parcial de la mezcla de ésteres obtenida en la etapa (a),
- c) destilación de la descarga de hidrogenación obtenida en la etapa (b) y, a este respecto, separación del producto de cabeza que contiene 1,6-hexanodiol,
- 55 d) ciclación del éster del ácido 6-hidroxicaproico de la fracción de fondo de la etapa (c) en presencia de al menos un alcohol con un punto de ebullición, en el intervalo de presión usado, mayor que el de la ϵ -caprolactona, siendo este alcohol esencialmente 1,6-hexanodiol producido durante la hidrogenación en la etapa (b) y estando presente de forma libre o también unido como parte de los ésteres de la fracción de fondo y
- (e) purificación de la ϵ -caprolactona del destilado de la etapa (d) mediante destilación, llevándose a cabo la ciclación en la etapa (d) en la fase líquida en un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico y
- 60

- llevándose a cabo la hidrogenación en la etapa (b) y/o la destilación en la etapa (c) en condiciones que posibilitan un desplazamiento de los alcoholes de esterificación de menor punto de ebullición de la etapa (a) por el 1,6-hexanodiol producido durante la hidrogenación en el sentido de una transesterificación. Tales condiciones son, por ejemplo, el uso de catalizador de hidrogenación con centros ácidos o básicos para la hidrogenación en la etapa (b), la presencia de reducidas cantidades de ácidos o bases (índice de acidez o basicidad en la alimentación al nivel de destilación (c) de al menos 0,01, preferentemente de 0,01 a 5) durante la destilación de la etapa (c) y/o la presencia de catalizadores de transesterificación durante la hidrogenación de la etapa (b) y/o la destilación de la etapa (c).
- Son catalizadores de transesterificación adecuados, por ejemplo, metilato sódico o titanatos tales como titanato de tetra-*n*-butilo, en cantidades en relación con la alimentación de 1 a 1000 ppm, preferentemente de 5 a 500 ppm, de forma particularmente preferente de 10 a 300 ppm en la etapa de hidrogenación (b) o de 1 a 5000 ppm, preferentemente de 5 a 3000 ppm, de forma particularmente preferente de 10 a 2000 ppm en la etapa de destilación (c). Los alcoholes para la esterificación (etapa (a)) del procedimiento de acuerdo con la invención en este caso son alcoholes individuales con 1 a 30 átomos de C, se prefieren aquellos que en el intervalo de presión de 1 a 150 kPa (de 10 a 1500 mbar) tienen un menor punto de ebullición que la ϵ -caprolactona (por ejemplo, 96-97 °C a 2 kPa (20 mbar) o 235 °C a 101,3 kPa (1013 mbar)) así como mezclas de los mismos o composiciones que contienen tales alcoholes (preferentemente en una parte de al menos el 30 % en peso, de forma particularmente preferente en una parte de al menos el 50 % en peso). Se prefiere en particular metanol como alcohol de esterificación.
- La hidrogenación catalítica parcial de los ésteres (etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención) está ajustada de tal manera que se consigue, preferentemente, una conversión de hidrogenación en el intervalo del 40 al 97 %, preferentemente del 50 al 95 %.
- La ciclación (etapa (d)) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en la fase líquida en un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico.
- La DCL del procedimiento de acuerdo con la invención se puede obtener mediante
- I) oxidación de ciclohexano con oxígeno o gases que contienen oxígeno hasta dar mezclas de ciclohexanol, ciclohexanona y ácidos carboxílicos con hasta seis átomos de carbono y
 - II) reacción de la mezcla de reacción obtenida después de la etapa (I) con agua y separación de la DCL de la mezcla de reacción bifásica líquida.
- Un catalizador preferente para la etapa de hidrogenación (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede obtener mediante un procedimiento de preparación que comprende las etapas
- (i) facilitación de un material oxidico que contiene óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio o hierro,
 - (ii) adición de cobre metálico en polvo, copos de cobre, cemento en polvo, grafito o una mezcla al material oxidico de la etapa (i) y
 - (iii) conformado de la mezcla resultante de la etapa (ii) hasta dar un cuerpo de conformado.
- No era previsible que tales catalizadores con el uso de oligoésteres como alimentación e índices de acidez residual de 1 a 20 conservasen a lo largo de largos tiempos de reacción una alta actividad con una elevada resistencia a compresión lateral y, por tanto, elevada resistencia mecánica.
- En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, en primer lugar se hidrogena la DCL empleada de tal manera que se transforman el ácido 5-formilvalérico contenido en su interior y, eventualmente, ácido 6-hidroperoxicaproico en ácido 6-hidroxicaproico y 1,4-ciclohexanodiona y 4-hidroxiciclohexanona en 1,4-ciclohexanodiones.
- En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención se continúa purificando mediante destilación el 1,6-hexanodiol de la fracción de cabeza de la destilación de la etapa (c).
- De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se continúa purificando mediante destilación (etapa (e)) la ϵ -caprolactona del destilado de la etapa (d).
- Los procedimientos de acuerdo con la invención permiten, de forma rentable, preparar a partir de DCL, un producto de desecho de la oxidación de ciclohexano, 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona muy pura (pureza de al menos el 99 %, preferentemente de al menos el 99,9 %).
- Ya que en los procedimientos de acuerdo con la invención se usa el producto de fondo de cada etapa del procedimiento como material de partida para la etapa posterior, se evitan pérdidas o devoluciones complejas de sustancias valiosas.
- El procedimiento de acuerdo con la invención permite, además, en cierto grado por cambio de la conversión de hidrogenación, la modulación de la proporción de producto entre ϵ -caprolactona y 1,6-hexanodiol.

Descripción de la figura

La figura 1 aclara el procedimiento de acuerdo con la invención. La solución de ácido dicarboxílico (DCL) empleada se esterifica junto con preferentemente un alcohol de elevado punto de ebullición (ROH), por ejemplo, 1,6-hexanodiol (HDO) y con separación de compuestos de bajo punto de ebullición (LS) y agua (etapa (a)) y a continuación se hidrogena parcialmente de forma catalítica con adición de hidrógeno (H₂) (etapa (b)). De la descarga de hidrogenación entonces se separa 1,6-hexanodiol (HDO), compuestos de bajo punto de ebullición y los 1,2-ciclohexanodiolos particularmente molestos en la posterior purificación de ε-caprolactona (etapa (c)). El 1,6-hexanodiol separado de este modo se puede continuar purificando. La fracción de fondo de la destilación (etapa (c)) se continúa procesando en la posterior ciclación (etapa (d)), eventualmente después de la adición de un catalizador de ciclación. De la fracción de cabeza se obtiene ε-caprolactona (CLO), que se puede purificar adicionalmente mediante destilación (etapa (e)) con separación de los compuestos de bajo punto de ebullición (LS) y compuestos de elevado punto de ebullición (HS) hasta dar ε-caprolactona (CLO) muy pura. Eventualmente, la fracción de compuestos de alto punto de ebullición (HS) de la etapa (d) se puede devolver a la etapa de hidrogenación (b). Se pueden usar partes de la fracción que contiene alcohol de la etapa (b) y/o (c), eventualmente después de otra purificación, para la esterificación de la DCL en la etapa (a).

Ejemplos de realización

Ejemplo 1:

1. Formación de una mezcla de ácido dicarboxílico-hexanodiol

La solución de ácido dicarboxílico (DCL) usada se obtuvo mediante extracción acuosa de una descarga de reacción que procedía de la oxidación de ciclohexano con aire.

La mezcla de dioles que contenía 1,6-hexanodiol usada para la esterificación se preparó mediante separación por destilación de compuestos de alto y bajo punto de ebullición (frente a los dioles) a partir de la descarga de hidrogenación de la hidrogenación de oligo- y poliésteres (véase el paso 4a y 4b).

A 209 kg de una DCL (índice de acidez: 268 mg KOH/g) que contenía, entre otras cosas, ácido adípico (ADS, 21,6 % en peso), ácido 6-hidroxicaproico (HCS, 14,5 % en peso) y agua (48 % en peso), en parte en forma de oligómeros (ácido oligo-hidroxicaproico, oligómeros compuestos de unidades de ácido adípico y ácido hidroxicaproico) se añadieron 94 kg de una mezcla de dioles que contenía 1,6-hexanodiol. La mezcla de dioles que contenía hexanodiol contenía, entre otras cosas, 1,6-hexanodiol (aproximadamente el 83 % en peso), 1,5-pentanodiol (aproximadamente el 8 % en peso) así como 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodiol y 1,2-ciclohexanodiol (respectivamente <2 % en peso).

2. Preparación de una mezcla de ésteres oligomérica (etapa del procedimiento (a))

La mezcla de DCL-hexanodiol del paso 1 se dosificó de forma continua a un evaporador (paso de deshidratación, 150 °C, presión ambiental) con un rendimiento de 275 g/h. A este respecto se eliminaron mediante destilación agua y componentes de bajo punto de ebullición (127 g/h). A continuación, la descarga de fondo se traspasó a una cascada de reactores de agitación de 5 niveles (180 g/h, 220 °C, 0,1-0,14 MPa (1-1,4 bar) abs.) en la que la esterificación se llevó hasta una conversión prácticamente completa (índice de acidez: 6 mg KOH/g, correspondientes al 98 % de conversión). En la cascada de éster se eliminaron mediante destilación asimismo componentes de bajo punto de ebullición (14 g/h) que se devolvieron al nivel de deshidratación. Se obtuvo como descarga de fondo una mezcla oligomérica que contenía, sobre todo, ésteres de los derivados de ácido carboxílico suministrados originalmente y dioles (156 g/h, 57 % de rendimiento en peso, en relación con toda la alimentación, número de éster: 348 mg KOH/g).

3. Hidrogenación de la mezcla de ésteres oligomérica (etapa del procedimiento (b))

Los ésteres oligoméricos del paso 2 se mezclaron con 60 ppm de metilato sódico y a continuación se hidrogenaron de forma continua en un catalizador de Cu. El catalizador se preparó y activó según el Ejemplo 3 del documento WO 2007/6719.

El sistema de reactor estaba compuesto de un reactor principal (reactor tubular, 400 ml, 600 g de catalizador) y un reactor posterior (reactor tubular, 100 ml, 150 g de catalizador). La alimentación de hidrogenación se condujo en forma de proceder de vertido sobre el catalizador dispuesto de forma fija. Para evacuar el calor que se desarrolló durante la hidrogenación se hizo funcionar el reactor principal con circuito de líquido, el reactor posterior con un paso recto.

El reactor de hidrogenación se hizo funcionar durante 600 h a 240 °C y 25,5 MPa (255 bar) de H₂. Con una alimentación de 200 g/h (carga de catalizador: 0,63 kg l⁻¹ h⁻¹, reactor principal) se consiguió una conversión del 93 % (número de éster: 24 mg KOH/g). A continuación, la descarga de hidrogenación se expandió a presión ambiental en un recipiente y se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron descargas cuyo contenido de 1,6-hexanodiol ascendió al 71 % en peso. La hidrogenación transcurrió con el 92 % de rendimiento con respecto a 1,6-hexanodiol

(el rendimiento se refiere a los componentes C₆ existentes en la DCL, que pueden conducir a 1,6-HDO mediante hidrogenación: ácido 6-hidroxicaproico, ácido 6-oxocaproico (ácido 5-formilvalérico), ácido adípico y ácido dihidromucónico).

5 El contenido de 1,6-hexanodiol se estableció mediante cromatografía de gases: DB-5 (Agilent J&W), 30 m x 0,2 mm x 1 µm; perfil de temperatura: 60 °C (5 min) a 220 °C (16 °C/min, 10 min) a 260 °C (20 °C/min, 21 min) a 290 °C (20 °C/min, 10 min). Se usó dimetiléter de dietilenglicol (DEGDME) como patrón interno, tR (DEGDME) = 8,8 min, 40 tR (1,6-hexanodiol) = 11,8 min.

4a. Separación de compuestos de alto punto de ebullición de la descarga de hidrogenación (etapa de procedimiento (c)).

10 En un matraz de destilación con columna aplicada (DN50, elementos interiores 1 m, relleno de tejido 750 m²/m³) se separaron mediante destilación descargas de hidrogenación (38 kg) del paso 3. A 5 kPa (50 mbar) y 178 °C de temperatura de fondo se obtuvieron 32 kg de producto de cabeza (proporción de retorno 1:1) que contenía el 81 % en peso de 1,6-hexanodiol (además el 8 % en peso de pentanodiol, el 2 % en peso de 1,2-ciclohexanodiol, el 1,4 % en peso de 1,4-ciclohexanodiol, resto el 7 % en peso). Además se produjeron 6 kg de producto de fondo que, según
15 la cromatografía de gases, contiene el 33 % en peso de 1,6-hexanodiol, así como éster de ácido adípico y de ácido hidroxicaproico (no cuantificado).

4b. Concentración de compuestos de alto punto de ebullición

20 En un matraz de destilación con columna aplicada (DN50, elementos interiores 1 m, relleno de tejido 750 m²/m³) se concentraron mediante destilación las descargas de fondo (1,7 kg) del paso 4a. A este respecto se obtuvieron a 2 kPa (20 mbar) y una temperatura de fondo de 220 °C (proporción de retorno 17:1) 0,54 kg de producto de cabeza que presentaba una parte > 95 % de hexanodiol. Como producto de fondo se obtuvieron 1,16 kg de compuestos de elevado punto de ebullición concentrados. Según la cromatografía de gases, esta corriente contenía todavía el 9 % de hexanodiol.

25 Mediante metanolisis de esta corriente se determinó de forma más precisa la composición: para esto se mezclaron 15 g de la descarga de fondo con 150 ml de metanol y 0,05 g de titanato de tetra-*n*-butilo y se calentaron en un autoclave de 300 ml durante 6 horas a 170 °C. El contenido de 1,6-hexanodiol (HDO), éster de metilo de ácido 6-hidroxicaproico (HCSMe), éster de dimetilo de ácido adípico (ADSDMe), 1,2-ciclohexanodiol (1,2-CHDO) y 1,4-ciclohexanodiol (1,4-CHDO) se determinó mediante cromatografía de gases (DB-5, 30 m x 0,23 mm x 1 µm, 60 °C (5 min) a 220 °C (16 °C/min, 10 min) a 260 °C (20 °C/min, 10 min); éter de dimetilo de dietilenglicol como patrón
30 interno, tiempo de retención 1,2-CHDO: 10,8 min; 1,4-CHDO: 11,1 y 11,2 min, HDO: 11,5 min; HCSMe: 12,1 min; ADSDMe: 12,6 min; DiHDO: 19,2 min). Según esto, la muestra empleada contenía el 22,7 % en peso de HDO, el 14,2 % en peso de ácido 6-hidroxicaproico (HCS), el 8,9 % en peso de ácido adípico (ADS), el 0,6 % en peso de 1,4-CHDO y el 7,2 % en peso de DiHDO. En esta fracción no se pudo comprobar 1,2-CHDO.

5. Ciclación (etapa de procedimiento (d))

35 La corriente de fondo (501 g) producida en el paso 4b se puso en el recipiente de fondo de una columna de destilación (30 cm, rellena con anillos de vidrio Raschig de 5x5 mm) y se mezcló con 1 g de titanato de tetra-*n*-butilo. A 3 kPa (30 mbar) se ajustó una temperatura de fondo de inicialmente 180 °C que se aumentó de forma continua con duración creciente de la destilación hasta 270 °C (proporción de retorno 50:10). En total se obtuvieron 198 g de producto de cabeza que contenía los siguientes componentes: 4 % en peso de pentanodiol, 1 % en peso de δ-valerolactona, 1 % en peso de 1,4-ciclohexanodiol, 55 % en peso de 1,6-hexanodiol, 30 % en peso de ε-caprolactona). Esto se corresponde con un rendimiento de ε-caprolactona del 97 % en relación con las unidades de ácido hidroxicaproico contenidas en la corriente empleada y un rendimiento de 1,6-hexanodiol del 96 % en relación con las unidades de hexanodiol empleadas. En el destilado no se pudieron comprobar 1,2-ciclohexanodiolos.

45 Como descarga de fondo se obtuvieron 271 g. Según metanolisis (de forma análoga al paso 4b), esta descarga contenía todavía el 0,5 % en peso de 1,6-hexanodiol, el 0,4 % en peso de ácido hidroxicaproico, el 13,9 % en peso de ácido adípico y el 12,5 % en peso de éter de bis-(6-hidroxihexilo). No se pudieron comprobar 1,2- ni 1,4-ciclohexanodiolos en esta fracción.

6. Destilación pura de ε-caprolactona

50 El destilado producido en el paso 5 que contenía ε-caprolactona se puso en el recipiente de fondo de una columna de destilación (1 m, cargado con anillos de metal Raschig 5x5). La mezcla se llevó a cabo a 1 kPa (10 mbar) y una temperatura de fondo de 145 °C (proporción de retorno 20:10). Después de retirada de 30 g de fase de cabeza (parte de ε-caprolactona del 20 %) se tomó la fase principal a una temperatura de fondo de 150-155 °C (41 g, parte de ε-caprolactona 99,9 %, resto valerolactona). A continuación se finalizó la destilación. En caso necesario se podría eliminar mediante destilación también el hexanodiol permanecido en el fondo.

55

Ejemplo 2:

Ejemplo comparativo de forma análoga al procedimiento descrito en el documento EP 883591 A ("Variante E": ciclación de una corriente de DCL esterificada con hexanodiol.

5 707 g de una mezcla de ésteres obtenida de forma análoga al Ejemplo 1, paso 2 (según metanolisis 0,2 % en peso de 1,2-ciclohexanodiol, 1,6 % en peso de 1,4-ciclohexanodiol, 45,4 % en peso de hexanodiol, 17,7 % en peso de equivalentes de ácido 6-hidroxicaproico, 20,0 % en peso de equivalentes de ácido adípico) se cargaron en el recipiente de fondo de una columna de destilación de 1 m (cargada con anillos de tejido de alambre de malla de 5x5 mm) y se destilaron sin adición de titanato a 2 kPa (20 mbar) y una temperatura de fondo entre 200 y 246 °C (proporción de retorno 10:1). Se obtuvieron 65 g de un destilado que presentaba la siguiente composición: 1,0 % en peso de 1,2-ciclohexanodiol, 5,4 % en peso de 1,4-ciclohexanodiol, 22 % en peso de hexanodiol, 44 % en peso de caprolactona. Además se comprobaron también una serie de productos secundarios no identificados con mayor detalle.

Por tanto, en el primer paso de destilación se destilaron el 46 % de los 1,2-ciclohexanodiol empleados, el 31 % de los 1,4-ciclohexanodiol empleados, el 4 % del hexanodiol y el 26 % de la caprolactona.

15 Al fondo remanente se añadieron 0,5 g de titanato de tetra-*n*-butilo y se destilaron de nuevo a 2 kPa (20 mbar) y una temperatura de fondo entre 210 y 255 °C (proporción de retorno 10:1). A este respecto, en total se obtuvieron 154 g de un destilado que presentaba la siguiente composición: 0,4 % en peso de 1,2-ciclohexanodiol, 2,1 % en peso de 1,4-ciclohexanodiol, 29 % en peso de hexanodiol, 44 % en peso de caprolactona. Además se comprobaron también una serie de productos secundarios no identificados con más detalle.

20 Por tanto, en el segundo paso de destilación se eliminó mediante destilación el 44 % de la cantidad de 1,2-ciclohexanodiol, el 29 % de la cantidad de 1,4-ciclohexanodiol, el 14 % de la cantidad de hexanodiol y el 63 % de la cantidad de caprolactona.

Por tanto, no se consigue separar aquí mediante destilación los 1,2-ciclohexanodiol de la obtención en sí de caprolactona de tal forma que se pueda alcanzar una elevada pureza de caprolactona.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de 1,6-hexanodiol y ϵ -caprolactona que comprende las siguientes etapas:
 - a) esterificación de DCL con un alcohol,
 - b) hidrogenación catalítica parcial de la mezcla de ésteres obtenida en la etapa (a),
 - 5 c) destilación de la descarga de hidrogenación obtenida en la etapa (b) y, con ello, separación del producto de cabeza que contiene 1,6-hexanodiol,
 - d) ciclación del éster del ácido 6-hidroxicaproico de la fracción de fondo de la etapa (c) en presencia de al menos un alcohol con un punto de ebullición, en el intervalo de presión usado, mayor que el de la ϵ -caprolactona, una mezcla de los mismos o una composición que contiene tales alcoholes, estando este alcohol de forma libre o
 - 10 también unido como parte del éster de la fracción de fondo y
 - (e) purificación de la ϵ -caprolactona del destilado de la etapa (d) mediante destilación,

llevándose a cabo la ciclación en la etapa (d) en la fase líquida en un aparato con columna con más de un nivel de separación teórico.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, llevándose a cabo la ciclación del éster del ácido 6-hidroxicaproico en la etapa (d) en presencia de al menos un alcohol con un punto de ebullición, en el intervalo de presión usado, mayor que el de la ϵ -caprolactona, estando unido este alcohol como parte de los ésteres de la fracción de fondo.
3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, llevándose a cabo la esterificación en la etapa (a) con un alcohol que en el intervalo de presión de 1 a 150 kPa (de 10 a 1500 mbar) tiene un mayor punto de ebullición que
- 20 la ϵ -caprolactona, una mezcla de los mismos o una composición que contiene tales alcoholes.
4. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo los alcoholes usados para la esterificación en la etapa (a) alcoholes polihidroxílicos, en particular dioles.
5. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, usándose una parte de la descarga de hidrogenación de la etapa (b) como composición que contiene alcohol para la esterificación de la DCL en la etapa (a).
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 5, usándose una parte de la composición que contiene alcohol, que se obtiene como producto de cabeza de la destilación en la etapa (c), para la esterificación de la DCL en la etapa (a).
7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, usándose 1,6-hexanodiol para la esterificación de la DCL en la etapa (a).
- 30 8. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, llevándose a cabo la esterificación en la etapa (a) con un alcohol que en el intervalo de presión de 1 a 150 kPa (de 10 a 1500 mbar) tiene un menor punto de ebullición que la ϵ -caprolactona, una mezcla de los mismos o una composición que contiene tales alcoholes y llevándose a cabo la hidrogenación en la etapa (b) y/o la destilación en la etapa (c) en condiciones que posibilitan un desplazamiento del alcohol de esterificación de menor punto de ebullición de la etapa (a) por el 1,6-hexanodiol producido durante la
- 35 hidrogenación en el sentido de una transesterificación.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, siendo las condiciones que posibilitan la transesterificación el uso de catalizador de hidrogenación con centros ácidos o básicos en la etapa (b), la presencia de ácidos o bases en la etapa (c) en una cantidad que causa en la alimentación al nivel de destilación un índice de acidez o basicidad de al menos 0,01 y/o la presencia de catalizadores de transesterificación en las etapas (b) y/o (c) en cantidades, con
- 40 respecto a la alimentación, de al menos 1 ppm.
10. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, estando ajustada la hidrogenación parcial en la etapa (b) de tal manera que se consigue una conversión de hidrogenación en el intervalo del 40 al 97 %.
11. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, obteniéndose la DCL mediante
 - I) oxidación de ciclohexano con oxígeno o gases que contienen oxígeno hasta dar mezclas de ciclohexanol, ciclohexanona y ácidos carboxílicos con hasta seis átomos de carbono y
 - 45 II) reacción de la mezcla de reacción obtenida después de la etapa (I) con agua y separación de la DCL de la mezcla de reacción bifásica líquida.
12. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, purificándose adicionalmente mediante destilación el 1,6-hexanodiol de la fracción de cabeza de la destilación de la etapa (c).
- 50 13. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 3 a 12, estando compuesta la composición que contiene alcohol en una parte de al menos el 30 % en peso de los correspondientes alcoholes.

14. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, hidrogenando la hidrogenación en la etapa (b) de la mezcla de esterificación de la etapa (a) en la fase líquida en presencia de un cuerpo de conformado de catalizador, cuyo precursor se puede obtener mediante
- 5 (i) facilitación de un material oxídico que contiene óxido de cobre, óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos de lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio o hierro,
(ii) adición de cobre metálico en polvo, copos de cobre, cemento en polvo, grafito o una mezcla al material oxídico de la etapa (i) y
(iii) conformado de la mezcla resultante de la etapa (ii) hasta dar un cuerpo de conformado.
- 10 15. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, llevándose a cabo la esterificación en la etapa (a) sin adición de catalizador.
16. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, separándose a través de la cabeza en la etapa (c) 1,2-ciclohexanodioles.

FIG.1

