

(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  
3. Juni 2011 (03.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/064155 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 29/80 (2006.01) C07C 27/28 (2006.01)  
C07C 31/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/067881

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. November 2010 (22.11.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102009047196.0  
26. November 2009 (26.11.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PINKOS, Rolf  
[DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE).

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

(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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,6-HEXANEDIOL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,6-HEXANDIOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 1,6-hexanediol, a hexanediol having a nitrogen weight of less than 5 ppm being obtained. The invention further relates to 1,6-hexanediol having a nitrogen content of less than 5 ppm and to the use of said 1,6-hexanediol for producing polymers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol, wobei ein Hexandiol mit einem Stickstoffgewichtsanteil von weniger als 5 ppm erhalten wird, 1,6-Hexandiol mit einem Stickstoffgewichtsanteil von kleiner 5 ppm sowie die Verwendung dieses 1,6-Hexandiols zur Herstellung von Polymeren.



WO 2011/064155 A1

## Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol, wobei ein Hexandiol mit einem Stickstoffgewichtsanteil von weniger als 5 ppm erhalten wird, 1,6-Hexandiol mit einem Stickstoffgewichtsanteil von kleiner 5 ppm sowie die Verwendung dieses 1,6-Hexandiols zur Herstellung von Polymeren.
- 10 Es besteht ein großer Bedarf an 1,6-Hexandiol, das für die Herstellung von Polyurethanen keine katalytischen Mengen an Aminen aufweist, da diese katalytischen Mengen von Aminen zu erheblichen Nebenprodukten führen, die die Umsetzung zum Polyurethan behindern.
- 15 DE 10112117 A1 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von stickstoffhaltigen Verbindungen unter Verwendung von sauren und/oder basischen Ionenaustauschern. Der Stickstoffgewichtsanteil wird hierbei mittels eines CPR-Werts (controlled polymerization rate) ermittelt. Dieses Reinigungsverfahren hat den Nachteil, dass der Einsatz von sauren und/oder basischen Ionenaustauschern zu erhöhten Kosten führt, da die Ionenaustauscher an sich Kosten bedeuten, als auch ihr Einsatz ein erhöhten Einsatz von Lösungsmitteln bedeuten, da die Ionenaustauscher nur endlich einsetzbar sind und immer wieder regeneriert werden müssen. Dazu ist, um Produktverluste zu vermeiden, ein Spülen des Ionenaustauschers notwendig, was zusätzlichen Einsatz von Lösungsmitteln bzw. Regeneriermedien erfordert. Da 1,6-Hexandiol unter Normalbedingungen fest ist, muss der Zulauf zum Ionenaustauscher zusätzlich beheizt werden, damit eine Umsetzung am Ionenaustauscher überhaupt möglich ist. Somit weist das Verfahren zur Reinigung von Polyalkoholen in D2 101112114 A1 erhebliche Nachteile auf. Des Weiteren wird in DE 101112114 A1 die Entfernung von stickstoffhaltigen Verbindungen aus 1,6-Hexandiol nicht beschrieben.
- 20
- 25
- 30 Bei der Herstellung von 1,6-Hexandiol wird von den entsprechenden Cyclo-C<sub>6</sub>-Alkanen, Alkoholen, Ketonen und/oder Mischungen dieser Verbindungen ausgegangen, die entweder in Gegenwart von Salpetersäure oxidiert werden und/oder einer Oxidation mit anschließender Wasserextraktion des organischen Stoffstromes unterzogen werden.
- 35
- Bei 1,6-Hexandiol werden so Adipinsäure enthaltende Ströme produziert, die z. B. ausgehend von Cyclohexanol und/oder Cyclohexanon durch Oxidation mit Salpetersäure gewonnen werden. Unter Adipinsäure enthaltende Ströme versteht man solche, die
- 40 Adipinsäure selbst aber auch Adipinsäure in Form ihrer Ester enthalten können. Bei der Oxidation kann sowohl die durch die Oxidation gewonnene Adipinsäure, als auch das nach weitgehender Abtrennung der Adipinsäure übrigbleibende Gemisch, das Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure enthält, eingesetzt werden.

Ferner sind prinzipiell auch andere Quellen für Adipinsäure oder adipinsäurehaltige Stoffströme zu nennen, die auch mit den vorgenannten Stoffströmen gemischt werden können, wie z.B. solche, die man durch Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol/Cyclohexanon-Gemischen und anschließende Wassereextraktion des organischen Stoffstromes erhält.

Üblicherweise enthalten die vorgenannten Ströme Verunreinigungen, die im Falle der Oxidation von Cyclohexanol/Cyclohexanon durch die Oxidation mit Salpetersäure entstehen und Stickstoff enthalten. Auch in den Wassereextrakten nach der Oxidation von Cyclohexan mit Luft finden sich Stickstoff-Komponenten als unerwünschte Nebenkomp-

ponenten. Diese Stickstoffverbindungen, die beispielsweise als Nitrogruppe, Amide oder als Ammoniumion vorliegen können, sind in der Lage, während der Hydrierung von adipinsäurehaltigen Strömen, die auch verestert sein können, Amine zu bilden. Beispielsweise können Nitroverbindungen direkt zu Aminen und/oder Amiden hydriert werden. Ammoniumionen können während der Hydrierung entstandene Alkohole aminieren.

Amine sind basische Komponenten und sind als solche in 1,6-Hexandiol unerwünscht, da sie bei den Anwendungen unerwünschte Eigenschaften haben. So können diese Amine beispielsweise bei der Herstellung von Polyurethanen katalytisch wirken, so dass die Prozesskontrolle zur Herstellung eines Produktes mit genau definierten Eigenschaften schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist. Es kann vorkommen, dass ganze Produktionschargen entsorgt werden müssen. Prinzipiell gilt das auch bei der Herstellung von Polyestern oder Polyesteralkohole, die dann wiederum weiter mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt werden.

Eine Möglichkeit festzustellen, ob in 1,6-Hexandiol unerwünschte N-haltige Verbindungen in Form von basisch wirkenden Aminen vorhanden sind, ist die Bestimmung des sog. CPR-Werts (controlled polymerization rate). Der Gehalt von basisch wirkendem Amin ist folgendermaßen mit dem CPR-Wert gekoppelt und kann, wie am Beispiel von 1,6-Hexandiol erklärt, bestimmt werden:

30 g 1,6-Hexandiol werden in 100 ml einer Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol (0,001 mol/l) gelöst und 15 min gerührt. Diese Lösung wird beispielsweise mit einem Titroprozessor 682 TM der Firma Metrohm, Herison, Schweiz, potentiometrisch mit 0,01 N Salzsäure bis zum Endpunkt titriert. Der Titroprozessor 682 ist mit zwei pH-Elektroden, einer Glaselektrode (3 M KCl, Metrohm 6.0133.100) und einer Ag/AgCl/LiCl-Elektrode (Alkohol, Metrohm 6.0726.100) ausgestattet. Mit einer Vergleichslösung bestehend aus 100 ml einer Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol (0,001 mol/l) wird entsprechend verfahren, um den Blindwert zu bestimmen.

Der CPR-Wert wird aus beiden Ergebnissen der potentiometrischen Titration wie folgt bestimmt:

$$\text{CPR} = 10 \times (V1 - V2), \text{ wobei}$$

V1 dem Verbrauch an 0,01 N Salzsäure in der Polyalkohol-Probe,  
V2 dem Verbrauch im Vergleich (Blindwert) und  
10 dem Berechnungsfaktor in Übereinstimmung mit JIS (Japan Industrial Standard) K 1557-1970 entspricht.

5

Beispielsweise befinden sich bei einem CPR-Wert von 10, d.h. einem netto Salzsäureverbrauch von 1 g 0,01 molarer HCL ca. 5 ppm N im 1,6 Hexandiol. Ein solcher CPR-Wert von 10, d.h. ein N-Gehalt von 5 ppm stellt bereits ein unerwünscht hohes Niveau dar und kann in nachfolgenden Polyurethanreaktionen schon erhebliche Nebenreaktionen verursachen.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereit zu stellen, das es ermöglicht, 1,6-Hexandiol herzustellen, das einen CPR-Wert von kleiner 10 aufweist, ohne erhöhten Mehraufwand und Kosten mit zusätzlichen Lösungsmitteln und/oder sauren und/oder basischen Ionenaustauschern aufbringen zu müssen. Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Reinigung von 1,6-Hexandiol umfassend folgende Schritte

15

20

- I) Bereitstellung einer Mischung, die 1,6-Hexandiol enthält
- II) Destillation dieser Mischung aus Schritt I
- III) Auffangen eines 1,6-Hexandiols mit einem Stickstoffanteil von weniger als 5 ppm,

25

wobei vor und/oder während der Destillation in Schritt II mehr als 500 ppm an Carbonsäuren und/oder Ester enthalten sind, die einen höheren Siedepunkt als 1,6-Hexandiol aufweisen und bei Temperaturen von  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  wenigstens 5 min lang in Kontakt mit dem 1,6-Hexandiol stehen.

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es notwendig, dass die zu destillierende Mischung aus Schritt I des erfindungsgemäßen Verfahrens neben 1,6-Hexandiol auch Carbonsäuren und/oder Ester enthält, die einen höheren Siedepunkt als 1,6-Hexandiol selber aufweisen. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die in Schritt I) eingesetzte Mischung neben dem 1,6-Hexandiol bereits Carbonsäuren und/oder Ester enthält, die mit 1,6-Hexandiol höhersiedende Ester bildet oder aber vor und/oder während der Destillation in Schritt II, der Mischung aus Schritt I entweder Carbonsäuren und/oder Ester, die einen höheren Siedepunkt als 1,6-Hexandiol aufweisen (Hochsieder), zugesetzt werden oder aber Carbonsäuren und/oder Estern zugegeben werden, die mit einem Teil des 1,6-Hexandiols zu Estern umgesetzt werden, die nach der Umsetzung einen höheren Siedepunkt als 1,6-Hexandiol aufweisen. Es können auch Mischungen aus Hochsiedern und Carbonsäuren und/oder Estern, die mit 1,6-Hexandiol höher als 1,6-Hexandiol selber siedende Ester bilden, eingesetzt werden.

40

Wenn vor und/oder während der eigentlichen Destillation nach Schritt II solche Hochsieder oder Carbonsäuren und/oder Ester hinzugegeben werden, die mit dem 1,6-Hexandiol selber solche höhersiedenden Ester bilden, dann muss die Destillation so geführt werden, dass diese Hochsieder und/oder höhersiedenden Ester mit dem 1,6-Hexandiol in der Mischung aus Schritt I für eine bestimmte Zeit in Kontakt stehen, bevor das 1,6-Hexandiol abdestilliert wird. Diese Kontaktzeit muss während der Destillation bei einem Temperaturbereich von  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  wenigstens 5 min betragen. Bevorzugt ist eine Kontaktzeit von  $\geq 10$  Minuten, besonders bevorzugt ist eine Kontaktzeit von  $\geq 15$  Minuten. Unter Kontaktzeit versteht man die Zeit, in der das 1,6-Hexandiol mit dem Hochsieder und/oder den höhersiedenden Estern innerhalb der Kolonne in flüssigem oder gasförmigen Zustand in Kontakt steht. Der Kontaktraum in dem das 1,6-Hexandiol mit dem Hochsieder und/oder den höhersiedenden Estern in Kontakt stehen muss, ist die gesamte Kolonne sowie die dazu gehörigen Rohrleitungen und gegebenenfalls der Verdampfer. Der Kontaktraum umfasst somit die Packung innerhalb der Kolonne, die Sammler und Verteiler, sowie die hierzu gehörigen Rohrleitungen, den Kolonnensumpf als auch einen gegebenenfalls angeschlossenen Verdampfer und die Rohrleitung zu diesem.

Die Temperatur während der Kontaktzeit sollte  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt mindestens  $120^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $140^{\circ}\text{C}$  sein.

Die Carbonsäuren und/oder Estern die gegebenenfalls der Mischung aus Schritt I vor der Destillation nach Schritt II zugegeben werden, sind dabei ausgewählt aus der Gruppe von Adipinsäure, Adipinsäureestern, 6-Hydroxycapronsäure, 6-Hydroxycapronsäureestern. Besonders bevorzugt sind die Ester, die ausgewählt sind aus der Gruppe von Adipinsäuredimethylester, 6-Hydroxycapronsäuremethylester, Adipinsäure-1,6-hexandiol-methylester, Adipinsäure-di-1,6-hexandiolester, 6-Hydroxycapronsäure-1,6-hexandiolester und Mischungen dieser Ester.

Die Menge der Carbonsäuren und/oder Estern, die mit dem 1,6-Hexandiol zu den höhersiedenden Estern umgesetzt werden als auch die Menge an zugesetzten Hochsiedern sowie die Menge an Mischungen aus zugesetzten Hochsiedern und Carbonsäuren und/oder Estern, die mit dem 1,6-Hexandiol zu den höhersiedenden Estern umgesetzt werden, liegen im Bereich  $\geq 500$  ppm, bevorzugt liegt die Menge im Bereich von  $\geq 1000$  ppm, besonders bevorzugt  $\geq 1500$  ppm, bezogen auf die Menge an zu destillierendem 1,6-Hexandiol.

Die Drücke bei der Destillation liegen bevorzugt zwischen 5 und 3000 mbar absolut. Bevor es zur eigentlichen Destillation nach Schritt II des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt, können gegebenenfalls andere Verbindungen vorher abdestilliert werden. Dies sind vor allem solche Verbindungen, die einen um mindestens  $50^{\circ}\text{C}$  niedrigeren Siedepunkt haben als das 1,6-Hexandiol selbst und als Leichtsieder bezeichnet wer-

den. Bevorzugt sind die Leichtsieder ausgewählt aus der Gruppe von Methanol, Wasser, Dimethylether, 1-Hexanol und 1-Methoxy-6-hydroxyhexan. Die Abtrennung der Leichtsieder kann in einer gesonderten Kolonne erfolgen, die der Destillation nach Schritt II vorgelagert ist. Innerhalb dieser Kolonne zur Abtrennung der Leichtsieder liegt  
5 der Druck, wenn beispielsweise Methanol und/oder Wasser abgetrennt werden soll, zwischen 200 und 3000 mbar absolut, wenn 1,6-Hexandiol von Hochsiedern und/oder den höhersiedenden Estern abgetrennt werden soll, so liegt der Druck während dieser Destillation zwischen 5, bevorzugt 10 und 500 mbar absolut, bevorzugt zwischen 20 und 300 mbar absolut, besonders bevorzugt zwischen 30 und 200 mbar absolut.  
10 Die Destillationen können als batch-Prozess oder kontinuierlich erfolgen, bevorzugt ist allerdings der kontinuierliche Betrieb, vor allem dann, wenn das 1,6-Hexandiol in technischen Mengen produziert werden soll.

Zur Herstellung von 1,6-Hexandiol mit einem Stickstoffgewichtsanteil von kleiner 5 ppm  
15 wird von Adipinsäure ausgegangen, die entweder durch Oxidation von Cyclohexanol und/oder Cyclohexanon mittels Salpetersäure, durch Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol/Cyclohexanon-Gemischen und anschließende Wasserextraktion des organischen Stoffstromes oder durch Oxidation von Cyclohexan mit Luft und anschließender Wasserextraktion hergestellt wurde. Hierbei wird die in diesen Lösungen ent-  
20 haltene Adipinsäure mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe von Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, Pentanole, Hexanole, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Tridecanol, Pentadecanol oder Mischungen aus den Alkoholen, bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol und 1,6-Hexandiol verestert. Besonders bevorzugt sind Methanol und 1,6-  
25 Hexandiol zur Veresterung. Die anschließende Hydrierung kann in der Gasphase oder in der Flüssigphase erfolgen.

Wenn die nachfolgende Hydrierung in der Gasphase erfolgen soll, ist Methanol als Alkohol zur Veresterung bevorzugt.  
30

Soll in der Flüssigphase hydriert werden, ist neben Methanol auch 1,6-Hexandiol bevorzugt.

Dabei wird der Alkohol mindestens äquimolar zu den Carboxylgruppen der Adipinsäure  
35 und gegebenenfalls anderen anwesenden Carboxylgruppen anderer Säuren eingesetzt. Bevorzugt ist jedoch ein molarer Alkoholüberschuss pro Carboxylgruppe von mindestens 2.

Dabei kann die Veresterung ohne zugesetzten Katalysator ablaufen, bevorzugt ist jedoch, zumindest nach einem Säureumsatz von 50 Gew.-%, einen Katalysator zu verwenden. Dies können beispielsweise Schwefelsäure oder Sulfonsäuren sein, jedoch auch saure Feststoffe wie z.B. Ionentauscher, meist auf Sulfonsäurebasis.  
40

Das entstehende Reaktionswasser wird vorzugsweise während der Veresterung, z.B. destillativ, abgetrennt. Dabei wird auch Alkohol mitgeführt. Deshalb ist es bevorzugt, das Alkohol-Wasser-Gemisch separat aufzudestillieren und den Alkohol zurückzuführen.

5

Je nach Veresterungstechnologie kann der Adipinsäuredialkylester bereits für die Hydrierung einsatzfähig anfallen, es kann aber auch sein, dass noch Alkohol und Wasser abgetrennt werden müssen bzw. der Adipinsäuredialkylester destillativ gereinigt werden muss, um von nicht vollständig umgesetzter Säure abzutrennen, die entweder entsorgt wird, oder bevorzugt, gegebenenfalls unter Ausschleusung eines geringen Prozentsatzes, zur Vermeidung von Aufpegelung, von unerwünschten Komponenten, in die Veresterung rückgeführt wird. Der gegebenenfalls gereinigte Adipinsäuredialkylester wird anschließend hydriert.

10

15 Dies kann in der Flüssigphase oder Gasphase bevorzugt an Cu-haltigen Katalysatoren geschehen.

Bei der Flüssigphasenhydrierung werden bevorzugt Drücke von 100 – 330 bar absolut angewendet, bevorzugt sind 150 – 270 bar Überdruck, in der Gasphase sind 5 bis 100 bar Überdruck sinnvoll, besonders bevorzugt sind 20 bis 70 bar.

20

Vorteilhaft ist es, wenn die Hydrierung im Hydrieraustrag noch Carboxylgruppen, bevorzugt Ester enthält. Dies können z.B. Adipinsäuredimethylester, 6-Hydroxycapronsäuremethylester, Adipinsäure-1,6-hexandiol-methylester, Adipinsäuredi-1,6-hexandiolester und/oder 6-Hydroxycapronsäure-1,6-hexandiolester sein. Sollten ausschließlich oder nahezu ausschließlich Adipinsäuredimethylester und/oder 6-Hydroxycapronsäuremethylester als Carboxylgruppen-haltige Verbindungen im Hydrieraustrag sein, so ist in der oder den nachfolgenden Destillationsstufen, oder in einer separaten Stufe dafür zu sorgen, dass diese Ester zumindest nicht vollständig von 1,6-Hexandiol abdestilliert werden. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden diese Ester mit dem 1,6-Hexandiol bei Temperaturen von  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  zu entsprechenden höher als 1,6-Hexandiol selbst siedenden Estern umgesetzt. Diese entsprechenden höhersiedenden Ester sind ausgewählt aus der Gruppe von Adipinsäure-1,6-hexandiol-methylester, Adipinsäuredi-1,6-hexandiolester und/oder 6-Hydroxycapronsäure-1,6-hexandiolester. Der Gehalt dieser hochsiedenden Ester bezogen auf den Gehalt an 1,6-Hexandiol beträgt zumindest 500 ppm, bevorzugt  $\geq 1000$  ppm, besonders bevorzugt  $\geq 1500$  ppm. Die Umsetzung von Adipinsäuredimethylester und 6-Hydroxycapronsäuremethylester mit 1,6-Hexandiol kann entweder rein thermisch erfolgen, oder durch Anwesenheit von katalytisch wirkenden Verbindungen, wie Säuren oder Basen. Bevorzugt ist die thermische Variante bei der die Temperatur  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  ist und eine Kontaktzeit zwischen den Estern und 1,6-Hexandiol von wenigstens 5 Minuten bestehen muss. Bevorzugt sind Temperaturen  $\geq 120^{\circ}\text{C}$  sowie Kontaktzeiten von  $\geq 10$  Minuten.

25

30

35

40

In einer bevorzugten Ausführungsform, sofern Methylester in die Hydrierung eingesetzt wurden, ist vor dieser Kontaktzeit das Methanol bereits zumindest zu 50 % destillativ entfernt worden. Bevorzugt wird dies mit der Stufe zur Entfernung von Methanol kombiniert, die der eigentlichen Destillation nach Schritt II vorgelagert ist.

5

- Das Stoffgemisch, das 1,6-Hexandiol, die Hochsieder, höhersiedenden Ester und gegebenenfalls Leichtsieder enthält, wird destillativ aufgetrennt. Bevorzugt werden dabei in einer ersten Destillationseinheit, z.B. einer kontinuierlich betriebenen Kolonne, Verbindungen die einen niedrigeren Siedepunkt als 1,6-Hexandiol wie z.B. die Leichtsieder wie Methanol destillativ abgetrennt. Nebenprodukte wie z.B. Wasser und Dimethylether fallen dabei zusammen mit dem Methanol an. Bei der Destillation wird die Energie bevorzugt über den Sumpf der Kolonne eingebracht, beispielsweise über einen Sumpfumlauf. Die Temperatur des Sumpfes sollte mindestens 100°C betragen. Es ist auch vorteilhaft, die Zulauftemperatur zur Kolonne oberhalb von 20 °C zu halten, beispielsweise auf dem Niveau bei dem die Hydrierausträge anfallen, damit deren thermische Energie in der Kolonne mitgenutzt werden kann. Die mittlere Verweilzeit des 1,6-Hexandiols zusammen mit den vorgenannten Hochsiedern und höhersiedenden Estern beträgt in dieser Kolonne bei Temperaturen von mindestens 100°C zumindest 5 Minuten. Dieser 1,6-Hexandiol-haltige Strom wird vorteilhaft in einer weiteren Kolonne zu 1,6-Hexandiol mit einem Stickstoffgewichtsanteil von weniger als 5 ppm verarbeitet. Dabei kann z.B. eine Trennwandkolonne oder eine Kolonne mit einem Seitenabzug verwendet werden, bei der Leichtsieder wie z.B. 1-Hexanol, 1-Methoxy-6-hydroxyhexan zusammen mit möglichst wenig 1,6-Hexandiol über Kopf abdestilliert wird, über Sumpf Hochsieder und/oder höhersiedende Ester, die ebenfalls möglichst wenig 1,6-Hexandiol enthalten abzieht und über Seitenabzug, flüssig oder gasförmig 1,6-Hexandiol mit einem Stickstoffgehalt von weniger als 5 ppm abzieht. Bevorzugt enthält dieses 1,6-Hexandiol weniger als 3 ppm Stickstoff. Diese Kolonne wird bei Sumpftemperaturen über 100°C und mittleren Verweilzeiten von über 5 Minuten betrieben. Die stickstoffhaltigen Komponenten werden zumindest zu 50 % mit dem hochsiedenden Sumpfstrom ausgeschleust.
- Anstatt der einen Kolonne mit Seitenabzug können auch zwei getrennte Kolonnen verwendet werden, wobei in der ersten Leichtsieder über Kopf entfernt werden, in der zweiten Kolonne dann das 1,6-Hexandiol von Hochsiedern und/oder höhersiedenden Estern abdestilliert werden. Zumindest in der ersten der beiden Kolonnen wird im Sumpf eine Temperatur von mindestens 100°C bei mittleren Verweilzeiten von mindestens 5 Minuten eingestellt
- Zur Herstellung kleinerer Mengen 1,6-Hexandiols kann man auch sog. batch-Kolonnen verwenden, bei denen das Hexandiol diskontinuierlich aufgereinigt wird. Dabei werden zuerst Leichtsieder gegenüber Hexandiol abgetrennt, danach das 1,6-Hexandiol selbst. Im Sumpf verbleiben Hochsieder und höhersiedende Ester, die die Stickstoff-Komponenten enthalten.

40



Eine weitere Variante ist, nach der Hydrierung andere Carboxylgruppen haltige Komponenten ausser Carbonsäuren und Ester zuzusetzen. Diese Verbindung sind beispielsweise Aldehyde und Ketone, die mit dem 1,6-Hexandiol Verbindungen bilden, die höher siedend als das 1,6-Hexandiol selbst.

5

Wird Wasser als Lösungsmittel eingesetzt, ist es sinnvoll, die Adipinsäure selbst zu hydrieren. Als Hydrierkatalysator sind dann beispielsweise Co-, Re- und Ru-haltige Katalysatoren. Auch hier sollte der Umsatz an Carbonsäuren und/oder Estern nicht vollständig sein, so dass der Anteil an Carbonsäuren und/oder Estern im Hydrierat

10

trug bevorzugt über 500 ppm, besonders bevorzugt über 1000 ppm liegt.

Das so hergestellte 1,6-Hexandiol, das einen Stickstoff (N)-Gehalt von weniger als 5 ppm aufweist, kann in jedes Herstellungsverfahren zur Herstellung von Polymeren, bei denen Diole verwendet werden, eingesetzt werden. Da das 1,6-Hexandiol nur einen N-

15

Gehalt von weniger als 5 ppm aufweist, sind dadurch Polymere ohne Probleme erhältlich. Das erfindungsgemäße 1,6-Hexandiol wird bevorzugt für die Herstellung von Polyurethanen und Polyestern eingesetzt. Hierbei wird das 1,6-Hexandiol für die Polyurethane mit Diisocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat, Toluol-2,4-diisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorandiisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan

20

umgesetzt. Zur Herstellung von Polyestern wird das erfindungsgemäße 1,6-Hexandiol in Gegenwart von Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure eingesetzt.

## 25 Beispiele

### Beispiel 1:

Adipinsäure, erhältlich als Produkt der Oxidation von Cyclohexanol/Cyclohexanon mit Salpetersäure, mit einem Gehalt von 4 ppm Stickstoff wird mittels eines sauren Ionenaustauschers als Katalysator (Amberlite IR 120) und Methanol zu Adipinsäuredimethylester verestert. Nach vollständiger Veresterung und Abtrennung von Ionenaustauscher sowie überschüssigem Methanol wird der Ester destilliert (18 mbar, Siedepunkt 115°C) und mit einer Reinheit von 99,98 % erhalten. Der Stickstoff (N)-Gehalt im Ester betrug 4 ppm. Der Adipinsäuredimethylester wird in der Gasphase bei 60 bar und 195 – 210°C

30

an einem Kupfer-haltigen Katalysator hydriert. Dabei beträgt die Katalysatorbelastung 0,15 kg Esterfeed/Liter Katalysator pro Stunde. Der Reaktor ist ein Schachtreaktor, dem ein Verdampfer vorgeschaltet ist, bei dem der Feedstrom bei ca. 195 °C mit Hilfe eines Wasserstoffgasstroms verdampft wird. Der Wasserstoffgasstrom setzt sich aus Frischgas (4,5 Mol/Mol Adipinsäuredimethylester) und einem Kreisgasstrom (ca. 80

35

Mol Wasserstoff/Mol Feedstrom) zusammen. Nach dem Reaktor wird das gasförmige Gemisch abgekühlt und flüssige Produkte abgezogen. Der gasförmige Austrag wird mittels Kreisgaskompressors rückgeführt. Ein kleiner Teil des Gasstroms wird als Ab-

40

gasförmige Austrag wird mittels Kreisgaskompressors rückgeführt. Ein kleiner Teil des Gasstroms wird als Ab-

- gas ausgeschleust. Der Adipinsäuredimethylesterumsatz beträgt ca. 99,9 %. Durch den Abgasstrom ging etwas Methanol verloren. Die gesammelten Austräge (ca. 30 Gew.-% Methanol, ca. 68 Gew.-% 1,6-Hexandiol, ca. 0,5 Gew.-% 6-Hydroxycapronsäuremethylester und 0,06 Gew.-% 6-Hydroxycapronsäurehexandiolester, ca. 0,3 Gew.-% Hexanol, 0,1 Gew.-% Adipinsäuredimethylester, Rest jeweils unter 0,1 Gew.-%) weisen einen N-Gehalt von 5 ppm auf und werden destillativ aufgearbeitet. Dabei wird zuerst überwiegend Methanol bei Sumpftemperaturen bis 140 °C und Drücken von 1013 mbar absolut bis 100 mbar innerhalb einer Stunde entfernt. Der verbleibende Sumpf (ca. 0,08 Gew.-% Adipinsäure-1,6-hexandiol-methylester, 0,02 Gew.-% Adipinsäuredi-1,6-hexandiolester, 0,3 Gew.-% 6-Hydroxycapronsäure-1,6-hexandiolester) wird innerhalb von zwei Stunden diskontinuierlich in einer Destillationskolonne (1 m Füllkörperkolonne, Rücklaufverhältnis 5, kein Luftzutritt) bei 100 mbar absolut und Sumpftemperaturen von ca. 185 °C fraktioniert destilliert. Nach Abtrennung von Leichtsiedern wie Restmethanol und Hexanol gewinnt man 1,6-Hexandiol in einer Destillationsausbeute von ca. 90 % mit einer Reinheit von 99,9 % und einem N-Gehalt von 1 ppm. Der N-Gehalt im verbleibenden Sumpf liegt bei 15 ppm.

#### Vergleichsbeispiel 1:

- Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass in der Hydrierung zusätzlich ein zweiter Reaktor eingebaut wird, der in Ausmaß und Inhalt dem ersten entspricht und nach dem ersten Reaktor durchströmt wird. Entsprechend geht die Katalysatorbelastung auf 0,75 zurück. Der Umsatz an Adipinsäuredimethylester war praktisch vollständig, neben Methanol und Hexandiol fanden sich 6-Hydroxycapronsäureester in Form von Methyl- und Hexandiolester in Mengen unter 0,03 Gew.-%, ca. 0,6 Gew.-% Hexanol, Rest jeweils unter 0,05 Gew.-%. Der Austrag weist wiederum einen N-Gehalt von 5 ppm auf. Es wird wie in Beispiel 1 1,6-Hexandiol weiter aufbereitet. Das resultierende 1,6-Hexandiol wies einen N-Gehalt von 5 ppm, das Sumpfprodukt von 7 ppm auf.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol umfassend folgende Schritte
  - I) Bereitstellung einer Mischung, die 1,6-Hexandiol enthält
  - II) Destillation dieser Mischung aus Schritt I
  - III) Auffangen eines 1,6-Hexandiols mit einem Stickstoffanteil von weniger als 5 ppm,

wobei vor und/oder während der Destillation in Schritt II mehr als 500 ppm an Carbonsäuren und/oder Ester enthalten sind, die einen höheren Siedepunkt als 1,6-Hexandiol aufweisen und bei Temperaturen von  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  wenigstens 5 min lang in Kontakt mit dem 1,6-Hexandiol stehen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Carbonsäuren und/oder Ester, die einen höheren Siedepunkt als 1,6-Hexandiol aufweisen, vor der Destillation nach Schritt II zur Mischung gegeben werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die Destillation in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Destillation im Bereich von 10 bis 3000 mbar durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Destillation in Schritt II) batchweise durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Destillation in Schritt II) kontinuierlich durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Umsetzung in Schritt II) in Gegenwart von Estern durchgeführt wird.
8. 1,6-Hexandiol mit einem Stickstoffgewichtsanteil von kleiner 5 ppm erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Verwendung des 1,6-Hexandiols aus Anspruch 8 zur Herstellung von Polymeren.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/067881

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C29/80 C07C31/20 C07C27/28  
ADD.

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)  
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)

EPO-Internal, 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.
X	WO 97/31882 A1 (BASF AG [DE]; BAUR KARL GERHARD [DE]; FISCHER ROLF [DE]; PINKOS ROLF []) 4 September 1997 (1997-09-04) page 1, lines 19-21 page 14, lines 19-44	1,3-9
X	US 6 426 438 B1 (FISCHER ROLF HARTMUTH [DE] ET AL) 30 July 2002 (2002-07-30) column 4, line 45 - line 65 column 5, line 20 - line 22 example 1	1,3-9



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

22 February 2011

Date of mailing of the international search report

28/02/2011

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

Delanghe, Patrick

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/067881

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9731882	A1	04-09-1997	CN 1212681 A	31-03-1999
			EP 0883590 A1	16-12-1998
			ES 2156363 T3	16-06-2001
			JP 2000505468 T	09-05-2000
			JP 2009001579 A	08-01-2009
			KR 19990087423 A	27-12-1999
			US 6008418 A	28-12-1999
-----				
US 6426438	B1	30-07-2002	CA 2297724 A1	27-05-1999
			CN 1257470 A	21-06-2000
			DE 19750532 A1	20-05-1999
			WO 9925672 A1	27-05-1999
			EP 1030827 A1	30-08-2000
			ES 2174509 T3	01-11-2002
			JP 2001523653 T	27-11-2001
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C07C29/80 C07C31/20 C07C27/28  
 ADD.

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

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/31882 A1 (BASF AG [DE]; BAUR KARL GERHARD [DE]; FISCHER ROLF [DE]; PINKOS ROLF []) 4. September 1997 (1997-09-04) Seite 1, Zeilen 19-21 Seite 14, Zeilen 19-44 -----	1,3-9
X	US 6 426 438 B1 (FISCHER ROLF HARTMUTH [DE] ET AL) 30. Juli 2002 (2002-07-30) Spalte 4, Zeile 45 - Zeile 65 Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 22 Beispiel 1 -----	1,3-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* 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 naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Februar 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/02/2011

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

Delanghe, Patrick

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/067881

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9731882	A1	04-09-1997	CN 1212681 A 31-03-1999
			EP 0883590 A1 16-12-1998
			ES 2156363 T3 16-06-2001
			JP 2000505468 T 09-05-2000
			JP 2009001579 A 08-01-2009
			KR 19990087423 A 27-12-1999
			US 6008418 A 28-12-1999
-----			
US 6426438	B1	30-07-2002	CA 2297724 A1 27-05-1999
			CN 1257470 A 21-06-2000
			DE 19750532 A1 20-05-1999
			WO 9925672 A1 27-05-1999
			EP 1030827 A1 30-08-2000
			ES 2174509 T3 01-11-2002
			JP 2001523653 T 27-11-2001
-----			