

①

9803525-6

1/05 COPY

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 29/149, 31/20, C07D 313/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31883 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. September 1997 (04.09.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00990 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 1997 (28.02.97) (30) Prioritätsdaten: 196 07 954.3 1. März 1996 (01.03.96) DE 196 47 349.7 15. November 1996 (15.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUR, Karl, Gerhard (DE/DE); Ottweiler Strasse 22, D-67063 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Rolf (DE/DE); Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). PINKOS, Rolf (DE/DE); Birkental 3a, D-67098 Bad Dürkheim (DE). STEIN, Frank (DE/DE); Seebacher Strasse 37, D-67098 Bad Dürkheim (DE). BREITSCHNEIDER, Boris (DE/DE); Eduard-Goebel-Strasse 11, D-36043 Bida (DE). RUST, Harald (DE/DE); Duffelstrasse 57, D-67435 Neustadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING 1,6 HEXANE DIOL AND CAPROLACTON		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,6-HEXANDIOL UND CAPROLACTON		
(57) Abstract		
The invention relates to a process for preparing 1,6 hexane diol and ϵ-caprolacton from a carboxylic acid mixture containing adipic acid, 6-hydroxy caproic acid and, in small quantities, 1,4 cyclohexane diols. Said mixture is obtained as a by-product of the oxidation of cyclohexane into cyclohexanone/ cyclohexanol with oxygen or gases containing oxygen, by water extraction of the reaction mixture. Said process involves esterification and hydrogenation of a partial stream into hexane diol and cyclization of 6-hydroxy caproic acid esters into caprolacton. According to this process: (a) the monocarboxylic acids and the dicarboxylic acids contained in the aqueous reaction mixture are reacted with a low-molecular alcohol to form the corresponding carboxylic acid esters; (b) the excess alcohol, water and low-boiling agents of the resultant esterification mixture are released in a first distillation stage; (c) separating into a ester fraction substantially free of 1,4 cyclohexane diols, and a fraction containing at least the greater part of the 1,4 cyclohexane diols is carried out from the bottom product in a second distillation stage; (d) at least part of a stream substantially containing 6-hydroxy caproic acid ester is separated from the ester fraction in a third distillation stage; (e) the ester fraction from (d), from which 6-hydroxy caproic acid ester was at least partially removed, is hydrogenated catalytically and 1,6 hexane diol is extracted by distilling the hydrogenated product in a known manner; and (f) the stream substantially containing 6-hydroxy caproic acid ester is heated to temperatures above 200 °C at reduced pressure, thereby causing cyclization of 6-hydroxy caproic acid ester to form caprolacton, and pure ϵ-caprolacton is recovered from the cyclization product by distillation.		
(57) Zusammenfassung		
Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol und ϵ-Caprolacton aus einem Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure und in geringen Mengen 1,4-Cyclohexandiol enthaltenden Carbonsäuregemisch, das als Nebenprodukt der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cyclohexanol mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen durch Wasserextraktion des Reaktionsgemisches erhalten wird, durch Veresterung und Hydrierung eines Teilstroms zu Hexandiol und Cyclisierung von 6-Hydroxycapronsäureester zu Caprolacton, wobei man a) die in dem wäßrigen Reaktionsgemisch enthaltenen Mono- und Dicarbonsäuren mit einem niedermolekularen Alkohol zu den entsprechenden Carbonsäureestern umsetzt, b) das erhaltene Veresterungsgemisch in einer ersten Destillationsstufe von überschüssigem Alkohol, Wasser und Leichtsiedern befreit, c) aus dem Sumpfprodukt in einer zweiten Destillationsstufe eine Auftrennung in eine von 1,4-Cyclohexandiolen im wesentlichen freie Esterfraktion und eine zumindest den größeren Teil der 1,4-Cyclohexandiole enthaltende Fraktion durchführt, d) von der Esterfraktion in einer dritten Destillationsstufe zumindest teilweise einen im wesentlichen 6-Hydroxycapronsäureester enthaltenden Strom abtrennt, e) die Esterfraktion aus (d), aus der zumindest teilweise 6-Hydroxycapronsäureester entfernt wurde, katalytisch hydriert und durch Destillation des Hydrierproduktes in an sich bekannter Weise 1,6-Hexandiol gewinnt und f) den im wesentlichen 6-Hydroxycapronsäureester enthaltenden Strom auf Temperaturen über 200 °C bei vermindertem Druck erhitzt, wodurch 6-Hydroxycapronsäureester zu Caprolacton cyclisiert wird, und aus dem Cyclisierungsprodukt durch Destillation reines ϵ-Caprolacton gewinnt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TB	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		