



FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

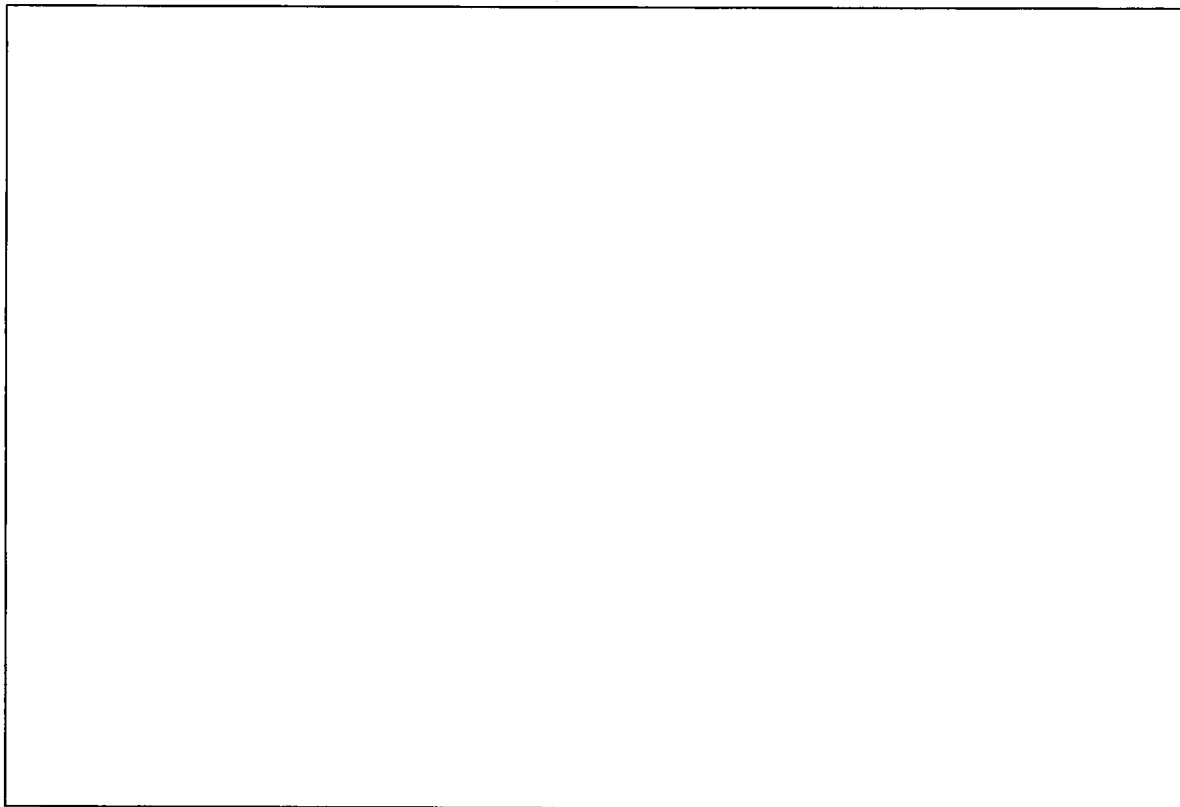
1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I. <i>ver folio 65</i>		☒ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: DSM IP ASSETS B.V. Dirección: Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, The Netherland Nacionalidad o domicilio: Heerlen, The Netherland Lugar de constitución: Holanda		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☒ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: WYATT, Larry, Walter Dirección: 111 Hillside Court, Martinez, Augusta Georgia, GA 30907 USA Nacionalidad o Domicilio: Estadounidense		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/000521 Fecha: Enero 17, 2006 Publicación Internacional No. WO 2006/079485 A1 Fecha: Agosto 3, 2006			
6) Título (54) PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOHEXANONA Y CICLOHEXANOL			
7) Clasificación Internacional: C07C 35/08 C07C 49/403 C07C 29/132 C07C 45/53			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	EUROPEA EUROPEA	Enero 25, 2005 Enero 25, 2005
9) Comprobante de pago N°.			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite 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 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
1. Reporte internacional de búsqueda
 2. Opinión escrita del reporte de búsqueda

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OPORTE DE CAJA : 07 - 54,750
FECHA : JULIO 5 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-075855- -00000-0000

Fecha: 2007-07-25 16:07:46 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tia 11 PATENTEIYII Eve. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODESTY CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	66413818	05/07/2007	13,899,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTABICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE: _____

RECIBO DE CANCELACION AL EXPEDIENTE No. _____

7

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 August 2006 (03.08.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/079485 A1

(51) International Patent Classification:

C07C 35/08 (2006.01) C07C 29/132 (2006.01)
C07C 49/403 (2006.01) C07C 45/53 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2006/000521

(22) International Filing Date: 17 January 2006 (17.01.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

05075185.8 25 January 2005 (25.01.2005) EP
05075184.1 25 January 2005 (25.01.2005) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): DSM IP
ASSETS B.V. [NL/NL]; Het Overloon 1, NL-6411 TE
Heerlen (NL).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): WYATT, Larry,
Walker [US/US]; 111 Hillside Court, Martinez, Augusta
Georgia, GA 30907 (US).

(74) Agent: VERHAEGEN, Ilse, Maria, Michel; DSM Intel-
lectual Property, P.O. Box 9, NL-6160 MA Geleen (NL).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SI, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2006/079485 A1

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING CYCLOHEXANONE AND CYCLOHEXANOL.

(57) Abstract: Process for preparing cyclohexanone and cyclohexanol, said process comprising (a) neutralising acids and/or carbon dioxide present in an organic solution further comprising cyclohexylhydroperoxide by mixing the organic solution with a first aqueous base solution to form a first mixture comprising a first aqueous phase and a first organic phase, (b) separating first aqueous phase from first organic phase, (c) discharging first aqueous phase, (d) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said first organic phase by mixing said first organic phase with a second aqueous base solution to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol, (e) separating the second aqueous phase from the second organic phase, (f) feeding at least a portion of said separated second aqueous phase to said neutralising (a), wherein the process further comprises feeding such a portion of the first aqueous phase to the decomposing that the pH of the first aqueous phase is higher than 8.5, measured at 25°C.

5

PROCESS FOR PREPARING CYCLOHEXANONE AND CYCLOHEXANOL

The present invention provides a process for preparing cyclohexanone and cyclohexanol, said process comprising

- 5 (a) neutralising acids and/or carbon dioxide present in an organic solution further comprising cyclohexylhydroperoxide by mixing the organic solution with a first aqueous base solution to form a first mixture comprising a first aqueous phase and a first organic phase,
- (b) separating first aqueous phase from first organic phase,
- 10 (c) discharging first aqueous phase,
- (d) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said first organic phase by mixing said first organic phase with a second aqueous base solution to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol,
- 15 (e) separating the second aqueous phase from the second organic phase,
- (f) feeding at least a portion of said separated second aqueous phase to said neutralising (a).

Such a process is for example described in EP-A-4105. In the process as described in EP-A-4105 a mixture obtained by oxidation of cyclohexane and comprising cyclohexylhydroperoxide, acids and carbon dioxide is subjected to a neutralization to neutralize the acids and carbon dioxide present in such oxidation mixture by addition of an aqueous base solution, resulting in a mixture comprising an aqueous phase and an organic phase. After the neutralization, the aqueous phase is separated off and the resulting organic solution is subjected to a decomposition to decompose cyclohexylhydroperoxide into cyclohexanone and cyclohexanol. EP-A-4105 describes that, after completion of the decomposition reaction, the resulting aqueous layer can be separated off and cyclohexanone and cyclohexanol can be isolated from the resultant organic solution by means of distillation.

It has been found that separating aqueous phase from the mixture, obtained after completion of the decomposition reaction, is difficult to carry out. It has also surprisingly been found that the process as described in EP-A-4105 may result in fouling and/or byproduct formation in distillation column(s) in which organic solution obtained in the decomposition is distilled. It has been found that this is caused by slow or incomplete separation of the aqueous phase from the mixture obtained after

5

completion of the decomposition reaction.

Accordingly, it is a goal of the invention to improve the separation of the mixture obtained after decomposition.

This object is achieved by feeding such a portion of the first aqueous phase to said decomposing that the pH of the first aqueous phase is higher than 8.5, measured at 25 °C.

It has surprisingly been found that the pH of the first aqueous phase significantly influences the efficiency of the separating of the second aqueous phase from the second organic phase. However, controlling the pH of the first aqueous phase without influencing the pH of the decomposition is difficult to carry out. This is because the pH of the first aqueous phase is largely determined by the pH of the decomposition on the one hand and on the other hand by the acid and/or carbon dioxide concentration in the organic solution fed to the neutralising. For example, controlling the pH of the first aqueous phase can be effected by means of feeding alkali to the neutralising. However, feeding alkali to the neutralising is disadvantageous because it may result in an increased base consumption and/or in a pH of the second aqueous phase different than the desired pH. It has now surprisingly been found that by feeding a portion of the first aqueous phase to said decomposing, the pH of the first aqueous phase can easily be controlled.

Accordingly, the present invention provides a process for preparing cyclohexanone and cyclohexanol, said process comprising

- (a) neutralising acids and/or carbon dioxide present in an organic solution further comprising cyclohexylhydroperoxide by mixing the organic solution with a first aqueous base solution to form a first mixture comprising a first aqueous phase and a first organic phase,
- (b) separating first aqueous phase from first organic phase,
- (c) discharging first aqueous phase,
- (d) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said first organic phase by mixing said first organic phase with a second aqueous base solution to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol,
- (e) separating the second aqueous phase from the second organic phase,
- (f) feeding at least a portion of said separated second aqueous phase to said neutralising (a), wherein the process further comprises feeding such a portion of the first aqueous phase to said decomposing that the pH of the first aqueous phase is

higher than 8.5, measured at 25 °C.

It has been found that a pH of the first aqueous phase higher than 8.5 (measured at 25 °C), results in a significant improvement of the separating of the aqueous phase from the mixture obtained after completion of the decomposition
5 reaction, resulting in decreased sodium content in the second organic phase. It has been found that a reduced sodium content in the second organic phase results in less fouling, for example due to salt entrainment, and/or byproduct formation, for example due to aldol condensation, in distillation column(s) in which remaining mixture comprising second organic phase is distilled.

10 The process of the invention comprises feeding such a portion of the first aqueous phase to the decomposing that the pH of the first aqueous phase has the desired value, i.e. a pH higher than 8.5, measured at 25 °C. Preferably, the process of the invention comprises feeding such a portion of the first aqueous phase to the decomposing that the pH of the first aqueous phase is preferably lower than 13, more
15 preferably lower than 11, even more preferably lower than 10.5 and most preferably, from 9 to 10, measured at 25 °C. In a preferred embodiment, the pH of the first aqueous phase is controlled by the amount of the separated second aqueous phase fed to the neutralising. Preferably, the amount of the separated second aqueous phase fed to the neutralising is such that the pH of the first aqueous phase is higher than 8.5,
20 measured at 25 °C. Preferably, the amount of the separated second aqueous phase fed to the neutralising is such that the pH of the first aqueous phase is lower than 13, measured at 25 °C. More preferably, the amount of the separated second aqueous phase fed to the neutralising is such that the pH of the first aqueous phase is from 9 to 10, measured at 25 °C.

25 In the process of the present invention, a portion of the first aqueous phase is fed to the decomposition. In one embodiment, the process of the invention comprises separating first aqueous phase from first organic phase and feeding separated first organic phase and a portion of the separated first aqueous phase to the decomposing. In another embodiment, the process of the invention comprises
30 separating first aqueous phase from first organic phase, mixing separated first organic phase with a portion of the separated first aqueous phase resulting in a second mixture and feeding said second mixture to the decomposing. In still another embodiment, the process of the invention comprises separating a portion of the first aqueous phase from the first mixture resulting in a separated first aqueous phase and in a remaining mixture
35 comprising first organic phase and the other portion of the first aqueous phase and

8

feeding the remaining mixture to the decomposing.

Preferably, said neutralising is carried out at a temperature from 50 to 170 °C. More preferably, said neutralising is carried out at a temperature from 50 to 100 °C, even more preferably from 50 to 80 °C and even more preferably from 55 to 70 °C.

The first mixture obtained in said neutralizing comprises a first aqueous phase comprising neutralized acids and a first organic phase comprising cyclohexylhydroperoxide. The process of the invention further comprises separating first aqueous phase from first organic phase. Said separating may be effected by any suitable method, for example by decantation making use of one or more gravity settlers.

The process of the invention further comprises discharging a portion of the first aqueous phase (the purge). In one embodiment, the process of the invention comprises separating first aqueous phase from first organic phase, discharging a portion of the separated first aqueous phase, feeding separated first organic phase and the other portion of the separated aqueous phase to the decomposing. In another embodiment, the process of the invention comprises separating first aqueous phase from first organic phase, discharging a portion of the separated first aqueous phase, mixing separated first organic phase with the other portion of the separated first aqueous phase resulting in a second mixture and feeding said second mixture to the decomposing. In still another embodiment, the process of the invention comprises separating a portion of the first aqueous phase from the first mixture resulting in a separated first aqueous phase and in a remaining mixture comprising first organic phase and the other portion of the first aqueous phase, discharging the separated first aqueous phase and feeding the remaining mixture to the decomposing.

Said decomposing is preferably effected at a temperature of between 60 to 170 °C, more preferably from 60 to 120 °C and even more preferably from 60 to 110 °C.

Separating the second aqueous phase from the second organic phase is preferably carried out at a temperature higher than 80 °C, more preferably at a temperature higher than 85 °C and even more preferably at a temperature higher than 90 °C. Separating the second aqueous phase from the second organic phase at increased temperature results in an increase of the efficiency of the separating. Preferably, separating the second aqueous phase from the second organic phase is carried out at the outlet temperature of the last decomposition reactor. The second

8

mixture obtained in said decomposing comprises a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol. The process of the invention further comprises separating the second aqueous phase from the second organic phase. Preferably, said separating is carried out such that after said separating
5 the sodium content in the second organic phase is less than 100 ppm, more preferably less than 50 ppm and even more preferably less than 10 ppm (relative to the second organic phase). It has surprisingly been found that the pH of the first aqueous phase has a significant effect on the separating of the second aqueous phase from the mixture obtained after completion of the decomposition reaction. Said separating may
10 be effected by any operation known to one skilled in the art for separating aqueous phase from organic phase, for example decantation and/or making use of plate separators or electrostatic separators. In a preferred embodiment, said separating is effected using one or more gravity settlers followed by a plate separator.

In the process of the invention, neutralising acids and/or carbon
15 dioxide present in an organic solution further comprising cyclohexylhydroperoxide is effected by mixing the organic solution with a first aqueous base solution. Said mixing may be effected by any suitable method, for example by using a packed column, a flow or line mixer, a pump, a static mixer, an agitated vessel or combinations thereof. Mixing may also involve injecting the first aqueous base solution into the organic solution.

In the process of the invention, decomposing
20 cyclohexylhydroperoxide present in said first organic phase is effected by mixing said first organic phase with the second aqueous base solution to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol. Said mixing may be effected by any suitable method,
25 for example by using a packed column, a flow or line mixer, a pump, a static mixer, an agitated vessel or combinations thereof. Mixing may also involve injecting the second aqueous base solution into the remaining mixture. In a preferred embodiment, decomposing is effected in a reaction zone with plug flow characteristics, for example an in-line mixer or several continuous stirred-tank reactors in series.

Preferably, said decomposing is effected in the presence of a water
30 soluble metal salt catalyst that catalyses decomposition of cyclohexylhydroperoxide into cyclohexanone and cyclohexanol, for instance salts of transition metals, such as cobalt, chromium, nickel, iron, manganese and copper. Preference is given to effecting the decomposing with, as transition metal salt, a salt of cobalt and/or of chromium, for
35 instance a sulphate or nitrate. The concentration of the water-soluble metal salt may

differ within wide ranges, for instance a concentration of from 0.1 to 100 ppm (calculated as metal and relative to the weight of the aqueous phase). Preferably, a concentration of from 1 to 10 ppm is applied.

The first and second aqueous base solutions refer to aqueous solutions comprising dissolved base(s). Preferably, the base is an earth alkali metal hydroxide and/or one or more salts of an earth alkali metal or the base is an alkali metal hydroxide and/or one or more salts of an alkali metal. Hence, the first and second aqueous base solutions are preferably aqueous solutions comprising an earth alkali metal hydroxide and/or one or more salts of an earth alkali metal or the aqueous base solutions are aqueous solutions comprising an alkali metal hydroxide and/or one or more salts of an alkali metal. More preferably, the first and second aqueous base solutions are aqueous solutions comprising an alkali metal hydroxide and/or one or more salts of an alkali metal. Suitable (earth) alkali metal salts are (earth) alkali metal phosphates, (earth) alkali metal carbonates and (earth) alkali metal bicarbonates. Preferred (earth) alkali metal salts are (earth) alkali metal carbonates and (earth) alkali metal bicarbonates. A preferred earth alkali metal is magnesium. The alkali metal is preferably potassium or sodium, more preferably sodium.

Preferably, the first aqueous base solution is an aqueous solution comprising an alkali metal carbonate, an alkali metal bicarbonate and alkali metal salts of carboxylic acids. More preferably, the first aqueous base solution is an aqueous solution comprising sodium carbonate, sodium bicarbonate and sodium salts of carboxylic acids. Preferably, the sum amount of acid salts, bicarbonate and carbonate of the first aqueous phase is lower than or equal to 40 wt.% and higher than or equal to 20 wt.% (relative to the first aqueous phase).

Preferably, the second aqueous base solution is an aqueous solution comprising an alkali metal hydroxide, preferably sodium hydroxide. More preferably, the second aqueous base solution is an aqueous solution comprising an alkali metal hydroxide, an alkali metal carbonate and alkali metal salts of carboxylic acids. Preferably, the sum amount of acid salts and carbonate of the second aqueous phase is lower than or equal to 40 wt.% and higher than or equal to 20 wt.% (relative to the second aqueous phase).

Preferably, the pH of the second aqueous phase is higher than 13, measured at 25 °C in order to obtain efficient decomposition of cyclohexylhydroperoxide.

The volume ratio of the second aqueous phase to the second organic

10

phase is preferably higher than 0.01, more preferably higher than 0.02, more preferably higher than 0.05 and even more preferably higher than 0.1. Increasing the volume ratio of the second aqueous phase to the second organic phase results in increased decomposition reaction velocity. There is no specific upper limit for the volume ratio of the second aqueous phase to the second organic phase. A volume ratio of the second aqueous phase to the second organic phase higher than 1 may be used, but offer no particular advantage. Therefore, the volume ratio of the second aqueous phase to the second organic phase is preferably lower than 1, more preferably lower than 0.6. In a preferred embodiment, second organic phase is mixed with such a quantity of second aqueous base solution that the volume ratio of the second aqueous phase to the second organic phase has the desired value.

The process of the invention comprises feeding at least a portion of said separated second aqueous phase to said neutralising (a). In a preferred embodiment, the process further comprises feeding a portion of said separated second aqueous phase to said decomposing (d). In a more preferred embodiment, the process comprises, after said separating of the second aqueous phase from the second organic phase, dividing said separated second aqueous phase into two parts, feeding one part (part A) of said separated second aqueous phase to the neutralisation and feeding the other part (part B) of said separated second aqueous phase to the decomposition. Preferably, the first aqueous base solution is part A of said separated second aqueous phase; and a part of the second aqueous base solution is part B of said separated second aqueous phase and the other part of the second aqueous base solution being an aqueous solution of an alkali metal hydroxide. In a preferred embodiment, the second aqueous base solution being a mixture of an aqueous solution of an alkali metal hydroxide and part B of said separated second aqueous phase. Preferably, the amount of aqueous solution of an alkali metal hydroxide fed to the decomposing is such that the pH of the second aqueous phase of the last decomposition reactor has the desired value. Preferably, the pH of the second aqueous phase is higher than 13, measured at 25 °C. The process of the invention comprises discharging a portion of the first aqueous phase (the purge). Preferably such a quantity of the first aqueous phase is discharged that accumulation of water in the process of the invention is avoided. In said preferred embodiment, the process of the invention comprises feeding the remaining first aqueous phase to the decomposing. Preferably the amount of the first aqueous phase fed to the decomposing is such that the pH of the first aqueous phase is higher than 8.5 and lower than 13, more preferably higher than 9 and lower than 11

and even more preferably from 9 to 10, measured at 25 °C. In said preferred embodiment, the amount of the separated second aqueous phase fed to the neutralisation is such that the pH of the first aqueous phase has the desired value and at the same time accumulation of water in the process is avoided. In said preferred
5 embodiment, the amount of the separated second aqueous phase fed to the decomposing is preferably such that the volume ratio of the second aqueous phase to the second organic phase has the desired value. The volume ratio of the second aqueous phase to the second organic phase is preferably higher than 0.01 and preferably lower than 1. It has surprisingly been found that in this preferred
10 embodiment, feeding a portion of the first aqueous phase to the decomposing results in that the neutralizing and the decomposing can easily be operated at the desired pH resulting in an effective separation of the mixture obtained after the decomposing and at the same time in a high selectivity of the decomposing into cyclohexanone and cyclohexanol and in a decreased base consumption.

15 The acids and/or carbon dioxide to be neutralized and the cyclohexylhydroperoxide to be decomposed according to the invention may be present in any organic solution comprising acids and cyclohexylhydroperoxide. For example, the organic solution comprising between 0.1 and 20 wt.% cyclohexylhydroperoxide and between 0.1 and 3 wt.% acids (relative to the organic solution).

20 The cyclohexylhydroperoxide and the acids and/or carbon dioxide which are present in the organic solution fed to said neutralizing can be obtained with various known processes.

Preparing the cyclohexylhydroperoxide and the acids, for example, involves oxidizing cyclohexane with an oxygen containing gas in the presence or
25 absence of substances promoting the decomposition of the cyclohexylhydroperoxide formed resulting in an oxidation mixture comprising cyclohexane, cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexylhydroperoxide, acids, carbon dioxide, esters, low boiling compounds, and high boiling compounds. With low boiling compounds is meant organic compounds having a boiling point lower than cyclohexanone and higher than
30 cyclohexane. Examples are butanol, pentanal, hexanal, pentanol and epoxy-cyclohexane. With high boiling compounds is meant organic compounds having a boiling point higher than cyclohexanol. Examples are 2-cyclohexylidene cyclohexanone, 2-hexylidene cyclohexanone and 2-(cyclohexen-1-yl)cyclohexanone. The oxidation usually takes place in the liquid phase. As oxygen-containing gas use
35 can be made for instance of pure oxygen, air, rich or poor in oxygen, or oxygen mixed

X

with nitrogen or another inert gas. Suitable oxidation temperatures are between 120 and 200 °C. Preferably, an oxidation temperature between 140 and 190 °C is used. The oxidation reaction is usually carried out for 5 minutes to 24 hours. The pressure is usually between 0.3 and 5 MPa, preferably between 0.4 and 2.5 MPa.

5 Preferably, the cyclohexylhydroperoxide to be decomposed according to the invention is obtained by oxidation of cyclohexane with an oxygen-containing gas in the absence of substances promoting the decomposition of the cyclohexylhydroperoxide formed, such as compounds of transition metals, hereinafter referred to as uncatalysed cyclohexane oxidation. Uncatalysed cyclohexane oxidation
10 is preferred to catalysed cyclohexane oxidation because uncatalysed cyclohexane oxidation results in higher yields of cyclohexylhydroperoxide. As a rule, the mixture obtained in such uncatalysed cyclohexane oxidation comprises a weight percentage of cyclohexylhydroperoxide that is at least comparable to the weight percentages of cyclohexanone and cyclohexanol. Often, the amount of cyclohexylhydroperoxide in the
15 reaction mixture obtained in such uncatalysed cyclohexane oxidation is at least two times as large as the amount of cyclohexanone and cyclohexanol. In contrast to the uncatalysed cyclohexane oxidation, the catalysed oxidation – where cobalt and/or chromium compounds are usually applied – cyclohexanol and cyclohexanone are the main products formed, besides a relatively small amount of cyclohexylhydroperoxide, a
20 large portion of the cyclohexylhydroperoxide being already decomposed to cyclohexanol during the oxidation. The catalysed oxidation yields a mixture that contains less than 50 % cyclohexylhydroperoxide relative to the weight percentage of cyclohexanol + cyclohexanone. This is often even less than 40 % peroxide compared with the weight percentage of cyclohexanol + cyclohexanone. Notwithstanding this, the
25 process according to the invention may also advantageously be applied for decomposing cyclohexylhydroperoxide obtained by catalysed oxidation.

 Optionally, prior to subjecting the acids and/or carbon dioxide, present in a mixture obtained by oxidation of cyclohexane with an oxygen-containing gas, to said neutralizing, the mixture obtained by oxidation of cyclohexane with an
30 oxygen-containing gas can be concentrated by separating, preferably by flashing or distilling, all or preferably part of the cyclohexane.

 Preferably, the process further comprises, prior to said neutralizing, degassing of entrained and/or dissolved gasses present in the organic solution.

 In case the organic solution comprising acids and/or carbon dioxide
35 and cyclohexylhydroperoxide originates from cyclohexane oxidation, the organic

Ka

- 10 -

solution usually also comprises other compounds, for example (1) cyclohexane and/or (2) cyclohexanone and/or (3) cyclohexanol. The cyclohexylhydroperoxide concentration and the acids concentration in the organic solution is not critical. The cyclohexylhydroperoxide and acids may for example be present in an organic solution
5 comprising between 0.1 and 20 wt.% cyclohexylhydroperoxide and between 0.1 and 3 wt.% (relative to the organic solution). The sum concentration of cyclohexanone and cyclohexanol in the organic solution is not critical and is for instance between 0 and 20 wt.% (relative to the total organic solution).

The process of the invention preferably further comprises distilling the
10 second organic phase, if so desired after washing with water, to obtain cyclohexanone and cyclohexanol.

In a preferred embodiment, the present invention provides a process for the preparation of cyclohexanone and cyclohexanol, said process comprising
15 (1) Oxidizing cyclohexane with an oxygen-containing gas to obtain an organic solution comprising cyclohexylhydroperoxide, cyclohexane, cyclohexanol, cyclohexanone, acids, carbon dioxide, esters, low boiling compounds and high boiling compounds;
(2) Optionally, separating part of the cyclohexane from said organic solution;
(3) Neutralizing acids and carbon dioxide formed in the oxidation by mixing the organic solution with a first aqueous base solution to form a first mixture
20 comprising a first aqueous phase and a first organic phase;
(4) Separating first aqueous phase from first organic phase;
(5) Discharging first aqueous phase;
(6) Decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said first organic phase by mixing said first organic phase with a second aqueous base solution to form a
25 second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol,
(7) Separating the second aqueous phase from the second organic phase;
(8) Distilling the second organic phase to obtain cyclohexanone and cyclohexanol.

In this preferred embodiment, distilling the second organic phase to
30 obtain cyclohexanone and cyclohexanol preferably comprises the following steps: separating cyclohexane from the second organic phase (7.a), separating low boiling compounds from the second organic phase (7.b), separating cyclohexanone from the second organic phase (7.c) and separating cyclohexanol from the second organic phase (7.d). Other purification and/or recovery steps may be carried out between (7.a),
35 (7.b), (7.c) and/or (7.d).



More preferably, in this preferred embodiment, distilling the second organic phase to obtain cyclohexanone and cyclohexanol comprises separating, by distillation, cyclohexane from the second organic phase to obtain a top product comprising cyclohexane and a first bottom product comprising cyclohexanone, cyclohexanol, low boiling compounds and high boiling compounds; separating, by distillation, low boiling compounds from the first bottom product to obtain a top product comprising low boiling compounds and a second bottom product comprising cyclohexanone, cyclohexanol and high boiling compounds; and separating, by distillation, cyclohexanone from the second bottom product to obtain a top product comprising cyclohexanone and a third bottom product comprising cyclohexanol and high boiling compounds; and separating, by distillation, cyclohexanol from the third bottom product to obtain a top product comprising cyclohexanol and a bottom product comprising high boiling compounds. Cyclohexanol may subsequently be subjected to a dehydrogenation reaction. Other purification and/or recovery steps may be carried out between the above mentioned distillation steps.

Brief Description of the Drawing

Figure 1 represents a preferred embodiment of the process according to the invention. In this figure, the symbols have the following meaning:

- (1) = organic solution
- (2) = first aqueous base solution
- (3) = first aqueous phase
- (4) = first organic phase and first aqueous phase
- (5) = second aqueous base solution
- (6) = second aqueous phase
- (7) = second organic phase
- (8) = part A
- (9) = part B
- (10) = aqueous solution of an alkali metal hydroxide
- (11) = aqueous solution of a water-soluble transition metal salt catalyst
- Ia = neutralisation reactor(s)
- Ib = liquid/liquid separator(s)
- IIa = decomposition reactor(s)
- IIb = liquid/liquid separator(s)

Description of an embodiment

Referring to Figure 1, 1a represents a neutralisation reactor. Line 1 represents an organic solution comprising acids, carbon dioxide and cyclohexyllhydroperoxide. Line 2 represents a first aqueous base solution, which is a part (part A) of the second aqueous phase (line 6) obtained in the separator (the last separator in case the separating of the mixture obtained in the decomposition involves more than one separator). The organic solution is pre-mixed with the first aqueous base solution before being fed to neutralisation reactor 1a. After neutralising the first mixture comprising a first aqueous phase and a first organic phase is supplied to liquid/liquid separator 1b, where first aqueous phase and first organic phase are separated. A portion of the separated first aqueous phase is discharged through line 3. The remaining mixture (line 4) comprising first organic phase and the other portion of the first aqueous phase is pre-mixed with the second aqueous base solution (line 5) before being fed to decomposition reactor 1la (the first decomposition reactor in case the decomposing is effected in a series of decomposition reactors). The second aqueous base solution is obtained by mixing a part (part B) (line 9) of the second aqueous phase (line 6) obtained in the separator (the last separator in case the separating of the mixture obtained in the decomposition involves more than one separator) with an aqueous solution of an alkali metal hydroxide (line 10), preferably sodium hydroxide. An aqueous solution of a water-soluble transition metal salt catalyst is fed to decomposition reactor 1la through line 11. In case the decomposing is effected in a series of decomposition reactors, the above-mentioned streams are fed to the first decomposition reactor. After decomposing, the second mixture comprising the second aqueous phase and the second organic phase is supplied to liquid/liquid separator 1lb (the first separator in case the separating of the mixture obtained in the decomposition involves more than one separator), where the second aqueous phase (line 6) is separated from the second organic phase (line 7). The second organic phase (line 7) is distilled, optionally after washing with water, to obtain cyclohexanone and cyclohexanol.

The invention will be elucidated by the following examples without being limited thereto.

Example 1

An oxidation mixture (line 1 in figure 1), obtained from an uncatalyzed cyclohexane oxidation, consisted of cyclohexane, 3.2 wt.% cyclohexyllhydroperoxide, 0.5 wt.%

16

cyclohexanol, 0.3 wt.% cyclohexanone and by-products. Among other by-products, this mixture also contained 0.02 wt.% CO₂ and 0.4 wt.% mixed organic acids (mono and di-acids ranging from C1 to C6). The oxidation mixture was cooled to 60 °C. Before being fed to a well-stirred neutralization reactor (1a in figure 1), the cooled oxidation mixture

5 was pre-mixed with an aqueous base solution (line 2 in figure 1) obtained from the plate separator after the cyclohexylhydroperoxide decomposition reactors. The aqueous base solution (line 2) contained 4.1 wt% Na₂CO₃, 1.4 wt% NaOH and 14.6 wt.% sodium-carboxylates of mixed monoacids and di-acids ranging from C1 to C6 acids. Both aqueous and organic solutions were thoroughly mixed in the neutralization

10 reactor (1a) to obtain a fine organic-aqueous emulsion. The aqueous phase content in this emulsion was 3.8 vol.%. At the outlet of this reactor, CO₂ and organic acids were quantitatively neutralized. The temperature at the outlet of the neutralisation reactor was 65 °C. After this reactor, the emulsion was supplied to a gravity settler (1b in figure 1) in which aqueous phase is separated from the emulsion. The resulting aqueous

15 phase contained 0.3 wt.% Na₂CO₃, 3.6 wt.% NaHCO₃ and 21.5 wt.% Na-carboxylates of mixed monoacids and di-acids ranging from C1 to C6 acids (No NaOH). The amount of stream 2 was chosen such that the pH of the aqueous phase leaving the gravity settler was 9.1. Since the total surplus of aqueous phase in neutralization and decomposition steps is completely purged at this point in the process (purge stream 3),

20 this pH could only be obtained by adjusting the purge stream in a way that 35% of this stream was sent, together with the separated organic phase, to the first decomposition reactor (stream 4). Thus the amount of the aqueous phase purged (line 3 in figure 1) was 65% of the aqueous phase leaving the gravity-settler. Thus, 35 % of the aqueous phase leaving the gravity settler was united with the separated organic phase (line 4 in

25 figure 1). The resulting mixture (line 4) was pre-mixed with an aqueous base solution (line 5) before being fed to the first well-stirred decomposition reactor 11a. The aqueous base solution (line 5) was obtained by mixing a part (line 9) of the aqueous base solution (line 6 in figure 1) obtained from the plate separator after the cyclohexylhydroperoxide decomposition reactors with an aqueous NaOH solution (line

30 10). An additional aqueous NaOH solution (line 10) was fed to stream 9 to replenish the consumed base in the neutralization and decomposition process. The amount of NaOH fed was such that the NaOH concentration in the aqueous phase at the outlet of the last decomposition reactor was 0.4 mol/liter. Also a small amount of aqueous solution of cobalt sulphate (line 11 in figure 1) was added to the first decomposition

35 reactor as catalyst for the decomposition of cyclohexylhydroperoxide to cyclohexanol

17

18

and cyclohexanone. The concentration of cobalt in the aqueous phase present in the decomposition reactors was approx. 5 ppm. After the last decomposition reactor the cyclohexylhydroperoxide conversion was complete. Due to the adiabatic temperature rise the temperature at the outlet of the last decomposition reactor was 95 °C. The
5 obtained emulsion at the outlet of this reactor was allowed to settle (IIb in figure 1) in 2 consecutive gravity-settlers followed by a plate-separator. After L/L separation the sodium content of the resulting organic phase (line 7 in figure 1) was less than 5 ppm, demonstrating an effective removal of the aqueous phase. The separated organic phase comprised mainly cyclohexane and further 1.7 wt.% cyclohexanone and 1.7
10 wt.% cyclohexanol. This corresponded to a selectivity of the cyclohexylhydroperoxide decomposition reaction of 91.5 %. The aqueous phase from the L/L separators after the decomposition reactors was largely recycled to the first decomposition reactor (line 9 in figure 1). The size of this stream was controlled such that the decomposition reactors contained approx. 15 vol.% of aqueous phase. A minor part of the aqueous
15 phase from the L/L separators after the decomposition reactors was fed to the feed of the neutralization reactor (line 8 of figure 1). In this experiment the total NaOH consumption was 96 kg per ton of produced cyclohexanone+cyclohexanol.

Comparative Experiment

20 Example 1 was repeated, with the exception that the amount of stream 2 was chosen such that the separated aqueous phase leaving the gravity settler Ib was completely purged (stream 3). Thus, the separated aqueous phase leaving the gravity settler Ib was not fed to the decomposition IIa. In this experiment the separation of the aqueous and organic phases became very difficult and unfavorable effects occurred in
25 downstream operations (fouling and yield-loss in reboilers).

19

19

CLAIMS

1. Process for preparing cyclohexanone and cyclohexanol, said process comprising
 - 5 (a) neutralising acids and/or carbon dioxide present in an organic solution further comprising cyclohexylhydroperoxide by mixing the organic solution with a first aqueous base solution to form a first mixture comprising a first aqueous phase and a first organic phase,
 - (b) separating first aqueous phase from first organic phase,
 - 10 (c) discharging first aqueous phase,
 - (d) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said first organic phase by mixing said first organic phase with a second aqueous base solution to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol,
 - 15 (e) separating the second aqueous phase from the second organic phase,
 - (f) feeding at least a portion of said separated second aqueous phase to said neutralising (a),characterized in that the process further comprises feeding such a portion of the first aqueous phase to the decomposing that the pH of the first aqueous
20 phase is higher than 8.5, measured at 25 °C.
2. Process according to claim 1, characterized in that the process of the invention comprises feeding such a portion of the first aqueous phase to the decomposing that the pH of the first aqueous phase is lower than 13, measured at 25 °C.
- 25 3. Process according to claim 1, characterized in that the process of the invention comprises feeding such a portion of the first aqueous phase to the decomposing that the pH of the first aqueous phase is from 9 to 10, measured at 25 °C.
4. Process according to claim 1, characterized in that the amount of the
30 separated second aqueous phase fed to the neutralising is such that the pH of the first aqueous phase is higher than 8.5, measured at 25 °C.
5. Process according to claim 2, characterized in that the amount of the separated second aqueous phase fed to the neutralising is such that the pH of the first aqueous phase is lower than 13, measured at 25 °C.
- 35 6. Process according to claim 3, characterized in that the amount of the

19

20

- separated second aqueous phase fed to the neutralising is such that the pH of the first aqueous phase is from 9 to 10, measured at 25 °C.
7. Process according to any one of claims 1-6, characterized in that the pH of the second aqueous phase is higher than 13, measured at 25 °C.
- 5 8. Process according to any one of claims 1-7, characterized in that the process further comprises feeding a portion of said separated second aqueous phase to said decomposing (d).
9. Process according to anyone of claims 1-8, characterized in that the process comprises dividing said separated second aqueous phase into two parts, feeding one part (part A) of said separated second aqueous phase to the neutralising (a) and feeding the other part (part B) of said separated second aqueous phase to the decomposing (d).
- 10 10. Process according to claim 9, characterized in that the first aqueous base solution is part A of said separated second aqueous phase, a part of the second aqueous base solution is part B of said separated second aqueous phase and another part of the second aqueous base solution being an aqueous solution of an alkali metal hydroxide.
- 15 11. Process according to claim 10, characterized in that the amount of the aqueous solution of an alkali metal hydroxide is such that the pH of the second aqueous phase is higher than 13, measured at 25 °C.
- 20 12. Process according to any one of claims 9-11, characterized in that the amount of the separated second aqueous phase fed to the decomposing is such that the volume ratio of the second aqueous phase to the organic phase is higher than 0.01 and lower than 1.
- 25 13. Process according to any one of claims 1-12, characterized in that the process further comprises distilling the second organic phase to obtain cyclohexanone and cyclohexanol.

28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/000521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C35/08 C07C49/403 C07C29/132 C07C45/53

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 659 726 A (DSM) 28 June 1995 (1995-06-28) page 3, line 48 - page 5, line 47; figure 1	1
A	EP 0 004 105 A (STAMICARBON) 19 September 1979 (1979-09-19) cited in the application claims; examples	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2006

Date of mailing of the international search report

21/04/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/000521

23

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0659726	A	28-06-1995	BE 1007904 A3	14-11-1995
			BR 9405216 A	01-08-1995
			CA 2138751 A1	24-06-1995
			CN 1107829 A	06-09-1995
			CZ 9403278 A3	18-10-1995
			DE 69421506 D1	09-12-1999
			DE 69421506 T2	06-07-2000
			ES 2139047 T3	01-02-2000
			HU 69062 A2	28-08-1995
			JP 7247230 A	26-09-1995
			PL 306450 A1	26-06-1995
			SK 158294 A3	09-08-1995
			US 5859301 A	12-01-1999
EP 0004105	A	19-09-1979	AR 219789 A1	15-09-1980
			BR 7901214 A	02-10-1979
			CA 1118453 A1	16-02-1982
			CS 227668 B2	14-05-1984
			DE 2960603 D1	12-11-1981
			ES 478008 A1	01-07-1979
			IN 150726 A1	27-11-1982
			JP 1612595 C	30-07-1991
			JP 54135748 A	22-10-1979
			JP 62057607 B	02-12-1987
			MX 5676 E	08-12-1983
			NL 7802125 A	28-08-1979
			PL 213694 A1	17-12-1979
			US 4238415 A	09-12-1980

23

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOHEXANONA Y CICLOHEXANOL

24

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanona, comprendiendo dicho procedimiento

- 5 (a) neutralizar los ácidos y/o el dióxido de carbono presentes en una disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica,
- 10 (b) separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica,
- (c) descargar la primera fase acuosa,
- (d) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha primera fase orgánica mezclando dicha primera fase orgánica con una segunda disolución acuosa básica para formar una segunda mezcla que comprende una segunda
- 15 fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,
- (e) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica,
- (f) alimentar al menos una parte de dicha segunda fase acuosa separada a dicha neutralización (a).

- 20 Se describe un procedimiento de este tipo por ejemplo en el documento EP-A-4105. En el procedimiento tal como se describe en el documento EP-A-4105, se somete una mezcla obtenida mediante la oxidación de ciclohexano y que comprende hidroperóxido de ciclohexilo, ácidos y dióxido de carbono a una neutralización para neutralizar los ácidos y el dióxido de carbono presentes en tal mezcla de oxidación
- 25 mediante la adición de una disolución acuosa básica, dando como resultado una mezcla que comprende una fase acuosa y una fase orgánica. Tras la neutralización, la fase acuosa se separa y la disolución orgánica resultante se somete a una descomposición para descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanona y ciclohexanol. El documento EP-A-4105 describe que, tras completarse la reacción de
- 30 descomposición, puede separarse la fase acuosa resultante y pueden aislarse la ciclohexanona y el ciclohexanol de la disolución orgánica resultante mediante destilación.

- Se ha encontrado que es difícil llevar a cabo la separación de la fase acuosa de la mezcla, obtenida tras completarse la reacción de descomposición.
- 35 Sorprendentemente, también se ha encontrado que el procedimiento tal como se

24

describe en el documento EP-A-4105 puede dar como resultado la incrustación biológica y/o la formación de subproductos en la(s) columna(s) de destilación en la(s) que se destila la disolución orgánica obtenida en la descomposición. Se ha encontrado que esto está provocado por la separación lenta o incompleta de la fase acuosa de la mezcla obtenida tras completarse la reacción de descomposición.

En consecuencia, un objetivo de la presente invención es mejorar la separación de la mezcla obtenida tras la descomposición.

Este objetivo se logra alimentando una parte tal de la primera fase acuosa a dicha descomposición de manera que el pH de la primera fase acuosa es superior a 8,5, medido a 25°C.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el pH de la primera fase acuosa influye de manera significativa en la eficacia de la separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica. Sin embargo, es difícil llevar a cabo el control del pH de la primera fase acuosa sin influir en el pH de la descomposición. Esto se debe a que el pH de la primera fase acuosa está determinado en gran parte por el pH de la descomposición por un lado y por otro lado, por la concentración de ácido y/o dióxido de carbono en la disolución orgánica que se alimenta a la neutralización. Por ejemplo, puede efectuarse el control del pH de la primera fase acuosa mediante la alimentación de álcali a la neutralización. Sin embargo, no es ventajoso alimentar álcali a la neutralización porque puede resultar en un consumo aumentado de base y/o en un pH de la segunda fase acuosa distinto del pH deseado. Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que puede controlarse fácilmente el pH de la primera fase acuosa alimentando una parte de la primera fase acuosa a dicha descomposición.

En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho procedimiento

- (a) neutralizar los ácidos y/o el dióxido de carbono presentes en una disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica,
- (b) separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica,
- (c) descargar la primera fase acuosa,
- (d) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha primera fase orgánica mezclando dicha primera fase orgánica con una segunda disolución acuosa básica para formar una segunda mezcla que comprende una segunda

fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,

(e) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica,

(f) alimentar al menos una parte de dicha segunda fase acuosa separada a dicha neutralización (a), en el que el procedimiento comprende además una parte tal de la primera fase acuosa a dicha descomposición de manera que el pH de la primera fase acuosa es superior a 8,5, medido a 25°C

Se ha encontrado que un pH de la primera fase acuosa superior a 8,5 (medido a 25°C) resulta en una mejora significativa de la separación de la fase acuosa de la mezcla obtenida tras completarse la reacción de descomposición, dando como resultado un contenido de sodio disminuido en la segunda fase orgánica. Se ha encontrado que un contenido de sodio disminuido en la segunda fase orgánica da como resultado menos incrustación biológica, por ejemplo debido al arrastre de sales y/o la formación de subproductos, por ejemplo, debido a condensación aldólica, en la(s) columna(s) de destilación en la(s) que se destila la mezcla restante que comprende la segunda fase orgánica.

El procedimiento según la invención comprende alimentar una parte tal de la primera fase acuosa a la descomposición de manera que el pH de la primera fase acuosa tiene el valor deseado, es decir, un pH superior a 8,5, medido a 25°C. Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende alimentar una parte de la primera fase acuosa a la descomposición de manera que el pH de la primera fase acuosa es preferiblemente inferior a 13, más preferiblemente inferior a 11, incluso más preferiblemente inferior a 10,5 y lo más preferiblemente de desde 9 hasta 10, medido a 25°C. En una realización preferida, se controla el pH de la primera fase acuosa mediante la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la neutralización. Preferiblemente, la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la neutralización es tal que el pH de la primera fase acuosa es superior a 8,5, medido a 25°C. Preferiblemente, la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la neutralización es tal que el pH de la primera fase acuosa es inferior a 13, medido a 25°C. Más preferiblemente, la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la neutralización es tal que el pH de la primera fase acuosa es de desde 9 hasta 10, medido a 25°C.

En el procedimiento de la presente invención, se alimenta una parte de la primera fase acuosa a la descomposición. En una realización, el procedimiento de la invención comprende separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica y

27

alimentar la primera fase orgánica separada y una parte de la primera fase acuosa separada a la descomposición. En otra realización, el procedimiento de la invención comprende separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica, mezclar la primera fase orgánica separada con una parte de la primera fase acuosa separada dando como resultado una segunda mezcla y alimentar dicha segunda mezcla a la descomposición. En aún otra realización, el procedimiento de la invención comprende separar una parte de la primera fase acuosa de la primera mezcla dando como resultado una primera fase acuosa separada y una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica y la otra parte de la primera fase acuosa y alimentar la mezcla restante a la descomposición.

Preferiblemente, dicha neutralización se realiza a una temperatura de desde 50 hasta 170°C. Más preferiblemente, dicha neutralización se realiza a una temperatura de desde 50 hasta 100°C, incluso más preferiblemente desde 50 hasta 80°C e incluso más preferiblemente desde 55 hasta 70°C.

La primera mezcla obtenida en dicha neutralización comprende una primera fase acuosa que comprende ácidos neutralizados y una primera fase orgánica que comprende hidroperóxido de ciclohexilo. El procedimiento de la invención comprende además separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica. Dicha separación puede efectuarse mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, mediante decantación haciendo uso de uno o más sedimentadores por gravedad.

El procedimiento de la invención comprende además descargar una parte de la primera fase acuosa (la purga). En una realización, el procedimiento de la invención comprende separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica, descargar una parte de la primera fase acuosa separada, alimentar la primera fase orgánica separada y la otra parte de la fase acuosa separada a la descomposición. En otra realización, el procedimiento de la invención comprende separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica, descargar una parte de la primera fase acuosa separada, mezclar la primera fase orgánica separada con la otra parte de la primera fase acuosa separada dando como resultado una segunda mezcla y alimentar dicha segunda mezcla a la descomposición. En aún otra realización, el procedimiento de la invención comprende separar una parte de la primera fase acuosa de la primera mezcla dando como resultado una primera fase acuosa separada y una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica y la otra parte de la primera fase acuosa, descargar la primera fase acuosa separada y alimentar la mezcla restante a la descomposición.

27

Dicha descomposición se efectúa preferiblemente a una temperatura de entre 60 y 170°C, más preferiblemente desde 60 hasta 120°C e incluso más preferiblemente desde 60 hasta 110°C.

La separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica se realiza preferiblemente a una temperatura superior a 80°C, más preferiblemente a una temperatura superior a 85°C e incluso más preferiblemente a una temperatura superior a 90°C. La separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica a temperatura aumentada da como resultado un aumento de la eficacia de la separación. Preferiblemente, la separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica se realiza a la temperatura de salida del último reactor de descomposición. La segunda mezcla obtenida en dicha descomposición comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol. El procedimiento de la invención comprende además separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica. Preferiblemente, se realiza dicha separación de manera que tras dicha separación, el contenido de sodio en la segunda fase orgánica es inferior a 100 ppm, más preferiblemente inferior a 50 ppm e incluso más preferiblemente inferior a 10 ppm (en relación a la segunda fase orgánica). Sorprendentemente, se ha encontrado que el pH de la primera fase acuosa tiene un efecto significativo sobre la separación de la segunda fase acuosa de la mezcla obtenida tras completarse la reacción de descomposición. Puede efectuarse dicha separación mediante cualquier operación conocida por un experto en la técnica para separar la fase acuosa de la fase orgánica, por ejemplo, la decantación y/o haciendo uso de separadores de placas o separadores electrostáticos. En una realización preferida, se efectúa dicha separación usando uno o más sedimentadores por gravedad seguidos de un separador de placas.

En el procedimiento de la invención, se efectúa la neutralización de los ácidos y/o el dióxido de carbono presentes en una disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica. Puede efectuarse dicha mezcla mediante cualquier método adecuado, por ejemplo utilizando una columna de relleno, una mezcladora en línea o de flujo, una bomba, una mezcladora estática, un recipiente con agitación o combinaciones de los mismos. La mezcla también puede implicar la inyección de la primera disolución acuosa básica en la disolución orgánica.

En el procedimiento de la invención, se efectúa la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha primera fase orgánica mezclando dicha

29

primera fase orgánica con la segunda disolución acuosa básica para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol. Puede efectuarse dicha mezcla mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, utilizando una columna de relleno, una mezcladora en línea o de flujo, una bomba, una mezcladora estática, un recipiente con agitación o combinaciones de los mismos. La mezcla también puede implicar la inyección de la segunda disolución acuosa básica en la mezcla restante. En una realización preferida, se efectúa la descomposición en una zona de reacción con características de flujo de pistón, por ejemplo, una mezcladora en línea o varios reactores de tanques con agitación continua en serie.

Preferiblemente, se efectúa dicha descomposición en presencia de un catalizador de sal metálica soluble en agua que cataliza la descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanona y ciclohexanol, por ejemplo sales de metales de transición, tales como cobalto, cromo, níquel, hierro, manganeso y cobre. Se da preferencia a efectuar la descomposición con, como sal de metal de transición, una sal de cobalto y/o de cromo, por ejemplo un sulfato o nitrato. La concentración de la sal metálica soluble en agua puede variar dentro de intervalos amplios, por ejemplo, una concentración de desde 0,1 hasta 100 ppm (calculada como metal y en relación al peso de la fase acuosa). Preferiblemente, se aplica una concentración de desde 1 hasta 10 ppm.

Las primera y segunda disoluciones de base acuosas se refieren a disoluciones acuosas que comprenden base(s) disuelta(s). Preferiblemente, la base es un hidróxido de metal alcalinotérreo y/o una o más sales de un metal alcalinotérreo o la base es un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Por lo tanto, las primera y segunda disoluciones de base acuosas son preferiblemente disoluciones acuosas que comprenden un hidróxido de metal alcalinotérreo y/o una o más sales de un metal alcalinotérreo o las disoluciones de base acuosas son disoluciones acuosas que comprenden un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Más preferiblemente, las primera y segunda disoluciones de base acuosas son disoluciones acuosas que comprenden un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Las sales de metal alcalino(térreo) adecuadas son fosfatos de metal alcalino(térreo), carbonatos de metal alcalino(térreo) y bicarbonatos de metal alcalino(térreo). Las sales de metal alcalino(térreo) preferidas son carbonatos de metal alcalino(térreo) y bicarbonatos de metal alcalino(térreo). Un metal

29

alcalinotérreo preferido es el magnesio. El metal alcalino es preferiblemente potasio o sodio, más preferiblemente, sodio.

Preferiblemente, la primera disolución acuosa básica es una disolución acuosa que comprende un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino y sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos. Más preferiblemente, la primera disolución acuosa básica es una disolución acuosa que comprende carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y sales de sodio de ácidos carboxílicos. Preferiblemente, la cantidad total de las sales de ácido, bicarbonato y carbonato de la primera fase acuosa es inferior o igual al 40% en peso y superior o igual al 20% en peso (en relación a la primera fase acuosa).

Preferiblemente, la segunda disolución acuosa básica es una disolución acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio. Más preferiblemente, la segunda disolución acuosa básica es una disolución acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino y sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos. Preferiblemente, la cantidad total de las sales de ácido y carbonato de la segunda fase acuosa es inferior o igual al 40% en peso y superior o igual al 20% en peso (en relación a la segunda fase acuosa).

Preferiblemente, el pH de la segunda fase acuosa es superior a 13, medido a 25°C con el fin de obtener una descomposición eficaz del hidroperóxido de ciclohexilo.

La razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica es preferiblemente superior a 0,01, más preferiblemente superior a 0,02, más preferiblemente superior a 0,05 e incluso más preferiblemente superior a 0,1. El aumento de la razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica da como resultado una velocidad de reacción de descomposición aumentada. No hay un límite superior específico para la razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica. Puede usarse una razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica superior a 1, pero no ofrece ninguna ventaja particular. Por tanto, la razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica es preferiblemente inferior a 1, más preferiblemente inferior a 0,6. En una realización preferida, se mezcla la segunda fase orgánica con una cantidad tal de la segunda disolución acuosa básica que la razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica tiene el valor deseado.

El procedimiento de la invención comprende alimentar al menos una parte de dicha segunda fase acuosa separada a dicha neutralización (a). En una realización

preferida, el procedimiento comprende además alimentar una parte de dicha segunda fase acuosa separada a dicha descomposición (d). En una realización más preferida, el procedimiento comprende, tras dicha separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica, dividir dicha segunda fase acuosa separada en dos partes, alimentar una parte (parte A) de dicha segunda fase acuosa separada a la neutralización y alimentar la otra parte (parte B) de dicha segunda fase acuosa separada a la descomposición. Preferiblemente, la primera disolución acuosa básica es la parte A de dicha segunda fase acuosa separada; y una parte de la segunda disolución acuosa básica es la parte B de dicha segunda fase acuosa separada y siendo la otra parte de la segunda disolución acuosa básica una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino. En una realización preferida, siendo la segunda disolución acuosa básica una mezcla de una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y la parte B de dicha segunda fase acuosa separada. Preferiblemente, la cantidad de disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino alimentada a la descomposición es tal que el pH de la segunda fase acuosa del último reactor de descomposición tiene el valor deseado. Preferiblemente, el pH de la segunda fase acuosa es superior a 13, medido a 25°C. El procedimiento de la invención comprende descargar una parte de la primera fase acuosa (la purga). Preferiblemente, se descarga una cantidad tal de la primera fase acuosa de manera que se evita la acumulación de agua en el procedimiento de la invención. En dicha realización preferida, el procedimiento de la invención comprende alimentar la primera fase acuosa restante a la descomposición. Preferiblemente, la cantidad de la primera fase acuosa alimentada a la descomposición es tal que el pH de la primera fase acuosa es superior a 8,5 e inferior a 13, más preferiblemente superior a 9 e inferior a 11 e incluso más preferiblemente, desde 9 hasta 10, medido a 25°C. En dicha realización preferida, la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la neutralización es tal que el pH de la primera fase acuosa tiene el valor deseado y al mismo tiempo, se evita la acumulación de agua en el procedimiento. En dicha realización preferida, la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la descomposición es preferiblemente tal que la razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica tiene el valor deseado. La razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica es preferiblemente superior a 0,01 y preferiblemente inferior a 1. Sorprendentemente, se ha encontrado que en esta realización preferida, la alimentación de una parte de la primera fase acuosa a la descomposición da como resultado que la neutralización y la descomposición pueden

operarse al pH deseado, dando como resultado una separación eficaz de la mezcla obtenida tras la descomposición y al mismo tiempo una alta selectividad de la descomposición en ciclohexanona y ciclohexanol y un consumo de base disminuido.

5 Los ácidos y/o el dióxido de carbono que van a neutralizarse y el hidroperóxido de ciclohexilo que va a descomponerse según la invención pueden estar presentes en cualquier disolución orgánica que comprende ácidos e hidroperóxido de ciclohexilo. Por ejemplo, la disolución orgánica que comprende entre el 0,1 y el 20% en peso de hidroperóxido de ciclohexilo y entre el 0,1 y el 3% en peso de ácidos (en relación a la disolución orgánica).

10 El hidroperóxido de ciclohexilo y los ácidos y/o el dióxido de carbono que están presentes en la disolución orgánica alimentada a dicha neutralización pueden obtenerse con diversos procedimientos conocidos.

La preparación del hidroperóxido de ciclohexilo y los ácidos, por ejemplo, implica oxidar ciclohexano con un gas que contiene oxígeno en presencia de ausencia
15 de sustancias que promueven la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo formado, dando como resultado una mezcla de oxidación que comprende ciclohexano, ciclohexanona, ciclohexanol, hidroperóxido de ciclohexilo, ácidos, dióxido de carbono, ésteres, compuestos de bajo punto de ebullición y compuestos de alto punto de ebullición. Con los compuestos de bajo punto de ebullición quiere decirse compuestos
20 orgánicos que tienen un punto de ebullición inferior al de la ciclohexanona y superior al del ciclohexano. Los ejemplos son butanol, pentanal, hexanal, pentanol y epoxyciclohexano. Con los compuestos de alto punto de ebullición quiere decirse compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición superior al del ciclohexanol. Los ejemplos son 2-ciclohexilidenciclohexanona, 2-hexilidenciclohexanona y 2-
25 (ciclohexen-1-il)ciclohexanona. Normalmente, la oxidación se produce en la fase líquida. Como el gas que contiene oxígeno, puede usarse por ejemplo, oxígeno puro, aire rico o pobre en oxígeno, u oxígeno mezclado con nitrógeno u otro gas inerte. Las temperaturas de oxidación adecuadas están entre 120 y 200°C. Preferiblemente, se usa una temperatura de oxidación entre 140 y 190°C. La reacción de oxidación se
30 realiza normalmente durante 5 minutos hasta 24 horas. La presión está normalmente entre 0,3 y 5 MPa, preferiblemente entre 0,4 y 2,5 MPa.

Preferiblemente, se obtiene el hidroperóxido de ciclohexilo que va a descomponerse según la invención mediante la oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno en ausencia de sustancias que promueven la descomposición
35 del hidroperóxido de ciclohexilo formado, tales como compuestos de metales de

transición, denominada a continuación en el presente documento oxidación de ciclohexano no catalizada. La oxidación de ciclohexano no catalizada se prefiere a la oxidación de ciclohexano catalizada porque la oxidación de ciclohexano no catalizada da como resultado mayores rendimientos de hidroperóxido de ciclohexilo. Como una

5 regla, la mezcla obtenida en tal oxidación de ciclohexano no catalizada comprende un porcentaje en peso de hidroperóxido de ciclohexilo que es al menos comparable con los porcentajes en peso de ciclohexanona y ciclohexanol. Frecuentemente, la cantidad de hidroperóxido de ciclohexilo en la mezcla de reacción obtenida en tal oxidación de ciclohexano no catalizada es al menos dos veces la cantidad de ciclohexanona y

10 ciclohexanol. A diferencia de la oxidación de ciclohexano no catalizada, la oxidación catalizada, en la que normalmente se aplican compuestos de cobalto y/o cromo, el ciclohexanol y la ciclohexanona son los productos principales que se forman, aparte de una cantidad relativamente pequeña de hidroperóxido de ciclohexilo, estando una gran parte del hidroperóxido de ciclohexilo ya descompuesta a ciclohexanol durante la

15 oxidación. La oxidación catalizada proporciona una mezcla que contiene menos del 50% de hidroperóxido de ciclohexilo en relación al porcentaje en peso de ciclohexanol + ciclohexanona. Esto es frecuentemente incluso menos del 40% de peróxido comparado con el porcentaje en peso de ciclohexanol + ciclohexanona. A pesar de esto, el procedimiento según la invención también aplicarse ventajosamente para

20 descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo obtenido mediante la oxidación catalizada.

Opcionalmente, antes de someter a los ácidos y/o al dióxido de carbono, presentes en una mezcla obtenida mediante la oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno, a dicha neutralización, puede concentrarse la mezcla obtenida

25 mediante la oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno separando preferiblemente hirviendo vigorosamente o destilando, todo o preferiblemente parte del ciclohexano.

Preferiblemente, el procedimiento comprende además, antes de dicha neutralización, degasificar los gases arrastrados y/o disueltos presentes en la

30 disolución orgánica.

En el caso de que la disolución orgánica que comprende ácidos y/o dióxido de carbono e hidroperóxido de ciclohexilo se origine a partir de la oxidación de ciclohexano, normalmente la disolución orgánica también comprende otros compuestos, por ejemplo (1) ciclohexano y/o (2) ciclohexanona y/o (3) ciclohexanol. La

35 concentración del hidroperóxido de ciclohexilo y la concentración de los ácidos en la

34

disolución orgánica no son críticas. El hidroperóxido de ciclohexilo y los ácidos pueden estar presentes por ejemplo en una disolución orgánica que comprende entre el 0,1 y el 20% en peso de hidroperóxido de ciclohexilo y entre el 0,1 y el 3% en peso (en relación a la disolución orgánica). La concentración total de ciclohexanona y ciclohexanol en la disolución orgánica no es crítica y está por ejemplo entre el 0 y el 20% en peso (en relación a la disolución orgánica total).

Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende además destilar la segunda fase orgánica, si se desea tras lavar con agua, para obtener ciclohexanona y ciclohexanol.

En una realización preferida, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho procedimiento

- (1) Oxidar el ciclohexano con un gas que contiene oxígeno para obtener una disolución orgánica que comprende hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexano, ciclohexanol, ciclohexanona, ácidos, dióxido de carbono, ésteres, compuestos de bajo punto de ebullición y compuestos de alto punto de ebullición;
- (2) Opcionalmente, separar parte del ciclohexano de dicha disolución orgánica;
- (3) Neutralizar los ácidos y el dióxido de carbono formados en la oxidación mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica;
- (4) Separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica;
- (5) Descargar la primera fase acuosa;
- (6) Descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha primera fase orgánica mezclando dicha primera fase orgánica con una segunda disolución acuosa básica para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,
- (7) Separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica;
- (8) Destilar la segunda fase orgánica para obtener ciclohexanona y ciclohexanol.

En esta realización preferida, la destilación de la segunda fase orgánica para obtener ciclohexanona y ciclohexanol preferiblemente comprende las siguientes etapas: separar el ciclohexano de la segunda fase orgánica (7.a), separar los compuestos de bajo punto de ebullición de la segunda fase orgánica (7.b), separar la ciclohexanona de la segunda fase orgánica (7.c) y separar el ciclohexanol de la

24

35

segunda fase orgánica (7.d). Pueden realizarse otras etapas de purificación y/o recuperación entre (7.a), (7.b), (7.c) y/o (7.d).

Más preferiblemente, en esta realización preferida, la destilación de la segunda fase orgánica para obtener ciclohexanona y ciclohexanol comprende separar, mediante destilación, el ciclohexano de la segunda fase orgánica para obtener un producto de cabeza que comprende ciclohexano y un primer producto de fondo que comprenden ciclohexanona, ciclohexanol, compuestos de bajo punto de ebullición y compuestos de alto punto de ebullición; separar, mediante destilación, los compuestos de bajo punto de ebullición del primer producto de fondo para obtener un producto de cabeza que comprende compuestos de bajo punto de ebullición y un segundo producto de fondo que comprende ciclohexanona, ciclohexanol y compuestos de alto punto de ebullición; y separar, mediante destilación, ciclohexanona del segundo producto de fondo para obtener un producto de cabeza que comprende ciclohexanona y un tercer producto de fondo que comprende ciclohexanol y compuestos de alto punto de ebullición; y separar mediante destilación, el ciclohexanol del tercer producto de fondo para obtener un producto de cabeza que comprende ciclohexanol y un producto de fondo que comprende compuestos de alto punto de ebullición. Puede someterse posteriormente el ciclohexanol a una reacción de deshidrogenación. Puede realizarse otras etapas de purificación y/o recuperación entre las etapas de destilación mencionadas anteriormente.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 representa una realización preferida del procedimiento según la invención. En esta figura, los símbolos tiene el siguiente significado:

- (1) = disolución orgánica
- (2) = primera disolución acuosa básica
- (3) = primera fase acuosa
- (4) = primera fase orgánica y primera fase acuosa
- (5) = segunda disolución acuosa básica
- (6) = segunda fase acuosa
- (7) = segunda fase orgánica
- (8) = parte A
- (9) = parte B
- (10) = disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino
- (11) = disolución acuosa de un catalizador de sal de metal de transición soluble en agua

35

Ia = reactor(es) de neutralización
IIa = separador(es) líquido/líquido
IIIa = reactor(es) de descomposición
IVa = separador(es) líquido/líquido

5 Descripción de una realización

Con referencia a la figura 1, la representa un reactor de neutralización. La línea 1 representa una disolución orgánica que comprende ácidos, dióxido de carbono e hidroperóxido de ciclohexilo. La línea 2 representa una primera disolución acuosa básica, que es una parte (parte A) de la segunda fase acuosa (línea 6) obtenida en el separador (el último separador en el caso de que la separación de la mezcla obtenida en la descomposición implique más de un separador). Se mezcla previamente la disolución orgánica con la primera disolución acuosa básica antes de alimentarse al reactor Ia de neutralización. Tras la neutralización, se suministra la primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica al separador Ib líquido/líquido, en el que se separan la primera fase acuosa y la primera fase orgánica. Se descarga una parte de la primera fase acuosa separada a través de la línea 3. Se mezcla previamente la mezcla restante (línea 4) que comprende la primera fase orgánica y la otra parte de la primera fase acuosa con la segunda disolución acuosa básica (línea 5) antes de alimentarse al reactor IIa de descomposición (el primer reactor de descomposición en el caso de que la descomposición se efectúe en una serie de reactores de descomposición). Se obtiene la segunda disolución acuosa básica mezclando una parte (parte B) (línea 9) de la segunda fase acuosa (línea 6) obtenida en el separador (el último separador en el caso de que la separación de la mezcla obtenida en la descomposición implique más de un separador) con una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino (línea 10), preferiblemente hidróxido de sodio. Se alimenta una disolución acuosa de un catalizador de sal de metal de transición soluble en agua al reactor IIa de descomposición a través de la línea 11. En el caso de que la descomposición se efectúe en una serie de reactores de descomposición, se alimentan las corrientes mencionadas anteriormente al primer reactor de descomposición. Tras la descomposición, se suministra la segunda mezcla que comprende la segunda fase acuosa y la segunda fase orgánica al separador IIb líquido/líquido (el primer separador en el caso de que la separación de la mezcla obtenida en la descomposición implique más de un separador), en el que se separa la segunda fase acuosa (línea 6) de la segunda fase orgánica (línea 7). Se destila la segunda fase orgánica (línea 7), opcionalmente tras lavar con agua, para obtener

ciclohexanona y ciclohexanol.

La invención se aclarará mediante los siguientes ejemplos sin limitarse a los mismos.

Ejemplo 1

5 Una mezcla de oxidación (línea 1 en la figura 1), obtenida de una oxidación de ciclohexano no catalizada, consistió en ciclohexano, hidroperóxido de ciclohexilo al 3,2% en peso, ciclohexanol al 0,5% en peso, ciclohexanona al 0,3% en peso y subproductos. Entre otros subproductos, esta mezcla también contenía CO_2 al 0,02% en peso y ácidos orgánicos mixtos al 0,4% en peso (mono y di-ácidos que oscilaban desde C1 hasta C6). Se enfrió la mezcla de oxidación hasta 60°C. Antes de
10 alimentarse a un reactor de neutralización bien agitado (Ia en la figura 1), se mezcló previamente la mezcla de oxidación enfriada con una disolución acuosa básica (línea 2 en la figura 1) obtenida a partir del separador de placas después de los reactores de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo. La disolución acuosa básica (línea 2)
15 contenía Na_2CO_3 al 4,1 % en peso, NaOH al 1,4 % en peso y carboxilatos de sodio al 14,6% en peso de carboxilatos de sodio de monoácidos y diácidos mixtos que oscilan desde ácidos C1 hasta C6. Se mezclaron rigurosamente ambas disoluciones acuosa y orgánica en el reactor de neutralización (Ia) para obtener una emulsión orgánica-acuosa fina. El contenido en fase acuosa en esta emulsión fue del 3,8% en volumen. A
20 la salida es este reactor, se neutralizaron cuantitativamente el CO_2 y los ácidos orgánicos. La temperatura a la salida del reactor de neutralización fue de 65°C. Tras este reactor, se suministró la emulsión a un sedimentador por gravedad (Ib en la figura 1) en el que se separa la fase acuosa de la emulsión. La fase acuosa resultante contenía Na_2CO_3 al 0,3% en peso, NaHCO_3 al 3,6% en peso y carboxilatos de Na al
25 21,5% en peso de monoácidos y diácidos mixtos que oscilaban desde ácidos C1 hasta C6 (sin NaOH). Se seleccionó la cantidad de la corriente 2 de manera que el pH de la fase acuosa que abandona el sedimentador por gravedad era de 9,1. Debido a que el exceso total de fase acuosa en las etapas de neutralización y descomposición se purga completamente en este momento en el procedimiento (corriente 3 de purga),
30 este pH solamente podría obtenerse ajustando la corriente de purga de una manera tal que se envió el 35% de esta corriente, junto con la fase orgánica separada, al primer reactor de descomposición (corriente 4). Por tanto, la cantidad de la fase acuosa purgada (línea 3 en la figura 1) era el 65% de la fase acuosa que abandona el sedimentador por gravedad. Por tanto, se unió el 35% de la fase acuosa que
35 abandona el sedimentador por gravedad con la fase orgánica separada (línea 4 en la

figura 1). Se mezcló previamente la mezcla resultante (línea 4) con una disolución acuosa básica (línea 5) antes de alimentarse al primer reactor IIa de descomposición bien agitado. Se obtuvo la disolución acuosa básica (línea 5) mezclando una parte (línea 9) de la disolución acuosa básica (línea 6 en la figura 1) obtenida del separador de placas después de los reactores de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo con la disolución de NaOH acuosa (línea 10). Se alimentó una disolución de NaOH acuosa adicional (línea 10) a la corriente 10 para reponer la base consumida en el procedimiento de neutralización y descomposición. La cantidad de NaOH alimentada fue tal que la concentración de NaOH en la fase acuosa a la salida del último reactor de descomposición era de 0,4 mol/litro. También se añadió una pequeña cantidad de disolución acuosa de sulfato de cobre (línea 11 en la figura 1) al primer reactor de descomposición como catalizador para la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanol y ciclohexanona. La concentración de cobalto en la fase acuosa presente en los reactores de descomposición fue de aproximadamente 5 ppm. Tras el último reactor de descomposición, la conversión del hidroperóxido de ciclohexilo era completa. Debido al aumento adiabático de temperatura, la temperatura a la salida del último reactor de descomposición era de 95°C. Se dejó sedimentar la emulsión obtenida a la salida de este reactor (IIb en la figura 1) en dos sedimentadores por gravedad consecutivos seguidos de un separador de placas. Tras la separación L/L, el contenido en sodio de la fase orgánica resultante (línea 7 en la figura 1) era inferior a 5 ppm, demostrando una eliminación eficaz de la fase acuosa. La fase orgánica separada comprendía principalmente ciclohexano y además ciclohexanona al 1,7% en peso y ciclohexanol al 1,7% en peso. Esto correspondía a una selectividad de la reacción de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo del 91,5%. Se recicló ampliamente la fase acuosa de los separadores L/L tras los reactores de descomposición al primer reactor de descomposición (línea 9 en la figura 1). Se controló el tamaño de esta corriente de manera que los reactores de descomposición contenían aproximadamente el 15% en volumen de la fase acuosa. Se alimentó una parte minoritaria de la fase acuosa de los separadores L/L tras los reactores de descomposición a la alimentación del reactor de neutralización (línea 8 de la figura 1). En este experimento, el consumo total de NaOH fue de 96 Kg por tonelada de ciclohexanona + ciclohexanol producido.

Ejemplo comparativo

Se repitió el ejemplo 1, con la excepción de que se eligió la cantidad de la corriente 2 de manera que se purgó completamente la fase acuosa separada que

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho procedimiento
 - (a) neutralizar los ácidos y/o el dióxido de carbono presentes en una
5 disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica,
 - (b) separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica,
 - 10 (c) descargar la primera fase acuosa,
 - (d) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha primera fase orgánica mezclando dicha primera fase orgánica con una segunda disolución acuosa básica para formar una segunda mezcla que
15 comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,
 - (e) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica,
 - (f) alimentar al menos una parte de dicha segunda fase acuosa separada a dicha neutralización (a),
20 caracterizado porque el procedimiento comprende además alimentar una parte tal de la primera fase acuosa a la descomposición de manera que el pH de la primera fase acuosa es superior a 8,5, medido a 25°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el
25 procedimiento de la invención comprende alimentar una parte tal de la primera fase acuosa a la descomposición de manera que el pH de la primera fase acuosa es inferior a 13, medido a 25°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el
30 procedimiento de la invención comprende alimentar una parte tal de la primera fase acuosa a la descomposición de manera que el pH de la primera fase acuosa es de desde 9 hasta 10, medido a 25°C.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de
35 la segunda fase acuosa separada alimentada a la neutralización es tal que el pH de la primera fase acuosa es superior a 8,5, medido a 25°C.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la cantidad de
la segunda fase acuosa separada alimentada a la neutralización es tal que el
pH de la primera fase acuosa es inferior a 13, medido a 25°C.

40

UN

6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la neutralización es tal que el pH de la primera fase acuosa es de desde 9 hasta 10, medido a 25°C.
- 5 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el pH de la segunda fase acuosa es superior a 13, medido a 25°C.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el procedimiento comprende además alimentar una parte de dicha segunda fase acuosa separada a dicha descomposición (d).
- 10 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque el procedimiento comprende dividir dicha segunda fase acuosa separada en dos partes, alimentar una parte (parte A) de dicha segunda fase acuosa separada a la neutralización (a) y alimentar la otra parte (parte B) de dicha segunda fase acuosa separada a la descomposición (d).
- 15 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la primera disolución acuosa básica es la parte A de dicha segunda fase acuosa separada, una parte de la segunda disolución acuosa básica es la parte B de dicha segunda fase acuosa separada y siendo otra parte de la segunda disolución acuosa básica una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino.
- 20 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la cantidad de la disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino es tal que el pH de la segunda fase acuosa es superior a 13, medido a 25°C.
- 25 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, caracterizado porque la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la descomposición es tal que la razón en volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la fase orgánica es superior a 0,01 e inferior a 1.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque el procedimiento comprende además destilar la segunda fase orgánica para obtener ciclohexanona y ciclohexanol.

44

42

RESUMEN

Un procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho procedimiento

- 5 (a) neutralizar los ácidos y/o el dióxido de carbono presentes en una disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica,
- 10 (b) separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica,
(c) descargar la primera fase acuosa,
(d) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha primera fase orgánica mezclando dicha primera fase orgánica con una segunda disolución acuosa básica para formar una segunda mezcla que comprende una segunda
- 15 fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,
(e) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica,
(f) alimentar al menos una parte de dicha segunda fase acuosa separada a dicha neutralización (a),
- 20 en el que el procedimiento comprende además alimentar una parte tal de la primera fase acuosa a la descomposición de manera que el pH de la primera fase acuosa es superior a 8,5, medido a 25°C.

25

42

44

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

To:

VERHAEGEN, Ilse, Maria, Michel
DSM Intellectual Property
P.O. Box 9
NL-6160 MA Geleen
PAYS-BAS

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 07 March 2006 (07.03.2006)			
Applicant's or agent's file reference 20647WO	IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/EP2006/000521	International filing date (day/month/year) 17 January 2006 (17.01.2006)		
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 25 January 2005 (25.01.2005)		
Applicant DSM IP ASSETS B.V. et al			

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
25 January 2005 (25.01.2005)	05075185.8	EP	15 February 2006 (15.02.2006)
25 January 2005 (25.01.2005)	05075184.1	EP	15 February 2006 (15.02.2006)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Carlos Roy - Gijsbertus Beijer

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Telephone No. +41 22 338 95 61

Facsimile No. +41 22 338 82 70

44

PATENT COOPERATION TREATY

45

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 belowInternational application No.
PCT/EP2006/000521International filing date (day/month/year)
17.01.2006Priority date (day/month/year)
25.01.2005International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C07C35/08 C07C49/403 C07C29/132 C07C45/53

15/10/06

Applicant
DSM IP ASSETS B.V.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office - P.O. Box 5818 Patentlaan
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Date of completion of
this opinionsee form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Wright, M

Telephone No. +31 70 340-3124



45

46

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**International application No.
PCT/EP2006/000521**Box No. I Basis of the opinion**

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

46

47

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**International application No.
PCT/EP2006/000521**Box No. V Reasoned statement under Rule 43b/s.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or
industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Yes: Claims	1-13
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1-13
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-13
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

47

48

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/000521**Re Item V.****1 Reference is made to the following documents:****D1: EP-A-659726****D2: EP-A-4105.****2 Novelty.**

D1 (see page 5, lines 11 to 47 and fig. 1) discloses a process for preparing cyclohexanone and cyclohexanol in which a cyclohexane oxidation product (1) is neutralised (A) by addition of aqueous base (5) and, after discharge of at least a part of the aqueous phase (6), decomposed (B) after the optional further addition of aqueous base (7). Any aqueous phase from the neutralisation step not discharged is passed to the decomposition step. D1 also discloses separation (C) of the decomposition product (3) into aqueous (8) and organic (4) phases; a part of the aqueous phase may be recirculated (9 and 10) to the decomposition and/or the neutralisation stages.

In the process according to D1 the feeding of aqueous phase from (A) to (B), the addition of base (7) to (B) and the recirculation of aqueous phase from (C) to A are all optional steps; three selections have to be made to arrive at steps (a)-(f) of claim 1 of the present application. Furthermore, in the process according to D1 a separate aqueous phase with a pH of >8.5 is present during the decomposition, this aqueous phase being any residual part of the aqueous phase resulting from the neutralisation step not discharged via (6) and any aqueous phase added via (7). Thus a pH of >8.5 for the aqueous phase resulting from the neutralisation step is only derivable from the teaching of D1 for the case in which it alone forms the aqueous phase in the decomposition, i.e. if no further aqueous base (7) is added to the decomposition step.

The subject-matter of claim 1 of the present application is thus novel over D1.

D2 (see example 1 and fig. 1) discloses a process for preparing cyclohexanone and cyclohexanol that corresponds to steps (a)-(f) of claim 1 of the present application.

49

49

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/000521

The entire aqueous phase resulting from the neutralisation step is purged (D2, fig. 1, line 11). The subject-matter of claim 1 of the present application is therefore novel over D2 by virtue of feeding a part of the aqueous phase resulting from the neutralisation step to the decomposition step.

Dependent claims also relate to novel subject-matter.

3 Inventive step.

D1 relates to the problem of prolonging decomposition catalyst activity, the catalyst being a metal chosen from Mn, Fe, Co, Ni and Cu immobilized on an inert support.

D2 relates to the problem of producing cyclohexanone and cyclohexanol in high yield with low alkali consumption.

The process of the present invention results in a high selectivity for cyclohexyl hydroperoxide decomposition and very low (<5 ppm) levels of residual sodium in the organic phase after separation of the decomposition product.

D2 is seen as the closest prior art and the problem to be solved is considered to be the provision of an improved process for producing cyclohexanone and cyclohexanol from cyclohexyl hydroperoxide.

The process according to claim 1 of the present application results in an improved separation of the cyclohexyl hydroperoxide decomposition mixture. There is no indication in the prior art that this effect was to be expected. D1 discloses carrying out the decomposition step at a pH >8.5 but is silent as to the separation of the resulting mixture.

Inventive step for claims 1-13 is acknowledged.

49

PATENT COOPERATION TREATY

WO 2006/079485

PCT/EP2006/000521

From the INTERNATIONAL BUREAU

51

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
AVAILABILITY OF THE PUBLICATION
OF THE INTERNATIONAL APPLICATION

To:

VERHAEGEN, Ilse, Maria, Michiel
DSM Intellectual Property
P.O. Box 9
NL-6160 MA Geleen
PAYS-BAS

DSM IP

08 AUG 2006

BA

Reg.

Serial nr

Amu

3024

Date of mailing (day/month/year)

03 August 2006 (03.08.2006)

Applicant's or agent's file reference
20647WO

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/EP2006/000521

International filing date (day/month/year)

17 January 2006 (17.01.2006)

Priority date (day/month/year)

25 January 2005 (25.01.2005)

Applicant

DSM IP ASSETS B.V. et al

The applicant is hereby notified that the International Bureau:

has published the above-indicated international application on 05 August 2006 (03.08.2006) under
No. WO 2006/079485has republished the above-indicated international application on under
No. WOFor an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48)
or (58) (as the case may be) on the front page of the published international application.A copy of the international application is available for viewing and downloading on WIPO's website at the following address:
<http://www.wipo.int/pctdb> (under "Query" enter the PCT or WO number).The applicant may also request a paper copy of the published international application from the International Bureau in writing from
pct.products@wipo.int or the contact details provided below.The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Ellen Moyse

Facsimile No. +41 22 538 82 70

e-mail: pi05@wipo.int

5

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2006/000521

52

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 07 March 2006 (07.03.2006)		To: VERHAEGEN, Ilse, Maria, Michel DSM Intellectual Property P.O. Box 9 NL-6180 MA Geleen PAYS-BAS		DSM IP 20 MRT 2006	
Applicant's or agent's file reference 20647WO		IMPORTANT NOTIFICATION			
International application No. PCT/EP2006/000521		International filing date (day/month/year) 17 January 2006 (17.01.2006)			
International publication date (day/month/year) Not yet published		Priority date (day/month/year) 25 January 2005 (25.01.2005)			
Applicant DSM IP ASSETS B.V. et al					

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
25 January 2005 (25.01.2005)	05075185.8	EP	15 February 2006 (15.02.2006)
25 January 2005 (25.01.2005)	05075184.1	EP	15 February 2006 (15.02.2006)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Carlos Roy - Gijsbertus Beijer
Facsimile No. +41 22 338 82 70	Facsimile No. +41 22 740 14 35
	Telephone No. +41 22 338 95 61

52

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2006/000521

53

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

VERHAEGEN, Ilse, Maria, Michel
DSM Intellectual Property
P.O. Box 9
NL-6160 MA Geleen
PAYS-BAS

DSM IP

1 - MKI 2005

SA	Reg.	Search
	13	13/40

Date of mailing (day/month/year) 02 March 2006 (02.03.2006)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 20647WO	International application No. PCT/EP2006/000521

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

DSM IP ASSETS B.V. (for all designated States except US)
WYATT, Larry, Walker (for US)

International filing date: 17 January 2006 (17.01.2006)
Priority date(s) claimed: 25 January 2005 (25.01.2005)
25 January 2005 (25.01.2005)
Date of receipt of the record copy by the International Bureau: 03 February 2006 (03.02.2006)
List of designated Offices:

AP: BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW
EA: AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
EP: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR
OA: BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
National: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

ATTENTION: The applicant should carefully check the data appearing in this notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau. In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- time limits for entry into the national phase - see updated important information (as of April 2002)
- requirements regarding priority documents (if applicable)

A copy of this notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Suaton Sophie
Facsimile No. +41 22 338 82 70	Facsimile No. +41 22 338 89 75 Telephone No. +41 22 338 70 89

57

PATENT COOPERATION TREATY

54

From the RECEIVING OFFICE

PCT

To:

Verhaegen, Ilse H.M.

DSM INTELLECTUAL PROPERTY

P.O. Box 9

NL-6160 MA Geleen

PAYS-BAS

06 FEB 2006

NOTIFICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION NUMBER AND OF THE
INTERNATIONAL FILING DATE

(PCT Rule 20.5(e))

BA		Reg.	Bepicht nr.	Date of mailing (day/month/year)
		Amu	6178	03 FEB. 2006
Applicant's or agent's file reference: 20647WD				IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2006/000521		International filing date (day/month/year) 17/01/2006		Priority date (day/month/year) 25/01/2005
Applicant DSM IP ASSETS B.V.				
Title of the invention				

1. The applicant is hereby notified that the international application has been accorded the international application number and the international filing date indicated above.
2. The applicant is further notified that the record copy of the international application was transmitted to the International Bureau on the above date of mailing.
3. ☐ Other: _____

* The International Bureau monitors the transmittal of the record copy by the receiving Office and will notify the applicant (with Form PCT/IB/301) of its receipt. Should the record copy not have been received by the expiration of 14 months from the priority date, the International Bureau will notify the applicant (Rule 22.1(v)).

Name and mailing address of the Receiving Office
 European Patent Office, P.B. 3218 Patentlaan 1
 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

E. CANNET

54

11
M-2109
3110

P-713 - P-712
55

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 04/119 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia, por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizado por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución número 718 de 2003.

(Se traduce un Poder otorgado por la compañía DSM IP Assets B.V. con fecha Enero 7, 2004, Certificación Notarial escritos en inglés, adjuntos a la Apostilla No. 2004-88 escrita en español.)

Clarke Modet & Co.

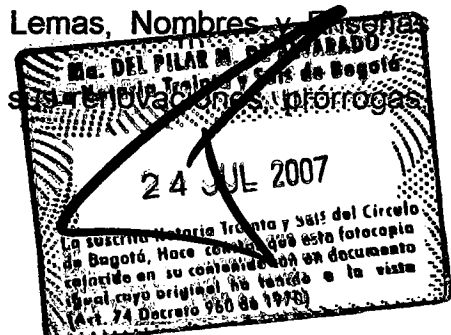
COLOMBIA

(Dirección en español)

PODER

Los suscritos, DSM IP Assets B.V. representante legal de (en blanco), sociedad constituida y existente bajo las leyes de Holanda, en desempeño en la actualidad de su actividad comercial, domiciliada en Het Overloon 1, 6411 TE HEERLEN, Holanda, por el presente otorgamos Poder a DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMÁN, identificada con cédula de ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá y Tarjeta Profesional 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, identificada con Tarjeta Profesional 36448 y cédula de ciudadanía No 40.017.374 de Tunja, con domicilio en Santafé de Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre de la otorgante la representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a lo siguiente:

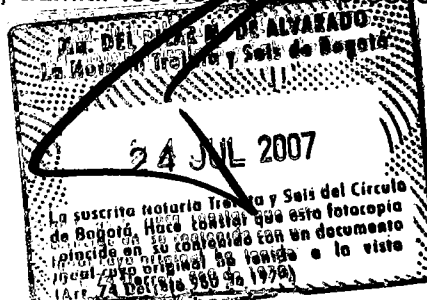
- 04/119
- TRADUCCION OFICIAL No. 04/119
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA
- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualesquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: Patentes de Invención, Modelos de Utilidad; Diseños Industriales, variedades vegetales, Marcas, Lemas, Nombres y Denominaciones de Origen; así como sus renovaciones, prórrogas



56

traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

- 2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, cesiones, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; acciones o juicios promovidos por el mandante o contra él.
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, aceptar cláusulas compromisorias, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.



58

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

8) Así mismo facultamos a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en Delft, Holanda, hoy día 7 de Enero, 2004.

Por: (Firmado) Ilegible

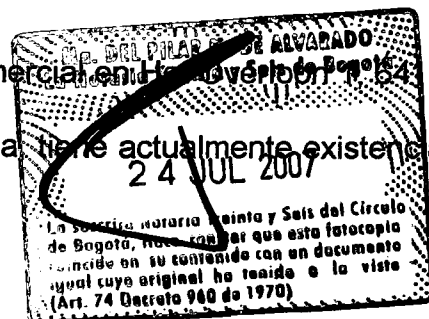
Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ / Apoderado

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en El Salvador, México, Estados Unidos de América y Venezuela)

Expedido hoy 8 de Enero, 2004, el suscrito Notario CERTIFICA que:

- 1). Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ, (nombre de quien firma el poder), mayor de edad y domiciliado en Delft, Holanda, suscribió el anterior documento.
- 2) El otorgante le es conocido personalmente y tiene capacidad para firmar el documento.
- 3) El otorgante ha suscrito el anterior documento en su calidad de Apoderado de la persona jurídica DSM IP Assets B.V.
- 4) La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en Heerlen, Holanda, está debidamente constituida, tiene actualmente existencia



TRADUCCION OFICIAL No. 016
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

h

5A

legal y el fin para el cual se otorga este poder se encuentra dentro de su objeto social.

5) El otorgante tiene en efecto la capacidad referida y su representación es legal y está autorizado para otorgar este poder.

6) Fundamento las certificaciones 3), 4) y 5) en los documentos auténticos que para tal fin me fueron exhibidos.

(Firmado) Ilegible

Isaac Kijstra, I.I.M (Sello Notarial a Tinta)

Nota: El Consulado de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

En Español Apostilla No. 2004-88

(Firmado) (Sello a Tinta)

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Marzo 1, 2004.





Clarke, Modet & Co

COLOMBIA

Carrera 11 No. 93-43, Of. 404. Bogotá, Colombia Tel: (57 1) 6350813-Fax: (57 1) 350824-Email:clarkemodet@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

TRADUCCION OFICIAL No.

JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ / Proxy

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

R.L.D. 213 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Firma / Signature

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned
DSM IP Assets B.V.

legal representative(s) of

an organization existing under the laws of
The Netherlands

and in present execution of its business activity, domiciled at
Het Overloot 1
6411 TE HEERLEN
The Netherlands

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke the same.

Granted and signed in The Netherlands

on this 7th day of January of 2004

24 JUL 2007

La suscrita Notaría Quinta y Séis del Circuito de Bogotá, hace constar que esta fotocopia coincide en su contenido con un documento igual cuya original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970)

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)mayor de edad y domiciliado _____
firmó de su puño y letra el documento
que antecede.

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____4. La citada persona jurídica con sede en _____
está legalmente constituida,
que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.

5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.

6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)mayor de edad y domiciliado en _____
firmó en su presencia el documento que
antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA O POR APOSTILLATRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA**NOTARIAL CERTIFICATE**

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This 8th day of January 2004,
the undersigned Notary CERTIFIES that:1. Emil Rudolf Antonius MATULEWICZ
(name of the person who signs the power of attorney)

of legal age and domiciled in Delft, The Netherlands set his hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of proxy
of the juridical person DSM IP Assets B.V.

4. The mentioned juridical person with place of business in Het Overloon 1, 6411 TE HEERLEN, The Netherlands

is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.



Izaak Kijlstra, L.L.M.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.**A P O S T I L L E**

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Pais: NEDERLAND
El presente documento público
2. ha sido firmado por mr. I. Kijlstra
3. quien actúa en calidad de notario en Delft
4. y está revestido del sello/timbre de el suscrito notario

Certificado

5. en 's-GRAVENHAGE
6. el día 12 januari 2004
7. por de Griffier van de Arrondissementsrechtbank
8. bajo el número: 2004-00
9. Sello/timbre: _____ Firma: _____

