



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 165**

51 Int. Cl.:  
**C07C 29/17** (2006.01)  
**C07C 29/149** (2006.01)  
**C07C 31/20** (2006.01)  
**C07C 67/347** (2006.01)  
**C07C 69/593** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03799469 .6**  
86 Fecha de presentación : **03.12.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1572610**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol.**

30 Prioridad: **13.12.2002 DE 102 58 316**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Fischer, Rolf-Hartmuth;  
Krug, Thomas;  
Hauert, Andrea;  
Röper, Michael;  
Sirch, Tilman y  
Stüer, Wolfram**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 270 165 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).

# ES 2 270 165 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol.

5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol de pureza elevada mediante la dimerización de ésteres del ácido acrílico en presencia de catalizadores de rodio, dado el caso la separación de ésteres acrílicos sin reaccionar, la hidrogenación de los productos de salida de dimerización así obtenidos en presencia de catalizadores que contienen predominantemente cobre y la purificación destilativa del 1,6-hexanodiol obtenido hasta una pureza de al menos el 99,5%.

10 Se conoce la producción de 1,6-hexanodiol mediante la hidrogenación catalítica de compuestos de C<sub>6</sub> tales como ácido adípico o diésteres del ácido adípico. La dimerización lineal de ésteres del ácido acrílico abre un acceso alternativo al hexanodiol a base de una fuente de materia prima de C<sub>3</sub>. Así puede producirse el compuesto de partida necesario para la dimerización, acrilato de metilo, mediante la oxidación de propano o propeno para dar ácido acrílico y la posterior esterificación con metanol.

15 Se conocen en sí procedimientos para la producción de ésteres dimetílicos del ácido hexenodioico partiendo de acrilato de metilo. Numerosos catalizadores se han descrito en la bibliografía. Como catalíticamente activos han demostrado ser hasta ahora los metales de transición Ru, Rh, Ni y Pd.

20 Para los catalizadores que contienen rodio pudieron desarrollarse partiendo de RhCl<sub>3</sub> mediante la variación de los ligandos, algunos sistemas de catalizadores selectivos y activos.

25 El documento EP-A 475 368 describe la dimerización de ésteres del ácido acrílico tal como acrilato de metilo en presencia de compuestos de rodio catiónicos específicos como catalizadores. Se obtienen mezclas de isómeros que contienen diéster del ácido E- y Z-2-hexenodioico y diéster del ácido E y Z-3-hexenodioico.

30 Además se conoce a partir del documento JP-A-06 329567, ejemplo 1, la reacción de acrilato de metilo a 65°C en presencia de cloruro de paladio, cloruro de hierro y nitrato de hierro para dar éster dimetílico del ácido hexenodioico (conversión del éster acrílico del 60%). La selectividad del éster dimetílico del ácido dehidroadípico tras el tratamiento destilativo ascendió al 95%. El diéster así obtenido se disolvió en metanol y se hidrogenó a lo largo de 4 horas a 250°C en presencia de un catalizador de cromito de cobre. El rendimiento de 1,6-hexanodiol ascendió al 97% (con respecto al éster dimetílico del ácido hexenodioico) y por consiguiente la selectividad del 1,6-hexanodiol al 92% (con respecto al éster metílico del ácido acrílico).

35 El porcentaje en dímeros no lineales asciende según el documento JP-A 6100496, ejemplo, al 11%.

40 Existió el objetivo de desarrollar un procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol con una pureza de al menos el 99,5% partiendo de ésteres del ácido acrílico. A este respecto debía poder usarse el producto de dimerización sin purificación costosa para la hidrogenación y poder obtenerse en la hidrogenación altos rendimientos de 1,6-hexanodiol. El producto de salida de la hidrogenación debía poder tratarse de manera destilativa sin gran gasto para dar 1,6-hexanodiol de una pureza de al menos el 99,5%.

45 Este objetivo se soluciona en un procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol con una pureza de  $\geq 99,5\%$  en peso mediante dimerización catalítica de ésteres del ácido acrílico e hidrogenación catalítica de los diésteres del ácido hexenodioico así obtenidos para dar 1,6-hexanodiol, en el que

50 a) se dimeriza el éster del ácido acrílico de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> en presencia al menos de un compuesto de rodio para dar mezclas compuestas predominantemente de diésteres de los ácidos 2 y 3-hexenodioico,

b) se hidrogena el producto de salida de la dimerización obtenido en presencia de catalizadores que contienen predominantemente cobre como componente de hidrogenación, libres de cromo y

55 c) se purifica el así obtenido 1,6-hexanodiol bruto mediante la destilación fraccionada.

60 En contraposición a la dimerización con catalizadores-(Pd) de paladio (documento JP-A 06 329567) la dimerización con catalizadores-(Rh) de rodio tiene la ventaja de que se obtienen conversiones del éster acrílico más elevadas y rendimientos más elevados en diésteres C<sub>6</sub> lineales. El mayor porcentaje en diésteres del ácido 2-metilen-glutárico e isómeros de doble enlace de estos compuestos conlleva en el caso de la dimerización catalizada con Pd tras la hidrogenación a un porcentaje mayor en 2-metil-1,5-pentanodiol. Con esto se asocia un gasto de destilación mayor.

65 Preferiblemente la dimerización del éster del ácido acrílico se realiza según el documento EP-A 475 386, cuya divulgación se toma aquí como referencia explícita, en presencia de compuestos de rodio catiónicos. Como compuesto de rodio catiónico se consideran especialmente los compuestos descritos en el documento EP-A 475 386 del tipo [L<sup>1</sup>RhL<sup>2</sup>L<sup>3</sup>R]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, en el que

## ES 2 270 165 T3

L<sup>1</sup> es un ligando pentahapto aniónico;

L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> representan ligandos donadores de 2 electrones;

5 R se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ligandos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>;

X<sup>-</sup> representa un anión no coordinado;

10 y donde dos o tres de los L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> y R están asociados dado el caso. En lugar de rodio también pueden usarse compuestos de complejos de rutenio. Como éster del ácido acrílico se tienen en cuenta ésteres de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alifáticos o cicloalifáticos tales como por ejemplo ésteres metílico del ácido acrílico, ésteres arílico y heteroarílico de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> tales como por ejemplo éster fenílico del ácido acrílico. A este respecto los dos restos de éster pueden ser iguales o distintos. Preferiblemente se utilizan como éster del ácido acrílico, éster alquílico del ácido acrílico, especialmente preferible acrilato de metilo. La reacción se realiza de manera continua o discontinua a temperaturas de desde -100  
15 hasta 150°C y presiones de desde 0,1 hasta 1 atm.

La mezcla de reacción se trata, separando las partes orgánicas sin separación destilativa de los componentes individuales como mezcla del catalizador. Si la conversión del éster del ácido acrílico no era cuantitativa, dado el caso puede separarse solamente el éster acrílico sin reaccionar y o bien recircularse a la etapa de dimerización o bien aprovecharse de otra manera, prefiriéndose la separación y la recirculación a la etapa de dimerización.

El producto de salida de la dimerización obtenido tras la separación considerable del éster del ácido acrílico sin reaccionar consiste en además de diéster del ácido 2-metilen-glutárico, diéster del ácido 2-metil-2-pentenodioico, diéster del ácido adípico, éster acrílico y éster del ácido propiónico mayoritariamente en diéster del ácido E y Z-2-hexenodioico, diéster del ácido E y Z-3-hexenodioico.

El producto de salida de la dimerización se somete a la hidrogenación b) dado el caso tras la separación del éster acrílico sin reaccionar, sin purificación adicional.

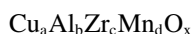
30 La hidrogenación tiene lugar catalíticamente o bien en la fase gaseosa o bien en la fase líquida. Como catalizadores se consideran principalmente todos los catalizadores homogéneos y heterogéneos adecuados para la hidrogenación de grupos carbonilo tales como metales, óxidos metálicos, compuestos metálicos o mezclas de los mismos. Ejemplos de catalizadores homogéneos se describen en H. Kropf, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen IV/1c, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1980, páginas 45 a 67, y ejemplos de catalizadores heterogéneos se describen en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen IV/1c, páginas 16 a 26.

Preferiblemente se usan catalizadores, que contienen uno o varios de los elementos de los grupos secundarios I y VI a VIII del sistema periódico de los elementos, preferiblemente cobre, cromo, molibdeno, manganeso, renio, rutenio, cobalto níquel y paladio, especialmente preferible cobre, cobalto, níquel o renio.

40 Los catalizadores pueden consistir sólo en los componentes activos o los componentes activos pueden aplicarse sobre soportes. Como materiales de soporte son adecuados por ejemplo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, BaO y MgO o mezclas de los mismos.

45 Especialmente el catalizador presenta como componente principal catalíticamente activo óxido de cobre. Éste se aplica sobre un soporte oxídico. Un material de soporte adecuado es óxido de aluminio, cuyo uso se prefiere según una forma de realización de la presente invención. Según otra forma de realización de la presente invención se prefiere usar como material de soporte una combinación de óxido de aluminio con óxido de zinc en la razón en peso de 20:1 a 1:20, preferiblemente de 5:1 a 1:5. La cantidad de óxido de cobre se encuentra en valores de <80% en peso. 50 Las composiciones catalizadoras preferidas presentan <70% en peso de óxido de cobre y >30% en peso de soporte, catalizadores especialmente preferidos del 10 al 65% en peso de óxido de cobre y del 35 al 90% en peso de soporte.

Además se prefieren catalizadores de hidrogenación tal como se describen en el documento EP-A 552 463. Estos son catalizadores que tienen la composición



60 en la forma oxídica, siendo válida a>0, b>0, c≥0, d>0, a>b/2, b>a/4, a>c y a>d y x significa la cantidad de iones de oxígeno necesaria para la protección de la neutralidad electrónica por unidad de fórmula. La producción de estos catalizadores puede tener lugar por ejemplo según los datos del documento EP-A 552 463 mediante la precipitación de compuestos poco solubles de soluciones que contienen los iones metálicos correspondientes en forma de sus sales.

En particular se consideran por ejemplo los catalizadores de las composiciones de aproximadamente el 70% en peso de CuO, el 20% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el 10% en peso de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De manera opcional los catalizadores de hidrogenación usados según la invención, que están libres de Cr, pueden contener uno o varios metales adicionales o un compuesto de los mismos, preferiblemente un óxido, de los grupos 1 a

## ES 2 270 165 T3

14 (IA a VIIIA y IB a IVB de la antigua nomenclatura de la IUPAC) del sistema periódico de los elementos. Si se usa un óxido adicional de este tipo, se utiliza preferiblemente  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{MgO}$ .

5 Además los catalizadores que se utilizan pueden contener un adyuvante en una cantidad de desde el 0 hasta el 10% en peso. Por adyuvantes se entienden sustancias orgánicas e inorgánicas, que ayudan a un tratamiento mejorado durante la producción del catalizador y/o a un aumento de la resistencia mecánica de los cuerpos moldeados del catalizador. Adyuvantes de este tipo se conocen por el experto; los ejemplos comprenden grafito, ácido esteárico, gel de sílice y polvo de cobre.

10 Los catalizadores pueden producirse según los métodos conocidos por el experto. Se prefieren procedimientos en los que el óxido de cobre se distribuye finamente y se obtiene mezclado íntimamente con los otros componentes, especialmente preferibles son las reacciones de precipitación. A este respecto se precipitan los compuestos precursores disueltos en un disolvente en presencia de compuestos metálicos suspendidos en el disolvente o solubles adicionales con un agente de precipitación, se separan por filtración, se lavan, se secan y dado el caso se calcinan. En este punto se remite de nuevo de manera explícita a la divulgación del documento EP-A-552 463.

15 Estos materiales de partida pueden tratarse según los métodos conocidos para dar los cuerpos moldeados, por ejemplo extrusión, formación de comprimidos o mediante procedimientos de aglomeración, dado el caso con la adición de adyuvantes.

20 De manera alternativa pueden producirse los catalizadores según la invención por ejemplo también mediante la aplicación del componente activo sobre un soporte, por ejemplo mediante impregnación o vaporización. Además pueden obtenerse los catalizadores según la invención mediante la transformación de una mezcla heterogénea del componente activo o del componente precursor de éste con un componente de soporte o compuesto precursor de éste.

25 En el caso de hidrogenación según la invención se usa el catalizador en forma activada reducida. La activación tiene lugar con gases reductores, preferiblemente hidrógeno o mezclas de hidrógeno/gas inerte, o bien antes o bien después de la incorporación en el reactor, en el que se realiza el procedimiento según la invención. Si el catalizador se incorporó en forma oxidada en el reactor, entonces la activación puede realizarse tanto antes del arranque de la instalación con la hidrogenación según la invención como durante el arranque, es decir *in situ*. La activación por separado antes del arranque de la instalación tiene lugar por lo general con gases reductores, preferiblemente hidrógeno o mezclas de hidrógeno/gas inerte a temperaturas elevadas, preferiblemente entre 100 y 300°C. En el caso de la denominada activación *in situ* tiene lugar la activación con la elevación de la instalación mediante el contacto con hidrógeno a temperatura elevada.

30 Los catalizadores se usan como cuerpos moldeados. Los ejemplos comprenden barras, barras acanaladas, otros cuerpos de extrusión, comprimidos, anillos, bolas y gravilla.

35 La superficie BET de los catalizadores de cobre asciende en estado oxidado a de 10 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 15 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , especialmente de 20 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie de cobre (descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$ ) del catalizador reducido en el estado de incorporación asciende a  $> 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente a  $> 1 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente a  $> 2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

40 En general los catalizadores usados según la invención tienen una durabilidad suficiente. Para el caso en que la actividad y/o la selectividad del catalizador aún así deban disminuir durante su tiempo de funcionamiento, éste puede regenerarse mediante medidas conocidas por el experto. A éstas pertenece preferiblemente un tratamiento reductor del catalizador en la corriente de hidrógeno a temperatura elevada. Dado el caso el tratamiento reductor puede preceder a uno oxidante. A este respecto se hace circular la carga del catalizador con una mezcla de gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo aire, a temperatura elevada. Además existe la posibilidad de lavar el catalizador con un disolvente adecuado, por ejemplo metanol, THF o gamma-butirolactona y posteriormente secarlo en una corriente de gas.

45 Preferiblemente se usan catalizadores heterogéneos, que o bien se disponen sólidos como lecho fluidizado o bien se utilizan como suspensión. Si la hidrogenación se realiza en la fase gaseosa y sobre el catalizador dispuesto sólido, en general se aplican temperaturas de desde 150 hasta 300°C a presiones de desde 1 hasta 80 bar. A este respecto se usa al menos tanto hidrógeno como agente de hidrogenación y gas de soporte, que nunca se fundirán los eductos, productos intermedios y productos durante la reacción.

50 Si la hidrogenación tiene lugar en la fase líquida con catalizador suspendido o dispuesto sólido, entonces se realiza en general a temperaturas entre 100 y 350°C, preferiblemente 120 y 300°C y presiones de desde 30 hasta 350 bar, preferiblemente de 40 a 300 bar.

55 La hidrogenación puede realizarse en un reactor o varios reactores conectados uno detrás de otro. La hidrogenación en la fase líquida sobre un lecho sólido puede realizarse tanto en funcionamiento de rociado como en funcionamiento de sumidero. Según una forma de realización preferida se usan varios reactores, hidrogenándose en el primer reactor la parte predominante del éster y haciéndose funcionar el primer reactor preferiblemente con circulación líquida para eliminar calor y el otro o los reactores siguientes preferiblemente sin circulación para completar la reacción.

60 La hidrogenación puede tener lugar sin o con adición de un disolvente. Como disolvente se tienen en cuenta alcoholes, éteres, hidrocarburos, tales como por ejemplo metanol, i-propanol, etanol, dioxano, tetrahidrofurano, n-

## ES 2 270 165 T3

pentano. A este respecto se tienen en cuenta soluciones a del 5 al 70%, preferiblemente del 10 al 60%, especialmente preferible del 15 al 50% de las mezclas de isómeros del éster del ácido formilvaleriánico. Especialmente preferible es usar el alcohol como disolvente, que también se libera de los grupos éster en la hidrogenación.

5 La hidrogenación puede tener lugar de manera discontinua, preferiblemente de manera continua.

La carga de catalizador asciende a de 0,01 a 1, preferiblemente de 0,05 a 0,8, especialmente preferible de 0,1 a 0,5 kg de diéster C<sub>6</sub> que va a hidrogenarse/l de catalizador · hora.

10 La razón molar de hidrógeno/educto es igualmente un parámetro, que tiene una influencia importante en la eficacia económica del procedimiento según la invención. Desde el punto de vista económico es deseable una razón hidrógeno/educto baja. El límite inferior se encuentra en un valor de 5, aplicándose sin embargo en general razones molares de hidrógeno/educto mayor de desde 20 hasta 400.

15 Para ajustar las razones molares de hidrógeno/educto usadas según la invención, se conduce una parte del hidrógeno en la circulación. Para esto en general se añade el compresor de gas de circulación conocido por el experto. Se añade la cantidad química de hidrógeno usada por la hidrogenación. En una forma de realización preferida se extrae una parte del gas de circulación, para retirar los compuestos inertes. El hidrógeno conducido en la circulación también puede utilizarse, dado el caso tras un precalentamiento, para la evaporación de la corriente de educto.

20 Junto con el gas de circulación de hidrógeno se conducen todos los productos en la circulación, que con la refrigeración de la corriente de gas que sale del reactor de hidrogenación no se condensan o no se condensan completamente. La temperatura de refrigeración asciende a de 0 a 60°C, preferiblemente de 20 a 45°C.

25 La conversión, con respecto a la suma del diéster C<sub>6</sub> que va a formar 1,6-hexanodiol asciende a más del 95%, especialmente a más al 98%.

30 El producto de salida de la hidrogenación consiste básicamente en 1,6-hexanodiol y en el alcohol correspondiente al grupo éster. Un componente importante adicional es 2-metil-1,5-pentanodiol.

El producto de salida de la hidrogenación se purifica mediante la destilación fraccionada en una o varias columnas.

35 No podía preverse que la hidrogenación de productos de salida de la dimerización del éster acrílico que no se ha purificado diera un hexanodiol-bruto, que puede llevarse mediante destilación hasta una pureza superior al 99,5%. Especialmente no podía preverse que pudiera separarse el 2-metil-1,5-pentanodiol como isómero del 1,6-hexanodiol con gasto razonable.

40 El procedimiento según la invención se hace más evidente mediante los ejemplos siguientes.

### Ejemplo 1

#### 1.1 Dimerización de acrilato de metilo en presencia de catalizador de rodio (Rh)

45 Se realizaron los ensayos en una atmósfera de argón seco y postpurificado por medio de la técnica Schlenk habitual. Se secó cloruro de metileno en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, se almacenó acrilato de metilo (empresa Aldrich, estabilizado con metoxifenol) en una criba molecular 4 y se utilizó sin tratamiento adicional. Se produjo el complejo Cp<sup>\*</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Cp<sup>\*</sup> = pentametilciclopentadienilo) partiendo de [Cp<sup>\*</sup>Rh(Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> según el método de K.Moseley, J.W.Kang, P.M. Maitlis J. Chem. Soc. (A) 1970, 2875-2883. Se sintetizó el material de partida [Cp<sup>\*</sup>Rh(Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> según el método de B.L. Booth, R.N. Haszeldine, M. Hill J.Chem.Soc. (A) 1969, 1299-1303. Se produjo el ácido HBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> necesario para la activación del catalizador según M. Brookhart, B. Grant, A.F. Volpe Organometallics 1992, 11, 3920-3922. A este respecto HBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> representa el bis-eterato del ácido tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]-bórico.

55 El análisis de los productos de salida de la reacción tuvo lugar por medio de CG (aparato: Hewlett Packard 5820; columna: HP-5; longitud: 30 m; diámetro: 0,25 mm; espesor de película 1,0 μ) teniendo lugar el reconocimiento estructural del producto previamente por medio del acoplamiento de CG/EM. Todos los datos en tanto por ciento de superficie.

60 De manera análoga al ejemplo 14 en el documento EP-A 475 386 se mezclaron 20 mg (0,06 mmol) de Cp<sup>\*</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en un recipiente de reacción adecuado, en primer lugar con 80 ml de acrilato de metilo y a continuación a 0°C con una solución de la cantidad estequiométrica (con respecto al Rh) del ácido HBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> en 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se calentó la mezcla hasta 55°C y se agitó durante 4 horas a 1 bar de hidrógeno.

65 A continuación se destiló fraccionadamente el producto de salida de la reacción para eliminar el catalizador de rodio homogéneo disuelto. A este respecto se eliminó a presión normal en primer lugar una cabeza de compuestos de baja ebullición (acrilato de metilo, propionato de metilo y cloruro de metileno).

## ES 2 270 165 T3

Como fracción principal, que se utiliza para la hidrogenación siguiente, se obtuvo una mezcla de la siguiente composición. A este respecto se englobaron los distintos isómeros del éster dimetílico del ácido 2-metilen-glutárico y el éster dimetílico del ácido hexenodioico respectivamente:

5	Acrilato de metilo:	0,15%
	Propionato de metilo:	0,10%
	Éster dimetílico del ácido 2-metilen-glutárico e isómeros:	0,52%
	Éster dimetílico del ácido hexenodioico:	98,72%
10	Adipato de dimetilo:	0,35%

En el sumidero de la destilación quedaron solamente cantidades reducidas de triéster y polímero.

### 15 1.2 Hidrogenación del producto de salida de la dimerización que se obtiene según 1.1

20 En un ensayo en un autoclave de manera discontinua se agitó una mezcla de 30 g de la mezcla de éster caracterizada en 1.1 y 70 g de metanol en presencia de 20 g de catalizador de cobre (60% de CuO, 30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durante 6 horas a 210°C/240 bar. La activación del catalizador oxidico tuvo lugar antes de la hidrogenación con hidrógeno a 200°C/300 bar.

Según el análisis de cromatografía de gas (estándar interno: éster dimetílico de dietilenglicol) ascendió el rendimiento de 1,6-hexanodiol al 99% (con respecto al diéster C<sub>6</sub> lineal que se obtiene según 1.1). El producto de salida bruto de la hidrogenación contenía el 0,4% de 2-metil-1,5-pentanodiol.

### 25 1.3 destilación del producto de salida de la hidrogenación

30 La destilación del producto de salida de la hidrogenación, del que se separó ampliamente el metanol, dio como resultado dos fracciones principales con una pureza de 1,6-hexanodiol del 99,6%. El 2-metil-1,5-pentanodiol estaba contenido solamente en 1.000 ppm o 300 ppm.

#### Ejemplo comparativo 1

##### a) Dimerización según el ejemplo 1 del documento JP-A 06 329 567

35 Se hicieron reaccionar 0,34 g (2 mmol) de PdCl<sub>2</sub>, 8,1 g (50 mmol) de FeCl<sub>3</sub>, 86 g (1 mmol) de acrilato de metilo y 2,0 g (5 mmol) de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O a 65°C durante 15 h. A partir del producto de salida de la reacción que se obtuvo, se separó por filtración los porcentajes de catalizador que se encontraban en forma sólida tras el enfriamiento. Se trató la fase orgánica mediante la destilación con tubos de bolas. Se destiló en primer lugar a 80°C/150 mbar, luego a 50 mbar y por último a 1 mbar. Se obtuvieron 35,9 g del éster metílico del ácido acrílico sin reaccionar y 12,4 g de una mezcla de destilación de ésteres dimetílicos del ácido dicarbónico C<sub>6</sub> insaturados ramificados y lineales. Los 12,5 g de la mezcla de destilación consistían en el 84% en peso en ésteres dimetílicos del ácido 2 y 3-hexenodioico lineal y en el 2,4% en peso del éster dimetílico del ácido 2-metilenglutárico y los isómeros de doble enlace de este compuesto. La razón determinada por cromatografía de gases de ésteres lineal con respecto a ésteres insaturados ramificados ascendió según esto a 35:1. Como residuo de destilación se obtuvieron 9 g de sustancia sólida.

##### b) Hidrogenación de la mezcla de ésteres dimetílicos del ácido dicarbónico C<sub>6</sub> ramificados y lineales.

50 Se disolvieron 12 g de la mezcla que se obtuvo tras a) de diésteres del ácido dicarbónico C<sub>6</sub> ramificados y lineales en 100 g de metanol y se hidrogenaron en presencia de 10 g del catalizador de cobre descrito anteriormente en el ejemplo 1.2 según la invención, tal como allí se describió.

55 Tras la hidrogenación se comprobó que el catalizador de cobre tenía un color rojo y que los comprimidos usados de 3 x 3 mm se habían descompuesto completamente. El análisis de cromatografía de gases del producto de salida de la hidrogenación dio como resultado que muy predominantemente se formó el éster dimetílico del ácido adípico. Una repetición del ensayo condujo a resultados iguales.

60 Los resultados del ejemplo comparativo muestran que la dimerización catalizada con Pd transcurre con conversiones del éster acrílico bajas y con una razón baja de ésteres del ácido dicarbónico C<sub>6</sub> lineal con respecto a los ramificados:

Razón de ésteres dimetílicos del ácido dicarbónico C<sub>6</sub> lineales con respecto a los ramificados

65	Dimerización con Rh:	190:1
	Dimerización con Pd:	35:1

## ES 2 270 165 T3

Dado que los ésteres dimetílicos del ácido dicarbónico C<sub>6</sub> ramificados, insaturados en la hidrogenación dieron como resultado el 2-metil-1,5-pentanodiol, que debe separarse del 1,6-hexanodiol, es necesario un gasto de destilación más elevado para la purificación del 1,6-hexanodiol, partiendo de ésteres dimetílicos del ácido dicarbónico C<sub>6</sub> brutos dimerizados con Pd. El ensayo comparativo muestra también que se descomponen los catalizadores de cobre para la hidrogenación usando los diésteres de la dimerización catalizada con Pd del éster acrílico y que estos pierden la capacidad para hidrogenar los grupos éster.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 270 165 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la producción de 1,6-hexanodiol con una pureza de  $\geq 99,5\%$  en peso mediante dimerización catalítica de ésteres del ácido acrílico e hidrogenación catalítica de los diésteres del ácido hexenodioico así obtenidos para dar 1,6-hexanodiol, en el que

10 a) se dimeriza el éster del ácido acrílico de  $C_1$  a  $C_8$  en presencia al menos de un compuesto de rodio para dar mezclas predominantemente de diésteres de los ácidos 2 y 3-hexenodioico,

15 b) se hidrogena el producto de salida de la dimerización obtenido en presencia de catalizadores que contienen predominantemente cobre como componente de hidrogenación, libres de cromo y

c) se purifica el 1,6-hexanodiol bruto así obtenido mediante la destilación fraccionada.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque a partir de la mezcla de dimerización antes de la hidrogenación se separa el éster del ácido acrílico sin reaccionar.

25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque como éster del ácido acrílico se utiliza acrilato de metilo.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se realiza la hidrogenación en un catalizador que tiene la composición



en la forma oxídica, siendo válido  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d > 0$ ,  $a > b/2$ ,  $b > a/4$ ,  $a > c$  y  $a > d$  y  $x$  significa la cantidad de iones de oxígeno necesaria para la protección de la neutralidad electrónica por unidad de fórmula.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la dimerización se realiza a de  $-100$  a  $150^\circ\text{C}$  y presiones de desde  $0,1$  hasta  $1,0$  bar (de  $0,1$  a  $1$  atm).

35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la hidrogenación se realiza a de  $100$  a  $350^\circ\text{C}$  y presiones de desde  $30$  hasta  $350$  bar.

40

45

50

55

60

65