

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Rutina: am: 07/07/03 00:00:00

Fecha: 7/07/03

Fecha (UTC): 07/07/03 17:19:26

Trasite : 011 PCT-OTEN 379 FACE KACE 411 PRESENTAC

Superintendencia: 2003 DIVISION DE REVISOR DE EXAMENES

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:**1**☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I.☒ Capítulo II.**2****SOLICITANTE
(71)**

Nombre: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de la República Federal de Alemania.

Dirección: 67056 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania.

Domicilio: Ludwigshafen,
República Federal de Alemania.

IDENTIFICACIÓNC.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 217 92 11
E-mail: clientes@camyo.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓNC.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 438.019 T.P 31.929**4****INVENTOR (ES)
(72)**

1. Dr. Thomas Genger
Carl-Bosch-Str. 38,
67083 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania.
3. Dr. Joost-Willem SNOECK
Enggasse 20,
67434 Neustadt an der Weinstrasse,
República Federal de Alemania.
5. Jens BECKER
Lessingstr. 20,
67304 Eisenberg,
República Federal de Alemania.

2. Dr. Carsten OOST
Eichenplatz 20,
67098 Bad Dürkheim,
República Federal de Alemania.
4. Manfred STROEZEL
Möhlenweg 57,
68549 Ilvesheim,
República Federal de Alemania.
6. Dr. Wilfried BERNING
Rud-Stephan-Allee 9,
67549 Worms,
República Federal de Alemania.

5**PCT (86)**Solicitud Internacional No. PCT/EP2003/008407Fecha: 30 de julio de 2003Publicación Internacional No. WO 2004/020083 A1Fecha: 11 de marzo de 2004**6****Título (54)****PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN****7****Clasificación Internacional (51) B01J 19/00****8****Prioridad**SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

DE.

(32) Fecha

30 de agosto de 2002

(31) Número de Solicitud

102 40 816.5**9****Comprobante de pag No.: 05 - 16.959**Fecha: 7 de marzo de 2005

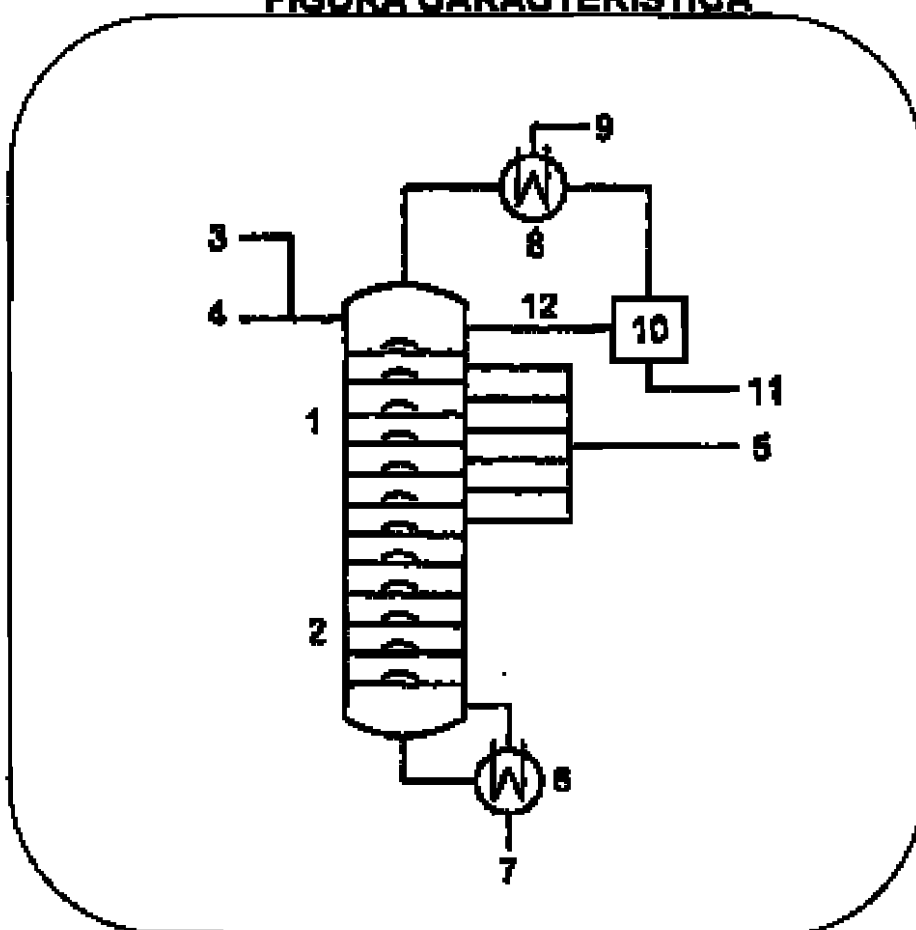
Anexos:

10

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 443.000.co.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredita la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otras

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA:

Emilio Ferrero

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.829

Unterschrift
ppa. Richters



U.R.Nr. 1407/89

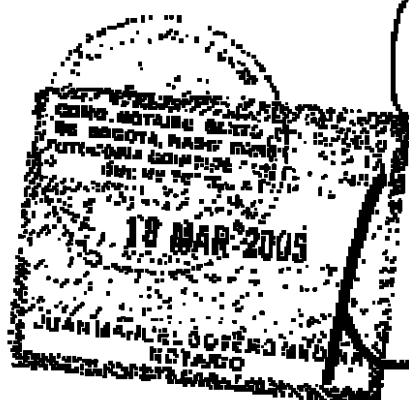
Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorst.
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:

1. Dr. Gunther W e l z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein.

Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich
bekannt.

Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



Th. Walter
Notarassessor
am Amtsgericht des Vorst.
des Notars Dr. G. Richter

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

Thomas Walter

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

Franz Serfas

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM

LOZ KATZENHAGEN
18.03.89
Befugnisse des Not. Dr. G. Richter



El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt
am Main, República Federal de Alemania, vistos los
documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejerce las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía BASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s)-----
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas-----
----- es(son) su(s) represen-
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

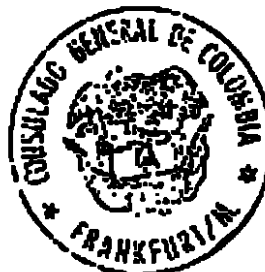
Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M. 06 APR 1989

M-0077

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Por \$4.60 de Ley E. S. N. N.



Martha Niño de Sando
Cónsul General de Colombia

SECRETARIA DE RELACIONES EXTERIORES

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

29 ABR 1988 No. 85664

En el día
Martha Nieto
cuyo libro aparece al pie del presente
documento, dándose fe en este acto
de legalización en el presente.

Enrique Nieto
LUGAR DE FIRMADO ACUÑA
SECRETARIA DE RELACIONES EXTERIORES

COMO ESTAMPADO DEL ENCUBO
DE REGISTRO NACIONAL QUE LA
FOTOCOPIA ENVIADA CON EL ORIGINAL
QUE SE ENVIÓ A LA
18 MAR 2005
N.A. SECRETARIA DE RELACIONES EXTERIORES



COMO NOTARIO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE ME FUE PRESENTADO
18 MAR 2005
JUAN CARLOS MEDINA

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.

TRADUCCION OFICIAL NO. 2036

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

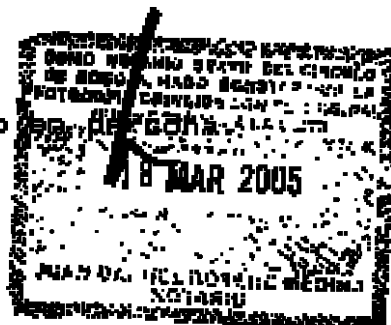
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco



LUZ ARIAS DE HEREDIA
BOGOTÁ, D.C. NOTARÍA PÚBLICA
BOGOTÁ, D.C. NOTARÍA PÚBLICA
BOGOTÁ, D.C. NOTARÍA PÚBLICA

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wlzel y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1929

(Sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

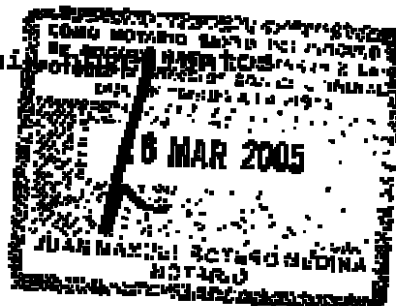
Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil ochenta y nueve



JUZ MARIAGA DE HERIBAN
TRUQUOTON INTERNACIONAL
Vascul-afila No. 599 J. Mariaga

8-✓
El Presidente del Tribunal Regional

Fdp.: firma ilegible (sello redondo)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Notas Derrechos 20,— DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIBA DE HERBES

TRADUCTORA E INTERPRETE JURADA

Expediente No. 499 Registrado

COLOMBIA
BOGOTÁ, D. C.
MAYO 1989

LUZ ARRIBA DE HERBES

BOGOTÁ, D. C.
MAYO 1989
18 MAR 2005
JUAN RIVERA, EL SOBERANO REGINA
NOTARIO

05 AGO. 1999

SANTAFE DE BOGOTÁ

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Legajo 28 MAR 1954 No. 82013

HACE CONSTAR

Que el señor

LUIZ DE NEVES
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeña en esa fecha
los cargos allí indicados.

COMO AUTENTICA COPIA
DE BOGOSA, HACE CONSTAR
PROTOCOLADA CORRESPONDENCIA
QUE SE ENVIÓ

18 MAR 2005

JUAN MANUEL BUSTOZ OLIVERA
FOLIO 18

Generales
Cargo Consular
Encargado

LEY 1472 DE 2004
REGLAMENTO DE LA LEY 1472 DE 2004

ESTE FORMULARIO DEBE SER COMPLETADO CON ALGUN VALOR, EN CASO CONTRARIO, SE CONSIDERARÁ EN BLANCO

881051599954

BOGOTÁ



DECLARACION Y PAGO DEL

IMPUESTO D

TIMBR
NACIONAL

16 013 01 000045 1

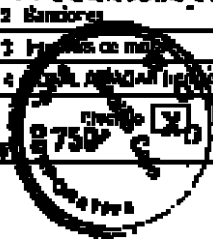
16 013 01 000045 1

1. Administración de Impuestos del		Código		2. Teléfono	
BOGOTÁ		D E		2120100	
3. Documento de identificación (marque X)		4. Apellidos y Nombres a Pagar (incluya el apellido)			
C.C. o T.I. ☐ NIT ☒ No. 860041367		CAVELIER ANDRÉS			
5. Documento de identificación (marque X)		6. Apellidos y Nombres a Pagar (incluya el apellido)			
C.C. o T.I. ☐ NIT ☒ No. 191301629		BOKERO ROCHA JATHE			
7. Dirección de la persona o entidad identificada en la cédula o		Municipio		Departamento	
Cra. 4a. No. 72-35		BOGOTÁ		CUNDINAMARCA	
8. Referencia al tipo de documento, incluyendo número, fecha, valor y naturaleza de la transacción		9. Número de identificación			
TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 28 DE 1978		1			
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER					
COLO 0361-62-218-8					

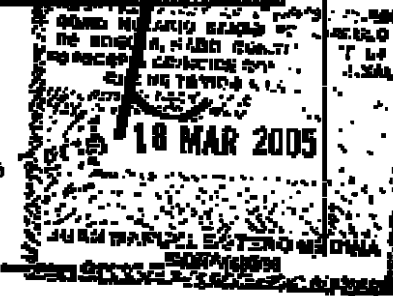
REVISADO
SINERES SOCIOEN ES
SINERES SOCIOEN ES
SINERES SOCIOEN ES

Reservado del pago	
Número	
C.C. No.	

1. VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR		VE 750	
2. Retención		VE 0	
3. Pagos de mora		VE 0	
4. TOTAL A PAGAR (suma de 1 + 2 + 3)		VE 750	



1 037 750.00



CONTRIBUYENTE

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO 5150

CARRERA 44, No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (01) 311 310100

CABLE: CAVELIERES

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 65 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

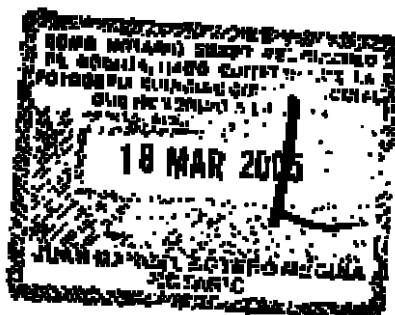
Señor Jefe,


GERMAN CAVELIER.

T.P.A. No. 632

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:





EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

**DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL**

(Art. 11a del Decreto 2782 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circuito de Santafé de Bogotá compareció, el Doctor SMILIO FERRAZ

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 678291, expedida en VALEN y la tarjeta profesional número 71.929 del Ministerio de Justicia, con el presente documento dirigido a: R.P. HUANG (MORANTE) y declaró que la firma que aparece en el documento

[Firma]
FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



**DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL**

(Art. 11a del Decreto 2782 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circuito de Santafé de Bogotá compareció, el Doctor [Firma]

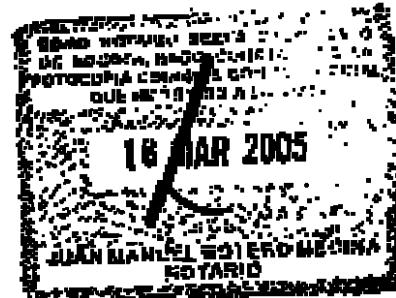
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 207292, expedida en VALEN y la tarjeta profesional número 972 del Ministerio de Justicia, con el presente documento dirigido a: DIVISIÓN DE ASUNTOS ORCENARIOS y declaró que la firma que aparece en el documento

[Firma]
FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



CESSION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

I (we), the undersigned

Thomas Gueger
Carl-Beuch-Str.38, 67063 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany
Carsten Oest
Eichenplatz 20, 67064 Bad Dürkheim
Germany
Citizen of Germany
Jens-Willem Saneck
Enggasse 20, 67434 Neustadt a.d. Weinstraße
Germany
Citizen of Belgium
Manfred Smatzel
Mühlweg 57, 68549 Irschheim
Germany
Citizen of Germany
Jens Becker
Lessingstr.20, 67304 Elsenberg
Germany
Citizen of Germany
Wilfried Dering
Rudi-Stephan-Allee 9, 67549 Worms
Germany
Citizen of Germany

domiciliado(s) en

declaro(s) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Procedimiento de oxidación

Oxidation process

declaro(s) así mismo que cederé(s) y
transmitiré(s), sin limitación, a favor de la sociedad

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

BASF Aktiengesellschaft

constituida y existente de conformidad con las leyes de

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Reinland

Germany

domiciliada en

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Alemania

67056 Ludwigshafen, Germany

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
dicha Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia.

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

Dato y firmado hoy

Given and signed this

15. Mai 2003

Firma

Signature

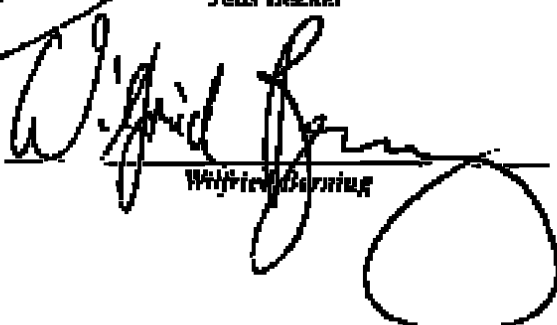

Thomas Gauger


Carlos Ortiz


David-William Saeck


Manfred Stoezel


Jeter Becker


Wilfried Darning

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

A las días del mes de de 200

On this 15th day of May 2003

ante mí, Notario Público de

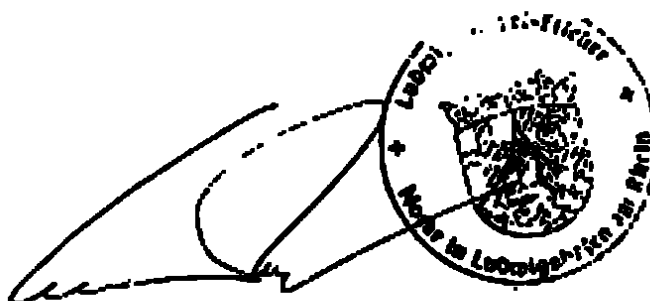
before me, a Notary Public at Ludwigshafen,
Federal Republic of Germany

compareció(en) personalmente

personally appeared Thomas Genger, Joost-Willem
Snoeck, Manfred Stroszel, Jens Becker and
Wilfried Berning

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(sun) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y
quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have)
legal capacity to execute it.



Notario Público

Notary Public

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS

WPP-X-0000-512

© 1999 Cavelier Form 01 11/98

14

Urk.B.Nr. 1195/2003

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Thomas Genger, residing at Carl-Bosch-Str. 38, 67063 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
2. Mr. Joost-Willem Snoeck, residing at Enggasse 20, 67434 Neustadt a.d. Weinstraße, Germany, personally known to me,
3. Mr. Manfred Stroezel, residing at Mühlenweg 57, 68549 Ilvesheim, Germany, personally known to me,
4. Mr. Jens Becker, residing at Lessingstr. 20, 67304 Eisenberg, Germany, personally known to me,
5. Mr. Wilfried Berning, residing at Rudi-Stephan-Allee 9, 67549 Worms, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen on Rhine, this 15th day of May, 2003



Notary Public

Wert: 5.112,92 Euro

A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Ludwig Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
Öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 20. Mai 2003
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 508-509/05

9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag

(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

TRADUCCIÓN OFICIAL 612/2005 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA Y MEDIANTE EL CUAL THOMAS GINGER, CARL-BOBCH-STR. 38 67063, LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; CARSTEN OOST, EICHENPLATZ 20, 67098 BAD DÜRKHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; JOOST-WILLEM SNOECK, ENGASSE 20, 67434 NEUSTADT A.D. WEINSTRASSE, ALEMANIA, CIUDADANO BELGA; MANFRED STROEDEL MÜHLENGWEG 57, 68549 ILVESHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; JENS BECKER LESSINGSTR. 20, 67304 EISENBERG, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; WILFRIED BERNING; RUDI-STEPHAN-ALLEE 9, 67549 WORMS, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN INVENTORES ÚNICOS Y VERDADERO DE LA INVENCION: PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN, DECLARAN POR EL PRESENTE QUE CEDEN DICHA INVENCION EN FAVOR DE BASF AKTIENGESELLSCHAFT, EMPRESA ORGANIZADA Y EXISTENTE BAJO LAS LEYES DE ALEMANIA, DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, JUNTO CON TODOS LOS DERECHOS INHERENTES Y QUE DICHA COMPAÑIA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPUBLICA DE COLOMBIA.

DADO Y FIRMADO HOY 15 DE MAYO DE 2002.

FIRMAS: THOMAS GINGER, JOOST-WILLEM SNOECK, MANFRED STROEDEL, JENS BECKER; WILFRIED BERNING

AUTENTICACIÓN NOTARIAL EN INGLÉS Y ESPAÑOL, DE FECHA 15 DE MAYO DE 2003 PARA CERTIFICAR LA COMPARECENCIA PERSONAL ANTE UN NOTARIO PÚBLICO DE LUDWIGSHAFEN, REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA, DE THOMAS GINGER, JOOST-WILLEM SNOECK, MANFRED STROEDEL, JENS BECKER Y

WILFRIED BERNING, A QUIENES CONOZCO Y ME CONSTA QUE SON LAS PERSONAS FIRMANTES DEL DOCUMENTO PRECEDENTE Y QUIENES TIENEN CAPACIDAD LEGAL PARA OTORGARLO.

FIRMA ILEGIBLE, NOTARIO PÚBLICO

URX. R. NR. 1195/2003

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente certifico y confirmo que las firmas precedentes de

1. Thomas Genger, residente en Carl-Bosch-Str. 38, 67063 Ludwigshafen, Alemania, personalmente conocido mío
2. Joost-Willem Snoeck, residente en Enggasse 20, 67424 Neustadt a.d. Weinstrasse, Alemania, personalmente conocido mío.
3. Manfred Strunzel, residente en Mühlenweg 57, 68549 Ilvesheim, Alemania, personalmente conocido mío
4. Jens Becker, residente en Lessingstr. 20, 67304 Eisenberg, Alemania, personalmente conocido mío
5. Wilfried Berning, residente en Rudi-Stephan-Allee 9, 67549 Worms, Alemania, personalmente conocido mío

son verídicas y válidas.

Ludwigshafen on Rhine, 15 de mayo de 2003

Firma ilegible

Notario público

\$ 5.112,92 Euro

APOSTILLA:

NÚMERO 91, ES-508-509/02

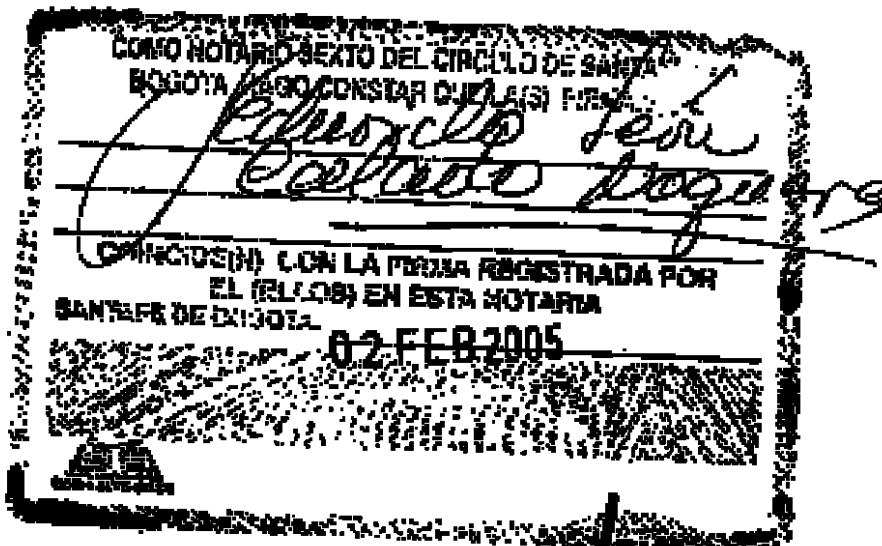
COLO-00361-841-048-B

WPCL002G ID 6436

Bogotá, 1 de febrero de 2005.

Eduardo Calado

Edmundo Calado Noguera
TRANSCRIPCION EXCERPTO
1005-0115 0005
Rev. 311 Febrero de 2005



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2005 FEB - 2 P 2 19

1003

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

311304

Eduardo Cárdenas

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPAÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10557

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Ariaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 589 del 8 de marzo 1978.-

Traducción de las legalizaciones en alemán que se encuentran a continuación de un documento de cesión, escrito en español e inglés, por medio del cual los señores

- Thomas Genger
Carl-Bosch-Str.38, 67063 Ludwigshafen,
Alemania
Ciudadano de Alemania
- Carsten Oel
Eichenplatz 20, 67068 Bad Dürkheim,
Alemania
Ciudadano de Alemania
- Joost-Willem Snoeck
Enggasse 20, 67434 Neu-Edt a. d. Weinstrasse,
Alemania
Ciudadano de Bélgica
- Manfred Stroezel
Mühlenweg 57, 66548 Irschheim,
Alemania
Ciudadano de Alemania
- Jana Becker
Lessingstr.20, 67304 Eisenberg,
Alemania
Ciudadano de Alemania
- Wilfried Berning
Rudi-Stephan-Allee 9, 67548 Worms,
Alemania
Ciudadano de Alemania

declaren bajo juramento ser los únicos y verdaderos Inventores de la invención **PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN** y ceden sin limitación a la sociedad **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**, domiciliada en 67058 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia. Dado y firmado el 08 de mayo de 2003. Hay cinco firmas legibles de los señores Genger, Snoeck, Stroezel, Becker y Berning.

LUZ ARIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No 589 Ministerio

Autenticación notarial en inglés (INDIVIDUO) de las cinco firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 15 de mayo de 2003. - sello redondo en tinta -

Autenticación notarial en inglés de las firmas antecedentes de los señores Genger, Snoeck, Stroezel, Becker y Berning por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 15 de mayo de 2003, bajo el No. 91 Eb – 508-509/03

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Ludwig Draxel-Fischer,
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Ludwig Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 20 de mayo de 2003
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 508-509/03
9. Sello
(Hilo y obles del Tribunal Regional)

10. Firma
Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 12,00 €

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 28 de enero 2005
c. 2870

LUZ ARRIAGA DE HEREDIA
TRADUCCION E INTERPRETE OFICIAL
[Firma]
República No es Republica

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

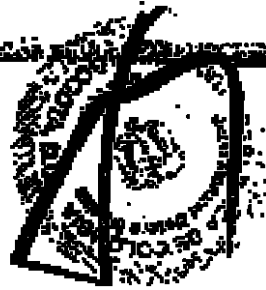
602 311302
Ariaga
Cuya firma aparece en el
documento que se presenta
las funciones indicadas

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2005 FEB -2 P 219

mas
JEFE DE VERIFICACIONES
CONTADILG

COMO NOTARIO SEYTO DEL CERCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HA DE CONSTAR QUE LAS FIRMAS DE
Alf. Ariaga
Alf. Ariaga
COINCIDE(Y) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA, 02 FEB 2005



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N°. 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

0000053489

CESION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

I (we), the undersigned

Thomas Geiger
Carl-Bosch-Str.38, 67063 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany
Carsten Oost
Eichenplatz 20, 67098 Bad Dürkheim
Germany
Citizen of Germany
Joost-Willem Snoeck
Fuggasse 20, 67434 Neustadt a.d. Weinstraße
Germany
Citizen of Belgium
Manfred Siroczel
Mühlenweg 57, 67549 Hunsheim
Germany
Citizen of Germany
Jens Becker
Lausingstr.20, 67304 Eisenberg
Germany
Citizen of Germany
Wlfrid Berning
Rudi-Stephan-Allee 9, 67349 Worms
Germany
Citizen of Germany



domiciliado(s) en



declaramos bajo juramento ser único(s) y verdaderos y
inventor(es) de la invención:

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Procedimiento de oxidación

Oxidation process

declaramos así mismo que cedemos y
transferimos, sin limitación, a favor de la sociedad

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

BASF Aktiengesellschaft

constituida y existente de conformidad con las leyes de

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Alemania

Germany

domiciliada en

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Alemania

67056 Ludwigshafen, Germany

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia.

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

© CAVELIER ABOGADOS
WPPN0004-343

Dado y firmado hoy Given and signed this
Firma Signature

Thomas Genger

Carsten Gunt



Joost-Willm Snoeck

Manfred Stroemel

Jana Becker

Wilfried Berning

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

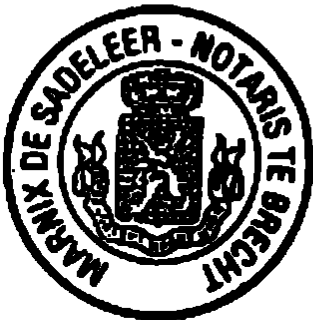
NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

A las días del mes de de 200
ante mí, Notario Público de
compareció(s) personalmente

On this day of 200
before me, a Notary Public of
personally appeared

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y
quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has (have)
legal capacity to execute it.



Notario Público Notary Public

APOSTILLE

(Conventie van Den Haag van 5 oktober 1961)

- 1. Land : België
Deze openbare akte
- 2. is ondertekend door *De Sadeleer*
- 3. handelende in de hoedanigheid van *Notaris*
- 4. is voorzien van het zegel / de stempel van *Bracht*

Voor echt verklaard

- 5. te Brussel 6. Op *06-05-2003*
- 7. door de Federale Overheidsdienst Buitenlandse Zaken,
Buitenlandse Handel en Ontwikkelingssamenwerking
- 8. onder nr. *16*
- 9. Zegel / Stempel : 10. Ondertekening :

[Signature]

Notarization and legalized by means of Apostille



Traducción Oficial No. 05/0028 del holandés al español de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de cesión de la invención "procedimiento de oxidación" a la sociedad "BASF Aktiengesellschaft", sociedad domiciliada en Alemania.

2 veces sello: Marnix de Sadeleer – notario en Brecht

Sello: APOSTILLA (Convención de La Haya del 5 de octubre de 1981)

1. País: Bélgica

Este documento público

2. fue firmado por: Dr. De Sadeleer

3. actuando en calidad de Notario en Brecht

4. lleva estampilla / sello de:

CERTIFICADO

5. en Bruselas

6. el día 06 – 05 – 2003

7. por el Departamento Público Federal de Relaciones Exteriores, el Comercio Exterior y la Cooperación Técnica

8. bajo el número 042777

9. estampilla / sello:

10. Firma: (Firma ilegible)

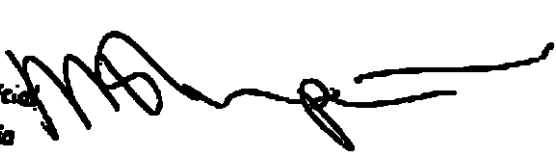
sello: Departamento Público Federal de Relaciones Exteriores, el Comercio Exterior y la Cooperación Técnica

estampilla: Bélgica – Ministerio de Relaciones Exteriores

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA.

Bogotá D.C., 7 de febrero de 2005.

MARIA HEMPENIUS
Traductora e Interprete Oficial
Res. 2667/89 Min. Justicia



ESTADO DE FOLIOS
EXHIBIDOS

087337

08 FEB 2005

COYA F. MA APARECE EN EL
DOCUMENTO DE SEÑALAS
LAS FOLIOS 087337

NOTARIAL
BOGOTA, EN 08 FEB 2005

08 FEB -8 P 2:42

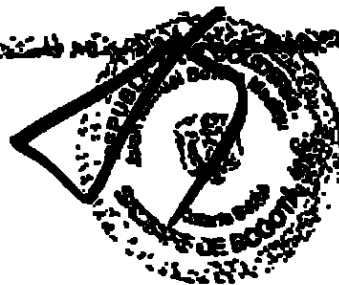
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LAS

Maya Delipertius

CONCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA, 08 FEB 2005



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



INTERNATIONAL BUREAU OF INDUSTRIAL PROPERTY FOR THE PROTECTION OF PATENTS

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/020083 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: B01J 19/00, C07C 45/33, 51/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008407

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 40 816.5 30. August 2002 (30.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungszwecke mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft (AG) (DE);
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder, und
(75) Erfindend/Anmelder (nur für US): GINGER, Thomas
(DE/DE); Bürgermeister-Wingert-Str. 23, 67245 Lamb-
stein (DE). OOST, Carsten (DE/DE); Van Obelstraat
1/1, B-2040 Beerselrecht (BE). SNOECK, Joost-Willem
(BE/DE); Engelse 20, 67434 Neusied am der Weinstrasse
(DE). STIMMEL, Manfred (DE/DE); Mühlenweg 57,
68549 Ilvesheim (DE). BECKEM, Jens (DE/DE); Less-
ingstr. 30, 67304 Eisenberg (DE). BEENDING, Wilhelm
(DE/DE); Rüd-Stephan-Allee 9, 67549 Worms (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

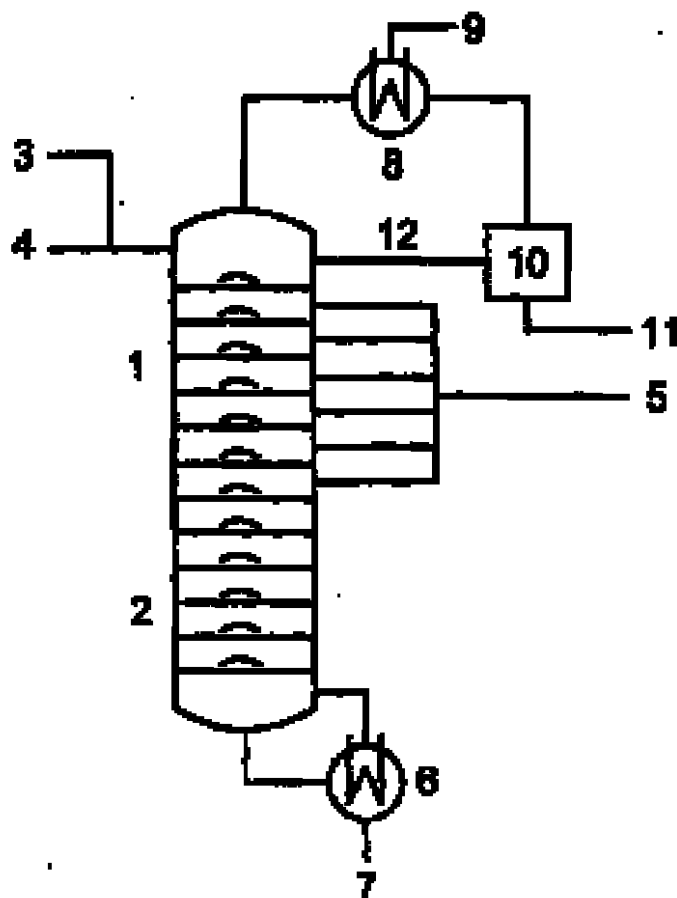
(84) Bestimmungszwecke (national): AT, AG, AL, AM, AN,
AU, A2, BA, BR, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CZ,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EG, ES, FI, GR, GB, GR,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

(54) Title: OXIDATION METHOD

(54) Beschreibung: OXIDATIONSVERFAHREN

53885
060102



(57) Abstract: The invention relates to a method for oxidizing an educt using an oxidant in order to obtain a product. Said method is characterized in that the oxidation is carried out in a reaction device (1) comprising a sump region at the lower end, a head region at the upper end and a reaction zone (1) between the sump region and the head region, that the reaction mixture is maintained at boiling point in the reaction zone and that the oxidant is introduced into the reaction zone in at least two sub-streams (5).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Oxidation eines Edukts mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation in einer Reaktionsrichtung (1) durchführt, die am unteren Ende einen Sumpfbereich, am oberen Ende einen Kopfbereich und zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone (1) aufweist, in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand hält, und Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei Teilströmen (5) einträgt.

WO 2004/020083 A1

Giro

KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PI, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR). OAPI-Patent (BF, BI, CI, CG, CI, CM, CA, CN, CO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalen Recherchenbericht

(54) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), europäisches Patent (AM, AZ, BY, KZ, KZ, MD, NI, FI, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Oxidationsverfahren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation eines Eduktes mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes

10 dadurch gekennzeichnet, daß man

die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durchführt, die am unteren Ende einen Sumpfbereich, am oberen Ende einen Kopfbereich und

15 zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone aufweist,

in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand hält, und

20

Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei Teilströmen einbringt.

Verfahren zur Oxidation eines, insbesondere organischen, Eduktes mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Erhalt eines Produktes sind zahlreich bekannt.

So können beispielsweise gesättigte Verbindungen zu ungesättigten Verbindungen, wie Methylcyclohexan zu Toluol oder Propan zu 30 Propan, Alkohole zu Aldehyden oder Ketonen, wie Isopropanol zu Aceton, *n*-Butanol zu Methylethylketon oder Methanol zu Formaldehyd, Kohlenwasserstoffe zu Hydroperoxiden, wie Cumol zu Cumolhydroperoxid, Tetralin zu Tetralinhydroperoxid oder Cyclohexan zu Cyclohexanhydroperoxid, Olefine zu Epoxiden, wie Ethen 35 zu Ethylenoxid, oder Kohlenwasserstoffe zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren, wie Cyclohexan zu Cyclohexanol oder Cyclohexanon, Toluol zu Benzaldehyd oder Benzoesäure, *o*-, *m*- oder *p*-Xylol zu den entsprechenden aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, Butan zu Maleinsäureanhydrid oder Propan zu 40 Acrolein oder Acrylsäure, umgesetzt werden.

Eines der Probleme solcher Oxidationsreaktionen ist, dass die gewünschten Wertprodukte ihrerseits ebenfalls oxidiert werden können unter Erhalt unerwünschter Nebenprodukte oder letztendlich 45 Kohlendioxid und Wasser. Dies führt nachteiligerweise zu einer Verminderung der Selektivität der Oxidationsreaktion.

Als eine technisch bedeutsame Oxidation wird in: Weissermel/Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH, Weinheim, 1994, Seite 260 ff die Oxidation von Cyclohexan zu einem Gemisch enthaltend Cyclohexanol und Cyclohexanon in der Flüssigphase mit 5 Luft in Gegenwart von Mangan- oder Cobalt-Salzen als Katalysator bei 125-165°C und einem Druck im Bereich von 8 bis 15 bar (absolut) beschrieben.

Der Cyclohexan-Umsatz wird dabei begrenzt, um eine technisch 10 sinnvolle Selektivität zu erzielen. Gemäß: Arpentier et al., The Technology of Catalytic Oxidations, Editions Technip 2001, Seite 226 ff beträgt die Selektivität bei Cyclohexan-Umsätzen im Bereich von 1-2% ca. 90%, während sie bereits bei Umsätzen von 4-5% auf 77-85% abfällt.

15

Das nicht umgesetzte Cyclohexan muss in einer nachgeschalteten Destillationskolonne abdestilliert und in die Oxidationsstufe zurückgeführt werden.

20 Cyclohexanol und Cyclohexanon stellen Ausgangsstoffe zur Herstellung von Caprolactam und Adipinsäure dar, die beide wiederum in erheblichem Umfang als Monomere zur Herstellung technisch bedeutsamer Polyamide eingesetzt werden.

25 DE 19811517 beschreibt die unkatalysierte, selektive Oxidation von Cyclohexan mit Ozon zu Cyclohexanon in einem gegen Ozon inertisierten Reaktor, wobei man das Ozon über den Kolonnenkopf zudosiert, während gleichzeitig das gebildete Cyclohexanon kontinuierlich im Kolonnensumpf als Produkt abgeführt wird.

30

Nachteilig bei diesem Verfahren ist die unzureichende Kontakt des Oxidationsmittels mit dem Edukt und die schlechte Nutzung des Oxidationsmittels: Ozon ist bei technisch relevanten Drücken gasförmig und verlässt somit den Reaktor wieder ohne ausreichenden 35 Kontakt mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff.

Weiterhin soll das Verfahren bei Temperaturen kleiner gleich der Siedetemperatur des zu oxidierenden Cyclohexans durchgeführt werden. Da aber die Reaktionsprodukte um ca. 75°C höher als das Edukt 40 siedeln und somit die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches über der Siedetemperatur des Cyclohexans liegt, erfolgt nach diesem Verfahren eine reine Flüssigphasenumsetzung ohne Destillation. Damit weist dieses Verfahren hinsichtlich der Auftrennung des Reaktionsgemisches und Rückführung des Cyclohexans die bereits oben 45 genannten Nachteile auf.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Oxidation eines, insbesondere organischen, Eduktes mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Erfindungsgemäß ist das vorliegende Verfahren zur Oxidation eines Eduktes geeignet.

Als Edukt kommen anorganische, vorzugsweise organische Verbindungen in Betracht.

- 15 Als organische Verbindungen können ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. In diesen Kohlenwasserstoffen können ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor ersetzt sein unter Abschüttung etwaiger freier Valenzen solcher Heteroatome durch Wasserstoff oder Substituenten, insbesondere durch die nachfolgend für die Kohlenwasserstoffe genannten Substituenten; vorzugsweise sind keine Kohlenstoffatome durch solche Heteroatome ersetzt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Kohlenwasserstoffe mit, wie auch ohne solche Heteroatome summarisch als Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommen solche mit einer oder mehreren Dreifachbindungen, einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen oder aromatischen Systemen oder solche, die Kombinationen derartiger Merkmale tragen, in Betracht, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1,3-Butadien, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Fluoren, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, Tetralin. Geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe können linear oder cyclisch sein.

35 Als gesättigte Kohlenwasserstoffe können lineare oder vorzugsweise cyclische Alkane, insbesondere mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

40 Als lineare Alkane kommen vorteilhaft Ethan, Propan, n-Butan, i-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan in Betracht.

Als cyclische Alkane können Cyclohexan oder Decalin eingesetzt werden.

Die Kohlenwasserstoffe können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C₁-C₈-Alkoxy, COOH, C₂-C₈-Carbalkoxy, C₁-C₁₀-Acyloxy, oder C₁-C₈-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, oder Ester, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom.

- 10 In einer vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Hydroperoxiden, die beispielsweise bei der indirekten Epoxidation von Olefinen eingesetzt werden können, wie Acetaldehyd zu Peressigsäure, Isobutan zu Isobutylperoxid, Isopentan zu Isopentylperoxid, Ethylbenzol zu Phenylethylperoxid, Cumol zu Cumolhydroperoxid, Tetralin zu Tetralinhydroperoxid angewendet werden.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das
20 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Säuren oder deren Anhydride oder deren Ester, wie p-Xylol zu Terephthalsäure, m-Xylol zu Isophthalsäure, o-Xylol zu Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid, n-Butan zu Essigsäure, Toluol zu Benzaldehyd oder Benzoesäure, Paraffine zu
25 Säuren, Acetaldehyd zu Essigsäure, Trimethylbenzol zu Heximellitsäure, n-Butyraldehyd zu n-Buttersäure, Crotonaldehyd zu Crotonsäure, Butan zu Ethylacetat, Buten zu Maleinsäureanhydrid, Buten zu Maleinsäureanhydrid, Benzol zu Maleinsäureanhydrid, Propen zu Acrylsäure angewendet werden.

- 30 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Ketonen, Alkoholen oder Chinonen, wie Fluoren zu Fluorenon, Trimethylphenol zu Trimethylchinon, Acetaldehyd zu Acetanhydrid, Naphthalin zu Naphthochinon, Anthracen
35 zu Anthrachinon, p-Diisopropylbenzol zu Hydrochinon, p-Methylisopropylbenzol zu Kresol, Paraffine zu Alkoholen angewendet werden.
In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Alkoholen zu
40 Aldehyden oder Ketonen, wie Isopropanol zu Aceton, s-Butanol zu Methyläthylketon, Methanol zu Formaldehyd angewendet werden.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das
erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Einfachbin-
45 dungen zu C-C-Mehrfachbindungen, wie Buten zu Butadien, Ethyl-

27
benz 1 zu Styrol, Methylcyclohexan zu Toluol, Propan zu Propen angewendet werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das
5 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Nitrilen, wie Oxidation von Toluol mit N_2O zu Benzonitril angewendet werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das
10 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Einfachbindungen oder C-C-Mehrfachbindungen mittels Ozon unter Erhalt einer Säurefunktion, wie die Ozonolyse nativer Produkte zu Fettsäuren angewendet werden.

15 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Mehrfachbindungen mittels Wasserstoffperoxid unter Erhalt der entsprechenden Dirole, wie Allylalkohol zu Glycerin angewendet werden.
Die Kohlenwasserstoffe können als einzelne Verbindung oder als
20 Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man als Edukt Cyclohexan einsetzen.

25 Als Produkt kommt in diesem Fall vorteilhaft Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylhydroperoxid oder deren Gemische, insbesondere Cyclohexanol, Cyclohexanon oder deren Gemische, in Betracht.

Erfindungsgemäß erfolgt die Oxidation eines Eduktes mit einem
30 Oxidationsmittel.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas, insbesondere molekularen Sauerstoff, einsetzen.

35

Als molekularen Sauerstoff kann man Di-Sauerstoff in der Triplatt- oder Singulett-Form oder Tri-Sauerstoff, also Ozon, vorzugsweise Di-Sauerstoff, insbesondere in der Triplet-Form, oder Gemische solcher molekularer Sauerstoff-Formen einsetzen.

40 Das solchen molekularen Sauerstoff enthaltende Gas kann frei von weiteren Bestandteilen sein.

Das solchen molekularen Sauerstoff enthaltende Gas kann weitere, andere Bestandteile enthalten.

45

Als weitere, andere Bestandteile kommen oxidierend wirkende Gase, wie Stickoxide, in Betracht.

Im Falle weiterer, anderer Bestandteile können vorteilhaft inerte Gase, also solche, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder nicht wesentlich in die Oxidationsreaktion eingehen, eingesetzt werden, wie Stickstoff, beispielsweise in Form von Luft, 5 oder Edelgase, beispielsweise Argon, oder deren Gemische.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel ein ein oder mehrere Stickoxide enthaltendes Gas, insbesondere ein oder mehrere Stickoxide, einsetzen.

10

Als Stickoxide kommen Distickstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid oder deren Gemische oder Oligomeren in Betracht. Das ein oder mehrere solcher Stickoxide enthaltende Gas kann frei von weiteren Bestandteilen sein.

15

Das ein oder mehrere solcher Stickoxide enthaltende Gas kann weitere, andere Bestandteile enthalten.

Als weitere, andere Bestandteile kommen oxidierend wirkende Gase, 20 wie Sauerstoff, in Betracht.

Im Falle weiterer, anderer Bestandteile können vorteilhaft inerte Gase, also solche, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder nicht wesentlich in die Oxidationsreaktion eingehen, eingesetzt 25 werden, wie Stickstoff, beispielsweise in Form von Luft, oder Edelgase, beispielsweise Argon, oder deren Gemische.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel eine unter den Reaktionsbedingungen flüssige 30 Verbindung einsetzen, wie Peroxide, beispielsweise anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, oder organische Peroxide, wie Cyclohexanhydroperoxid, Isobutylhydroperoxid, Isopentylhydroperoxid, Phenylethylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Tetralinhydroperoxid, oder Persäuren, wie Peressigsäure.

35

Die Mengenverhältnisse zwischen dem eingesetzten Edukt und dem molekularen Sauerstoff in dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas hängt von dem gewünschten Grad der Umsetzung des Edukts zum Produkt aus chemischer Sicht, also beispielsweise der Umsetzung 40 eines Alkans zu einem Alkohol oder einem Keton, und verfahrenstechnischer Sicht, also dem gewählten Umsatz, ab und kann leicht durch wenige einfache Vorversuche optimiert werden.

Oxidationsmittel und Edukt kann man der Reaktionsvorrichtung getrennt 45 zugeben.

Oxidationsmittel und Edukt kann man vor der Zugabe zu der Reaktionsvorrichtung teilweise mischen und der Reaktionsvorrichtung zugeben.

- Oxidationsmittel und Edukt kann man vor der Zugabe zu der Reaktionsvorrichtung vollständig mischen und der Reaktionsvorrichtung zugeben.

Erfindungsgemäß führt man die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durch, die

an unteren Ende einen Sumpfbereich,
am oberen Ende einen Kopfbereich und
zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone aufweist.

Als bevorzugte Reaktionsvorrichtung kommen Rektifikationskolonnen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Bodenkolonnen, beispielsweise Siebbodenkolonnen oder Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen solche Böden in Betracht, die eine hohe Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Kolonne ermöglichen, wie Ventilböden, bevorzugt Glockenböden oder Tunnelböden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Packungen, wie Metallgewebepackungen, Blechpackungen, vorteilhaft mit geordneter Struktur, oder Füllkörperschüttungen in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Anstaupackungen in Betracht. Solche Anstaupackungen erlauben, die Verweilzeit in der Reaktionszone anhand des Druckverlusts einzustellen und gewährleisten selbst bei hoher Belastung eine gute Trennleistung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man unterhalb der untersten Zugabestelle für das Oxidationsmittel in die Reaktionsvorrichtung Einbauten mit hoher Trennstufenzahl, wie Metallgewebepackungen oder Blechpackungen, vorteilhaft mit geordneter Struktur, verwenden.

8

Vorteilhaft sollte die Rektifikationskolonne eine Trennleistung von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 40 theoretische Böden aufweisen.

- 5 Vorteilhaft können von den beiden Reaktanten Edukt und Oxidationsmittel der höher siedende Reaktant überwiegend oder vollständig oberhalb des niedriger siedenden Reaktanten der Reaktionsvorrichtung zuführen, insbesondere kann man den höher siedenden Reaktanten in den oberen Teil der Rektifikationskolonne
10 und den niedriger siedenden Reaktanten in den unteren Teil der Rektifikationskolonne einspeisen.

Der höher siedende Reaktant kann dabei niedriger siedenden Reaktanten enthalten.

15

Der niedriger siedende Reaktant kann dabei höher siedenden Reaktanten enthalten.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Rektifikationskolonne zwischen Reaktionsteil und Sumpf einen Destillationsteil auf.
20

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 theoretische Böden in dem unteren Teil der
25 Rektifikationskolonne, also dem Destillationsteil, einzubauen.

- Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 theoretische Böden in dem oberen Teil der Rektifikationskolonne, also der Reaktionszone, einzubauen.
30 Die Reaktionszone kann sich innerhalb des Rektifikationsteils der Kolonne befinden.

Die Reaktionszone kann sich außerhalb des Rektifikationsteils der Kolonne befinden.

35

Die Reaktionszone kann sich außerhalb der Rektifikationskolonne befinden.

- In diesen Fall können der Druck in der Reaktionszone und der
40 Druck in der Rektifikationskolonne gleich oder unterschiedlich sein.

Fig. 1 zeigt schematisch eine vorteilhafte Ausführungsform einer Reaktionsvorrichtung. In Fig. 1 bedeuten:

45

- 1: Reaktionsteil
2: Destillationsteil

- 3: Zulauf für Edukt
4: Zulauf für Katalysator
5: Zugabe für insbesondere gasförmiges Oxidationsmittel, wie Luft
6: Verdampfer
7: Produktstrom
8: Wärmetauscher
9: Ausschleusung von Inerten
10: Abscheider
11: Wasserausschleusung
12: Edukt-Rückführung

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise in mehreren hintereinandergeschalteten Reaktionsvorrichtungen durchgeführt werden. Beim Betrieb der nachgeschalteten Reaktionsvorrichtungen bei einem niedrigeren Druck kann ein Teil der im Brüdenstrom der vorderen Kolonne enthaltenen Energie vorteilhaft auf den Zulaufstrom einer der nachgeschalteten Reaktionsvorrichtungen übertragen werden.

Weiterhin kann vorteilhaft ein Teil des nicht kondensierten Brüdenstroms in den unteren Teil der Reaktionsvorrichtung zurückgeführt werden. Durch diese Kreislaufweise ist es möglich, einen Teil der im Sumpfstrom vorhandenen Energie zurückzugewinnen.

Die durchschnittliche Verweilzeit des Reaktionsgemisches auf den Böden der Kolonne sollte 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten betragen.

Vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere im Falle von Cyclohexan als Edukt, bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 3,5 MPa, vorzugsweise von 0,5 bis 2,5 MPa, gemessen im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung, durchgeführt werden.

Die Temperatur kommt dann derart in Betracht, dass das Reaktionsgemisch in der Reaktionszone im Siedezustand gehalten wird. Die für die jeweilige Umsetzung hierfür geeignete Temperatur kann durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

Setzt man als Edukt Cyclohexan ein, so kommen vorteilhaft in der Reaktionszone Temperaturen im Bereich von 70 bis 220°C, vorzugsweise von 120 bis 190°C in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Reaktionsvorrichtung am oberen Ende des Kopfteils eine Möglichkeit für die Entnahme von Gasen aufweisen.

5 Vorteilhaft führt man die Reaktion so durch, dass unterhalb der Reaktionszone dort vorliegendes Reaktionsgemisch verdampft unter Erhalt einer Mischung aus flüssigem und gasförmigem Reaktionsgemisch.

10 In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Reaktionsvorrichtung im Sumpfbereich und im Bereich der Reaktionszone mit flüssigem Reaktionsgemisch gefüllt.

Das auf diese Weise erhaltene gasförmige Reaktionsgemisch steigt
15 dann aufgrund der geringeren Dichte gegenüber dem flüssigen Reaktionsgemisch in Richtung des Kopfbereichs der Reaktionsvorrichtung. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase können dabei durch Kondensations- und Verdampfungsvorgänge Änderungen in der Zusammensetzung der Gasphase
20 auftreten.

Im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung wird erfindungsgemäß das dort ankommende gasförmige Reaktionsgemisch kondensiert und so der Reaktionszone, vorteilhaft in flüssiger Phase, zugeführt.

25

Erfindungsgemäß bringt man das Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 100, insbesondere 2 bis 50, besonders bevorzugt 2 bis 40, wie 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 Teilstromen ein.

30

Das Einbringen des Oxidationsmittels in die Reaktionsvorrichtung kann dabei nach an sich, insbesondere für die Einbringung eines Gases in eine Flüssigkeit, bekannten Verfahren erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man katalysatorfrei durch-
35 führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Katalysators durchführen.

40 Setzt man einen homogenen Katalysator ein, so kann dieser vorteilhaft im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung dem Reaktionsgemisch zugegeben und im Sumpfbereich mit dem Reaktionsgemisch entnommen werden.

Setzt man einen heterogenen Katalysator ein, so kann dieser vorteilhaft nach an sich bekannten Verfahren in der Reaktionszone der Reaktionsvorrichtung fixiert werden.

- 5 Im allgemeinen können die für die jeweiligen Oxidationsreaktionen an sich bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise im Falle der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol, Cyclohexanon oder deren Gemische Cobalt- oder Mangan-haltige Salze.
- 10 Die Mengen an Katalysator können gemäß den für diese Katalysatoren für die jeweiligen Reaktionen bekannten Katalysatorbelastungen und den im erfindungsgemäßen Verfahren gewählten Umsätzen leicht bestimmt und eine Optimierung der Katalysatormengen kann durch wenige einfache Vorversuche leicht
- 15 durchgeführt werden.

Vorteilhaft kann man im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung ein das Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch entnehmen, insbesondere wenn der Siedepunkt des Produkts höher ist als der Siedepunkt des

20 Edukts unter den Reaktionsbedingungen. Das im Sumpfbereich entnommene Reaktionsgemisch kann aus Produkt bestehen oder einer Mischung, die das Produkt neben weiteren Komponenten, wie Edukt, Nebenprodukte, Folgeprodukte, enthält.

25 Vorteilhaft kann man im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung ein das Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch entnehmen, insbesondere wenn der Siedepunkt des Produkts niedriger ist als der Siedepunkt des Edukts unter den Reaktionsbedingungen. Das im Kopfbereich entnommene Reaktionsgemisch kann aus Produkt bestehen oder einer

30 Mischung, die das Produkt neben weiteren Komponenten, wie Edukt, Nebenprodukte, Folgeprodukte, enthält.

Sollte bei der erfindungsgemäßen Oxidationsreaktion Wasser als zwangsläufiges oder unerwünschtes Nebenprodukt oder als Folge-

35 produkt entstehen, so kann dieses vorteilhaft während der Oxidation der Reaktionsvorrichtung oberhalb der Reaktionszone, vorteilhaft über Kopf, entnommen werden.

Vergleichsbeispiel 1

40

In einem achtfach gekammerten Blasensäulenreaktor wurde der Cyclohexanstrom, der am oberen Ende des Reaktors zugegeben wurde, so eingestellt, dass die Verweilzeit der Flüssigphase in dem Reaktor 31 Minuten betrug. Durch die Zugabe einer entsprechenden

45 Menge an Luft gleichverteilt über die Kammern des Reaktors wurde

12

ein Cyclohexanumsatz von 3,5 % eingestellt. Der Reaktor wurde bei einem Druck von 16 bar betrieben.

Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 83,9 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 45,7 kg/(m³*h).

Beispiel 1

- 10 Einer Reaktionskolonne mit 10 Stufen im Reaktionsteil (oben) und 10 Stufen im Destillationsteil (unten) wurden bezogen auf das Flüssigphasenvolumen 2415 kg/(m³*h) Cyclohexan oberhalb des Reaktionsteils zugeführt. Die Kolonne wurde bei einem Druck von 11,9 bar betrieben. Es wurden 0,15 Nm³ Luft pro kg Cyclohexan gleichmäßig verteilt auf die 10 Stufen des Reaktionsteils der Kolonne gegeben. Bei einer auf den Frischcyclohexanstrom bezogenen Verdampferenergie von 200 kWh/kg betrug der Cyclohexanumsatz 10,1 %.
- 15 Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 88,0 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 250 kg/(m³*h).

Vergleichsbeispiel 2

- Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass die gesamte Luft in einem Strom in die unterste Stufe des Reaktionsteils gegeben wurde.

Der Cyclohexanumsatz betrug 9,8 %.

- 20 Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 84,1 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 232 kg/(m³*h).

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation eines Eduktes mit einem Oxidations-
mittel unter Erhalt eines Produktes
dadurch gekennzeichnet, daß man
die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durchführt, die
an unteren Ende einen Sumpfbereich,
an oberen Ende einen Kopfbereich und
zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone auf-
weist.
- in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand
hält,
und
Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei
Teilstömen einbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Reaktionszone ver-
lassendes, nicht umgesetztes Edukt in die Reaktionszone zu-
rückführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Edukt ein li-
neares oder cyclisches Alkan einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als
Oxidationsmittel ein unter den Reaktionsbedingungen gasförmig-
es Oxidationsmittel einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man als Oxidationsmittel ein
molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man die Oxi-
dation in Gegenwart eines Katalysators durchführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei bei der Oxi-
dation als Nebenprodukt Wasser entsteht und dieses Wasser wäh-
rend der Oxidation der Reaktionsvorrichtung in der Reaktions-
zone oder im Kopfbereich entnommen wird.

14

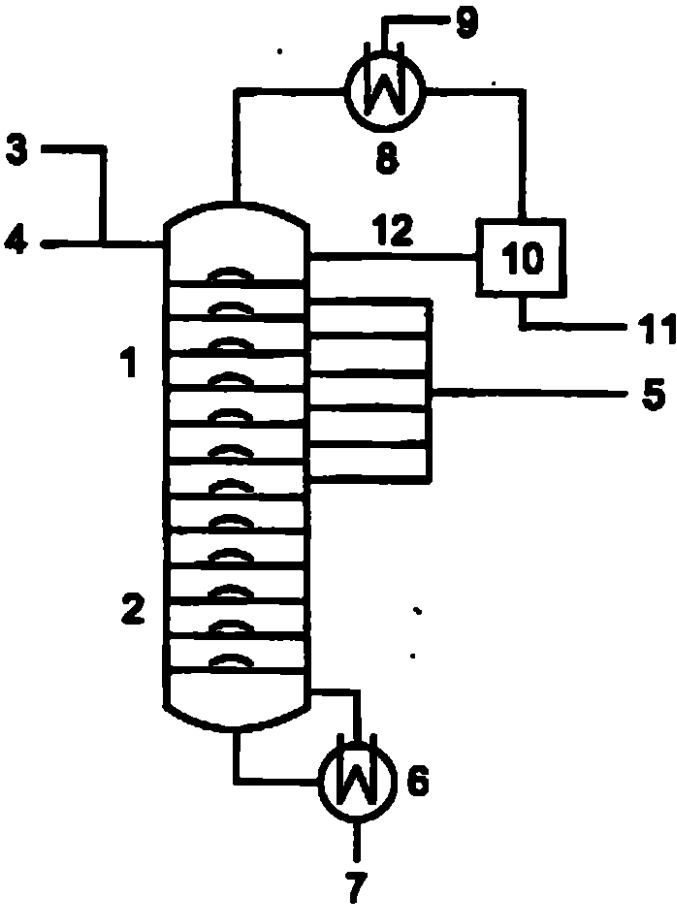
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 300°C. gemessen in der Reaktionszone, durchführt.
- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als Reaktionsvorrichtung eine Rektifikationskolonne einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man das Edukt mit Kreisgas oxidiert, das mit einem Oxidationsmittel angereichert wird.
- 10 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei man ein Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch unterhalb der Reaktionszone entnimmt.
- 15 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei man den höher siedenden Reaktanten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxidationsmittel und Edukt, oberhalb des tiefer siedenden Reaktanten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 20 Oxidationsmittel und Edukt, der Reaktionsvorrichtung zuführt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei man als Edukt Cyclohexan einsetzt.
- 25 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei man Cyclohexan mit Luft oxidiert, Reaktionsgemisch kontinuierlich im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung entnimmt und nicht umgesetztes Cyclohexan und Wasser kontinuierlich im Kopfbereich abtrennt, Cyclohexan und Wasser mittels eines Phasenseparators trennt und das so erhaltene Cyclohexan als Rücklauf dem Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung zuführt.
- 30

35

40

45

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/08407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/00 B01J10/00 C07C45/33 C07C51/16

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 351 429 A (HERCULES INC) 1 May 1974 (1974-05-01) page 1, left-hand column, line 18 - line 22 page 2, right-hand column, line 103 - page 4, right-hand column, line 53; figure	1,2,4,5, 7-9,11, 12
X	EP 0 842 894 A (TOPSOE HALDOR AS) 20 May 1998 (1998-05-20) the whole document	1,4,6
P,X	EP 1 243 317 A (BOC GROUP INC) 25 September 2002 (2002-09-25) the whole document	1,4-6,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority (date) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- 'O' document relating 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.

'A' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2003

Date of mailing of the international search report

26/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlinien 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-3343, Tx. 31 651 650 nl,
Fax: (+31-70) 340-3316

Authorized officer

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/08407

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 1351429	A	01-05-1974	AU	452419 B2	05-09-1974
			AU	4275972 A	21-02-1974
			BE	784536 A1	07-12-1972
			CA	984855 A1	02-03-1976
			DE	2227529 A1	28-12-1972
			ES	403961 A1	01-05-1975
			FR	2140469 A1	19-01-1973
			IT	955983 B	29-09-1973
			NL	7207543 A	11-12-1972
			SE	370390 B	14-10-1974
EP 0842894	A	20-05-1998	AT	199366 T	15-03-2001
			CN	1185416 A ,B	24-06-1998
			DE	69704147 D1	05-04-2001
			DE	69704147 T2	16-08-2001
			EP	0842894 A1	20-05-1998
			ES	2157512 T3	16-08-2001
			JP	10245201 A	14-09-1998
			TW	459041 B	11-10-2001
EP 1243317	A	25-09-2002	US	2002182123 A1	05-12-2002
			CN	1383911 A	11-12-2002
			EP	1243317 A1	25-09-2002

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/00 B01J10/00 C07C45/33 C07C51/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder Abh. der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfzeit (Klassifikationskriterien und Klassifikationskriterien)

IPK 7 B01J C07C

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank) und/oder verwendete Suchstrategie

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGEHÖRIGES UNTERLAGEN

Kategorie*	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich einer Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 351 429 A (HERCULES INC) 1. Mai 1974 (1974-05-01) Seite 1, linke Spalte, Zeile 18 - Zeile 22 Seite 2, rechte Spalte, Zeile 103 - Seite 4, rechte Spalte, Zeile 53; Abbildung	1,2,4,5, 7-9,11, 12
X	EP 0 842 894 A (TOPSOE HALDOR AS) 20. Mai 1998 (1998-05-20) das ganze Dokument	1,4,6
P,X	EP 1 243 317 A (BOC GROUP INC) 25. September 2002 (2002-09-25) das ganze Dokument	1,4-6,10

☐ 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 aus oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zu stützen, er scheitert zu kurzem. Oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll, oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung, eine Ausstellung oder andere Maßnahme 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 Anpassung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der im Zusammenhang damit Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsgemäße Weise betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als gut erfindungsgemäße Lösung betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung in 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 Abschusses der internationalen Recherche

13. November 2003

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2003

Name und Postanschrift des internationalen Recherchenberichts

Europäisches Patentamt, P.O. Box 1201, Patenkam. 2
NL - 2200 MB Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 999 91
Fax: (+31-70) 340-3400

Bevollmächtigter Bevollmächtigter

Van Belleghem, W

INTERNATIONALER FÖRSCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu selben Patentanlie gehören

Internationales Abkürzungen

PCT/EP 03/08407

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1351429 A	01-05-1974	AU 452419 B2	05-09-1974
		AU 4275972 A	21-02-1974
		BE 784536 A1	07-12-1972
		CA 984855 A1	02-03-1976
		DE 2227529 A1	28-12-1972
		ES 403961 A1	01-05-1975
		FR 2140469 A1	19-01-1973
		IT 955983 B	29-09-1973
		NL 7207543 A	11-12-1972
		SE 370390 B	14-10-1974
EP 0842894 A	20-05-1998	AT 199366 T	15-03-2001
		CN 1185416 A ,B	24-06-1998
		DE 69704147 D1	05-04-2001
		DE 69704147 T2	16-08-2001
		EP 0842894 A1	20-05-1998
		ES 2157512 T3	16-08-2001
		JP 10245201 A	14-09-1998
		TH 459041 B	11-10-2001
EP 1243317 A	25-09-2002	US 2002182123 A1	05-12-2002
		CN 1383911 A	11-12-2002
		EP 1243317 A1	25-09-2002

Oxidation process

The present invention relates to a process for oxidizing a
5 starting material with an oxidizing agent to obtain a product,

which comprises

carrying out the oxidation in a reaction apparatus which has
10 a bottom region at the lower end,
a top region at the upper end and
a reaction zone between the top region and the bottom region,

maintaining the reaction mixture in the boiling state in the
15 reaction zone, and

introducing oxidizing agent into the reaction zone in at least
two substreams.

20 Numerous processes for oxidizing a starting material, in
particular an organic starting material, with a molecular
oxygen-containing gas to obtain a product are known.

For example, saturated compounds may be converted to unsaturated
25 compounds, such as methylcyclohexane to toluene or propane to
propene, alcohols to aldehydes or ketones, such as isopropanol to
acetone, n-butanol to methyl ethyl ketone or methanol to
formaldehyde, hydrocarbons to hydroperoxides, such as cumene to
cumene hydroperoxide, tetralin to tetralin hydroperoxide or
30 cyclohexane to cyclohexane hydroperoxide, olefins to epoxides,
such as ethene to ethylene oxide, or hydrocarbons to alcohols,
aldehydes, ketones or carboxylic acids, such as cyclohexane to
cyclohexanol or cyclohexanone, toluene to benzaldehyde or benzoic
acid, o-, m- or p-xylene to the corresponding aromatic
35 dicarboxylic acids or their anhydrides, butane to maleic
anhydride or propene to acrolein or acrylic acid.

One of the problems of such oxidation reactions is that the
desired products of value may themselves likewise be oxidized to
40 obtain undesired by-products or ultimately carbon dioxide and
water. This disadvantageously leads to a reduction in the
selectivity of the oxidation reaction.

An industrially significant oxidation is described in:
45 Weissertel/Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4th edition,
VCH, Weinheim, 1994, pages 260 ff and is the oxidation of
cyclohexane to a mixture comprising cyclohexanol and

cyclohexanone in the liquid phase using air in the presence of manganese or cobalt salts as catalyst at 125-165°C and a pressure in the range from 8 to 15 bar (absolute).

5 In this oxidation, the cyclohexane conversion is limited in order to achieve an industrially viable selectivity. According to Arpentier et al., The Technology of Catalytic Oxidations, Editions Technip 2001, pages 226-ff, the selectivity in cyclohexane conversions in the range of 1-2% is approx. 90%,
10 while even at conversions of 4-5% it falls to 77-85%.

The unconverted cyclohexane has to be distilled off in a downstream distillation column and recycled into the oxidation stage.

15

Cyclohexanol and cyclohexanone are starting materials for preparing caprolactam and adipic acid which are both in turn used to a considerable extent as monomers for preparing industrially significant polyamides.

20

DE 19811517 describes the uncatalyzed, selective oxidation of cyclohexane with ozone to cyclohexanone in a reactor inertized toward ozone by metering the ozone in via the top of the column, while at the same time continuously removing the cyclohexanone
25 formed at the bottom of the column as the product.

A disadvantage of this process is the insufficient contact of the oxidizing agent with the starting material and the poor utilization of the oxidizing agent: at industrially relevant
30 pressures, ozone is gaseous and therefore leaves the reactor again without sufficient contact with the hydrocarbon to be oxidized.

Furthermore, the process is intended to be carried out at
35 temperatures less than or equal to the boiling temperature of the cyclohexane to be oxidized. However, since the reaction products boil approx. 75°C higher than the starting material and the boiling temperature of the reaction mixture is therefore above the boiling temperature of the cyclohexane, this process is a
40 pure liquid phase reaction without distillation. This process therefore has the disadvantages already mentioned above with regard to the separation of the reaction mixture and recycling of the cyclohexane.

45 It is an object of the present invention to provide a process which facilitates the oxidation of a starting material, in particular an organic starting material, with an oxidizing agent

to obtain a product in a technically simple and economical manner while avoiding the disadvantages mentioned.

We have found that this object is achieved by the process defined 5 at the outset.

According to the invention, the present process is suitable for oxidizing a starting material.

10 Useful starting materials are inorganic, but preferably organic, compounds.

Useful organic compounds may be unsaturated, but preferably saturated, hydrocarbons. In these hydrocarbons, one or more 15 carbon atoms may be replaced by heteroatoms, such as oxygen, nitrogen, sulfur or phosphorus, with the saturation of any free valencies of such heteroatoms by hydrogen or substituents, in particular the substituents specified hereinbelow for the hydrocarbons; preference is given to no carbon atoms being 20 replaced by such heteroatoms. For the purposes of the present invention, the hydrocarbons both with and without such heteroatoms are referred to in summary as hydrocarbons.

Useful unsaturated hydrocarbons include those having one or more 25 triple bonds, one or more olefinic double bonds or aromatic systems, or those which have a combination of such features, such as ethane, propane, 1-butene, 2-butene, 1,3-butadiene, benzene, toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, fluorene, 2-methylpyridine, 3-methylpyridine, 4-methylpyridine, and 30 tetralin. Useful unsaturated hydrocarbons may be linear or cyclic.

Useful saturated hydrocarbons may be linear or preferably cyclic alkanes, in particular those having from 2 to 12 carbon atoms. 35

Advantageous linear alkanes are ethane, propane, n-butane, i-butane, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, and n-decane.

40 Useful cyclic alkanes may be cyclohexane and decalin.

The hydrocarbons may be unsubstituted or substituted, for example by aliphatic groups, preferably C₁-C₈-alkyl groups, such as methyl, ethyl, i-propyl, n-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, 45 n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, OH, =O, C₁-C₈-alkoxy, COOH, C₂-C₈-carbalkoxy, C₁-C₁₀-acyloxy or C₁-C₈-alkylamino, sulfonic acid or their salts, such as alkali

metal or alkaline earth metal salts, or esters, cyano, or halogens such as fluorine, chlorine or bromine.

In an advantageous embodiment, the process according to the
5 invention may be applied to the oxidation of hydrocarbons or aldehydes to hydroperoxides which may be used, for example, in the indirect epoxidation of olefins, such as acetaldehyde to peracetic acid, isobutane to isobutyl peroxide, isopentane to isopentyl peroxide, ethylbenzene to phenylethyl peroxide, cumene
10 to cumene hydroperoxide, or tetralin to tetralin hydroperoxide.

In a further advantageous embodiment, the process according to the invention may be applied to the oxidation of hydrocarbons or aldehydes to acids or their anhydrides or their ester, such as
15 p-xylene to terephthalic acid, m-xylene to isophthalic acid, o-xylene to phthalic acid or phthalic anhydride, n-butane to acetic acid, toluene to benzaldehyde or benzoic acid, paraffins to acids, acetaldehyde to acetic acid, trimethylbenzene to hemimellitic acid, n-butyraldehyde to n-butyric acid,
20 crotonaldehyde to crotonic acid, butane to ethyl acetate, butene to maleic anhydride, butane to maleic anhydride, benzene to maleic anhydride, or propene to acrylic acid.

In a further advantageous embodiment, the process according to
25 the invention may be applied to the oxidation of hydrocarbons or aldehydes to ketones, alcohols or quinones, such as fluorene to fluorenone, trimethylphenol to trimethylquinone, acetaldehyde to acetic anhydride, naphthalene to naphthoquinone, anthracene to anthraquinone, p-diisopropylbenzene to hydroquinone,
30 p-methylisopropylbenzene to cresol, or paraffins to alcohols. In a further advantageous embodiment, the process according to the invention may be applied to the oxidation of alcohols to aldehydes or ketones, such as isopropanol to acetone, s-butanol to methyl ethyl ketone, or methanol to formaldehyde.
35

In a further advantageous embodiment, the process according to the invention may be applied to the oxidation of C-C single bonds to C-C multiple bonds, such as butene to butadiene, ethylbenzene to styrene, methylcyclohexane to toluene, or propane to propene.
40

In a further advantageous embodiment, the process according to the invention may be applied to the oxidation of hydrocarbons to nitriles, such as the oxidation of toluene with N_2O to benzonitrile.
45

In a further preferred embodiment, the process according to the invention may be applied to the oxidation of C-C single bonds or C-C multiple bonds using ozone to obtain an acid function, such as the ozonolysis of natural products to fatty acids.

5

In a further advantageous embodiment, the process according to the invention may be applied to the oxidation of C-C multiple bonds using hydrogen peroxide to obtain the corresponding diols, such as allyl alcohol to glycerol.

- 10 The hydrocarbons may be used as individual compounds or as a mixture of such hydrocarbons.

In a particularly preferred embodiment, the starting material used may be cyclohexane.

15

Advantageous products in this case are cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohexyl hydroperoxide or their mixtures, in particular cyclohexanol, cyclohexanone or their mixtures.

- 20 According to the invention, a starting material is oxidized using an oxidizing agent..

In an advantageous embodiment, the oxidizing agent used may be a molecular oxygen-containing gas, in particular molecular oxygen.

25

The molecular oxygen used may be dioxygen in the triplet or singlet state or trioxygen, i.e. ozone, preferably dioxygen, in particular in the triplet state, or mixtures of such molecular forms of oxygen. The gas comprising such molecular oxygen may be

- 30 free of further components.

The gas containing such molecular oxygen may comprise further, different components.

- 35 Useful further, different components include oxidizing gases, such as nitrogen oxides.

- In the case of further, different components, it may be preferable to use inert gases, i.e. those which do not enter
- 40 substantially into the oxidation reaction, if at all, in the process according to the invention, such as nitrogen, for example in the form of air, or noble gases, for example argon, or their mixtures.

45

In a further preferred embodiment, the oxidizing agent used may be a gas comprising one or more nitrogen oxides, in particular one or more nitrogen oxides.

5 Useful nitrogen oxides include dinitrogen monoxide, nitrogen monoxide, nitrogen dioxide, and their mixtures or oligomers. The gas comprising one or more such nitrogen oxides may be free of further components.

10 The gas comprising one or more such nitrogen oxides may contain further, different components.

Useful further, different components include oxidizing gases, such as oxygen.

15 In the case of further, different components, it is advantageous to use inert gases, i.e. those which do not enter substantially into the oxidation reaction, if at all, in the process according to the invention, such as nitrogen, for example in the form of
20 air, or noble gases, for example argon, or their mixtures.

In a further preferred embodiment, the oxidizing agent used may be a compound which is liquid under the reaction conditions, such as a peroxide, for example an inorganic peroxide, such as
25 hydrogen peroxide, or an organic peroxide, such as cyclohexane hydroperoxide, isobutyl hydroperoxide, isopentyl hydroperoxide, phenylethyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, tetralin hydroperoxide, or a peracid, such as peracetic acid.

30 The mixing ratios between starting material used and the molecular oxygen in the molecular oxygen-containing gas depends on the desired degree of conversion of the starting material to the product from a chemical point of view, for example the conversion of an alkane to an alcohol or a ketone, and from a
35 process engineering point of view, i.e. the desired conversion, and may be easily optimized by a few simple preliminary experiments.

Oxidizing agent and starting material may be added separately to
40 the reaction apparatus.

Oxidizing agent and starting material can be partially mixed before addition to the reaction apparatus and added to the reaction apparatus.

45

Oxidizing agent and starting material can be completely mixed before addition to the reaction apparatus and added to the reaction apparatus.

5 According to the invention, the oxidation is carried out in a reaction apparatus which has

a bottom region at the lower end,
a top region at the upper end and

10 a reaction zone between the top region and the bottom region.

Preferred reaction apparatus are rectification columns, as described, for example, in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979,
15 pages 870-881, such as tray columns, for example sieve tray columns or bubble-cap tray columns, or columns having structured packings or random packings.

In a preferred embodiment, useful trays are those which
20 facilitate a long residence time of the reaction mixture in the column, such as valve trays, preferably bubble-cap trays or tunnel-cap trays.

In a further preferred embodiment, structured packings, such as
25 woven metal packings or sheet metal packings, advantageously having an ordered structure, or random packings are contemplated.

In a further preferred embodiment, hold-up packings are considered. Such hold-up packings allow the residence time in the
30 reaction zone to be adjusted with the aid of the pressure drop and, even at high load, ensure a good separation performance.

In a particularly preferred embodiment, it is possible to use internals having a high number of plates, such as woven metal
35 packings or sheet metal packings, advantageously having an ordered structure, below the lowermost feedpoint for the oxidizing agent into the reaction apparatus.

Advantageously, the rectification column should have a separation
40 performance of from 10 to 100, preferably from 20 to 40, theoretical plates.

Advantageously, the higher-boiling reactant of the two reactants starting material and oxidizing agent may be fed to the reaction
45 apparatus predominantly or completely above the lower-boiling reactant, and in particular, the higher-boiling reactant may be fed into the upper section of the rectification column and the

lower-boiling reactant into the lower section of the rectification column.

The higher-boiling reactant may comprise lower-boiling reactant.

5

The lower-boiling reactant may comprise higher-boiling reactant.

In a particularly preferred embodiment, the rectification column has a distillation section between the reaction section and bottom.

10

It has proven particularly advantageous to install from 0 to 50, preferably from 5 to 30, theoretical plates in the lower section of the rectification column, i.e. the distillation section.

15

It has proven particularly advantageous to install from 0 to 50, preferably from 5 to 30, theoretical plates in the upper section of the rectification column, i.e. the reaction zone. The reaction zone may be situated within the rectification section of the

20

column. The reaction zone may be situated outside the rectification section of the column.

25 The reaction zone may be situated outside the rectification column.

In this case, the pressure in the reaction zone and the pressure in the rectification column may be the same or different.

30

Figure 1 shows a schematic of an advantageous embodiment of a reaction apparatus. In figure 1:

- 1: reaction section
- 35 2: distillation section
- 3: feed for starting material
- 4: feed for catalyst
- 5: addition of oxidizing agent, in particular gaseous oxidizing agent, such as air
- 40 6: evaporator
- 7: product stream
- 8: heat exchanger
- 9: discharge of inerts
- 10: separator
- 45 11: water discharge
- 12: starting material recycling

The process according to the invention may preferably be carried out in a plurality of reaction apparatus connected in series. When operating the downstream reaction apparatus at a lower pressure, a portion of the energy contained in the vapor stream of the upstream column may advantageously be transferred to the feed stream of one of the downstream reaction apparatus.

Furthermore, a portion of the uncondensed vapor stream may advantageously be recycled into the lower section of the reaction apparatus. This cycle gas method allows a portion of the energy present in the bottom stream to be recovered.

The average residence time of the reaction mixture on the trays of the column should be from 1 to 120 minutes, preferably from 5 to 30 minutes.

The process according to the invention, in particular when cyclohexane is used as the starting material, may preferably be carried out at a pressure in the range from 0.1 to 3.5 MPa, preferably from 0.5 to 2.5 MPa, measured in the bottom region of the reaction apparatus.

The temperature is then considered with regard to the maintenance in the boiling state of the reaction mixture in the reaction zone. The temperature suitable for this purpose for the particular reaction may be easily determined by a few simple preliminary experiments.

When cyclohexane is used as the starting material, advantageous temperatures in the reaction zone are in the range from 70 to 220°C, preferably from 120 to 190°C.

In a further preferred embodiment, the reaction apparatus may have a means for withdrawing gases at the upper end of the upper section.

Advantageously, the reaction is carried out in such a way that reaction mixture present below the reaction zone is evaporated to obtain a mixture of liquid and gaseous reaction mixture.

In an advantageous embodiment, the reaction apparatus is filled with liquid reaction mixture in the bottom region and in the region of the reaction zone.

Owing to its lower density compared to the liquid reaction mixture, the gaseous reaction mixture obtained in this way then rises in the direction of the top region of the reaction

apparatus. Owing to the interaction between the gaseous and the liquid phase, condensation and evaporation processes may result in changes in the composition of the gas phase.

5 According to the invention, the gaseous reaction mixture arriving in the top region of the reaction apparatus is condensed and fed thus to the reaction zone, advantageously in the liquid phase.

According to the invention, the oxidizing agent is introduced
10 into the reaction zone in at least 2, preferably from 2 to 100, in particular from 2 to 50, more preferably from 2 to 40, such as 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, substreams.

15 The oxidizing agent may be introduced into the reaction apparatus by processes known per se, in particular for the introduction of a gas into a liquid.
The process according to the invention may be carried out without a catalyst.

20 The process according to the invention may be carried out in the presence of a homogeneous or heterogeneous catalyst.

When a homogeneous catalyst is used, this may advantageously be
25 added to the reaction mixture in the top region of the reaction apparatus and withdrawn with the reaction mixture in the bottom region.

When a heterogeneous catalyst is used, this may advantageously be
30 immobilized in the reaction zone of the reaction apparatus by processes known per se.

In general, catalysts known per se may be used for the particular oxidation reactions, for example, in the case of the oxidation of
35 cyclohexane to cyclohexanol, cyclohexanone or its mixtures, cobalt or manganese salts.

The amounts of catalyst may easily be determined in accordance with the catalyst velocities known for these catalysts for the
40 particular reactions and the conversions selected in the process according to the invention, and an optimization of the catalyst amounts may easily be carried out by a few simple preliminary experiments.

45 Advantageously, a reaction mixture comprising the product may be withdrawn in the bottom region of the reaction apparatus, in particular when the boiling point of the product is higher than

the boiling point of the starting material under the reaction conditions. The reaction mixture withdrawn in the bottom region may consist of product or a mixture which comprises the product in addition to further components, such as starting material, by-products and secondary products.

Advantageously, a reaction mixture comprising the product may be withdrawn in the top region of the reaction apparatus, in particular when the boiling point of the product is lower than the boiling point of the starting material under the reaction conditions. The reaction mixture withdrawn in the top region may consist of product or a mixture which comprises the product in addition to further components, such as starting material, by-products and secondary products.

When water is to occur in the oxidation reaction according to the invention as an inevitable or undesired by-product or as a secondary product, this may advantageously be withdrawn during the oxidation from the reaction apparatus above the reaction zone, advantageously overhead.

Comparative example 1

In a bubble column reactor divided into eight chambers, the cyclohexane stream which had been added at the upper end of the reactor was adjusted in such a way that the residence time of the liquid phase in the reactor was 31 minutes. By adding an appropriate amount of air evenly distributed over the chambers of the reactor, a cyclohexane conversion of 3.5% was set. The reactor was operated at a pressure of 16 bar.

The total selectivity for cyclohexanol, cyclohexanone and cyclohexane hydroperoxide was 83.9%. The space-time yield, based on the liquid phase in the reactor, was 45.7 kg/(m³h).

Example 1

2415 kg/(m³h) of cyclohexane, based on the liquid phase volume, were fed above the reaction section to a reaction column having 10 trays in the reaction section (upper) and 10 trays in the distillation section (lower). The column was operated at a pressure of 11.9 bar. 0.15 m³ (STP) of air per kg of cyclohexane was introduced uniformly distributed over the 10 trays of the reaction section of the column. At an evaporator energy based on the fresh cyclohexane stream of 200 Wh/kg, the cyclohexane conversion was 10.1%.

The total selectivity for cyclohexanol, cyclohexanone and cyclohexane hydroperoxide was 88.0%. The space-time yield based on the liquid phase in the reactor was 250 kg/(m³*h).

5 Comparative example 2

Example 1 was repeated, with the difference that all of the air was introduced in one stream into the lowermost tray of the reaction section.

10

The cyclohexane conversion was 9.8%.

The total selectivity for cyclohexanol, cyclohexanone and cyclohexane hydroperoxide was 84.1%. The space-time yield, based 15 on the liquid phase in the reactor, was 232 kg/(m³*h).

20

25

30

35

40

45

We claim:

1. A process for oxidizing a starting material with an oxidizing agent to obtain a product,
which comprises
carrying out the oxidation in a reaction apparatus which has
a bottom region at the lower end,
a top region at the upper end and
a reaction zone between the top region and the bottom region,
maintaining the reaction mixture in the boiling state in the
reaction zone,
and
introducing oxidizing agent into the reaction zone in at
least two substreams.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the unconverted starting material leaving the reaction zone is recycled into the reaction zone.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the starting material used is a linear or cyclic alkane.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, wherein the oxidizing agent used is an oxidizing agent which is gaseous under the reaction conditions.
5. A process as claimed in claim 4, wherein the oxidizing agent used is a molecular oxygen-containing gas.
6. A process as claimed in claims 1 to 5, wherein the oxidation is carried out in the presence of a catalyst.
7. A process as claimed in claims 1 to 6, wherein water is by-produced in the oxidation and this water is withdrawn during the oxidation from the reaction apparatus in the reaction zone or in the top region.
8. A process as claimed in claims 1 to 7, which is carried out at a temperature in the range from 10 to 300°C, measured in the reaction zone.

14

9. A process as claimed in claims 1 to 8, wherein the reaction apparatus used is a rectification column.
10. A process as claimed in claims 1 to 9, wherein the starting material is oxidized with cycle gas which is enriched with an oxidizing agent.
11. A process as claimed in claims 1 to 10, wherein a product-containing reaction mixture is withdrawn below the reaction zone.
12. A process as claimed in claims 1 to 11, wherein the higher-boiling reactant selected from the group consisting of oxidizing agent and starting material is fed to the reaction apparatus above the lower-boiling reactant selected from the group consisting of oxidizing agent and starting material.
13. A process as claimed in claims 1 to 12, wherein the starting material used is cyclohexane.
14. A process as claimed in claims 1 to 13, wherein cyclohexane is oxidized with air, reaction mixture is continuously withdrawn in the bottom region of the reaction apparatus and unconverted cyclohexane and water are continuously removed in the top region, cyclohexane and water are separated by means of a phase separator and the resulting cyclohexane is fed to the top region of the reaction apparatus as reflux.

30

35

40

45

Oxidation process

Abstract

5

A process for oxidizing a starting material with an oxidizing agent to obtain a product,

which comprises

10

carrying out the oxidation in a reaction apparatus which has a bottom region at the lower end, a top region at the upper end and a reaction zone between the top region and the bottom region,

15

maintaining the reaction mixture in the boiling state in the reaction zone, and

introducing oxidizing agent into the reaction zone in at least
20 two substreams.

25

30

35

40

45

Fig. 1

5

10

15

20

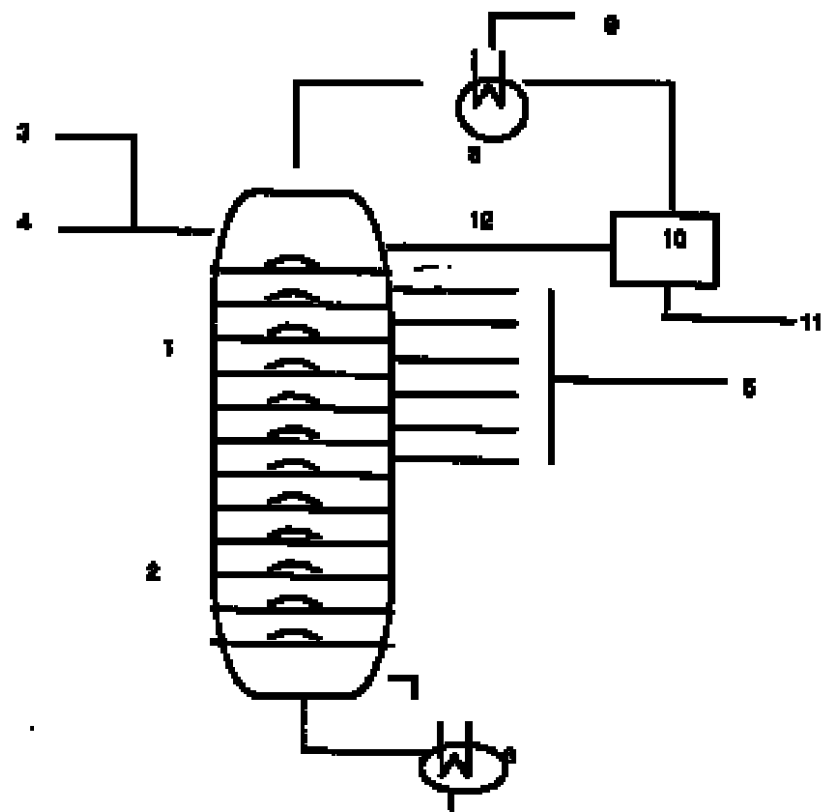
25

30

35

40

45



7

PF 53889

Descripción

Procedimiento de oxidación

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación de un educto con un oxidante, obteniéndose un producto,
- caracterizado porque
- 10 la oxidación se realiza en un dispositivo de reacción que en el extremo inferior presenta un sector de fondo, en el extremo superior presenta un sector de cabeza, y entre el sector de fondo y el sector de cabeza presenta una zona de reacción,
- 15 en la zona de reacción contiene la mezcla de reacción en estado de ebullición, y
- en la zona de reacción se alimenta oxidante en por lo menos dos corrientes parciales.
- 20 Procedimiento para la oxidación de un educto, especialmente un educto orgánico con un gas que contiene oxígeno molecular, obteniéndose un producto se conocen en muchas variantes.
- Por ejemplo, se pueden transformar compuestos saturados en compuestos
- 25 insaturados, tales como metilciclohexano en tolueno o propano en propeno, alcoholes

PF 53889

en aldehídos o cetonas, como p.ej. isopropanol en acetona, s-butanol en metiletilcetona o metanol en formaldehído, hidrocarburos en hidroperóxidos, como p.ej. cumol en hidroperóxido de cumol, tetralina en hidroperóxido de tetralina o ciclohexano en hidroperóxido de ciclohexano, olefinas en epóxidos, como p.ej. eteno en óxido de etileno o hidrocarburos en alcoholes, aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, como p.ej. ciclohexano en ciclohexanol o ciclohexanona, tolueno en benzaldehído o ácido benzoico, o-, m- o p-xileno en los correspondientes ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus anhídridos, butano en anhídrido maleico o propano en acroleína o ácido acrílico..

10

Un problema de tales reacciones de oxidación es, que los productos de valor deseados a su vez también pueden ser oxidados, obteniéndose productos secundarios indeseados o al fin y a cabo, dióxido de carbono y agua. Esto resulta a su vez en una reducción de la selectividad de la reacción de oxidación.

15

Como oxidación técnica importante se describe en: Weissert/Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4a edición, VCH, Weinheim, 1994, páginas 260 y sig., la oxidación de ciclohexano en una mezcla que contiene ciclohexanol y ciclohexanona en la fase líquida con aire en presencia de sales de manganeso o de cobalto como catalizador a 125-165°C y una presión de 8 a 15 bar (absoluto).

20

El rendimiento en ciclohexano es limitado en este proceso para alcanzar una selectividad técnicamente adecuada. Según: Arpentier et al., The Technology of Catalytic Oxidations, Editions Technip 2001, páginas 226 y sig., la selectividad en conversiones de ciclohexano de 1-2% asciende a aprox. 90%, mientras que con

25

PF 53889

conversiones de 4-5% ya disminuye a 77-85%.

El ciclohexano no transformado se tiene que destilar en una columna de destilación postconectada y se recicla a la etapa de oxidación.

5

Ciclohexanol y ciclohexanona son importantes productos intermedio para la obtención de caprolactama y ácido adípico, que a su vez se usan en gran medida para la preparación de poliamidas técnicamente importantes.

10 La DE 19811517 describe la oxidación selectiva, no catalizada de ciclohexano con ozono en ciclohexanona en un reactor inertizado frente a ozono, en la que se dosifica el ozono por la cabeza de la columna, mientras que simultáneamente se saca la ciclohexanona formada continuamente como producto en el fondo de la columna.

15 La desventaja de este procedimiento es el contacto insuficiente del oxidante con el educto y el deficiente aprovechamiento del oxidante. Ozono es gaseoso a presiones técnicamente relevantes, por lo que abandona el reactor sin tener suficiente contacto con el hidrocarburo a oxidar.

20 Además, el procedimiento se debe efectuar a temperaturas iguales o inferiores a la temperatura de ebullición del ciclohexano a oxidar. Ya que los productos de reacción tienen un punto de ebullición aprox. 75°C más alto que la temperatura de ebullición del ciclohexano, en este procedimiento tiene lugar una transformación en la fase líquida sin destilación. Por lo que el procedimiento presenta las desventajas arriba
25 mencionadas en relación a la separación de la mezcla de reacción y el reciclado del

PF 53889

ciclohexano..

La presente invención tiene por objeto proveer un procedimiento, que permita realizar de manera técnicamente sencilla y económica la oxidación de un educto, especialmente, un educto orgánico, con un oxidante, obteniéndose un producto, y que no presente las desventajas arriba mencionadas.

Por tanto, se encontró el procedimiento definido al comienzo.

10 Según la invención, el presente procedimiento es apropiado para la oxidación de un educto.

Como eductos son apropiados, preferentemente, compuestos orgánicos.

15 Como compuestos orgánicos se pueden usar hidrocarburos no saturados, preferentemente, saturados. En estos hidrocarburos pueden estar sustituidos uno o varios átomos de carbono por heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, bajo saturación de posibles valencias libres de tales heteroátomos por hidrógeno o sustituyentes, especialmente por los siguientes sustituyentes
20 mencionados para los hidrocarburos. En el sentido de la presente invención, se denominan "hidrocarburos" sumariamente tanto aquellos con tales heteroátomos, como también aquellos sin tales heteroátomos..

Como hidrocarburos no saturados son apropiados aquellos con uno o varios triples
25 enlaces, uno o varios dobles enlaces o sistemas aromáticos o aquellos, que contienen

una combinación de tales características, como por ejemplo: eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno, benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, fluoreno, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, tetralina. Hidrocarburos no saturados apropiados pueden ser lineales o cíclicos.

5

Como hidrocarburos saturados son apropiados los alcanos lineales o, preferentemente, los alcanos cíclicos, especialmente con 2 a 12 átomos de carbono.

Alcanos lineales favorables son: etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano.

10

Alcanos cíclicos apropiados son ciclohexano o decalina.

Los hidrocarburos pueden ser no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, por grupos alifáticos, preferentemente, grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, OH, =O, alcoxi C₁-C₈, COOH, carbalcoxi C₂-C₈, alcoxi C₁-C₁₈, o alquilamino C₁-C₈, ácido sulfónico o sus sales, tales como sales alcalinas o alcalinotérreas, o ésteres, ciano, o halógenos, tales como flúor, cloro, bromo

20

En una modalidad ventajosa, se puede aplicar el procedimiento según la invención para la oxidación de hidrocarburos o aldehídos en hidroperóxidos, que pueden ser usados, por ejemplo, en la epoxidación indirecta de olefinas, como p.ej. acetaldehído en ácido peracético, isobutano en peróxido de isobutilo, isopentano en peróxido de isopentilo, etilbenceno en peróxido de feniletilo, cumol en hidroperóxido de cumol,

25

PF 53889

tetralina en hidroperóxido de tetralina.

En otra modalidad ventajosa, se puede aplicar el procedimiento según la invención para la oxidación de hidrocarburos o aldehídos en ácidos o sus anhídridos o sus ésteres, como p.ej. p-xileno en ácido tetrahidroftálico, m-xileno en ácido isoftálico, o-xileno en ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico, n-butano en ácido acético, en benzaldehído o ácido benzóico, parafinas en ácidos, acetaldehído en ácido acético, trimetilbenceno en ácido hemimelílico, n-butilaldehído en ácido n-butírico, crotonaldehído en ácido crotonico, butano en acetato de etilo, buteno en anhídrido de ácido maleico, butano en anhídrido de ácido maleico, propeno en ácido acrílico.

En otra modalidad ventajosa se puede aplicar el procedimiento según la invención para la oxidación de hidrocarburos o aldehídos en cetonas, alcoholes o quinonas, por ejemplo, fluoreno en fluorenona, trimetilfenol en trimetilquinona, acetaldehído en anhídrido acético, naftalina en naftoquinona, antraceno en antraquinona, p-disopropilbenceno en hidroquinona, p-metilisopropilbenceno en cresol, parafinas en alcoholes.

En otra modalidad ventajosa se puede aplicar el procedimiento según la invención para la oxidación de alcoholes en aldehídos o cetonas, tales como isopropanol en acetona, s-butanol en metiletiketona, metanol en formaldehído.

En otra modalidad ventajosa se puede aplicar el procedimiento según la invención para la oxidación de simples enlaces de C-C en múltiples enlaces de C-C, por ejemplo, buteno en butadieno, etilbenceno en estireno, metilciclohexano en tolueno, propano en

propeno.

En otra modalidad ventajosa se puede aplicar el procedimiento según la invención para la oxidación de hidrocarburos en nitrilos, por ejemplo, la oxidación de tolueno con
5 N_2O en benzonitrilo.

En otra modalidad ventajosa se puede aplicar el procedimiento según la invención para la oxidación de simples enlaces de C-C o múltiples enlaces de C-C mediante ozono, obteniéndose una función ácido, por ejemplo, la ozonólisis de productos
10 nativos en ácidos grasos.

En otra modalidad ventajosa se puede aplicar el procedimiento según la invención para la oxidación de múltiples enlaces de C-C mediante peróxido de hidrógeno, obteniéndose los correspondientes dioles, por ejemplo, alcohol alílico en glicerina.
15 Los hidrocarburos se puedan usar como compuestos individuales o como mezclas de tales hidrocarburos.

En una modalidad especialmente preferida se puede usar como educto, ciclohexano.

20 Como producto se obtiene en este caso, ventajosamente, ciclohexanol, ciclohexanona, hidroperóxido de ciclohexilo o sus mezclas, especialmente, ciclohexanol, ciclohexanona o sus mezclas.

Según la invención, se realiza la oxidación de un educto mediante un oxidante.
25

PF 53889

En una modalidad ventajosa se puede usar como oxidante un gas que contiene oxígeno molecular, especialmente oxígeno molecular.

Como oxígeno molecular se puede usar un di-oxígeno en forma de triplete o singlete
5 o un tri-oxígeno, a saber, ozono, preferentemente, di-oxígeno, especialmente, en forma de triplete, o mezclas de tales formas de oxígeno molecular.

El gas que contiene tal oxígeno molecular puede estar exento de otros componentes.

10 El gas que contiene tal oxígeno molecular puede contener otros componentes.

Otros componentes apropiados son los gases de efecto oxidante, tal como óxido de nitrógeno.

15 En caso de estar presentes otros componentes de diferente índole, son apropiados, ventajosamente, gases inertes, a saber, gases que no intervienen en forma digna de mencionar en la reacción de oxidación en el procedimiento de la invención, como por ejemplo, nitrógeno, por ejemplo en forma de aire, o gases nobles, por ejemplo, argón, o sus mezclas.

20

En otra modalidad ventajosa, se puede usar como oxidante un gas que contiene uno o varios óxidos de nitrógeno, especialmente, uno o varios óxidos de nitrógeno.

Como óxidos de nitrógeno son apropiados, monóxido de dinitrógeno, monóxido de
25 nitrógeno, dióxido de nitrógeno o sus mezclas u oligómeros.

PF 53888

9

El gas que contiene uno o varios de estos óxidos de nitrógeno puede estar exento de otros componentes.

5 El gas que contiene uno o varios de estos óxidos de nitrógeno pueda contener otros componentes adicionales.

Como otros componentes adicionales son apropiados, los gases de efecto oxidante, tal como oxígeno.

10 En caso de estar presente otros componentes, son ventajosos los gases inertes, a saber, gases que no intervengan en forma digna de mencionar en la reacción de oxidación en el procedimiento de la invención, por ejemplo, nitrógeno, por ejemplo en forma de aire, o gases nobles, tal como argón, o sus mezclas.

15 En otra modalidad preferida se puede usar como oxidante un compuesto líquido bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, un peróxido, tal como un peróxido inorgánico, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, o un peróxido orgánico, por ejemplo, hidroperóxido de ciclohexano, hidroperóxido de isobutilo, hidroperóxido de isopentilo, hidroperóxido de feniletilo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de tetralina, o
20 perácidos, p.ej. ácido peracético.

Las relaciones cuantitativas entre el educto usado y el gas que contiene oxígeno molecular dependen del grado de conversión deseado del educto en el producto desde el punto de vista químico, es decir, por ejemplo de la conversión de un alcano en un
25 alcohol o una cetona, y desde el punto de vista de la ingeniería de química, a saber,

PF 53889

de la conversión seleccionada, y pueden ser optimizadas mediante algunos ensayos previos.

El oxidante y el educto pueden ser alimentados separadamente en el dispositivo de
5 reacción.

El oxidante y el educto pueden ser mezclados parcialmente antes de adicionarlos en el dispositivo de reacción.

10 El oxidante y el educto pueden ser mezclados completamente antes de adicionarlos al dispositivo de reacción.

Según la invención, se efectúa la reacción en un dispositivo, que

15 en el extremo inferior presenta un sector de fondo,
en el extremo superior presenta un sector de cabeza, y
entre el sector de fondo y el sector de cabeza presenta una zona de reacción.

Dispositivos de reacción preferidos son: columnas de rectificación, tal y como se
20 describen en: Kirk-Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology, 3ª Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, páginas 870-881, por ejemplo, columnas de platos, columnas de empaquetadura o columnas de rellenos.

En una modalidad preferida, son apropiados aquellos platos, que permiten una larga
25 permanencia de la mezcla de reacción en la columna, tales como platos ventilados.

PF 53889

preferentemente, platos con campana o platos de túnel.

En otra modalidad preferida, son apropiadas las empaquetaduras, tales como tejidos metálicos, rellenos de latón, ventajosamente con estructura ordenada, o columnas de
5 cuerpos de relleno.

En otra modalidad ventajosa, son apropiadas empaquetaduras de retención. Tales empaquetaduras permiten regular el tiempo de permanencia en la zona de reacción por medio de la pérdida de presión y aseguran, aún bajo ello esfuerzo, buenas
10 capacidades de separación.

En una modalidad especialmente preferida, se pueden montar en el dispositivo de reacción por debajo del primer lugar de alimentación para el oxidante, incorporaciones con un alto número de etapas de separación, como p.ej. tejidos metálicos o
15 empaquetaduras de latón, ventajosamente, con estructura ordenada.

Ventajosamente, la columna de rectificación debería presentar una capacidad de separación de 10 a 100, preferentemente, de 20 a 40 platos teóricos.

20 Ventajosamente, de los dos componentes de reacción, educto y oxidante, se puede alimentar el componente de reacción del punto de ebullición más alto, predominantemente o completamente, por arriba del componente de reacción con el punto de ebullición más bajo en el dispositivo de reacción, especialmente, se puede alimentar el componente de reacción con el punto de ebullición más alto en la parte
25 superior de la columna de rectificación, y el componente de reacción con el punto de

PF 53889

ebullición más bajo, en la parte inferior de la columna de rectificación.

El componente de reacción con el punto de ebullición más alto puede contener componente de reacción con punto de ebullición más bajo.

5

El componente de reacción con el punto de ebullición más bajo puede contener componente de reacción con punto de ebullición más alto.

10 En una modalidad especialmente preferida, la columna de rectificación presenta entre la zona de reacción y el fondo una zona de destilación.

Ha demostrado ser especialmente ventajoso incorporar 0 a 50, preferentemente, 5 a 30 platos teóricos en la parte inferior de la columna de rectificación, es decir, en la zona de destilación.

15

Ha demostrado ser especialmente ventajoso incorporar 0 a 50, preferentemente, 5 a 30 platos teóricos en la parte superior de la columna de rectificación, es decir, en la zona de reacción.

20 La zona de reacción puede encontrarse dentro de la zona de rectificación de la columna.

La zona de reacción puede encontrarse afuera de la zona de rectificación de la columna.

25

PF 53889

La zona de reacción puede encontrarse afuera de la columna de rectificación.

En este caso, la presión en la zona de reacción y la presión en la columna de rectificación pueden ser iguales o diferentes.

5

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una forma de realización ventajosa de un dispositivo de reacción. En la Fig. 1 representa:

- 1: zona de reacción
- 10 2: zona de reacción
- 3: alimentación del educto
- 4: alimentación del catalizador
- 5: alimentación de, especialmente, oxidante gaseoso, como p.ej. aire
- 6: evaporador
- 15 7: corriente de producto
- 8: intercambiador de calor
- 9: esclusado de inertes hacia afuera
- 10: separador
- 11: esclusado de agua hacia afuera
- 20 12: reciclado de educto

El procedimiento según la invención se puede realizar, preferentemente, en varios dispositivos de reacción conectados en serie. Si un dispositivo de reacción postconectado trabaja con una presión más baja, entonces se puede transferir una

25 parte de la energía contenida en la corriente de vapores de la columna delantera,

PF 53889

ventajosamente a la corriente de entrada de uno de los dispositivos de reacción postconectados.

Además, se puede reciclar una parte de la corriente de vapores no condensada a la parte inferior del dispositivo de reacción. Este método de circulación de gas permite recuperar una parte de la energía contenida en la corriente de fondo.

El tiempo de permanencia promedio de la mezcla de reacción sobre los platos de la columna debería durar 1 a 120 minutos, preferentemente, 5 a 30 minutos.

10

Ventajosamente, se puede efectuar el procedimiento según la invención, especialmente, en caso de ciclohexano como educto, a una presión de 0,1 a 3,5 MPa, preferentemente, de 0,5 a 2,5 MPa, medida en la zona de fondo del dispositivo de reacción.

15

La temperatura apropiada es una temperatura que permite mantener la mezcla de reacción en la zona de reacción en estado de ebullición. La temperatura adecuada para la correspondiente reacción puede ser determinada fácilmente mediante algunos ensayos previos sencillos.

20

Si se usa ciclohexano como educto, entonces son apropiadas unas temperaturas en la zona de reacción de 70 a 220°C, preferentemente, de 120 a 190°C.

En otra modalidad preferida, el dispositivo de reacción puede presentar en el extremo superior del sector de cabeza una posibilidad para eliminar gases.

5 Ventajosamente, se realiza la reacción de tal manera, que por debajo de la zona de reacción se evapora la mezcla de reacción allí presente, obteniéndose una mezcla de mezcla de reacción líquida y mezcla de reacción gaseosa.

En una modalidad ventajosa, el dispositivo de reacción está llenado en el sector de fondo y en el sector de la zona de reacción con mezcla de reacción líquida.

10

La mezcla de reacción gaseosa así obtenida sube, entonces debido a la menor densidad comparado con la mezcla de reacción líquida, en dirección del sector de cabeza del dispositivo de reacción. Debido a la interacción entre la fase gaseosa y la fase líquida pueden presentarse, a causa de procesos de condensación y

15

evaporación, cambios en la composición de la fase gaseosa reacción.

En el sector de cabeza del dispositivo de reacción se condensa según la invención la mezcla de reacción gaseosa que llega allí y se conduce así a la zona de reacción, ventajosamente, en fase líquida.

20

Según la invención, se introduce el oxidante en la zona de reacción en por lo menos 2, preferentemente, 2 a 100, especialmente, 2 a 50, sobre todo, por lo menos 2 a 40, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 corrientes parciales.

25

PF 63889

La introducción del oxidante en el dispositivo de reacción se realiza mediante métodos en si conocidos, especialmente, para la introducción de un gas en un líquido.

El procedimiento según la invención se puede efectuar sin catalizador.

5

El procedimiento según la invención se puede efectuar en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo.

Si se usa un catalizador homogéneo, entonces este puede ser adicionado a la mezcla de reacción, ventajosamente, en el sector de cabeza del dispositivo de reacción y eliminado de la mezcla de reacción en el sector de fondo.

10

Si se usa un catalizador heterogéneo, entonces se puede fijar éste, ventajosamente, mediante métodos en si conocidos en la zona de reacción del dispositivo de reacción.

15

Generalmente, se pueda usar para las respectivas reacciones de oxidación catalizadores en si conocidos, por ejemplo, en caso de la oxidación de ciclohexano en ciclohexanol, ciclohexanona o sus mezclas, sales que contienen cobalto o manganeso.

La cantidades en catalizador pueden ser determinadas fácilmente con base en las cargas catalíticas conocidas para estos catalizadores para las correspondientes reacciones y las conversiones seleccionadas en el procedimiento de la invención, y se puede optimizar las cantidades en catalizador fácilmente mediante algunos ensayos previos sencillos.

25

PF 53889

Ventajosamente, se puede sacar en el sector de fondo del dispositivo de reacción una mezcla de reacción que contiene el producto, cuando el punto de ebullición del producto es más alto que el punto de ebullición del educto bajo las condiciones de reacción. La mezcla de reacción descargada en el sector de fondo puede constar del producto o de una mezcla, que contiene el producto junto con otros componentes, tales como educto, productos secundarios, derivados.

Ventajosamente, se puede sacar en el sector de cabeza del dispositivo de reacción una mezcla de reacción que contiene el producto, cuando el punto de ebullición del producto es más bajo que el punto de ebullición del educto bajo las condiciones de reacción. La mezcla de reacción descargada en el sector de cabeza consta del producto o de una mezcla, que contiene el producto junto con otros componentes, tales como educto, productos secundarios, derivados.

Si en la reacción de oxidación según la invención se forma agua como productos secundario forzoso e indeseado o como derivado, entonces se puede eliminar esta, ventajosamente durante la oxidación del dispositivo de reacción encima de la zona de reacción, ventajosamente, por la cabeza.

Ejemplo comparativo 1

En un reactor de columna de burbujeo de ocho cámaras se reguló la corriente de ciclohexano introducida en el extremo superior del reactor de tal manera, que el tiempo de permanencia de la fase líquida en el reactor ascendiera a 31 minutos. Por la adición de la correspondiente cantidad de aire distribuida uniformemente por las cámaras del

PF 53889

reactor, se reguló una conversión de ciclohexano de un 3,5 %. El reactor se accionó a una presión de 16 bar.

Las selectividades en ciclohexanol, ciclohexanona e hidroperóxido de ciclohexano ascendieron en la suma a un 83,9 %. El rendimiento espacio-tiempo con respecto a la fase líquida en el reactor era de 45,7 kg/(m³h).

Ejemplo 1

- 10 En una columna de reacción con 10 etapas en la zona de reasción (arriba) y 10 etapas en la zona de rescolón (abajo) se alimentaron, con respecto al volumen de la fase líquida, 2415 kg/(m³h) de ciclohexano encima de la zona de reacción. La columna se accionó a una presión de 11,9 bar. Se agregó 0,15 Nm³ de aire por kg de ciclohexano uniformemente distribuido por las 10 etapas de la zona de reacción de la columna.
- 15 Con una energía del evaporador, con respecto a la corriente fresca de ciclohexano, de 200 Wh/kg, la conversión en ciclohexano ascendió a 10,1 %.

La selectividad en ciclohexanol, ciclohexanona e hidroperóxido de ciclohexano ascendió en la suma a 88,0 %. El rendimiento espacio-tiempo, con respecto a la fase líquida, en el reactor era de 280 kg/(m³h).

Ejemplo comparativo 2

Se trabajó como en el Ejemplo 1 con la única diferencia, que se introdujo todo el aire en una corriente en la etapa inferior de la zona de reacción.

5

La conversión en ciclohexano ascendió a 9,8 %.

La selectividad en ciclohexanol, ciclohexanona e hidroperóxido de ciclohexano ascendió en la suma a 84,1 %. El rendimiento espacio-tiempo, con respecto a la fase líquida en el reactor, ascendió a 232 kg/(m³h).

10

PF 53889

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la oxidación de un educto con un oxidante, obteniéndose un producto,
5
caracterizado porque
la oxidación se realiza en un dispositivo de reacción que
en el extremo inferior presenta un sector de fondo,
10 en el extremo superior presenta un sector de cabeza, y
entre el sector de fondo y el sector de cabeza presenta una zona de reacción,
en la zona de reacción contiene la mezcla de reacción en estado de ebullición,
y
15 en la zona de reacción se alimenta oxidante en por lo menos dos corrientes
parciales.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde educto no transformado, que
20 abandona la zona de reacción, se recicle a la zona de reacción.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde como educto se usa
un alcano lineal o cíclico.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en donde como oxidante se usa un oxidante gaseoso bajo las condiciones de reacción.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde como oxidante se usa un gas que contiene oxígeno molecular.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, en donde la oxidación se realiza en presencia de un catalizador.
- 10 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en donde en la oxidación se forma como producto secundario agua y esta agua se saca del dispositivo de reacción durante la oxidación en la zona de reacción o en el sector de cabeza.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, en donde el procedimiento se realiza a una temperatura de 10 a 300°C, medida en la zona de reacción.
- 15 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, en donde como dispositivo de reacción se usa una columna de rectificación.
- 20 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, en donde el educto es oxidado con gas de circulación enriquecido con un oxidante.
11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, en donde se saca una mezcla de reacción, que contiene producto, por debajo de la zona de reacción.

PF 53889

- 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, en donde se alimenta el componente de reacción del punto de ebullición más alto, seleccionado del grupo que abarca el oxidante y el educto, por arriba del componente de reacción con el punto de ebullición más bajo, seleccionado del grupo que abarca el oxidante y educto, en el dispositivo de reacción.
5
- 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en donde como educto se use ciclohexano.
- 10 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, en donde se oxida ciclohexano con aire, se saca mezcla continuamente del sector de fondo del dispositivo de reacción, y se elimina continuamente ciclohexano no transformado y agua del sector de cabeza, se separa ciclohexano y agua mediante un separador de fases, y se conduce el ciclohexano así obtenido como corriente de refujo al
15 sector de cabeza del dispositivo de reacción.

PF 53889

Procedimiento de oxidación

Resumen

- 5 Procedimiento para la oxidación de un educto con un oxidante, obteniéndose un producto,
- caracterizado porque
- 10 la oxidación se realiza en un dispositivo de reacción que en el extremo inferior presenta un sector de fondo, en el extremo superior presenta un sector de cabeza, y entre el sector de fondo y el sector de cabeza presenta una zona de reacción,
- 15 en la zona de reacción contiene la mezcla de reacción en estado de ebullición, y
- en la zona de reacción se alimenta oxidante en por lo menos dos corrientes parciales.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000059889		WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEAA/18)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 0308407	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 30.07.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30.08.2002	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J19/00			
Anmelder BASF AKTIENGESellschaft et al.			
1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt. 2. Dieser BERICHT umfasst insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.18 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.			
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: - I ☒ Grundlage des Bescheids - II ☐ Priorität - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderschaftliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung - V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a(1) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderschaftlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung			
Datum der Einreichung des Antrags 08.12.2003		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 03.08.2004	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-50296 München Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4466		Bevollmächtigter Beauftragter Rumber, A Tel. +49 89 2399-9407	

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/08407

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):

Beschreibung, Seiten

1-12 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-14 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierter Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerisierter Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerisierter Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen kurtgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seite:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Abkürzzeichen **PCT/EP 03/08407**

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- 1. Feststellung
 - Neuheit (N)
 - Ja: Ansprüche 1-14
 - Nein: Ansprüche
 - Erfinderische Tätigkeit (IS)
 - Ja: Ansprüche
 - Nein: Ansprüche 1-14
 - Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)
 - Ja: Ansprüche 1-14
 - Nein: Ansprüche

- 2. Unterlagen und Erklärungen:
 - siehe Beiblatt

1. STAND DER TECHNIK UND NEUHEIT

Der beanspruchte Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 ist neu gemäss Artikel 33 (2) PCT. Dokument D1=EP-A-0 842 894, welches den nächstliegenden Stand der Technik darstellt, beschreibt ein Oxidationsverfahren eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff. All die Merkmale des beanspruchten Gegenstandes bis auf den Siedezustand sind in D1 (vgl. Figur aus der Seite 4 mit mindestens 2 Sauerstoff Teilströmen als auch Beschreibung auf Spalte 1, Zeile 55 bis Spalte 2, Zeile 20 des zylindrischen Reaktors und Ansprüchen 1 bis 7) beschrieben. Der beanspruchte Gegenstand unterscheidet sich daher vom Gegenstand aus D1 nur dadurch, dass das Reaktionsgemisch im Siedezustand (Gas- und Flüssigkeitsphase gleichzeitig vorhanden) anstelle im Gasphasezustand ist.

2. ERFINDERISCHE TÄTIGKEIT

Die ursprünglich eingereichte Anmeldung enthält kein Vergleichsbeispiel, welches der nächstliegende Stand der Technik (D1) wiedergibt. Daher kann nicht entschieden werden, ob durch das unterscheidende Merkmal (Siedezustand anstelle von Gaszustand) ein technisches Problem tatsächlich gelöst wird.

Der IPEA kann nicht erkennen, dass das auf der Seite 2 Zeilen 31-35 der Anmeldung als zuzulösendes Problem beschrieben, in D1-vorkommen kann: Beide reagierende Stoffe (Kohlenwasserstoff und Oxidationsmittel) sind in Verfahren aus D1 im Gaszustand. Somit weist das Reaktionsgemisch daher die Nachteile nicht auf, welche als Nachteile des Standes der Technik in der Anmeldung (Seite 2, Zeilen 31-45) angegeben sind.

Ohne einen Beweis der Lösung eines technischen Problems durch das unterscheidende technische Merkmal, kann die erfinderische Tätigkeit des beanspruchten Gegenstandes nicht anerkannt werden. Unterscheidende technische Merkmale, welche nicht zur Lösung eines technischen Problems beitragen, können nicht für erfinderisch gehalten, da sie als offensichtliche Änderungen des Standes der Technik zu betrachten sind. Argumente über die "Nicht-Naheliegenheit" des beanspruchten Gegenstandes helfen daher bei der Bewertung der erfinderischen Tätigkeit nicht.

Expediente No		0502750)	No de Folio
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	1	
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		
Observaciones: Sobre Oficio.			

GOBIERNO DE LA CIUDAD DE BOGOTÁ
Indicador: 05027501 01230200 Folios: 79
Fecha: 07/03/2005 17:59:26
Trámite: 001 SOL-PATENTE 379 FASE NÚM 4 (1) PRESENTAC
Dependencia: 2023 DIVISION DE BIENES CULTURALES

NIT : 840174089-2

RECIBO OFICIAL DE CASH : 5 - 14,759
FECHA : MARZO 7 DE 2005

CONSERVACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELER ANDRÉS	CONSERVACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	41376754	07/03/2005	25.143,030.00

CONCEPTO

CANT. HISTÓRICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 2005-01-01 SOLICITUDES	1 TRÁMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
	TOTAL :	443,000.00

SUM: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CASH APLICADO AL ASUNTO No.

06 00361 - 241 - 048 - 8

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
TRAMITE

	USUARIO	RADIADOR
PATENTE DE INVENCION ☒	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotografías del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable: *Claudia M Nueva C*

Fecha:

Folio 81

2020
Bogotá DC

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado
BA&F AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA:	Radicación No.	05-27501
	Solicitud Internacional	PCT/EP2003/008407
	Fecha inicio fase nacional	30-03-2005
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	40
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cumplase
Dado en Bogotá DC:

11 ABR. 2005


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

202030