

(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
14. Mai 2009 (14.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/059913 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 313/04 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/064608

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Oktober 2008 (28.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
60/985,424 5. November 2007 (05.11.2007) US

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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): PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE). TEBBEN, Gerd-Dieter [DE/DE]; Werderstrasse 12, 68165 Mannheim (DE). KRUG, Thomas [DE/DE]; Am Kirschberg 5, 67550 Worms (DE). SIRCH, Tilman [DE/DE]; Limburgstr. 18, 67105 Schifferstadt (DE). SPENGE MAN, Todd C [US/US]; 4422 Oak Forest Drive, Missouri City, TX 77459 (US). BEJUNE, Stephanie [—/US]; 101 Enchanted Oaks, Angleton, TX 77515 (US). ANDRESS, Jeffrey T. [US/US]; 103 Tamarisk Trail, Lake Jackson, TX 77566 (US). GASIOROWSKI, Todd [—/US]; 108 Plum Circle, Lake Jackson, TX 77566 (US).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING E-CAPROLACTONE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ε-CAPROLACTON

(57) Abstract: The object of the present invention is a method for producing ε-caprolactone in a purity greater than 99% by cyclization of 6-hydroxycaproic acid ester in the liquid phase at 150 to 400°C and 1 to 1020 hPa abs., separation and condensation of the compounds which are volatile under cyclization conditions, characterized in that the remaining sump product of the cyclization is thermally treated in at least one further reactor, volatile compounds are separated and condensed, and ε-caprolactone is obtained from the condensate by distillation.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von ε-Caprolacton in einer Reinheit über 99 % durch Cyclisierung von 6-Hydroxycapronsäureester in der Flüssigphase bei 150 bis 400°C und 1 bis 1020 hPa abs., Abtrennung und Kondensation der unter Cyclisierungsbedingungen flüchtigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass das zurückbleibende Sumpfprodukt der Cyclisierung in mindestens einem weiteren Reaktor thermisch behandelt wird, flüchtige Verbindungen abgetrennt und kondensiert werden und ε-Caprolacton durch Destillation aus den Kondensaten gewonnen wird.



WO 2009/059913 A1

Verfahren zur Herstellung ϵ -Caprolacton

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99% durch Cyclisierung von 6-Hydroxycaproneester in der Flüssigphase bei 150 bis 400°C und 1 bis 1020 hPa abs., Abtrennung und Kondensati-
10 on der unter Cyclisierungsbedingungen flüchtigen Verbindungen, bei dem das zurückbleibende Sumpfprodukt der Cyclisierung in mindestens einem weiteren Reaktor thermisch behandelt wird, flüchtige Verbindungen abgetrennt und kondensiert werden und ϵ -Caprolacton durch Destillation aus den Kondensaten gewonnen wird.

ϵ -Caprolacton bzw. die daraus durch Polyaddition hergestellten Polycaprolactone dienen zur Herstellung von Polyurethanen.

15

Es ist bekannt, 6-Hydroxycaproneester in der Gas- oder Flüssigphase zu Caprolacton zu cyclisieren. So beschreibt DE 38 23 213 die Cyclisierung von 6-Hydroxycaproneestern zu Caprolacton in der Gasphase in Gegenwart oxidischer Katalysatoren und inerten Trägergase.

20

Weiterhin ist aus WO 97/31883 ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol und ϵ -Caprolacton aus einem Adipinsäure, 6-Hydroxycaproneester und geringe Mengen 1,4-Cyclohexandiole enthaltenden Carbonsäuregemisch bekannt, das als Nebenprodukte der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/ Cyclohexanol mit Sauerstoff oder
25 Sauerstoff enthaltenden Gasen und durch Wasserextraktion des Reaktionsgemisches erhalten wird.

Die wässrigen Lösungen von Carbonsäuren, die bei der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., 1987, Vol. A8, S. 49) als Nebenprodukte entstehen im Folgenden Dicarbonsäurelösung (DCL) genannt, enthalten (berechnet wasserfrei in Gew.-%) im Allgemeinen zwischen 10 und 40 % Adipinsäure, zwischen 10 und 40 % 6-Hydroxycaproneester, zwischen 1 und 10 % Glutarsäure, zwischen 1 und 10 % 5-Hydroxyvaleriansäure, zwischen 1 und 5 % 1,2-Cyclohexandiole, zwischen 1 und 5 % 1,4-Cyclohexandiole, zwischen 2 und 10 % Ameisensäure sowie eine Vielzahl weiterer Mono- und Dicarbonsäuren, Ester, Oxo- und Oxa-Verbindungen, deren Einzelgehalte im Allgemeinen 5 % nicht übersteigen. Beispielsweise seien Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Caproneester, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, 4-Hydroxybuttersäure und gamma-Butyrolacton genannt.

40

Die wässrigen Lösungen werden nach Entwässerung mit einem niedermolekularen Alkohol zu den entsprechenden Carbonsäureestern verestert, das erhaltene Veresterungsgemisch wird in einer ersten Destillationsstufe von überschüssigem Alkohol und

Leichtsiedern befreit. Aus dem Sumpfprodukt wird in einer zweiten Destillationsstufe eine Auftrennung in eine von 1,4-Cyclohexandiolen im Wesentlichen freie Esterfraktion und zumindest den größeren Teil der Cyclohexandiole enthaltende Fraktion erhalten. Durch eine dritte Destillationsstufe wird eine im Wesentlichen 6-Hydroxycapron-

5 säureester enthaltende Fraktion (Stufe 2) gewonnen und in der Gas-, bevorzugt in der Flüssigphase, zu ϵ -Caprolacton cyclisiert.

Der im Wesentlichen 6-Hydroxycapronsäureester enthaltende Strom wird bei vermindertem Druck auf Temperaturen über 200 °C erhitzt, wodurch 6-Hydroxycapron-

10 säureester zu Caprolacton cyclisiert werden und aus dem Cyclisierungsprodukt durch Destillation reines Caprolacton gewonnen wird. Die Flüssigphasen-Cyclisierung kann ohne Katalysator erfolgen, wird aber bevorzugt in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, die Cyclisierungs-Reaktion in Gegenwart von hochsiedenden Mono-, Di- oder Polyolen durchzuführen.

15 Die Reaktionsprodukte, vorwiegend Caprolacton und Veresterungsalkohol, werden gasförmig aus dem Reaktionsgemisch entfernt und kondensiert. Durch fraktionierende Destillation wird aus dem Kondensat Caprolacton gewonnen.

20 Nachteilig ist, dass insbesondere wenn das Verfahren im industriellen Maßstab durchgeführt wird, zur Vermeidung von sehr langen Verweilzeiten und dadurch bedingtem teurem Reaktionsraum lediglich Caprolacton-Ausbeuten von bis zu 90 %, in der Regel nur bis zu 80 % erzielt werden. Dies ist unter anderem auf Oligomerisierungs- und Polymerisations-Nebenreaktionen zurückzuführen, bei denen 6-Hydroxycapronsäureester

25 der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOR}$ (R ist z.B. ein C_1 - bis C_4 -Alkylrest) Dimere der Formel $\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOR}$ bilden, aus denen durch Umsetzung mit weiteren Hydroxyestern Oligomere und Polymere entstehen können.

Enthält der 6-Hydroxycapronsäureester noch Diester, insbesondere Adipinsäure-

30 diester, die auch ungesättigt sein können, so kann sich z.B. im Falle der Dimethylester der dimere Ester $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_5-\text{COOCH}_3$ bilden, aus dem ebenfalls unter Einbau weiterer 6-Hydroxyester-Moleküle Oligomere und Polymere entstehen können. In Anwesenheit dieser Diester, insbesondere wenn sie Gehalte von 1 % übersteigen, reduziert sich die Ausbeute an Caprolacton, insbesondere bei kurzen Verweil-

35 ten, erheblich, teilweise unter 70 %.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Flüssigphasen-Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit von mehr als 99 % ausgehend von 6-Hydroxycapron-

40 säureestern oder diese enthaltenden Gemischen bereitzustellen, bei dem, insbesondere bei der industriellen Durchführung, höhere Caprolacton-Ausbeuten (bezogen auf die bei der Cyclisierung eingesetzten 6-Hydroxycapronsäureester) erzielt werden.

- Diese Aufgabe wurde gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % durch Cyclisierung von 6-Hydroxycapronsäure-ester in der Flüssigphase bei 150 bis 400°C und 1 bis 1020 hPa abs., Abtrennung und Kondensation der unter Cyclisierungsbedingungen flüchtigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass das zurückbleibende Sumpfprodukt der Cyclisierung in mindestens einem weiteren Reaktor thermisch behandelt wird, flüchtige Verbindungen abgetrennt und kondensiert werden und ϵ -Caprolacton durch Destillation aus den Kondensaten gewonnen wird.
- 5
- 10 In dem weiteren Reaktor oder den Reaktoren kann die thermische Behandlung unter den Druck- und Temperaturbedingungen der Cyclisierung erfolgen, bevorzugt wird aber bei höherer Temperatur, beispielsweise bei 50°C höherer Temperatur, thermisch behandelt. Es kann auch zusätzlich der Druck variiert werden, bevorzugt wird ein geringerer Druck als in der Cyclisierung eingestellt.
- 15
- Die Sumpfprodukte der Caprolacton-Herstellung stellen komplexe Gemische aus oligomeren und polymeren Estern dar, die im Allgemeinen aus 6-Hydroxycapronsäure-, Adipinsäure-, ungesättigten Adipinsäure- und Dioleinheiten wie 1,4-Cyclohexandiole enthalten. Es können aber auch noch andere Alkoholkomponenten wie z.B. 1,5-
- 20 Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Nonanol, Tridecanol oder Pentadecanol enthalten, die entweder vorher zugesetzt wurden und/oder systemimmanent sein können, wie z.B. 1,5-Pentandiol.
- Es war daher überraschend, dass sich aus den Sumpfprodukten der Cyclisierung zu ϵ -
- 25 Caprolacton durch Erhitzen noch zusätzliche, bemerkenswert große Mengen an ϵ -Caprolacton gewinnen lassen und dass zusätzlich die hohen Reinheitsanforderungen an das Produkt von Reinheiten > 99 % erfüllt werden können.
- Erfindungsgemäß wird das unter den Bedingungen der Cyclisierung nicht flüchtige
- 30 Sumpfprodukt der 6-Hydroxycapronsäureester-Cyclisierung in mindestens einem weiteren, d.h. vom Cyclisierungsreaktor verschiedenen, Reaktor diskontinuierlich oder kontinuierlich einer thermischen Behandlung unterworfen. Die dabei flüchtigen, abdestillierenden Verbindungen werden kondensiert. Aus dem Kondensat wird durch Destillation zusätzliches Caprolacton gewonnen, das die Caprolacton-Gesamtausbeute steigert.
- 35
- Die thermische Behandlung erfolgt bei Temperaturen von 150 bis 400°C, bevorzugt 180 bis 350°C, besonders bevorzugt 190 bis 330°C, und Drücken von 1 bis 1020 hPa abs., bevorzugt 2 bis 500 hPa, besonders bevorzugt 5 bis 200 hPa. Die thermische
- 40 Behandlung des Sumpfproduktes der Cyclisierung erfolgt im Allgemeinen bei der gleichen oder bevorzugt bei einer bis zu 100°C höheren Temperatur wie die Cyclisierung der 6-Hydroxycapronsäureester durchgeführt werden. Es ist besonders bevorzugt, die

thermische Behandlung des Sumpfprodukts aus der Cyclisierung bei bis zu 50°C, und insbesondere bevorzugt bei bis zu 30°C höheren Temperaturen als bei der 6-Hydroxycapronsäureester-Cyclisierung durchzuführen. Die thermische Behandlung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Dabei beträgt die Verweilzeit im Allgemeinen von 0,1 bis zu 24 Stunden, bevorzugt sind bis zu 15 Stunden, besonders bevorzugt bis zu 10 Stunden. Der Reaktionsdruck kann dem Druck der Cyclisierung entsprechen, ein niedrigerer Druck ist jedoch bevorzugt. Absolut liegt er bevorzugt unter 50 hPa, besonders bevorzugt zwischen 1 und 30 hPa.

Als Reaktoren können für die thermische Behandlung beispielsweise durchmische Behälter mit aufgesetzter Destillationskolonne, Wischblattverdampfer (Sambayverdampfer) oder Fallfilmverdampfer verwendet werden. Es ist weiterhin bevorzugt, die gasförmigen Reaktionsprodukte der thermischen Behandlung nicht einstufig auszutreiben, sondern eine Trennvorrichtung mit mindestens einem theoretischen Boden und teilweise flüssigen Produktrücklauf zu verwenden. Dies steigert überraschend die Ausbeute an Caprolacton. Es ist auch möglich, die thermische Behandlung in einer Reaktionskolonne durchzuführen.

Dem Sumpfprodukt der Cyclisierung kann ein Lösungsmittel zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird dem Sumpfprodukt der Cyclisierung vor oder während der thermischen Behandlung hochsiedendes Mono-, Di- oder Polyol zugesetzt. Unter hochsiedend werden dabei Mono-, Di- oder Polyole mit Siedepunkten bevorzugt oberhalb des Siedepunkts von Caprolacton unter den gegebenen Reaktionsdrücken verstanden. Als Mono-, Di- oder Polyol kann Decanol, Undecanol, Tridecanol, Pentadecanol, Ocatadecanol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiole, Butylethylpropandiol, Neopentylglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Trimethylolpropan oder Glycerin verwendet werden. Geeignet sind ebenfalls hochsiedende Mono-, Di- oder Polyol-enthaltende Gemische, die als Destillationsrückstände bei der Synthese von Mono-, Di- oder Polyol anfallen, z.B. Destillationsrückstände die bei der Synthese von Nonanol oder Tridekanol/Pentadecanol erhalten werden. Diese hochsiedenden Mono-, Di- oder Polyole werden vorgelegt und/oder dem Reaktionsgemisch zugesetzt oder separat zudosiert z.B. jeweils in Konzentrationen von 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die thermische Behandlung des Sumpfprodukts der Cyclisierung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Dabei kann, v.a. bei Verwendung eines homogen gelösten Katalysator in der Cyclisierung, dieser weiterhin in der thermischen Behandlung vorhanden sein, es kann aber auch ein weiterer hinzugefügt werden.

Als Katalysatoren sind für die thermische Behandlung die an sich auch für die Cyclisierung der 6-Hydroxycapronsäureester bekannten Katalysatoren geeignet. Als Katalysatoren eignen sich Katalysatoren, die homogen gelöst oder heterogen vorliegen können. Beispiele sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide-, -oxide, -carbonate, -alkoxylate
5 oder -carboxylate, Lewissäuren oder Lewisbasen, bevorzugt aus der III. und IV. Hauptgruppe bzw. der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente oder Oxide von seltenen Erdmetallen oder deren Gemische. Beispielhaft seien genannt Magnesiumoxid, Zinkoxid, Bortrioxid, Titandioxid, Siliciumdioxid, Zinndioxid, Wismut-
10 oxid, Kupferoxid, Lanthanoxid, Zirkondioxid, Vanadiumoxide, Chromoxide, Wolframoxide, Eisenoxide, Ceroxid, Aluminiumoxid, Hafniumoxid, Bleioxid, Antimonoxid, Bariumoxid, Calciumoxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Neodymoxid. Es können auch Mischungen von Oxiden eingesetzt werden, wobei es sich um Mischungen der Einzelkomponenten handeln kann oder auch um Mischoxide wie sie z.B. in Zeolithen, Tonen oder Heteropolysäuren vorkommen. Bevorzugt sind Lewissäuren oder -basen auf
15 Basis von Aluminium, Zirkon oder Titan.

Vorteilhaft hält man eine Katalysatorbelastung von 0,01 bis 40, bevorzugt 0,05 bis 20, insbesondere 0,07 bis 10 g Edukt (6-Hydroxycapronsäureester) je g Katalysator und Stunde ein. Homogene Katalysatoren werden in einer Konzentration von üblicherweise
20 10 bis 10.000 ppm, bevorzugt 5 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt 100 bis 1000 ppm, verwendet.

Während der thermischen Behandlung werden flüchtige Verbindungen als Kopfprodukte in Form von Gemischen erhalten, die als Hauptprodukt ϵ -Caprolacton neben Leichtsieder wie z.B. niederen Alkohole enthalten.
25

Es kann zur weiteren Steigerung der ϵ -Caprolacton-Ausbeute sinnvoll sein, das Sumpfprodukt der thermischen Behandlung zurückzuführen oder einer weiteren getrennten thermischen Behandlung zu unterwerfen.
30

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird für die thermische Behandlung das Sumpfprodukt der Cyclisierung der 6-Hydroxycapronsäureester zu ϵ -Caprolacton verwendet.

Als 6-Hydroxycapronsäureester kommen in der Regel Ester der Alkanole mit 1 bis
35 12 C-Atomen, Cycloalkanole mit 5 bis 7 C-Atomen, Aralkanole mit 7 bis 8 C-Atomen oder Phenole mit 6 bis 8 C-Atomen in Betracht. Dabei können Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n- oder i-Butanol oder auch n-Pentanol oder i-Pentanol oder Gemische der Alkohole, bevorzugt aber Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, besonders bevorzugt Methanol verwendet werden. Auch Dirole wie Butandiol oder Pentandiol kommen
40 prinzipiell in Betracht. Die Estergruppen in den 6-Hydroxycapronsäureestern können gleich oder verschieden sein. Das besonders bevorzugte Edukt ist 6-Hydroxycapronsäuremethylester.

Die Herstellung der 6-Hydroxycapronsäureester kann beispielsweise gemäß DE-A 197 50 532, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird und hier als inkorporiert gelten soll, erfolgen.

5

Gemäß DE-A 197 50 532 wird 6-Hydroxycapronsäureester durch katalytische Hydrierung von Adipinsäurediestern oder Eduktströmen, die diese Ester als wesentliche Bestandteile enthalten, Destillation des Hydrieraustrags und Abtrennung von Hexandiol und Adipinsäurediestern gewonnen.

10

Dabei wird die Hydrierung bevorzugt in der Flüssigphase durchgeführt. Als Hydrierkatalysatoren finden in diesem Verfahren im Allgemeinen heterogene, aber auch homogene, zur Hydrierung von Carbonylgruppen geeignete Katalysatoren Verwendung. Sie können sowohl fest angeordnet als auch mobil, z.B. in einem Wirbelbettreaktor, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind z.B. in Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, Band IV/1c, S. 16 bis 26 beschrieben. Von den zu verwendenden Hydrierkatalysatoren sind solche bevorzugt, die ein oder mehrere Elemente der Gruppe I b, VI b, VII b und VIII b sowie III a, IV a und V a des Periodensystems der Elemente, insbesondere Kupfer, Chrom, Rhenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Eisen, Platin, Indium, Zinn und/oder Antimon enthalten. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die Kupfer, Kobalt und/oder Rhenium enthalten.

15

20

Weiterhin kann die Herstellung der 6-Hydroxycapronsäureester gemäß WO 97/31883, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird und hier als inkorporiert gelten soll, erfolgen.

25

Die Herstellung der 6-Hydroxycapronsäureester erfolgt nach WO 97/31883 derart, dass ein Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure und geringe Mengen 1,4-Cyclohexandiole enthaltendes Carbonsäuregemisch, das als Nebenprodukt der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cyclohexanol mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen durch Wasserextraktion des Reaktionsgemisches erhältlich ist, mit einem niedermolekularen Alkohol zu den entsprechenden Carbonsäureestern verestert wird, und das so erhaltene Veresterungsgemisch in mindestens einer Destillationsstufe aufgetrennt wird.

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform wird 6-Hydroxycapronsäuremethylester erhalten, in dem

40

- das erhaltene Veresterungsgemisch in einer ersten Destillationsstufe von überschüssigem Methanol und Leichtsiedern befreit wird,
- aus dem Sumpfprodukt in einer zweiten Destillationsstufe eine Auftrennung in eine von 1,4-Cyclohexandiolen im Wesentlichen freie Esterfraktion und eine zu-

mindest den größeren Teil der 1,4-Cyclohexandiole enthaltende Fraktion durchgeführt wird und ein

- 6-Hydroxycapronsäuremethylester-Strom von der Esterfraktion in einer dritten Destillationsstufe abgetrennt wird.

5

Zum besseren Verständnis wird das Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton entsprechend WO 97/31883 gemäß Figur 1 erläutert, in der die einzelnen Verfahrensschritte in weitere Stufen aufgeschlüsselt sind, wobei die Stufen 2, 3, 4 sowie 12, 13 und 14 für das Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton essentiell sind und die
10 Stufen 3 und 4 auch zusammengefasst werden können.

Die Dicarbonsäurelösung (DCL) ist im Allgemeinen eine wässrige Lösung mit einem Wasseranteil von 20 bis 80 %. Da eine Veresterungsfraktion eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, bei der Wasser entsteht, ist es sinnvoll, insbesondere bei Veresterung mit
15 z.B. Methanol vorhandenes Wasser vor der Reaktion zu entfernen, vor allem wenn während der Veresterungsreaktion Wasser nicht, z.B. nicht azeotrop, entfernt werden kann. Die Entwässerung in Stufe 1 kann z.B. mit einem Membransystem erfolgen, oder bevorzugt durch eine Destillationsapparatur, bei der bei 10 bis 250°C, bevorzugt 20 bis
20 200°C, besonders bevorzugt 30 bis 200°C und einem Druck von 1 bis 1500 hPa, bevorzugt 5 bis 1100 hPa, besonders bevorzugt 20 bis 1000 hPa Wasser über Kopf und höhere Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und 1,4-Cyclohexandiole über Sumpf abgetrennt werden. Die Sumpftemperatur wird dabei bevorzugt so gewählt, dass das Sumpfprodukt flüssig abgezogen werden kann. Der Wassergehalt im Sumpf der Kolonne kann 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt
25 0,01 bis 1 Gew.-% betragen.

Die Abtrennung des Wassers kann so erfolgen, dass das Wasser überwiegend säurefrei erhalten wird oder man kann die in der DCL enthaltenen niederen Monocarbonsäuren – im Wesentlichen Ameisensäure – zum größten Teil mit dem Wasser abdestillieren –
30 damit diese in der Veresterung keinen Veresterungsalkohol binden.

Dem Carbonsäurestrom aus der Stufe 1 wird Alkohol ROH mit 1 bis 10 C-Atomen zugemischt. Dabei können Methanol, Ethanol, Propanol oder i-Propanol oder Gemische der Alkohole, bevorzugt aber Methanol einerseits oder C₄ und höhere Alkohole, insbesondere mit 4 bis 8 C-Atomen und bevorzugt n- oder i-Butanol oder auch n-Pentanol oder i-Pentanol andererseits verwendet werden. Das Mischungsverhältnis Alkohol zu Carbonsäurestrom (Massenverhältnis) kann von 0,1 bis 30, bevorzugt 0,2 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 betragen.
35

Dieses Gemisch gelang als Schmelze oder Lösung in den Reaktor der Stufe 2, in dem die Carbonsäuren mit dem Alkohol verestert werden. Die Veresterungsreaktion kann bei 50 bis 400°C, bevorzugt 70 bis 300°C, besonders bevorzugt 90 bis 200°C durchge-
40

führt werden. Es kann ein äußerer Druck angelegt werden, bevorzugt wird die Veresterung aber unter Eigendruck des Reaktionssystems durchgeführt. Als Veresterungsapparat kann dabei ein Rührkessel oder Strömungsrohr oder es können jeweils mehrere verwendet werden. Die für die Veresterung notwendige Verweilzeit liegt zwischen 0,3
5 und 10 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 5 Stunden. Die Veresterungsreaktion kann ohne Zusatz eines Katalysators ablaufen, bevorzugt wird aber zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ein Katalysator zugesetzt. Dabei kann es sich um einen homogenen gelösten oder um einen festen Katalysator handeln. Als homogene Katalysatoren seien beispielhaft Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Sulfonsäure wie p-Toluol-
10 sulfonsäure, Heteropolysäuren wie Wolframatophosphorsäure oder Lewissäuren wie z.B. Aluminium-, Vanadium-, Titan-, Bor-Verbindungen genannt. Bevorzugt sind Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure. Das Gewichtsverhältnis von homogenem Katalysator zu Carbonsäureschmelze beträgt in der Regel 0,0001 bis 0,5, bevorzugt 0,001 bis 0,3.

15 Als feste Katalysatoren sind saure oder supersaure Materialien, z.B. saure oder supersaure Metalloxide wie SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , Schichtsilikate oder Zeolithe, die alle zur Säureverstärkung mit Mineralsäureestern wie Sulfat oder Phosphat dotiert sein können, oder organische Ionentauscher mit Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen
20 geeignet. Die festen Katalysatoren können als Festbett angeordnet oder als Suspension eingesetzt werden.

Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird zweckmäßig kontinuierlich z.B. durch eine Membran oder destillativ entfernt.

25 Die Vollständigkeit des Umsatzes der in der Carbonsäureschmelze vorhandenen freien Carboxylgruppen wird mit der nach der Reaktion gemessenen Säurezahl (mg KOH/g) festgestellt. Sie beträgt abzüglich der gegebenenfalls zugesetzten Säure als Katalysator 0,01 bis 50, bevorzugt 0,1 bis 10. Dabei müssen nicht alle im System vorhandenen
30 Carboxylgruppen als Ester des eingesetzten Alkohols vorliegen, sondern ein Teil kann in Form von dimeren oder oligomeren Estern mit dem OH-Ende der Hydroxycapronsäure vorliegen.

Das Veresterungsgemisch wird in Stufe 3, ein Membransystem oder bevorzugt eine
35 Destillationskolonne, eingespeist. Wurde zur Veresterungsreaktion eine gelöste Säure als Katalysator eingesetzt, wird das Veresterungsgemisch zweckmäßig mit einer Base neutralisiert, wobei pro Säureäquivalent des Katalysators 1 bis 1,5 Basenäquivalente zugesetzt werden. Als Basen werden in der Regel Alkali- oder Erdalkalimetalloxide, -Carbonate-, -Hydroxyde oder -Alkoholate, oder Amine in Substanz oder in dem Veresterungsalkohol gelöst verwendet. Es kann jedoch auch mit basischen Ionentauschern
40 neutralisiert werden.

Wird in Stufe 3 eine Kolonne verwendet, so erfolgt der Zulauf der Kolonne bevorzugt zwischen dem Kopf- und dem Sumpfstrom. Über Kopf wird bei Drücken von 1 bis 1500 hPa, bevorzugt 20 bis 1000 hPa, besonders bevorzugt 40 bis 800 hPa und Temperaturen zwischen 0 und 150°C, bevorzugt 15 und 90°C und insbesondere 25 und
5 75°C der überschüssige Veresterungsalkohol ROH, Wasser sowie entsprechende Ester der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure abgezogen. Dieser Strom kann entweder verbrannt oder bevorzugt in der Stufe 11 weiter aufgearbeitet werden.

Als Sumpf wird ein Estergemisch erhalten, das vorwiegend aus den Estern des eingesetzten Alkohols ROH mit Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und Glutarsäure, Hydroxycarbonsäuren wie 6-Hydroxycapronsäure und 5-Hydroxyvaleriansäure sowie aus Oligomeren und freien bzw. veresterten 1,4-Cyclohexandiolen besteht. Es kann sinnvoll sein, einen Restgehalt von Wasser und/oder Alkohol ROH bis je 4 Gew.-% im Estergemisch zuzulassen. Die Sumpftemperaturen betragen 70 bis 250°C, bevorzugt 80 bis
15 220°C, besonders bevorzugt 100 bis 190°C.

Der weitgehend von Wasser und Veresterungsalkohol ROH befreite Strom aus Stufe 3 wird in die Stufe 4 eingespeist. Dabei handelt es sich um eine Destillationskolonne, bei der der Zulauf zwischen den leichtsiedenden Komponenten und den schwersiedenden
20 Komponenten erfolgt. Die Kolonne wird bei Temperaturen von 10 bis 300°C, bevorzugt 20 bis 270°C, besonders bevorzugt 30 bis 250°C und Drücken von 1 bis 1000 hPa abs., bevorzugt 5 bis 500 hPa, besonders bevorzugt 10 bis 200 hPa betrieben.

Die Kopffraktion besteht überwiegend aus Restwasser und Restalkohol ROH, Estern des Alkohols ROH mit Monocarbonsäuren, überwiegend C₃- bis C₆-Monocarbonsäureestern mit Hydroxycarbonsäuren, wie 6-Hydroxycapronsäure, 5-Hydroxyvaleriansäure sowie vor allem den Diestern mit Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure, Cyclohexandiolen, ε-Caprolacton und Valerolacton.
25

Die genannten Komponenten können zusammen über Kopf abgetrennt oder in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform in der Kolonne der Stufe 4 in einem Kopfstrom, der überwiegend Restwasser und Restalkohol sowie die oben erwähnten Bestandteile mit 3 bis 5 C-Atomen enthält und einen Seitenstrom, der überwiegend die oben erwähnten Bestandteile der C₆-Ester enthält, aufgetrennt werden. Der die Ester der C₆-Säuren enthaltende Strom, entweder als Gesamt-Kopfstrom oder als Seitenstrom kann dann,
35 je nachdem wie viel ε-Caprolacton hergestellt werden soll, gemäß dem nach WO 97/31883 bevorzugten Verfahren nur zum Teil oder als Gesamtstrom in die Stufe 12 eingespeist werden.

Die schwersiedenden Komponenten des Stromes aus Stufe 4, überwiegend bestehend aus dimeren oder oligomeren Estern, Cyclohexandiolen sowie nicht näher definierte z. T. polymeren Bestandteilen der DCL, werden über den Abtriebsteil der Kolonne der
40

Stufe 4 abgetrennt, können entweder verbrannt werden oder in einer bevorzugten Ausführungsform zur so genannten Umesterung in die in WO 97/31883 beschriebenen Stufe 8 gelangen.

- 5 Die Stufen 3 und 4 können, insbesondere wenn nur kleinere Mengen verarbeitet werden, zusammengefasst werden. Dazu kann beispielsweise in einer absatzweise durchgeführten fraktionierten Destillation der C₆-Esterstrom gewonnen werden.

10 Für die ϵ -Caprolacton-Herstellung wird der vorwiegend Ester der C₆-Säuren enthaltende Strom aus der Stufe 4 eingesetzt. Dazu wird dieser Strom in Stufe 12, einer Destillationskolonne, in einen überwiegend Adipinsäurediester enthaltenden Strom über Kopf und einen überwiegend 6-Hydroxycapronsäureester enthaltenden Strom über Sumpf abgetrennt. Die Kolonne wird bei Drücken von 1 bis 500 hPa abs., bevorzugt 5 bis 350 hPa, besonders bevorzugt 10 bis 200 hPa und Sumpftemperaturen von 80 bis 15 250°C, bevorzugt 100 bis 200°C, besonders bevorzugt 110 bis 180°C betrieben. Die Kopftemperaturen stellen sich dabei entsprechend ein.

Wichtig für eine hohe Reinheit und hohe Ausbeute an ϵ -Caprolacton ist die Abtrennung der 1,2-Cyclohexandiole vom Hydroxycapronsäureester, da diese Komponenten Azeotrope miteinander bilden. Es war in dieser Stufe 12 nicht vorauszusehen, dass die 20 Trennung der 1,2-Cyclohexandiole und des Hydroxycapronsäureesters vollständig gelingt, vor allem wenn als Ester der bevorzugte Methylester eingesetzt wird.

Es kann vorteilhaft sein, in der Stufe 12 zusammen mit dem Adipinsäurediester auch 25 etwas Hydroxycapronsäureester abzutrennen. Die Gehalte des Adipinsäureesters an Hydroxycapronsäureester liegen, wenn der Adipinsäurediester zu 1,6-Hexandiol hydriert werden soll, dabei vorteilhaft zwischen 0,2 und 7 Gew.-%. Je nach Alkoholkomponente der Ester wird dieser Anteil Hydroxycapronsäureester zusammen mit dem Adipinsäurediester über Kopf (z.B. Methylester) oder über Sumpf (z.B. Butylester) abgetrennt. 30

Der 6-Hydroxycapronsäureester enthaltende Strom wird in der Flüssigphase zu Alkohol und ϵ -Caprolacton umgesetzt. Er kann noch weitere Komponenten enthalten, die einen Gewichtsanteil von bis zu 20 % ausmachen können, bevorzugt aber unter 10 % Anteil 35 liegen, besonders bevorzugt unter 5 %. Diese Komponenten bestehen z.B. aus 1,5-Pentandiol, Cyclohexandiol, ungesättigten Adipinsäurediestern, Pimelinsäurediestern, ϵ -Caprolacton, 5-Hydroxycapronsäureester sowie Diestern auf Basis u. a. von 6-Hydroxycapronsäure-estern.

40 Die Reaktion wird ohne Katalysator oder aber bevorzugt in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren eignen sich saure oder basische Katalysatoren, die homogen gelöst oder heterogen vorliegen können. Beispiele sind Alkali- und Erdal-

kalimetallhydroxide, -oxide, -carbonate, -alkoxylate, oder -carboxylate, Säuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure, organische Säuren wie Sulfonsäuren oder Mono- oder Dicarbonsäuren, bzw. Salze der vorgenannten Säuren, Lewissäuren oder Lewisbasen, bevorzugt aus der III. und IV. Hauptgruppe bzw. der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

Bevorzugt verwendet man die gleichen Katalysatoren, die auch in der Stufe 8 eingesetzt werden, da der hochsiedende Ausschleusstrom der Stufe 13 oligomere Hydroxycaproneeinheiten enthält, die vorteilhaft über die Stufe 8 wieder verwertet werden können. Wird ein heterogener Katalysator eingesetzt, so beträgt die Katalysatorbelastung üblicherweise 0,05 bis 5 kg Edukt/l Katalysator und Stunde. Bei homogenen Katalysatoren wird der Katalysator bevorzugt dem Eduktstrom zugemischt. Dabei beträgt die Konzentration üblicherweise 10 bis 10000 ppm, bevorzugt 50 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt 100 bis 1000 ppm. Die Reaktion wird üblicherweise bei 150 bis 400°C, bevorzugt 180 bis 350°C, besonders bevorzugt 190 bis 330°C und Drücken von 1 bis 1020 hPa, bevorzugt 5 bis 500 hPa, besonders bevorzugt 10 bis 200 hPa durchgeführt.

In manchen Fällen ist es vorteilhaft, die Cyclisierungs-Reaktion in Gegenwart von hochsiedenden Mono-, Di- oder Polyolen wie z.B. Decanol, Undecanol, Tridecanol, Pentadecanol, Octadecanol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, Butylethylpropandiol, Neopentylglycol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Trimethylolpropan oder Glycerin durchzuführen.

Diese hochsiedenden Alkohole oder Polyole werden vorgelegt und/oder dem Reaktionsgemisch zugesetzt oder separat zudosiert z.B. jeweils in Konzentrationen von 0,1 bis 90 Gew.% bevorzugt 1 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%.

Die Reaktionsprodukte, vorwiegend Veresterungsalkohol ROH und ϵ -Caprolacton, werden vorwiegend gasförmig aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Vorteilhaft ist eine dem Reaktionsgefäß aufgesetzte Kolonne, in der noch nicht umgesetztes Edukt im Reaktionssystem gehalten werden kann und über Kopf der Alkohol und ϵ -Caprolacton abgezogen werden. Dabei kann die Kondensation des Produktstroms so erfolgen, dass fraktioniert kondensiert wird, d. h. zuerst vorwiegend ϵ -Caprolacton, dann der Veresterungsalkohol. Selbstverständlich kann auch nur der Alkohol über Kopf, ϵ -Caprolacton dagegen in einem Seitenstrom gewonnen werden. Der Alkohol-Strom kann vorteilhaft in die Stufe 2, 8 oder 11 zurückgeführt werden. Das Sumpfprodukt der Cyclisierung besteht aus einem komplexen Gemisch aus Oligomeren und Polymeren.

Der Zulauf zum Reaktionsgefäß kann ohne Vorheizung erfolgen. Werden homogene Katalysatoren verwendet, so ist es vorteilhaft, den Eduktstrom direkt in den Cyclisie-

rungssumpf einzutragen. Dabei kann der Katalysator entweder schon vor der Reaktion dem Feed zugefügt werden oder direkt in das Reaktionsgefäß gegeben werden.

Vorteilhafter ist es jedoch den Zulauf vorzuheizen, vor allem, wenn der Katalysator
5 bereits gelöst ist und ein Hydroxycapronsäureester mit einer C₁-C₅-Alkoholkomponente verwendet wird. Die Vorheiztemperatur liegt dabei zwischen 100 und 300°C, bevorzugt bei 130 bis 270°C, besonders bevorzugt bei 150 bis 250°C. Bei diesen Temperaturen reagiert der Hydroxycapronsäureester bereits zum Teil zu Alkohol, ε-Caprolacton und dimeren bzw. oligomeren Hydroxycapronsäureestern. Dies bewirkt, dass nur wenig
10 Hydroxycapronsäureester, wenn er in das heiße Reaktionsgefäß gelangt, sofort aus dem Reaktionssumpf abdestillieren kann. Auf diese Weise werden Kolonnenböden eingespart.

Eine weitere vorteilhafte Möglichkeit besteht darin, den überwiegenden Teil des Veresterungsalkohols vor der Aufarbeitung des ε-Caprolactons zu gewinnen, vor allem
15 wenn dieser Alkohol, wie Methanol, niedrig siedet und in der Folge nur aufwendig kondensierbar wäre. Dazu wird der Hydroxycapronsäuremethylester in Gegenwart eines Katalysators wie oben beschrieben vorehitzt, wobei bereits der freiwerdende Alkohol abdestilliert. Dies geschieht vorteilhaft bei 100 bis 1100 hPa abs., einem Druckbereich,
20 bei dem der Esteralkohol leicht kondensierbar ist. Dieses Vorgehen ist bevorzugt in Gegenwart der oben beschriebenen hochsiedenden Alkohole möglich.

Erfindungsgemäß wird das nicht flüchtige Sumpfprodukt der 6-Hydroxycapronsäureester-Cyclisierung in einem Reaktionsgefäß bei vermindertem Druck diskontinuierlich oder kontinuierlich einer thermischen Behandlung unterworfen.
25

Der Kopfstrom der Cyclisierung (Fig. 1, Stufe 13) wird nach Kondensation in Stufe 14 weiter aufgearbeitet. Dabei kann es sich um eine oder mehrere Kolonnen handeln. Wird eine Kolonne verwendet, so werden über Kopf der gegebenenfalls noch vorhandene Veresterungsalkohol sowie andere C₁- bis C₆-Leichtsieder abgetrennt, über Seitenstrom reines ε-Caprolacton und über den Sumpf gegebenenfalls noch nicht umgesetzter Hydroxycapronsäureester, der zurückgeführt wird.
30

Hochreines ε-Caprolacton erhält man, wenn in der Stufe 14 die erwähnten Leichtsieder
35 in einer ersten Kolonne über Kopf, ε-Caprolacton und andere Hochsieder über Sumpf in eine zweite Kolonne eingespeist werden, wo ε-Caprolacton über Kopf abgezogen wird. Handelt es sich bei dem zu gewinnenden ε-Caprolactonstrom nur um kleinere Mengen, so kann ε-Caprolacton mit einer Kolonne durch absatzweise fraktionierte Destillation gewonnen werden.
40

Die kondensierten Kopfprodukte der thermischen Behandlung, die unter Bedingungen der thermischen Behandlung flüchtigen Verbindungen, die hauptsächlich ε-Caprolacton

enthalten, können destillativ in gleicher Weise wie die kondensierten Kopfprodukte der Cyclisierung, die unter Bedingungen der Cyclisierung flüchtigen Verbindungen, zu hochreinem ϵ -Caprolacton aufgearbeitet werden.

- 5 Dabei kann es sinnvoll sein, die beiden Kopfprodukte zu vereinigen und gemeinsam, wie beschrieben, destillativ aufzuarbeiten.

Es kann aber auch vorteilhaft sein, die beiden Kopfprodukte getrennt zu hochreinem ϵ -Caprolacton aufzuarbeiten.

10

Die ein- oder mehrstufigen Destillationen zur Reinigung des Caprolactons werden bei Sumpftemperaturen von 70 bis 250°C, bevorzugt 90 bis 230°C, besonders bevorzugt 100 bis 210°C und Drücken von 1 bis 500 hPa abs., bevorzugt 5 bis 200 hPa, besonders bevorzugt 10 bis 150 hPa durchgeführt.

15

Das Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, aber dadurch in keiner Weise beschränkt.

Beispiele

20

Beispiel 1

Cyclisierung

- 1000 g/h eines Gemisches aus ca. 93 %- 6-Hydroxycapronsäuremethylester, 1,0 %
25 Adipinsäuredimethylester, 1,6% 1,4-Cyclohexandiole, 1,4% 1,5-Pentandiol, 0,3% un-
gesättigte Adipinsäuredimethylester, 0,2 % Pimelinsäuredimethylester, 1,6% dimeren
Ester sowie weitere Verbindungen, die mengenmäßig jeweils unter 0,1% vorlagen,
hergestellt entsprechend WO 97/31 883, wurden zusammen mit 1000 ppm Titanat
(Gemisch aus iso-Propyl (80%)- und n-Butyltitanaten (20 %)) sowie 50 g/h 1,6-Hexan-
30 diol in einen 5 Liter-Reaktor mit aufgesetzter Kolonne zur Cyclisierung gepumpt. Der
Stand im Reaktor wurde mittels Regelung bei ca. 40 % gehalten. Überschüssiger Re-
aktorinhalt wurde ausgeschleust. Der Reaktorinhalt wurde umgepumpt, wobei im Um-
pumpkeis ein Wärmetauscher dem System Energie zuführte. Bei einer Reaktortempe-
ratur von ca. 220°C und einem Druck von 40 hPa absolut destillierte bei einem Rück-
35 laufverhältnis von 5 : 1 pro Stunde überwiegend Methanol und ϵ -Caprolacton ab. Der
Destillatstrom wurde bei ca. 10°C kondensiert. Die gaschromatographischer Analyse
ergab eine Ausbeute an ϵ -Caprolacton von 65 Mol.%.
40

Thermische Behandlung

Der flüssige Reaktionsaustrag aus dem Cyclisierungsreaktor (das Sumpfprodukt der Cyclisierung) wurde gesammelt und absatzweise unter Zusatz von weiteren 1000 ppm Titanat in einer Destillationsblase mit 2 Litern Inhalt sowie aufgesetzter Kolonne (Rücklaufverhältnis 1 : 1) bei 250°C und 10 hPa absolut für 3 Stunden erhitzt. Das dabei anfallende Destillationsprodukt enthielt dabei überwiegend ϵ -Caprolacton sowie 1,6-Hexandiol. Die molare ϵ -Caprolactonausbeute betrug in dieser zweiten Reaktionsstufe in den einzelnen Umsetzungen um 25 % ϵ -Caprolacton, so dass über das gesamte Verfahren eine Ausbeute von 90 Mol% erreicht wurde. Das in der Cyclisierung und der thermischen Behandlung anfallende Produkt wurde absatzweise bei ca. 40 mbar destilliert. Dabei wurde Caprolacton mit einer Reinheit von 99,90 % erhalten.

Beispiel 2

15

Thermische Behandlung

Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass in der absatzweise durchgeführten thermische Behandlung pro kg flüssiger Reaktionsaustrag aus dem Cyclisierungsreaktor 0,2 kg C₁₅-Alkohol zugegeben wurde. Dadurch konnte die Caprolactonausbeute in der thermischen Behandlung auf ca. 30 % gesteigert werden. Die Reindestillation analog Beispiel 1 ergab eine Caprolactonreinheit von 99,92 %

Beispiel 3

25

Cyclisierung

20 kg des 6-Hydroxycapronsäure-haltigen Edukts gemäß Beispiel 1 wurden mit 5 kg 1,5-Pentandiol vermischt und nach Zugabe von 1000 ppm Titanat (Gemisch aus iso-Propyl- und n-Butyltitanaten) bei Normaldruck auf 180°C für 5 Stunden erhitzt. Während dieser Zeit destillierte überwiegend Methanol ab. Der verbleibende Rückstand wurde kontinuierlich bei 20 mbar absolut und 240°C in einen Wischblattverdampfer (Sambay) gefördert. Das dabei entstehende Destillat enthielt überwiegend Caprolacton und 1,5-Pentandiol. Die Ausbeute an Caprolacton lag bei ca. 80 Mol%.

Thermische Behandlung

35

Das verbliebene Sumpfprodukt der Cyclisierung wurde in einen 5 Liter-Reaktor mit aufgesetzter Kolonne thermisch behandelt, nachdem nochmals 1000 ppm Titanat zugegeben worden waren. Der Reaktorinhalt wurde umgepumpt, wobei im Umpumpkreis ein Wärmetauscher dem System Energie zuführte. Bei einer Reaktortemperatur von ca. 230°C und einem Druck von 10 hPa absolut destillierte bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 1 pro Stunde überwiegend ϵ -Caprolacton ab. In dem daraus resultierenden Destillat lagen noch weitere 12 Mol% Caprolacton vor. Die Reindestillation analog Beispiel 1 ergab eine Caprolactonreinheit von 99,89 %.

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % durch Cyclisierung von 6-Hydroxycapronsäureester in der Flüssigphase bei 150 bis 400°C und 1 bis 1020 hPa abs., Abtrennung und Kondensation der unter Cyclisierungsbedingungen flüchtigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass das zurückbleibende Sumpfprodukt der Cyclisierung in mindestens einem weiteren Reaktor thermisch behandelt wird, flüchtige Verbindungen abgetrennt und kondensiert werden und ϵ -Caprolacton durch Destillation aus den Kondensaten gewonnen wird.
2. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung des Sumpfproduktes der Cyclisierung bei bis 100°C über der Cyclisierungstemperatur liegenden Temperaturen durchgeführt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Druck unter 50 hPa thermisch behandelt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Sumpfprodukt der Cyclisierung 0,1 bis 24 h thermisch behandelt wird.
5. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung in Gegenwart 0,1 bis 90 Gew.-% Mono-, Di- oder Polyolen durchgeführt wird.
6. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Gegenwart eines zur Cyclisierung geeigneten Katalysators thermisch behandelt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem ein Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure und geringe Mengen 1,4-Cyclohexandiole enthaltendes Carbonsäuregemisch, das als Nebenprodukt der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cyclohexanol mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen durch Was-

serextraktion des Reaktionsgemisches erhältlich ist, mit einem niedermolekularen Alkohol zu den entsprechenden Carbonsäureestern verestert wird, das so erhaltene Veresterungsgemisch in mindestens einer Destillationsstufe so aufgetrennt wird, dass man den 6-Hydroxycapronsäureester enthaltenden Strom erhält.

5

9. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach Anspruch 8, bei dem zur Herstellung des 6-Hydroxycapronsäuremethylester

- das erhaltene Veresterungsgemisch in einer ersten Destillationsstufe von überschüssigem Methanol und Leichtsiedern befreit wird,

10

- 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 durchgeführt wird,

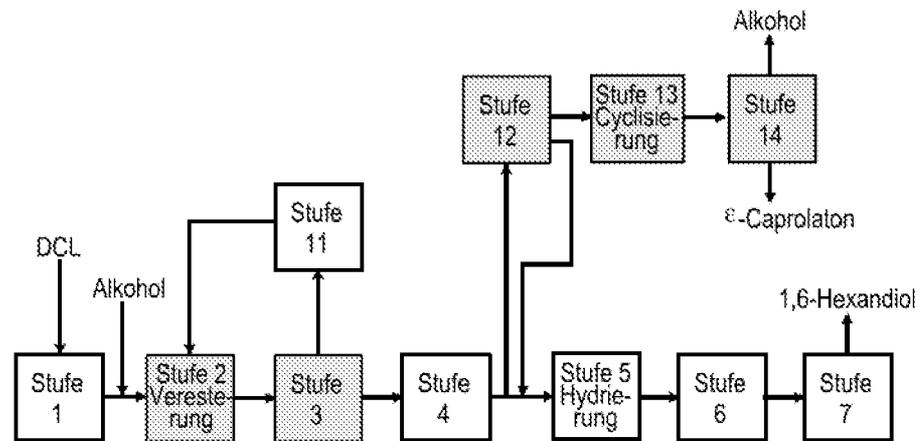
15

- der 6-Hydroxycapronsäuremethylester-Strom von der Esterfraktion in einer dritten Destillationsstufe abgetrennt wird.

10. Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolacton in einer Reinheit über 99 % nach einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Cyclisierung in Gegenwart von 1,6-Hexandiol durchgeführt wird.

20

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/064608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D313/04

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)
C07D

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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 140 184 A (CHISSO CORP) 15 January 1969 (1969-01-15) page 1, lines 62-65; claims 1,7 page 2, lines 30-79	1-4, 6-10
Y	WO 97/31883 A (BASF AG [DE]; BAUR KARL GERHARD [DE]; FISCHER ROLF [DE]; PINKOS ROLF []) 4 September 1997 (1997-09-04) cited in the application the whole document	1-4, 6-10
A	DE 101 00 552 A1 (BASF AG [DE]) 11 July 2002 (2002-07-11) paragraphs [0003], [0012]; claim 22	1-10
A	DE 103 08 489 A1 (BASF AG [DE]) 9 September 2004 (2004-09-09) paragraphs [0048], [0049], [0068]	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

24 Februar 2009

Date of mailing of the international search report

05/03/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rudolf, Manfred

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/064608

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1140184	A	15-01-1969 NONE	
<hr/>			
WO 9731883	A	04-09-1997	
		AT 192730 T	15-05-2000
		CN 1211969 A	24-03-1999
		EP 0883591 A1	16-12-1998
		ES 2147435 T3	01-09-2000
		GR 3033955 T3	30-11-2000
		JP 4107396 B2	25-06-2008
		JP 2000506134 T	23-05-2000
		PT 883591 T	31-10-2000
		US 5981769 A	09-11-1999
<hr/>			
DE 10100552	A1	11-07-2002	
		AT 322471 T	15-04-2006
		AU 2002242651 A1	24-07-2002
		CA 2433073 A1	18-07-2002
		CN 1484627 A	24-03-2004
		WO 02055460 A1	18-07-2002
		EP 1351909 A1	15-10-2003
		ES 2261635 T3	16-11-2006
		JP 2004517136 T	10-06-2004
		KR 20030093194 A	06-12-2003
		US 2004040829 A1	04-03-2004
<hr/>			
DE 10308489	A1	09-09-2004	
		WO 2004076395 A1	10-09-2004
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/064608

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D313/04

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 1 140 184 A (CHISSO CORP) 15. Januar 1969 (1969-01-15) Seite 1, Zeilen 62-65; Ansprüche 1,7 Seite 2, Zeilen 30-79	1-4,6-10
Y	WO 97/31883 A (BASF AG [DE]; BAUR KARL GERHARD [DE]; FISCHER ROLF [DE]; PINKOS ROLF []) 4. September 1997 (1997-09-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-4,6-10
A	DE 101 00 552 A1 (BASF AG [DE]) 11. Juli 2002 (2002-07-11) Absätze [0003], [0012]; Anspruch 22	1-10
A	DE 103 08 489 A1 (BASF AG [DE]) 9. September 2004 (2004-09-09) Absätze [0048], [0049], [0068]	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angebenen 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 naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. Februar 2009	05/03/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280-HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rudolf, Manfred
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/064608

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1140184	A	15-01-1969	KEINE	
WO 9731883	A	04-09-1997	AT 192730 T	15-05-2000
			CN 1211969 A	24-03-1999
			EP 0883591 A1	16-12-1998
			ES 2147435 T3	01-09-2000
			GR 3033955 T3	30-11-2000
			JP 4107396 B2	25-06-2008
			JP 2000506134 T	23-05-2000
			PT 883591 T	31-10-2000
			US 5981769 A	09-11-1999
DE 10100552	A1	11-07-2002	AT 322471 T	15-04-2006
			AU 2002242651 A1	24-07-2002
			CA 2433073 A1	18-07-2002
			CN 1484627 A	24-03-2004
			WO 02055460 A1	18-07-2002
			EP 1351909 A1	15-10-2003
			ES 2261635 T3	16-11-2006
			JP 2004517136 T	10-06-2004
			KR 20030093194 A	06-12-2003
			US 2004040829 A1	04-03-2004
DE 10308489	A1	09-09-2004	WO 2004076395 A1	10-09-2004