

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>C07C 49/297, 45/48</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/61402</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 2. Dezember 1999 (02.12.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03194 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 10. Mai 1999 (10.05.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 23 835.5      28. Mai 1998 (28.05.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LIANG, Shelue [CN/DE]; Rhein-Haardt-Bahn-Strasse 2, D-67071 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). STEIN, Frank [DE/DE]; Seebacher Strasse 37, D-67098 Bad Dürkheim (DE). WULFF-DÖRING, Joachim [DE/DE]; Hanns-Fay-Strasse 4, D-67227 Frankenthal (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING CYCLOPENTANONE  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYCLOPENTANON  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for producing cyclopentanone by reacting adipic esters of formula (I) $R_1OOC-(CH_2)_4-COOR_2$ in which $R_1$ and $R_2$ represent alkyl radicals having 1 to 12 carbon atoms, cycloalkyl radicals having 5 or 6 carbon atoms, alkyl aryl or aryl radicals, and $R_2$ can represent additional hydrogen, in the presence of oxidic catalysts. According to the inventive method, adipic esters of formula (I) are reacted with less than 5 wt.% of secondary products, said products not being adipic esters in the gas phase when in the presence of water, with a carrier gas, and a) 0.01 to 10 wt.% of at least one metal oxide, selected from the first or second main group of the periodic table or from the group of rare-earth metals, is reacted on titanium oxide or zirconium dioxide acting as a catalyst support, or b) 0.01 to 50 wt.% of at least one metal oxide, selected from the second main group of the periodic table, is reacted on zinc oxide acting as a catalyst support.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verfahren zur Herstellung von Cyclopentanon durch Umsetzung von Adipinsäureestern der Formel (I): $R_1OOC-(CH_2)_4-COOR_2$ , in der $R_1$ und $R_2$ für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl- oder Arylreste stehen und $R_2$ zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, in Gegenwart von oxidischen Katalysatoren, bei dem man Adipinsäureester der Formel (I) mit weniger als 5 Gew.-% Nebenprodukten, die nicht Adipinsäureester sind in der Gasphase in Gegenwart von Wasser, einem Trägergas und a) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Metalloxids, ausgewählt aus der ersten oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems oder der Gruppe der seltenen Erdmetalle auf Titandioxid oder Zirkondioxid als Katalysatorträger oder b) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens eines Metalloxids, ausgewählt aus der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems auf Zinkoxid als Katalysatorträger umgesetzt.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung von Cyclopentanon

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Cyclopentanon durch Umsetzung von Adipinsäureestern an oxidischen Festbettkatalysatoren in der Gasphase.

- 10 Es ist aus U.S. 2 863 923 bekannt, 2,5-Dialkylcyclopentanone durch Erhitzen von 2,5-Dialkyladipinsäurediestern in der Gasphase in Gegenwart von Metalloxiden, deren Metallkomponente Atomgewichte zwischen 7 und 137 besitzt, herzustellen. Als wirkungsvollste Katalysatoren werden die Oxide des Natriums, Kaliums, 15 Lithiums, Calciums, Bariums, Strontiums, Cadmiums, Zinks, Mangans, Kupfers, Eisens, Nickels und Cobalts genannt. Besonders bevorzugt sind die Oxide des Mangans, Cadmiums und Natriums. Geeignete Katalysatorträger sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und Aktivkohle. Die Umsetzung wird bei 350 bis 600°C, bevorzugt 400 bis 475°C, 20 durchgeführt. Gearbeitet wird ohne Zusatz von Wasser und ohne Trägergas. In den Patentbeispielen wird 2,5-Dimethyladipinsäuredimethylester bei 435 bis 465°C an einem  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator umgesetzt. In weiteren Beispielen werden  $\text{CdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (keine Angaben zur Katalysatorzusammensetzung) im 25 Temperaturbereich von 375 bis 502°C verwendet. Angaben zu den 2,5-Dimethylcyclopentanonausbeuten werden nicht gemacht.

Aus EP 251 111 A2 ist bekannt, aliphatische Dicarbonsäureester mit sechs bis acht Kohlenstoffatomen in der Kette unter Zusatz 30 von Wasser und Verwendung von Trägergasen zu entsprechenden Cycloalkanonen umzusetzen.

Als Katalysatoren verwendet man feste oxidische Katalysatoren. Das sind z.B. Oxide von Elementen der I. bis V. Hauptgruppe, der 35 I. bis VIII. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente oder Oxide der seltenen Erdmetalle oder Gemische der genannten Oxide. So sind beispielsweise Erdalkalioxide, wie Magnesiumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, weiterhin Bortrioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, z.B. in Form von Kieselgel, Kieselgur, oder 40 Quarz, ferner Zinndioxid, Bismutoxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Vanadiumoxide, Chromoxide, Molybdänoxide, Wolframoxide, Manganoxide, Eisenoxide, Ceroxide, Neodymoxide oder Gemische derartiger Oxide geeignet. Die Katalysatoren können noch durch Aufbringen von Zusätzen, wie 45 Säuren (z.B. Phosphorsäure) oder Basen (z.B. Natriumhydroxid) modifiziert werden. Bevorzugt sind Magnesiumoxid, Bortrioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinkoxid, Titandioxid, oder deren

Gemische, von denen Aluminiumoxidkatalysatoren ganz besonders geeignet sind.

Die höchsten Cyclopentanonselektivitäten werden in den  
 5 Ausführungsbeispielen 2.1 und 2.7 erreicht. In Beispiel 2.1 wird Adipinsäuredimethylester bei 340°C an  $\gamma$ -Aluminiumoxid im Festbett mit 88%iger Selektivität (Ausbeute 74 %), in Beispiel 2.7 bei 400°C an  $\text{Li}_2\text{O}$  (13,5 %)/MgO mit 91%iger Selektivität (Ausbeute 62 %) zu Cyclopentanon umgesetzt.

10

Aus DE-A 36 37 787 ist bekannt, Korksäurediester bei 300 bis 600°C, bevorzugt 400 bis 500°C, unter Zusatz von Wasser oder Alkoholen in der Gasphase an oxidischen Katalysatoren zu Cycloheptanon umzusetzen. Als Katalysatoren werden 5 bis 35 %,  
 15 insbesondere 8 bis 20 %, Zinkoxid oder Ceroxid auf Aluminiumoxid verwendet. Die höchste Cycloheptanonselektivität wird in Beispiel 5 erreicht. Korksäuredimethylester wird bei 440°C an 12 % ZnO auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Zusatz von Methanol mit 76 %iger Selektivität (Ausbeute 49 %) zu Cycloheptanon umgesetzt.

20

Es bestand die Aufgabe, das Verfahren zur Herstellung von Cyclopentanon aus Adipinsäureester, insbesondere im Hinblick auf die Cyclopentanonselektivität durch das Auffinden noch besserer Katalysatoren weiter zu verbessern. Mit einer hohen Cyclopentanonselektivität sollte ein möglichst hohe Cyclopentanon-Ausbeute  
 25 verbunden sein, um im Verfahren möglichst wenig Adipinsäureester zurückführen zu müssen. Weiterhin sollten die Katalysatoren eine hohe Standzeit aufweisen.

30 Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Cyclopentanon durch Umsetzung von Adipinsäureestern mit einem Gehalt des Edukts an Adipinsäureester von mehr als 95 %, vorzugsweise über 97 Gew.-% und insbesondere 98,5 bis 100 Gew.-%, der Formel

35



in der  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,  
 40 Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl- oder Arylreste stehen und  $\text{R}_2$  zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, in Gegenwart von oxidischen Katalysatoren, wobei man die Umsetzung in der Gasphase in Gegenwart von Wasser, einem Trägergas und

45

- a) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Metalloxids, ausgewählt aus der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems oder der Gruppe der Seltenen Erdmetalle auf Titandioxid oder Zirkondioxid als Katalysatorträger oder
- 5 b) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens eines Metalloxids, ausgewählt aus der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems auf Zinkoxid als Katalysatorträger durchführt.
- 10 Die Umsetzung kann nicht nur in der Gasphase sondern auch weniger vorteilhaft in der flüssigen Phase, gegebenenfalls auch unter Mitverwendung von Verdünnungsmitteln, durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel sind z.B. Lösungsmittel geeignet, die unter den Reaktionsbedingungen vollständig oder weitgehend inert sind, z.B.
- 15 Ether wie Dioxan oder Tetrahydrofuran.

Die als Ausgangsstoffe benötigten Ester der Formel I sind aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Mono- oder Diester der Adipinsäure. Beispielfhaft seien folgende Reste R<sub>1</sub> und

20 R<sub>2</sub> genannt: Methyl-, Ethyl-, Propyl, Isopropyl, Butyl-, Isobutyl, ter.-Butyl-, Hexyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl- oder Benzylreste. Besonders bevorzugt ist der Methylrest.

Beispielsweise können folgende Ester als Ausgangsstoffe verwendet

25 werden: Adipinsäuredimethylester, Adipinsäuremonomethylester, Adipinsäurediethylester, Adipinsäuredibutylester, Adipinsäuredicyclohexylester, Adipinsäuredibenzylester, Adipinsäuremonoethylester.

30 Nach einer besonderen Ausführungsform werden Adipinsäurediester verwendet, die noch geringe Mengen 6-Hydroxycapronsäureester enthalten können, wie sie z.B. nach den in DE-A 19 607 954 beschriebenen Verfahren erhalten werden, wobei geringe Mengen noch weiterer Verbindungen wie Caprolacton, 6-Alkoxyacron-

35 säureester, Glutarsäurediester, 5-Hydroxyvaleriansäureester, 2-Oxocapronsäureester, 1,2-Cylohexandiole, Valerolacton, ungesättigte Adipinsäurediester wie z.B. Dihydromuconsäurediester, 3-Hydroxypentansäureester, 4-Oxopentansäureester und 5-Oxohexansäureester vorliegen können. Diese Verbindungen beeinträch-

40 tigen im allgemeinen überraschenderweise weder die erfindungsgemäße Reaktion noch führen sie nach destillativer Aufreinigung zu Einbußen bei der Produktqualität.

In der Regel liegt dabei der Gehalt aus der Summe der Verun-

45 reinigungen bei 0,01 bis 4,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-% (bezogen auf Adipinsäurediester).

Es ist zwar möglich, die erfindungsgemäße Umsetzung ohne Zusatz von Wasser durchzuführen, doch wird durch die Zugabe von Wasser eine bemerkenswerte Erhöhung von Selektivität und Standzeit erreicht. Das Molverhältnis von Ester (I) zu Wasser beträgt  
5 hierbei vorteilhaft 1:0,05 bis 1:30, insbesondere 1:0,1 bis 1:15.

Es kann weiterhin vorteilhaft sein, zusätzliche Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Butanol, i-Propanol, n-Propanol zuzusetzen. Dabei wählt man vorteilhaft Alkohole, die den Estern (I) zugrunde  
10 liegen. Die Molverhältnisse von Ester (I) zu Alkohol entsprechen den für den Zusatz von Wasser genannten Verhältnissen.

Als Trägergase verwendet man unter den Reaktionsbedingungen inerte Gase wie z.B. Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid. Das  
15 Molverhältnis von Ester der Formel (I) zu Inertgas beträgt 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:10 bis 1:50, bevorzugt 1:20 bis 1:40.

Als Katalysatoren (a) verwendet man Metalloxide der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems oder der Gruppe der  
20 Seltenen Erdmetalle auf Titandioxid oder Zirkondioxid als Katalysatorträger.

Beispiele für derartige Metalloxide sind Natriumoxid, Lithiumoxid, Kaliumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Lathanoxid,  
25 Ceroxid, Praseodymoxid, Neodymoxid. Besonders bevorzugt sind Natriumoxid, Kaliumoxid und Lanthanoxid.

Die Menge an Metalloxid auf dem Katalysatorträger beträgt 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 gew.-%, besonders bevorzugt  
30 0,1 bis 3 Gew.-% Metalloxid.

Das Titanoxid besitzt eine Oberfläche von 20 bis 200m<sup>2</sup>/g und besteht überwiegend aus Anatas. Die Herstellung derartiger Katalysatoren ist in EP-A 352 674 beschrieben.  
35

Als Katalysator (b) verwendet man Metalloxide der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems auf Zinkoxid als Katalysatorträger.

Beispiele für derartige Metalloxide sind Magnesiumoxid, Calciumoxid, Strontiumoxid und Bariumoxid. Besonders bevorzugt sind  
40 Magnesiumoxid und Calciumoxid. Die Menge an Metalloxid auf dem Katalysatorträger beträgt 1 bis 50 Gew.-%.

Die Umsetzung in Gegenwart der Katalysatoren (a) findet bei  
45 Temperaturen von 220 bis 350°C, bevorzugt 230 bis 330°C, besonders bevorzugt 250 bis 310°C statt, die der Katalysatoren (b) bei

300 bis 450°C, bevorzugt 330 bis 420°C, besonders bevorzugt bei 350 bis 400°C.

Im allgemeinen wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, schwach verminderten oder schwach erhöhten Druck, z.B. bis zu 20 bar, anzuwenden. Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen bei 0,01 bis 40, vorzugsweise 0,1 bis 20 g Ester (I) je Gramm Katalysator und Stunde.

10

Es ist im Prinzip auch möglich, die Reaktion weniger vorteilhaft in der Flüssigphase mit Festbettkatalysatoren oder suspendierten Katalysatoren durchzuführen. Bevorzugt ist jedoch die erfindungsgemäße Durchführung in der Gasphase. Dabei wird das Arbeiten mit Festbettkatalysatoren vorgezogen, da das Arbeiten mit Wirbelbettkatalysatoren technisch aufwendiger und mit Katalysatorverlusten verbunden ist.

Die bevorzugte Umsetzung in der Gasphase wird beispielsweise so durchgeführt, daß man ein Gemisch aus Ester (I) und Wasser in einen Verdampfer und von dort mit einem Trägergas bei der gewünschten Temperatur über den Festbettkatalysator leitet. Das Reaktionsgemisch wird kondensiert und zur Gewinnung von Cyclopentanon fraktionierend destilliert. Nicht umgesetzter Ester (I) wird abgetrennt und in die Cyclopentanon-Synthesestufe zurückführt.

Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Festbettkatalysatoren werden höhere Cyclopentanonausbeuten bei gleichzeitig hohen Cyclopentanonselektivitäten erreicht als in EP-A 251 111 beschrieben.

#### Beispiele

Die Prozentangaben zur Charakterisierung der Katalysatoren bedeuten Gewichtsprozente.

#### a) Herstellung der Katalysatoren

ZrO<sub>2</sub>: Firma Norton (SN 951 6321), als solches direkt eingesetzt.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3% La)/ZrO<sub>2</sub>: ZrO<sub>2</sub> (Norton SN 951 6321) wurde mit La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung getränkt, vier Stunden bei 120°C getrocknet und sechs Stunden bei 400°C calciniert.

44 % CaO/56 % ZnO: Fa. BASF (H 5-11)

b) Versuchsdurchführung für die Beispiele in Tabelle 1

5 In einem elektrisch beheizten Gasphasenreaktor wurden jeweils 100 ml Katalysator mit 30 ml Quarzringen als Verdampferstrecke überschichtet. Unter den angegebenen Bedingungen wurden pro Stunde 10 bis 15 g des in der Tabelle genannten Adipinsäureesters zusammen mit Wasser und Stickstoff von oben nach unten über den

10 Katalysator geleitet. Die Reaktionsausträge wurden in einer Vorlage unter Kühlung mit Trockeneis/Aceton kondensiert. Im Reaktionsaustrag, der während eines Zeitraumes von sieben Stunden gesammelt wurde, ergaben sich die laut gaschromatographischer

15 Analyse gefundenen Cyclopentanon-Ausbeuten und- Selektivitäten (bezogen auf eingesetzten Adipinsäuredimethylester).

Cyclopentanon aus Adipinsäuredimethylester (ADSME)

Bei- spiel	Ausgang- sstoff I	Kataly- sator	Kataly- sator Bela- stung [kg I/liter Kat x h]	Mol- verhält- nis I: H <sub>2</sub> O:N <sub>2</sub>	Tempera- tur [°C]	Cyclo- penta- non- Aus- beute [% ]	Cyclo- penta- non-Se- lekti- vität [%]
1	Adipin- säure- di- methyl- ester (Rein- heit 98,7%)	H 5-11	0,1	1:6:10	370	90,0	91,7
2		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%La)/ ZrO <sub>2</sub>	0,1	1:10:10	300	82,3	84,0
3 (Ver- gleich)		ZrO <sub>2</sub>	0,1	1:5:10	350	6,5	6,6
4		K <sub>2</sub> O (2%)/ TiO <sub>2</sub>	0,15	1:10:25	270	77,3	93,5
5 (Ver- gleich)		TiO <sub>2</sub>	0,10	1:6:10	250	56,9	73,1

## Beispiel 6

In einem elektrisch beheizten Gasphasenreaktor wurden 50 ml Katalysator  $K_2O/TiO_2$  (2 Gew.-%  $K_2O$ , Fa. BASF) mit 20 ml Quarzringen als Verdampferstrecke überschichtet. Bei 270°C und Normaldruck wurden pro Stunde 7,5 g Adipinsäuredimethylester und 7,5 g Wasser separat zudosiert und 25 NL Stickstoff zugeleitet. Die Reaktionsausträge wurden in einer Vorlage unter Kühlung mit Trockeneis/Aceton kondensiert. Nach 408 Stunden wurden insgesamt 4774 g

10 Austräge gesammelt. GC-Analytik unter Verwendung eines inneren Standards ergab 12,2 Gew.-% Adipinsäuredimethylester und 24,0 Gew.-% Cyclopentanon. Der Adipinsäuredimethylester-Umsatz betrug hierbei 81 mol-%, die Cyclopentanon-Ausbeute 77,6 mol-% und die Cyclopentanon-Selektivität 95,8 mol-%.

15

20

25

30

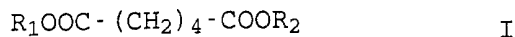
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cyclopentanon durch Umsetzung  
5 von Adipinsäureestern der Formel



10 in der  $R_1$  und  $R_2$  für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoff-  
atomen, Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen,  
Aralkyl- oder Arylreste stehen und  $R_2$  zusätzlich Wasserstoff  
bedeuten kann, in Gegenwart von oxidischen Katalysatoren,  
dadurch gekennzeichnet, daß man Adipinsäureester der Formel I  
15 mit weniger als 5 Gew.-% Nebenprodukten, die nicht Adipin-  
säureester sind, in der Gasphase in Gegenwart von Wasser,  
einem Trägergas und

20 a) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Metalloxids, ausge-  
wählt aus der ersten oder zweiten Hauptgruppe des Perio-  
densystems oder der Gruppe der seltenen Erdmetalle auf  
Titandioxid oder Zirkondioxid als Katalysatorträger oder

25 b) 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens eines Metalloxids,  
ausgewählt aus der zweiten Hauptgruppe des Perioden-  
systems auf Zinkoxid als Katalysatorträger umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
als Edukt Adipinsäureester der Formel I verwendet, die  
insgesamt 0,01 bis 4,5 Gew.-% Hydroxycapronsäureester und  
30 Caprolacton enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
als Edukt Adipinsäureester der Formel I verwendet, die  
insgesamt 0,1 bis 3 Gew.-% Hydroxycapronsäureester und  
35 Caprolacton enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Umsetzung in Gegenwart von Wasser bei einem Molverhältnis  
Adipinsäureester zu Wasser von 1:0,05 bis 1:30 durchführt.  
40

45

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumoxid, Kaliumoxid oder Lanthanoxid auf den Trägern Titandioxid, oder Zirkondioxid und Magnesiumoxid oder Calciumoxid auf Zinkoxid als Träger verwendet.
- 5
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart der Katalysatoren (a) bei Temperaturen von 220 bis 350°C durchführt.
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart der Katalysatoren (b) bei Temperaturen von 300 bis 450°C durchführt.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/EP 99/03194

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07C49/297 C07C45/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 251 111 A (BASF AG) 7 January 1988 (1988-01-07) cited in the application * Tabelle I, Katalysator 5, 6, Tabelle II, Katalysator 3, 8 * claims 1-3	1-7
A	DE 36 38 005 A (BASF AG) 11 May 1988 (1988-05-11) claims 1-3	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 1999

Date of mailing of the international search report

28/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gryczka, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0251111    A	07-01-1988	DE 3622012 A DE 3783814 A US 4745228 A	07-01-1988 11-03-1993 17-05-1988
-----			
DE 3638005    A	11-05-1988	EP 0266687 A US 4822920 A	11-05-1988 18-04-1989
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 99/03194

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C49/297 C07C45/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 251 111 A (BASF AG) 7. Januar 1988 (1988-01-07) in der Anmeldung erwähnt * Tabelle I, Katalysator 5, 6, Tabelle II, Katalysator 3, 8 * Ansprüche 1-3	1-7
A	DE 36 38 005 A (BASF AG) 11. Mai 1988 (1988-05-11) Ansprüche 1-3	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/09/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gryczka, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 99/03194

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0251111 A	07-01-1988	DE 3622012 A	07-01-1988
		DE 3783814 A	11-03-1993
		US 4745228 A	17-05-1988
-----			
DE 3638005 A	11-05-1988	EP 0266687 A	11-05-1988
		US 4822920 A	18-04-1989
-----			