

(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 (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).
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).
- (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.

Verfahren zur Entfernung von Ameisensäure aus wässrigen Lösungen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zumindest teilweisen Entfernung von Ameisensäure aus einer Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol als wesentliche
10 organische Komponenten enthaltenden wässrigen Lösung.

Cyclohexanon und Cyclohexanol, die zu epsilon-Caprolactam weiterverarbeitet werden, werden großtechnisch durch Cyclohexan-Oxidation mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff
15 enthaltenden Gas erhalten. Dabei fällt ein komplexes Produktgemisch an, das außer den Hauptwertprodukten Cyclohexanon und Cyclohexanol noch 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure, Glutarsäure, 5-Hydroxyvaleriansäure, Ameisensäure sowie eine Vielzahl weiterer oxigener Komponenten als Nebenprodukte enthält.

Durch Extraktion dieses Produktgemischs mit einer wässrigen Waschflüssigkeit werden
20 die genannten Cyclohexandiole, Mono- und Dicarbonsäuren von den Hauptwertprodukten Cyclohexanon und Cyclohexanol abgetrennt, wobei eine wässrige Lösung der Cyclohexandiole, Mono- und Dicarbonsäuren und weiterer organischer Komponenten erhalten wird. Diese enthält außerdem geringe Mengen der Wertprodukte Cyclohexanon und Cyclohexanol. Die als Dicarbonsäurelösung bezeichnete wässrige Lösung wird
25 anschließend in einer Kolonne destillativ entwässert, wobei als Kopfprodukt ein wässriger Strom anfällt, der als wesentliche organische Komponenten Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthält.

Aus dem entwässerten Carbonsäuregemisch wird durch Veresterung, Hydrierung und
30 Destillation 1,6-Hexandiol gewonnen. Das wässrige Kopfprodukt, enthaltend die Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol, wurde bisher verworfen, beispielsweise in eine Kläranlage eingeleitet oder verbrannt. Eine Weiterverwertung der Cyclohexanon, Cyclohexanol und Ameisensäure enthaltenden wässrigen Lösung, beispielsweise durch Abtrennung von Cyclohexanon und Cyclohexanol und deren Weiterverarbeitung zu epsilon-
35 Caprolactam, schied bisher wegen der durch die Ameisensäure bedingten Korrosionsprobleme aus.

Aus R. S. Coffey, Chemical Communications, 1967, S. 923 - 24 ist bekannt, dass sich Ameisensäure an Phosphin-Komplexen der Edelmetalle Rh, Ru, Ir und Pt zu CO₂ und H₂ zersetzen lässt.

5 SU-A 1 033 431 beschreibt die Zersetzung von Ameisensäure zu CO und H₂O an einem Katalysator aus CaO und P₂O₅ bzw. CaO, P₂O₅ und B₂O₃.

JP-A 1222917 beschreibt die Zersetzung von Ameisensäure an Oxiden und Hydroxiden von Zirkon, Titan, Aluminium und Eisen, die mit einer Sulfatlösung behandelt und
10 anschließend calciniert worden sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren bereitzustellen, um die bei der destillativen Entwässerung von Carbonsäurelösungen, die bei der Wasserextraktion des Produktgemisches der Cyclohexan-Oxidation erhalten werden, anfallenden, Cyclohexanon, Cyclohexanol und Ameisensäure enthaltenden wässrigen
15 Lösungen aufzuarbeiten und einer Wiederverwertung zuzuführen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur zumindest teilweisen Entfernung von Ameisensäure aus einer Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltenden
20 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 oder nicht-oxidischen Träger als Zersetzungskatalysator zersetzt wird.

Die Ameisensäure wird an den Zersetzungskatalysatoren zu gasförmigen Zersetzungs-
25 produkten, überwiegend zu CO₂ und H₂, zersetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, Ameisensäure selektiv aus den wässrigen Lösungen zu entfernen, ohne dass es gleichzeitig zu einem Abbau der als Wertprodukte enthaltenen Komponenten Cyclohexanon und Cyclohexanol kommt. Dabei ist es
30 überraschend, dass es unter den Reaktionsbedingungen nicht zu einem Verlust an Cyclohexanon durch basenkatalysierte Aldolkondensation von Cyclohexanon und auch nicht zu einem Verlust an Cyclohexanol durch Eliminierung zu Cyclohexen kommt.

Geeignete basische Metalloxide von Metallen der Gruppen 2, 4, 5, 12 und 14 sind BeO,
35 MgO, CaO, BaO, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, ZnO, CdO und SnO₂. Geeignete Metalle der Gruppen 8 - 11 sind Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au. Geeignete oxidische Träger sind

beispielsweise Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ein geeigneter nicht-oxidischer Träger ist Aktivkohle (C).

5 Als Zersetzungskatalysator bevorzugt ist ZnO bzw. ein Gemisch aus ZnO und CaO oder ein vorgehend genanntes Edelmetall auf Aktivkohle.

Die Zersetzung wird üblicherweise bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C, bevorzugt von 150 bis 350 °C, besonders bevorzugt von 170 bis 220 °C durchgeführt. Die Verweilzeit beträgt beispielsweise von 1 bis 6 h. Im allgemeinen werden dabei mindestens
10 90%, vorzugsweise mindestens 95%, besonders bevorzugt mindestens 98% der Ameisensäure zersetzt.

Die Zersetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich an einem suspendierten oder fest angeordneten Katalysator, beispielsweise in Sumpf- oder Rieselfahrweise, erfolgen.
15 Bevorzugt erfolgt die Zersetzung kontinuierlich, besonders bevorzugt an einem fest angeordneten Zersetzungskatalysator. Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Rohrreaktoren mit fest angeordneter Katalysator-Schüttung.

Die Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltende wässrige Lösung wird
20 üblicherweise durch Extraktion des bei der Cyclohexan-Oxidation mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas erhaltenen Gasgemisches mit einer wässrigen Waschflüssigkeit und Destillation der erhaltenen carbonsäurehaltigen wässrigen Lösung gewonnen.

25 Die dabei erhaltene wässrige Lösung, aus der die Ameisensäure erfindungsgemäß zumindest teilweise entfernt wird, enthält in der Regel

- (a) 3 bis 6 Gew.-% Ameisensäure,
- (b) 0,1 bis 2 Gew.-% Cyclohexanol,
- 30 (c) 0,1 bis 2 Gew.-% Cyclohexanon,
- (d) 92 bis 96,8 Gew.-% Wasser.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Weiterverarbeitung von Reaktionsprodukten der Cyclohexan-Oxidation mit den Schritten

- (i) Extraktion des bei der Cyclohexan-Oxidation erhaltenen Produktgasgemischs mit einer wässrigen Waschflüssigkeit, wobei eine carbonsäurehaltige wässrige Lösung erhalten wird,
- 5 (ii) destillative Trennung der in Schritt (i) erhaltenen 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,
- 10 (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,
- 15 (iv) Weiterverarbeitung der in Schritt (iii) erhaltenen Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltenden wässrigen Lösung zu epsilon-Caprolactam,
oder
20 Einsatz der in Schritt (iii) erhaltenen Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltenden wässrigen Lösung als Waschflüssigkeit in Schritt (i).

In Schritt (i) wird das bei der Cyclohexan-Oxidation erhaltene Produktgemisch mit einer wässrigen Waschflüssigkeit extrahiert, wobei eine carbonsäurehaltige wässrige Lösung
25 erhalten wird, die üblicherweise 10 bis 40 Gew.-% Adipinsäure, 10 bis 40 Gew.-% 6-Hydroxycaprinsäure, 1 bis 10 Gew.-% Glutarsäure, 1 bis 10 Gew.-% 5-Hydroxyvaleriansäure, 1 bis 5 Gew.-% 1,2-Cyclohexandiol, 1 bis 5 Gew.-% 1,4-Cyclohexandiol, 2 bis 10 Gew.-% Ameisensäure, 0,1 bis 2 Gew.-% Cyclohexanon, 0,1 bis 2 Gew.-% Cyclohexanol sowie eine Vielzahl weiterer Mono- und Dicarbonsäuren, Ester,
30 Oxo- und Oxa-Verbindungen, deren Einzelgehalte im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigen, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, 4-Hydroxybuttersäure und gamma-Butyrolacton enthält.

35 In Schritt (ii) wird die wässrige Lösung enthaltend Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol destillativ abgetrennt. Das verbleibende Carbonsäuregemisch kann in üblicher Weise zu 1,6-Hexandiol, beispielsweise wie in WO 97/31882 beschrieben,

5 verarbeitet werden. Dazu werden die in dem Carbonsäuregemisch enthaltenen Mono- und Dicarbonsäuren mit einem niedermolekularen Alkohol zu den entsprechenden Carbonsäureestern umgesetzt, das erhaltene Veresterungsgemisch in einer ersten Destillationsstufe von überschüssigem Alkohol und von Leicht siedern befreit, das Sumpfprodukt in einer weiteren Destillationsstufe von Cyclohexandiolen befreit, die Esterfraktion katalytisch hydriert und aus dem Hydrieraustrag 1,6-Hexandiol destillativ gewonnen.

10 Die in Schritt (iii) gewonnene, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltende, an Ameisensäure abgereicherte wässrige Lösung kann zu epsilon-Caprolactam weiterverarbeitet werden. Eine solche Weiterverarbeitung ist ohne vorherige Entfernung der Ameisensäure wegen der durch diese bedingten Korrosionsprobleme nicht möglich. Zur Weiterverarbeitung werden Cyclohexanon und Cyclohexanol destillativ aus der wässrigen Lösung abgetrennt, Cyclohexanol zu Cyclohexanon oxidiert und aus 15 Cyclohexanon in an sich bekannter Weise epsilon-Caprolactam hergestellt.

Die an Ameisensäure abgereicherte wässrige Lösung kann ferner in Schritt (i) als Waschflüssigkeit eingesetzt werden. Dadurch werden die Verluste an Cyclohexanon und Cyclohexanol durch den Extraktionsschritt (i) minimiert.

20 Die an Ameisensäure abgereicherte wässrige Lösung kann auch als Abwasser in eine Kläranlage eingeleitet werden. Vorteilhaft ist dabei der verringerte TOC-Gehalt des Abwassers.

25 Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert.

Beispiel

30 In einem 50 ml-Autoklaven werden 32,1g der ameisensäurehaltigen wässrigen Lösung vorgelegt, die durch destillative Entwässerung der durch Extraktion der Produktgase der Cyclohexan-Oxidation mit Wasser erhaltenen carbonsäurehaltigen wässrigen Lösung gewonnen wurde. Diese ameisensäurehaltige wässrige Lösung wies folgende Zusammensetzung auf:

35

6 Gew.-% Ameisensäure,
1 Gew.-% Cyclohexanon,

1 Gew.-% Cyclohexanol,
92 Gew.-% Wasser.

Das Gemisch wird mit 10 g der in untenstehender Tabelle angegebenen
5 Zersetzungskatalysatoren in Pulverform bzw. in Form von Splitt versetzt. Das Gemisch
wird über einen Zeitraum von 2 bis 4 h auf 170 bis 220 °C erhitzt, wobei aufgrund der
gasförmigen Zersetzungsprodukte (CO, CO₂ und H₂) ein Druckanstieg zu verzeichnen ist.
Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird der Ameisensäuregehalt mittels Säure/Base-
Titration bestimmt. Der Cyclohexanon- und Cyclohexanol-Gehalt wurde gaschromato-
10 graphisch bestimmt und wies keine Veränderung auf.

Säurezahl/pH (vorher)	Temperatur [°C]	Verweilzeit [h]	Druck ⁽¹⁾ [bar]	Säurezahl/pH (nachher)
Katalysator: ZnO als Stränge				
75/1,0	170	2	15	42/6,0
75/1,1	170	4	25	29/6,0
75/1,1	190	2	25	17/6,1
75/1,2	190	4	55	< 1/6,6
88/1,1	200	2	80	5,3/6,5
88/1,0	200	4	70	1,4/4,7
75/1,2	210	2	70	2/6,3
88/1,0	220	2	70	< 0,5/7,0
88/1,1	220	4	70	< 0,5/6,9
Katalysator: 50 Gew.-% ZnO / 50 Gew.-% CaO / Calcit als Formkörper				
78/1,1	190	2	55	1,5/6,2
78/1,1	200	2	57	2,4/6,4
78/1,1	210	2	68	0,9/6,2
Katalysator: 50 Gew.-% ZnO / 50 Gew.-% CaO als Formkörper				
78/1,1	200	2	50	< 0,5/5,8
78/1,1	190	2	62	1,2/5,9

(1) gemessener Enddruck

Patentansprüche

- 5
1. 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
10 einem oxidischen Träger als Zersetzungskatalysator zersetzt wird.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zersetzungskatalysator Zinkoxid und/oder Calciumoxid enthält.
 - 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zersetzung bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C durchgeführt wird.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zersetzung kontinuierlich an dem fest angeordneten oder suspendierten
20 Zersetzungskatalysator durchgeführt wird.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltende wässrige Lösung durch Extraktion des bei der Cyclohexan-Oxidation mit Sauerstoff oder einem
25 Sauerstoff enthaltenden Gas erhaltenen Produktgasgemisches mit einer wässrigen Waschflüssigkeit und Destillation der so erhaltenen wässrigen Carbonsäurelösung gewonnen wird.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
30 Ameisensäure aus einer wässrigen Lösung enthaltend
 - (a) 3 bis 6 Gew.-% Ameisensäure,
 - (b) 0,1 bis 2 Gew.-% Cyclohexanol,
 - (c) 0,1 bis 2 Gew.-% Cyclohexanon,
- 35

(d) 92 bis 96,8 Gew.-% Wasser

entfernt wird.

5 7. Verfahren zur Weiterverarbeitung von Reaktionsprodukten der Cyclohexan-Oxidation mit den Schritten

10 (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) erhaltenen carbonsäurehaltigen wässrigen Lösung in eine wässrige Lösung enthaltend Ameisensäure, Cyclohexanon und Cyclohexanol neben weiteren organischen Minderkomponenten, und in ein Carbonsäuregemisch, wobei das
15 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
20 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,
25 oder
Einsatz der in Schritt (iii) erhaltenen Cyclohexanon und Cyclohexanol enthaltenden wässrigen Lösung als Waschflüssigkeit in Schritt (i).