

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/100502 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D** (74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle Pagenberg
Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06336
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2002 (10.06.2002) (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 28 249.4 11. Juni 2001 (11.06.2001) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE). (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): NÖBEL, Thomas**
[DE/DE]; Claudius-Lojet-Str.13, 67133 Maxdorf (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR REMOVING FORMIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON AMEISENSÄURE AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for at least partially removing formic acid from an aqueous solution containing formic acid, cyclohexanone and cyclohexanol, wherein the formic acid is decomposed on a basic metal oxide made of metal from groups 2, 4, 5, 12 and/or 14 or on a precious metal of groups 8 - 11 on an oxidic carrier in the form of a decomposition catalyst. Preferably, a method for further processing reaction products of cyclohexane oxidation is used, comprising the following steps: (i) extraction of the product gas mixture obtained during cyclohexane oxidation with an aqueous washing liquid, an aqueous solution containing carboxylic acid being obtained; (ii) separation by distillation of the aqueous solution containing carboxylic acid obtained in step (i) to form an aqueous solution containing formic acid, cyclohexanone and Cyclohexanol in addition to other organic minor components, and to form a carboxylic acid mixture, whereby the carboxylic acid mixture is further processed in the usual manner to form 1,6-hexandiol, (iii) the formic acid is at least partially removed from the aqueous solution containing formic acid, cyclohexanone and cyclohexanol obtained in step (ii) by decomposing the formic acid on a basic metal oxide made of metal from groups 2, 4, 5, 12 and/or 14 or on a precious metal of groups 8 - 11 on an oxidic or non-oxidic carrier in the form of a decomposition catalyst, (iv) the aqueous solution containing cyclohexanone and cyclohexanol obtained in step (iii) is further processed to form epsilon-caprolactam, or the aqueous solution containing cyclohexanone and cyclohexanol obtained in step (iii) is used as a washing fluid in step (i).

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur zumindest teilweisen Entfernung von Ameisensäure aus einer Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltenden wässrigen Lösung, bei dem die Ameisensäure an einem basischen Metalloxid von Metallen der Gruppen 2, 4, 5, 12 und/oder 14 oder an einem Edelmetall der Gruppen 8 - 11 auf einem oxidischen Träger als Zersetzungskatalysator zersetzt wird. Bevorzugt wird das Verfahren zur Weiterverarbeitung von Reaktionsprodukten der Cyclohexan-Oxidation eingesetzt, welches folgende Schritte umfasst: (i) Extraktion des bei der Cyclohexan-Oxidation erhaltenen Produktgasgemischs mit einer wässrigen Waschflüssigkeit, wobei eine carbonsäurehaltige wässrige Lösung erhalten wird, (ii) destillative Trennung der in Schritt (i) erhalten carbonsäurehaltigen wässrigen Lösung in eine wässrige Lösung enthaltend Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol neben weiteren organischen Minderkomponenten, und in ein Carbonsäuregemisch, wobei das Carbonsäuregemisch in üblicher Weise zu 1,6-Hexandiol weiterverarbeitet werden kann, (iii) zumindest teilweise Entfernung der Ameisensäure aus der in Schritt (ii) erhaltenen, Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltenden wässrigen Lösung durch Zersetzung der Ameisensäure an einem basischen Metalloxid von Metallen der Gruppen 2, 4, 5, 12 und/oder 14 oder an einem Edelmetall der Gruppen 8 - 11 auf einem oxidischen oder nicht-oxidischen Träger als Zersetzungskatalysator, (iv) Weiterverarbeitung der in Schritt (iii) erhaltenen, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltenden wässrigen Lösung zu epsilon-Caprolactam, oder Einsatz der in Schritt (iii) erhaltenen, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltenden wässrigen Lösung als Waschflüssigkeit in Schritt (i).

WO 02/100502 A2



Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.