



FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

25 Ago. 2007

1) SOLICITUD DE:



Patente de invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo 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/EP2006/001003 Fecha: Enero 17, 2006

Publicación Internacional No. WO 2006/079562 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

Enero 25, 2005

05075184.1

EUROPEA

Enero 25, 2005

05075185.8

9) Comprobante de pago N°.

10)

ANEXOS

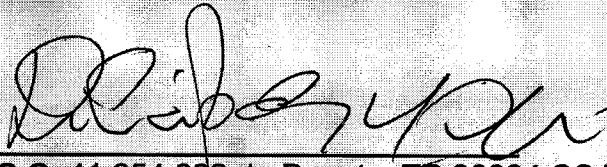
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante 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

BOLETO OFICIAL DE CAJA : 07 - \$4,751
FECHA : JULIO 5 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-075859- -00000-0000

Fecha: 2007-07-25 16:09:11 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 69

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CA. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	66413818	05/07/2007	13,899,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SON: CUATRO DIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



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

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/079562 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/EP2006/001003

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

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

05075184.1 25 January 2005 (25.01.2005) EP
05075185.8 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 TH
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.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING CYCLOHEXANONE AND CYCLOHEXANOL

(57) Abstract: The present invention relates to 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 at a temperature of from 50 to 80 °C to form a first mixture comprising a first aqueous phase with a pH of from 8.5 to 13 and a first organic phase, (b) separating first aqueous phase from the first mixture resulting in a remaining mixture comprising first organic phase, (c) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said remaining mixture by mixing said remaining mixture with a second aqueous base solution at a temperature of from 60 to 110 °C to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol, (d) separating the second aqueous phase from the second organic phase at a temperature higher than 80 °C.

WO 2006/079562 A1

5

PROCESS FOR PREPARING CYCLOHEXANONE AND CYCLOHEXANOL

The present invention relates to 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 the first mixture resulting in a remaining
10 mixture comprising first organic phase,
- (c) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said remaining mixture by mixing said remaining mixture 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 (d) separating the second aqueous phase from the second organic phase.

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
20 mixture by addition of an aqueous base solution, resulting in a mixture comprising an aqueous phase and an organic phase. The neutralization takes place at a temperature of between 80-170 °C, preferably between 130-160 °C. The pH of the aqueous phase is higher than 7 at 25 °C, preferably 8 to 13. After the neutralization, the aqueous phase is separated off and the resulting organic solution is subjected to a
25 decomposition to decompose cyclohexylhydroperoxide into cyclohexanone and cyclohexanol. The decomposition takes place at a temperature of between 80-170 °C. 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.

30 It has been found that in the process of EP-A-4105 the selectivity into cyclohexanone and cyclohexanol is low. It has further 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

K.

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.

Accordingly, it is a goal of the invention to improve the selectivity into cyclohexanone and cyclohexanol and at the same time improve the separation of the mixture obtained after decomposition.

This object is achieved by effecting the neutralising at a temperature of from 50 to 80 °C and at a pH of the first aqueous phase of from 8.5 to 13, effecting the decomposing at a temperature of from 60 to 110 °C and effecting the separating of the mixture obtained after decomposing at a temperature higher than 80 °C. It has now been found that said neutralizing may also take place at a temperature from 50 to 80 °C without negatively influencing the process for preparing cyclohexanone and cyclohexanol and in particular without negatively influencing the process for neutralising acids and/or carbon dioxide present in an organic solution further comprising cyclohexylhydroperoxide.

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 at a temperature of from 50 to 80 °C to form a first mixture comprising a first aqueous phase with a pH of from 8.5 to 13 and a first organic phase,
- (b) separating first aqueous phase from the first mixture resulting in a remaining mixture comprising first organic phase,
- (c) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said remaining mixture by mixing said remaining mixture with a second aqueous base solution at a temperature of from 60 to 110 °C to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol,
- (d) separating the second aqueous phase from the second organic phase at a temperature higher than 80 °C.

An additional advantage of the process according to the invention is an improved selectivity to cyclohexanone and cyclohexanol obtained in the process of the invention.

Preferably, said neutralising is carried out at a temperature from 55 to 70 °C.

Preferably, the pH of the first aqueous phase is higher than 9,

measured at 25 °C. It has been found that a pH of the first aqueous phase higher than 9 (measured at 25 °C), results in an significant improvement of the separating of the second aqueous phase from the mixture obtained after completion of the decomposition 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 precipitation, and/or byproduct formation, for example due to aldol condensation, in distillation column(s) in which remaining mixture comprising second organic phase is distilled. There is no specific upper limit for the pH of the first aqueous phase. However, an increased pH of the first aqueous phase results in an increased base consumption. Therefore, the pH of the first aqueous phase is preferably lower than 13, more preferably lower than 11 and even more preferably lower than 10.5. Most preferably, the pH of the first aqueous phase is from 9 to 10. The pH of the first aqueous phase may be adjusted by any suitable method. A preferred method is mixing the organic solution comprising cyclohexylhydroperoxide and acids and/or carbon dioxide with such a quantity of first aqueous base solution that the pH of the first aqueous phase has the desired value.

Said decomposing is preferably effected at a temperature of between 70 to 110 °C, more preferably at a temperature of between 80 and 110 °C.

Separating the second aqueous phase from the second organic phase is preferably carried out at a temperature higher than 85 °C and 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 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 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 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 of electrostatic separators. In a preferred embodiment, said separating is effected using one or more gravity settlers followed by a plate separator.

5 In the process of the invention, neutralising acids and/or carbon 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.

10 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 the first mixture resulting in a remaining mixture comprising first organic phase. Said separating may be effected by any suitable method, for
15 example by decantation making use of one or more gravity settlers.

Preferably, the process of the invention further comprises discharging at least 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 and feeding another
20 portion of the separated first aqueous phase, preferably the remaining first aqueous phase, to the decomposition. In another embodiment, the process of the invention comprises separating a portion of the first aqueous phase from the first organic phase 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
25 separated first aqueous phase and feeding the remaining mixture to the decomposition.

In the process of the invention, decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said remaining mixture is effected by mixing said remaining mixture with the second aqueous base solution to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising
30 cyclohexanone and cyclohexanol. 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 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
35 an in-line mixer or several continuous stirred-tank reactors in series.

9

Preferably, said decomposing is effected in the presence of a water 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 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.

10 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
15 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
20 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. In a preferred embodiment, the first and second aqueous base solutions further comprise carboxylic acids salts.
25 The presence of carboxylic acid salts results in an increased reaction velocity for decomposing cyclohexylhydroperoxide into the desired products cyclohexanone and cyclohexanol. Salts of mono- and polycarboxylic acids in which the carboxylic acid moiety preferably comprises 1-24 C-atoms are suitable, more preferably the carboxylic acid moiety comprises 1-12 C-atoms. Examples of suitable carboxylic acids are formic
30 acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, pentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, stearic acid, decanoic acid, glutaric acid, adipic acid and heptane dicarboxylic acid. Special preference is given to the use of mixtures of different carboxylic acids, since these are simply obtainable. Preferably, the carboxylic acid salts concentration in the first and second aqueous base solutions is higher than 5 wt.%, more preferably
35 higher than 10 wt.%. Preferably, the carboxylic acid salts concentration in the first and

A

10

second aqueous base solutions is lower than the solubility limit of the carboxylic acid salts in the aqueous base solutions at the applied reaction conditions.

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).

10 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).

15 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 pH of the second aqueous phase may be adjusted by any suitable method. A preferred method is adjusting the pH of the second aqueous phase by feeding such an amount of an aqueous solution of an alkali metal hydroxide to the decomposition that the pH of the second aqueous phase of the last decomposition reactor has the desired value.

20 The volume ratio of the second aqueous phase to the second organic 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 aqueous phase to the organic phase results in increased decomposition reaction velocity. There is no specific upper limit for the volume ratio of the aqueous phase to the organic phase. A volume ratio of the aqueous phase to the 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, the remaining mixture comprising 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.

25

30

35

10

In a first and preferred embodiment, the process further comprises feeding a portion of the separated second aqueous phase to the neutralisation and feeding a portion of the separated second aqueous phase to the decomposition. In that case, the first and second aqueous base solution comprises a portion of the second aqueous phase obtained after said separating. The first and second aqueous base solution will then already contain carboxylic acid salts as mentioned above. The carboxylic acids can be formed as by-product in the decomposition, upon which owing to the presence of (earth) alkali metal, salts are formed with the carboxylic acids.

In a second and more preferred embodiment, the process further 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. 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. Preferably, the amount of the separated second aqueous phase fed to the neutralisation 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. Preferably, the amount of the separated second aqueous phase fed to the decomposition is 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. In said second embodiment, the process of the invention further comprises discharging at least 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 and feeding another portion of the separated first aqueous phase, preferably the remaining first aqueous phase, to the decomposition. In another embodiment, the process of the invention comprises separating a portion of the first aqueous phase from the first organic phase resulting in a separated first

12

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 decomposition. Preferably such a quantity of the first aqueous phase is separated from the first mixture and discharged that

5 accumulation of water in the process is avoided.

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

10 between 0.1 and 3 wt.% acids (relative to the organic solution).

The cyclohexylhydroperoxide and the acids 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

15 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

20 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

25 can be made for instance of pure oxygen, air, rich or poor in oxygen, or oxygen mixed 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.

30 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

35 is preferred to catalysed cyclohexane oxidation because uncatalysed cyclohexane

12

13

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 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 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 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 reaction mixture obtained by oxidation of cyclohexane with an oxygen-containing gas, to said neutralizing, the mixture obtained by oxidation of cyclohexane with an 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 cyclohexylhydroperoxide and acids and/or carbon dioxide originates from cyclohexane oxidation, the organic solution usually also comprises other compounds, for example (1) cyclohexane and/or (2) cyclohexanone and/or (3) cyclohexanol. The cyclohexylhydroperoxide concentration, the carbon dioxide 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 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 second organic phase, if so desired after washing with water, to obtain cyclohexanone

27

and cyclohexanol.

In a preferred embodiment, the present invention provides a process for the preparation of cyclohexanone and cyclohexanol, said process comprising

- 5 (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
- 10 comprising a first aqueous phase and a first organic phase;
- (4) Separating first aqueous phase from the first mixture resulting in a remaining mixture comprising first organic phase;
- (5) Decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said remaining mixture by mixing said remaining mixture with a second aqueous base solution to form a
- 15 second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol,
- (6) Separating the second aqueous phase from the second organic phase;
- (7) Distilling the second organic phase to obtain cyclohexanone and cyclohexanol.

In this preferred embodiment, distilling the second organic phase to

20 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),

25 (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,

30 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

35 top product comprising cyclohexanone and a third bottom product comprising

15

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) = remaining mixture comprising first organic 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, Ia represents a neutralisation reactor. Line 1 represents an organic solution comprising acids, carbon dioxide and cyclohexylhydroperoxide. 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 Ia. After neutralising the first mixture comprising a first aqueous phase and a first organic phase is supplied to

16

liquid/liquid separator Ib, 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 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 IIa (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 IIa 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 IIb (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

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

30 Before being fed to a well-stirred neutralization reactor (Ia in figure 1), the cooled oxidation mixture 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

35 from C1 to C6 acids. Both aqueous and organic solutions were thoroughly mixed in the

X

17

neutralization reactor (Ia) 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 (Ib in figure 1) in which aqueous phase is separated from the emulsion. The resulting aqueous 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. 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 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 IIa. 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 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 containing cobalt sulphate (line 11 in figure 1) was added to the first decomposition reactor as catalyst for the decomposition of cyclohexylhydroperoxide to cyclohexanol 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 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 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

17

18
reactors contained approx. 15 vol.% of aqueous phase. A minor part of the aqueous 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
5 cyclohexanone+cyclohexanol.

Comparative Experiment A

Example 1 was repeated, with the difference that the size of stream 2 was adjusted such that the pH of the aqueous phase at the outlet of the neutralization
10 reactor 1a was 8.3. Also in this experiment stream 9 was controlled such that the emulsion obtained in the decomposition reactors contained approx. 15 vol.% aqueous phase and stream 10 and 11 were controlled in a way that in the aqueous phase at the outlet of the last decomposition reactor the NaOH and cobalt content was 0.4 mol/liter and 5 ppm respectively. The conversion of cyclohexylhydroperoxide was complete and
15 the selectivity of the decomposition reaction was 91.5%. In this experiment it appeared that the separation of the aqueous and organic phases became slightly worse compared to Example 1 and it became more difficult to maintain the process on the desired process conditions. This also caused the sodium content in organic product stream 8 to fluctuate between approx. 5 and 20 ppm. In this experiment the total NaOH
20 consumption was 95 kg per ton of produced cyclohexanone+cyclohexanol.

Comparative Experiment B

Example 1 was repeated with the difference that the size of stream 2 was adjusted such that that the pH of the aqueous phase at the outlet of the
25 neutralization reactor 1a was pH = 7.5. Also in this case we aimed for 15 vol% of aqueous phase (with 5 ppm Cobalt and 0.4 mol NaOH/liter) at the total outlet of the last decomposition reactor. However the process became highly unstable due to the formation of more stable emulsions which were more difficult to separate. Although cyclohexylhydroperoxide conversion was still complete, we observed strong
30 fluctuations in the sodium content of Stream 7. The average sodium content was > 100 ppm and this mode of operation had to be abandoned because of unfavorable effects in downstream operations (fouling and yield-loss in reboilers).

Comparative Experiment C

35 Example 1 was repeated with the difference that the oxidation

19

19

mixture (Stream 1) was cooled to 95 °C. The size of stream 2 was adjusted such that the pH of the aqueous phase at the outlet of the neutralization reactor 1a was 9.1. Also in this experiment stream 9 was controlled such that the emulsion obtained in the decomposition reactors contained approx. 15 vol% aqueous phase and stream 10 and 5 11 were controlled in a way that in the aqueous phase at the outlet of the last decomposition reactor the NaOH and cobalt content was 0.4 mol/liter and 5 ppm respectively. The conversion of cyclohexylhydroperoxide was complete and the selectivity of the decomposition reaction was 87.6%. Similar good phase separation was obtained as in Experiment 1. The sodium content in Stream 8 was less than 5 10 ppm. In this experiment the total NaOH consumption was 112 kg per ton of produced cyclohexanone/cyclohexanol.

X

20

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 at a temperature of from 50 to 80 °C to form a first mixture comprising a first aqueous phase with a pH of from 8.5 to 13 and a first organic phase,
 - 10 (b) separating first aqueous phase from the first mixture resulting in a remaining mixture comprising first organic phase,
 - (c) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said remaining mixture by mixing said remaining mixture with a second aqueous base solution at a temperature of from 60 to 110 °C to form a second mixture comprising a
15 second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol,
 - (d) separating the second aqueous phase from the second organic phase at a temperature higher than 80 °C.
2. Process according to claim 1, characterized in that said neutralising is carried
20 out at a temperature from 55 to 70 °C.
3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that said separating of the second aqueous phase from the second organic phase is carried out at a temperature higher than 90 °C.
4. Process according to anyone of claims 1-3, characterized in that the pH of the
25 first aqueous phase is higher than 9 and lower than 13, measured at 25 °C.
5. Process according to anyone of claims 1-3, characterized in that the pH of the first aqueous phase is from 9 to 10, measured at 25 °C.
6. Process according to any one of claims 1-5, characterized in that the pH of the second aqueous phase is higher than 13, measured at 25 °C
- 30 7. Process according to any one of claims 1-6, characterized in that the process further comprises, after said separating (d) of the second aqueous phase from the second organic phase, feeding a portion of said separated second aqueous phase to said neutralising (a) and feeding a portion of said separated second aqueous phase to said decomposing (c).
- 35 8. Process according to any one of claims 1-7, characterized in that the process

10



further comprises, after said separating (d) 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 neutralising (a) and feeding the other part (part B) of said separated second aqueous phase to the decomposing (c).

5

9. Process according to claim 8, 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.

10

10. Process according to any one of claims 7-9, 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 higher than 8.5, measured at 25 °C.

11. Process according to any one of claims 7-10, 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 from 9 to 10, measured at 25 °C.

15

12. Process according to any one of claims 1-11, characterized in that the process further comprises distilling the remaining mixture comprising second organic phase to obtain cyclohexanone and cyclohexanol.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/001003

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.
X	EP 0 004 105 A (STAMICARBON) 19 September 1979 (1979-09-19) cited in the application claims; examples	1-12
A	EP 0 659 726 A (DSM) 28 June 1995 (1995-06-28) page 3, line 48 - page 5, line 47; figures 1,2	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.
- *G* 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

26/04/2006

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/EP2006/001003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
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
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

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOHEXANONA Y CICLOHEXANOL

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho procedimiento

5 (a) neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presente 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 mezcla dando como resultado una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica,

(c) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante 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,

(d) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica.

Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-4105. En el procedimiento tal como se describe en el documento EP-A-4105 se somete a una neutralización una mezcla obtenida mediante oxidación de ciclohexano y que comprende hidroperóxido de ciclohexilo, ácidos y dióxido de carbono para neutralizar los ácidos y dióxido de carbono presentes en una mezcla de oxidación de este tipo mediante la adición de una disolución acuosa básica, dando como resultado una mezcla que comprende una fase acuosa y una fase orgánica. La neutralización tiene lugar a una temperatura de entre 80-170°C, preferiblemente entre 130-160°C. El pH de la fase acuosa es superior a 7 a 25°C, preferiblemente de 8 a 13. Tras la neutralización, se elimina mediante separación la fase acuosa y se somete la disolución orgánica resultante a una descomposición para descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanona y ciclohexanol. La descomposición tiene lugar a una temperatura de entre 80-170°C. El documento EP-A-4105 describe que, tras la finalización de la reacción de descomposición, puede extraerse por separación la fase acuosa resultante y pueden aislarse ciclohexanona y ciclohexanol a partir de la disolución orgánica resultante por medio de destilación.

Se ha encontrado que en el procedimiento del documento EP-A-4105 la selectividad en ciclohexanona y ciclohexanol es baja. Se ha encontrado además que la separación de la fase acuosa de la mezcla, obtenida tras la finalización de la reacción

26

de descomposición, es difícil de llevar a cabo. Sorprendentemente también se ha encontrado que el procedimiento tal como se describe en el documento EP-A-4105 puede dar como resultado incrustación biológica y/o formación de subproductos en la(s) columna(s) de destilación en la(s) que se destila la disolución orgánica obtenida en la descomposición.

Por consiguiente, es un objetivo de la invención mejorar la selectividad en ciclohexanona y ciclohexanol y al mismo tiempo mejorar la separación de la mezcla obtenida tras la descomposición.

Este objeto se logra efectuando la neutralización a una temperatura de desde 50 hasta 80°C y a un pH de la primera fase acuosa de desde 8,5 hasta 13, efectuando la descomposición a una temperatura de desde 60 hasta 110°C y efectuando la separación de la mezcla obtenida tras la descomposición a una temperatura superior a 80°C. Ahora se ha encontrado que dicha neutralización también puede tener lugar a una temperatura de desde 50 hasta 80°C sin influir negativamente en el procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanol y en particular sin influir negativamente en el procedimiento para neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presentes en una disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho procedimiento

(a) neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presentes en una disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica a una temperatura de desde 50 hasta 80°C para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa con un pH de desde 8,5 hasta 13 y una primera fase orgánica,

(b) separar la primera fase acuosa de la primera mezcla dando como resultado una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica,

(c) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante con una segunda disolución acuosa básica a una temperatura de desde 60 hasta 110°C para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,

(d) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica a una temperatura superior a 80°C.

26

27

Una ventaja adicional del procedimiento según la invención es una selectividad mejorada en ciclohexanona y ciclohexanol obtenidos en el procedimiento de la invención.

5 Preferiblemente, dicha neutralización se lleva a cabo a una temperatura de desde 55 hasta 70°C.

Preferiblemente, el pH de la primera fase acuosa es superior a 9, medido a 25°C. Se ha encontrado que un pH de la primera fase acuosa superior a 9 (medido a 25°C), da como resultado una mejora significativa de la separación de la segunda fase acuosa de la mezcla obtenida tras la finalización de la reacción de descomposición, dando como resultado una reducción del contenido en sodio de la segunda fase orgánica. Se ha encontrado que una reducción del contenido en sodio de la segunda fase orgánica da como resultado menos incrustación biológica, por ejemplo debida a precipitación de sales y/o formación de subproductos, por ejemplo debida a condensación de aldoles, en la(s) columna(s) de destilación en la(s) que se destila la mezcla restante que comprende la segunda fase orgánica. No hay un límite superior específico para el pH de la primera fase acuosa. Sin embargo, un aumento del pH de la primera fase acuosa da como resultado un aumento en el consumo de base. Por tanto, el pH de la primera fase acuosa es preferiblemente inferior a 13, más preferiblemente inferior a 11 e incluso más preferiblemente inferior a 10,5. Lo más preferiblemente, el pH de la primera fase acuosa es de desde 9 hasta 10. El pH de la primera fase acuosa puede ajustarse mediante cualquier método adecuado. Un método preferido es mezclar la disolución orgánica que comprende hidroperóxido de ciclohexilo y ácidos y/o dióxido de carbono con una cantidad de la primera disolución acuosa básica tal que el pH de la primera fase acuosa tenga el valor deseado.

25 Dicha descomposición se efectúa preferiblemente a una temperatura de entre 70 y 110°C, más preferiblemente a una temperatura de entre 80 y 110°C.

La separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura superior a 85°C y más preferiblemente a una temperatura superior a 90°C. Separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica a temperaturas aumentadas 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 lleva a cabo a la temperatura de salida del último reactor de descomposición.

35 La segunda mezcla obtenida en dicha descomposición comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y

27

28

ciclohexanol. El procedimiento de la invención comprende además separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica. Preferiblemente, dicha separación se lleva a cabo de tal forma que tras dicha separación el contenido en 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 (respecto 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 la finalización de la reacción de descomposición. Dicha separación puede efectuarse mediante cualquier operación conocida para un experto en la técnica para separar la fase acuosa de la fase orgánica, por ejemplo decantación y/o hacer uso de separadores de placas o de separadores electrostáticos. En una realización preferida, se efectúa dicha separación usando uno o más sedimentadores por gravedad seguidos por un separador de placas.

En el procedimiento de la invención, se efectúa la neutralización de ácidos y/o 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 usando una columna empaquetada, 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.

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 mezcla dando como resultado una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica. Puede efectuarse dicha separación mediante cualquier método adecuado, por ejemplo mediante decantación haciendo uso de uno o más sedimentadores por gravedad.

Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende además descargar al menos 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 y alimentar otra parte de la primera fase acuosa separada, preferiblemente la primera fase acuosa restante, a la descomposición. En otra realización, el procedimiento de la invención comprende separar una parte de la primera fase acuosa

35

29

29

de la primera fase orgánica dando como resultado una primera fase acuosa separada y una mezcla restante que comprende 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.

- 5 En el procedimiento de la invención, se efectúa la descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante 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
- 10 cualquier método adecuado, por ejemplo usando una columna empaquetada, una mezcladora en línea o de flujo, una bomba, una mezcladora estática, un recipiente con agitación o combinaciones de los mismos. El mezclado 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
- 15 características de flujo de pistón, por ejemplo una mezcladora en línea o varios reactores de tanque agitado en serie.

- Preferiblemente, dicha descomposición se efectúa en presencia de un catalizador de sal de metal soluble en agua que cataliza la descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanona y ciclohexanol, por ejemplo sales de
- 20 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 de metal soluble en agua puede variar dentro de amplios intervalos, por ejemplo una concentración de desde 0,1 hasta 100 ppm (calculada como metal y con respecto
- 25 al peso de la fase acuosa). Preferiblemente, se aplica una concentración de desde 1 hasta 10 ppm.

- La primera y segunda disoluciones acuosas básicas hacen referencia 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
- 30 la base es un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Por tanto, la primera y segunda disoluciones acuosas básicas son preferiblemente disoluciones acuosas que comprenden un hidróxido de metal alcalinotérreo y/o una o más sales de un metal alcalinotérreo o las disoluciones acuosas básicas son disoluciones acuosas que comprenden un hidróxido de metal alcalino y/o una o más
- 35 sales de un metal alcalino. Más preferiblemente, la primera y segunda disoluciones
- 29

acuosas básicas son disoluciones acuosas que comprenden un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Sales de metal alcalino(térreo) adecuadas son fosfatos de metal alcalino(térreo), carbonatos de metal alcalino(térreo) y bicarbonatos de metal alcalino(térreo). Sales de metal alcalino(térreo) preferidas son carbonatos de metal alcalino(térreo) y bicarbonatos de metal alcalino(térreo). Un metal alcalinotérreo preferido es magnesio. El metal alcalino es preferiblemente potasio o sodio, más preferiblemente sodio. En una realización preferida, la primera y segunda disoluciones acuosas básicas comprenden además sales de ácidos carboxílicos. La presencia de sales de ácidos carboxílicos da como resultado un aumento de la velocidad de reacción para descomponer hidroperóxido de ciclohexilo en los productos deseados ciclohexanona y ciclohexanol. Son adecuadas las sales de ácidos mono y policarboxílicos en las que el resto de ácido carboxílico comprende preferiblemente 1-24 átomos de C, más preferiblemente el resto de ácido carboxílico comprende 1-12 átomos de C. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanóico, ácido hexanóico, ácido heptanóico, ácido esteárico, ácido decanóico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido heptanodicarboxílico. Se da especial preferencia al uso de mezclas de diferentes ácidos carboxílicos, ya que pueden obtenerse fácilmente. Preferiblemente, la concentración de sales de ácidos carboxílicos en la primera y segunda disoluciones acuosas básicas es superior al 5% en peso, más preferiblemente superior al 10% en peso. Preferiblemente, la concentración de sales de ácidos carboxílicos en la primera y segunda disoluciones acuosas básicas es inferior al límite de solubilidad de las sales de ácidos carboxílicos en las disoluciones acuosas básicas en las condiciones de reacción aplicadas.

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 suma de sales de ácidos, bicarbonato y carbonato de la primera fase acuosa es inferior a o igual al 40% en peso y superior a o igual al 20% en peso (con respecto a la primera fase acuosa).

Preferiblemente, la segunda disolución acuosa básica es una disolución acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio. Más preferiblemente, la segunda disolución acuosa básica es una disolución

31

acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino y sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos. Preferiblemente, la cantidad suma de sales de ácido y carbonato de la segunda fase acuosa es inferior a o igual al 40% en peso y superior a o igual al 20% en peso (con respecto a la segunda fase acuosa).

- 5 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. Puede ajustarse el pH de la segunda fase acuosa mediante cualquier método adecuado. Un método preferido es ajustar el pH de la segunda fase acuosa mediante alimentación de una cantidad de una disolución acuosa de un hidróxido de metal
- 10 alcalino a la descomposición tal que el pH de la segunda fase acuosa del último reactor de descomposición tenga el valor deseado.

- La razón de 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. Un
- 15 aumento de la razón de volumen de la fase acuosa con respecto a la fase orgánica da como resultado un aumento de la velocidad de la reacción de descomposición. No hay un límite superior específico para la razón de volumen de la fase acuosa con respecto a la fase orgánica. Puede usarse una razón de volumen de la fase acuosa con respecto a la fase orgánica superior a 1, pero no ofrece ninguna ventaja particular. Por
- 20 tanto, la razón de 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 mezcla restante que comprende segunda fase orgánica con una cantidad de segunda disolución acuosa básica tal que la razón de volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica tenga el
- 25 valor deseado.

- En una primera y preferida realización, el procedimiento comprende además alimentar una parte de la segunda fase acuosa separada a la neutralización y alimentar una parte de la segunda fase acuosa separada a la descomposición. En ese caso, la primera y segunda disolución acuosa básica comprende una parte de la
- 30 segunda fase acuosa obtenida tras dicha separación. La primera y segunda disoluciones acuosas básicas ya contendrán entonces sales de ácidos carboxílicos tal como se menciona anteriormente. Pueden formarse los ácidos carboxílicos como subproductos en la descomposición, tras lo cual, debido a la presencia de metales alcalinos(térreos), se forman sales con los ácidos carboxílicos.
- 25

En una segunda y más preferida realización, el procedimiento comprende además, 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.

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. 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 e inferior a 13, más preferiblemente superior a 9 e inferior a 11 e incluso más preferiblemente de desde 9 hasta 10, medido a 25°C. Preferiblemente, la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada a la descomposición es tal que la razón de volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica tiene el valor deseado. La razón de volumen de la segunda fase acuosa con respecto a la segunda fase orgánica es preferiblemente superior a 0,01 y preferiblemente inferior a 1. En dicha segunda realización, el procedimiento de la invención comprende además descargar al menos 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 y alimentar otra parte de la primera fase acuosa separada, preferiblemente la primera fase acuosa restante, a la descomposición. En otra realización, el procedimiento de la invención comprende separar una parte de la primera fase acuosa de la primera fase orgánica 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. Preferiblemente se separa y se descarga una cantidad de la primera fase acuosa de la primera mezcla tal que se evita la acumulación de agua en el procedimiento.

Los ácidos y/o 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 hidroperóxido de ciclohexilo y entre 0,1 y el 3% en peso de ácidos (con respecto a la disolución orgánica).

- 5 Pueden obtenerse el hidroperóxido de ciclohexilo y los ácidos que están presentes en la disolución orgánica alimentada a dicha neutralización mediante diversos procedimientos conocidos.

- 10 Preparar el hidroperóxido de ciclohexilo y los ácidos, por ejemplo, implica oxidar ciclohexano con un gas que contiene oxígeno en presencia o ausencia 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 compuestos de bajo punto de ebullición se quiere decir que tienen un
- 15 punto de ebullición inferior a la ciclohexanona y superior al ciclohexano. Los ejemplos son butanol, pentanal, hexanal, pentanol y epoxiclohexano. Con compuestos de alto punto de ebullición se quiere decir compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición superior al ciclohexanol. Los ejemplos son 2-ciclohexilidenciclohexanona, 2-hexilidenciclohexanona y 2-(ciclohexen-1-il)ciclohexanona. Normalmente la oxidación
- 20 tiene lugar en la fase líquida. Como gas que contiene oxígeno puede hacerse uso por ejemplo de oxígeno puro, aire, rico o pobre en oxígeno, u oxígeno mezclado con nitrógeno u otro gas inerte. Temperaturas de oxidación adecuadas son de entre 120 y 200°C. Preferiblemente, se usa una temperatura de oxidación entre 140 y 190°C. Normalmente se lleva a cabo la reacción de oxidación durante de 5 minutos a 24
- 25 horas. La presión está normalmente entre 0,3 y 5 MPa, preferiblemente entre 0,4 y 2,5 MPa.

- 30 Preferiblemente, se obtiene el hidroperóxido de ciclohexilo que va a descomponerse según la invención mediante oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno en ausencia de sustancias que promueven la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo formado, tales como compuestos de metales de transición, denominada oxidación de ciclohexano no catalizada a continuación en el presente documento. Se prefiere la oxidación de ciclohexano no catalizada a la oxidación de ciclohexano catalizada debido a que la oxidación de ciclohexano no catalizada da como resultado rendimientos superiores de hidroperóxido de ciclohexilo.
- 35 Como norma, la mezcla obtenida en una oxidación de ciclohexano no catalizada de

27

este tipo comprende un porcentaje en peso de hidroperóxido de ciclohexilo que es al menos comparable con los porcentajes en peso de ciclohexanona y ciclohexanol. A menudo, la cantidad de hidroperóxido de ciclohexilo en la mezcla obtenida en una oxidación de ciclohexano no catalizada de este tipo es al menos dos veces mayor que la cantidad de ciclohexanona y ciclohexanol. Al contrario que la oxidación de ciclohexano no catalizada, la oxidación catalizada (en la que se aplican normalmente compuestos de cobalto y/o cromo) el ciclohexanol y la ciclohexanona son los principales productos formados, junto con una cantidad relativamente pequeña de hidroperóxido de ciclohexilo, descomponiéndose una gran parte del hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanol durante la oxidación. La oxidación catalizada da una mezcla que contiene menos del 50% de hidroperóxido de ciclohexilo con respecto al porcentaje en peso de ciclohexanol + ciclohexanona. A menudo, éste es incluso inferior al 40% de peróxido en comparación con el porcentaje en peso de ciclohexanol + ciclohexanona. A pesar de esto, el procedimiento según la invención también puede aplicarse ventajosamente para descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo obtenido mediante oxidación catalizada.

Opcionalmente, antes de someter los ácidos y/o dióxido de carbono, presentes en una mezcla de reacción obtenida mediante oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno, a dicha neutralización, puede concentrarse la mezcla obtenida mediante oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno mediante separación, preferiblemente haciendo hervir vigorosamente o destilando, todo o preferiblemente parte del ciclohexano.

Preferiblemente, el procedimiento comprende además, antes de dicha neutralización, desgasificar los gases arrastrados o disueltos presentes en la disolución orgánica.

En caso en el que la disolución orgánica que comprende hidroperóxido de ciclohexilo y ácidos y/o dióxido de carbono se origina a partir de oxidación de ciclohexano, la disolución orgánica también comprende normalmente otros compuestos, por ejemplo (1) ciclohexano y/o (2) ciclohexanona y/o (3) ciclohexanol. La concentración de hidroperóxido de ciclohexilo, la concentración de dióxido de carbono y la concentración de ácidos en la disolución orgánica no es crítica. 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 (con respecto a la disolución orgánica). La concentración suma de ciclohexanona y ciclohexanol en la disolución orgánica no es

crítica y es por ejemplo de entre el 0 y el 20% en peso (con respecto 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 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 ácidos y 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 mezcla dando como resultado una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica;

(5) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante 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,

(6) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica;

(7) 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 segunda fase orgánica (7.d). Pueden llevarse a cabo 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 comprende ciclohexanona, ciclohexanol, compuestos de bajo punto de ebullición y compuestos de alto punto de ebullición;

- 5 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

- 10 separar, mediante destilación, la 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

- 15 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. El ciclohexanol puede someterse posteriormente a una reacción de deshidrogenación. Pueden llevarse a cabo otras etapas de purificación y/o recuperación entre las etapas de destilación mencionadas anteriormente.

Breve descripción del dibujo

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

- (1) = disolución orgánica
(2) = primera disolución acuosa básica
(3) = primera fase acuosa
25 (4) = mezcla restante que comprende primera fase orgánica
(5) = segunda disolución acuosa básica
(6) = segunda fase acuosa
(7) = segunda fase orgánica
(8) = parte A
30 (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 la = reactor(es) de neutralización
lb = separador(es) líquido/líquido

37

Ila = reactor(es) de descomposición

Ilb= separador(es) líquido/líquido

Descripción de una realización

5 Haciendo 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

10 la descomposición implique más de un separador). Se mezcla previamente la disolución orgánica con la primera disolución acuosa básica antes de alimentarse al reactor la de neutralización. Tras neutralizar, se suministra la primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica a un separador Ib líquido/líquido, en el que se separan la primera fase acuosa y primera fase orgánica.

15 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 fase orgánica y la otra parte de la primera fase acuosa con la segunda disolución acuosa básica (línea 5) antes de alimentarse al reactor Ila de descomposición (el primer reactor de descomposición en caso de que la descomposición se efectúe en una serie de

20 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 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

25 sodio. Se alimenta una disolución acuosa de un catalizador de sal de metal de transición soluble en agua al reactor Ila de descomposición a través de la línea 11. En caso de que la descomposición se efectúe en una serie de reactores de descomposición, se alimentan las corrientes anteriormente mencionadas al primer reactor de descomposición. Tras la descomposición, se suministra la segunda mezcla

30 que comprende la segunda fase acuosa y la segunda fase orgánica al separador Ilb líquido/líquido (el primer separador en 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

35 ciclohexanona y ciclohexanol.

157

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 a partir 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
10 oscilaban desde C1 hasta C6). Se enfrió la mezcla de oxidación hasta 60°C. Antes de alimentarse a un reactor de neutralización bien agitado (la 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 tras 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 monoácidos y diácidos mixtos que oscilaban desde ácidos C1 hasta C6. Se mezclaron rigurosamente ambas disoluciones acuosa y orgánica en el reactor de neutralización (la) para obtener una emulsión orgánica-acuosa fina. El contenido en fase acuosa de esta emulsión fue del 3,8% en volumen. En la salida de este reactor,
20 se neutralizaron cuantitativamente CO_2 y ácidos orgánicos. La temperatura en la salida del reactor de neutralización fue de 65°C. Tras este reactor, se suministró la emulsión a un sedimentador por gravedad (lb 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 21,5% en peso de monoácidos y diácidos
25 mixtos que oscilaban desde ácidos C1 hasta C6 (sin NaOH). Se seleccionó la cantidad de corriente 2 de tal forma que el pH de la fase acuosa que abandonaba el sedimentador por gravedad era de 9,1. La cantidad de la fase acuosa purgada (línea 3 en la figura 1) era del 65% de la fase acuosa que abandonaba el sedimentador por gravedad. Por tanto, el 35% de la fase acuosa que abandonaba el sedimentador por
30 gravedad se unía 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 de descomposición IIa 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 tras los
35 reactores de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo con una disolución de

39

NaOH acuosa (línea 10). Se alimentó una disolución de NaOH acuosa adicional (línea 10) a la corriente 9 para reponer la base consumida en el procedimiento de neutralización y descomposición. La cantidad de NaOH alimentado fue tal que la concentración de NaOH en la fase acuosa en la salida del último reactor de descomposición fue de 0,4 mol/litro. También se añadió una pequeña cantidad de disolución acuosa que contenía sulfato de cobalto (línea 11 en la figura 1) al primer reactor de descomposición como catalizador para la descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanol y ciclohexanona. La concentración de cobalto en la fase acuosa presente en los reactores de descomposición era 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 en la salida del último reactor de descomposición era de 95°C. Se dejó decantar la emulsión obtenida a la salida de este reactor (IIb en la figura 1) en 2 sedimentadores por gravedad consecutivos seguido por un separador de placas. Tras la separación L/L el contenido en sodio de la fase orgánica resultante (línea 7 en la figura 1) fue 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). El tamaño de esta corriente se controló de tal manera que los reactores de descomposición contenían aproximadamente el 15% en volumen de fase acuosa. Se alimentó una parte minoritaria de la fase acuosa de los separadores L/L tras los reactores de descomposición al reactor de neutralización (línea 8 de la figura 1).

En este experimento el consumo total de NaOH fue de 96 kg por tonelada de 5 ciclohexanona+ciclohexanol producida.

Experimento comparativo A

Se repitió el ejemplo 1, con la diferencia de que se ajustó el tamaño de la corriente 2 de tal manera que el pH de la fase acuosa en la salida del reactor de neutralización la era de 8,3. Además, en este experimento se controló la corriente 9 de tal forma que la emulsión obtenida en los reactores de descomposición contenía aproximadamente el 15% en volumen de fase acuosa y las corrientes 10 y 11 se controlaron de una manera que en la fase acuosa a la salida del último reactor de

29

descomposición el contenido en NaOH y cobalto era de 0,4 mol/litro y 5 ppm respectivamente. La conversión de hidroperóxido de ciclohexilo fue completa y la selectividad de la reacción de descomposición fue del 91,5%. En este experimento pareció que la separación de las fases acuosa y orgánica se volvió ligeramente peor en comparación con el ejemplo 1 y se volvió más difícil mantener el procedimiento en las condiciones de procedimiento deseadas. Esto también provocó que el contenido en sodio en la corriente 8 de producto orgánico fluctuase entre aproximadamente 5 y 20 ppm. En este experimento el consumo total de NaOH fue de 95 kg por tonelada de ciclohexanona+ciclohexanol producida.

Ejemplo comparativo B

Se repitió el ejemplo 1 con la diferencia de que se ajustó el tamaño de la corriente 2 de tal manera que el pH de la fase acuosa a la salida del reactor de neutralización la era de pH = 7,5. Además, en este caso se fijó como objetivo un 15% en volumen de la fase acuosa (con cobalto 5 ppm y NaOH 0,4 mol/litro) a la salida total del último reactor de descomposición. Sin embargo el procedimiento se volvió ligeramente inestable debido a la formación de emulsiones más estables que eran más difíciles de separar. Aunque la conversión de hidroperóxido de ciclohexilo seguía siendo completa, se observaron fuertes fluctuaciones en el contenido en sodio de la corriente 7. El contenido promedio en sodio fue de > 100 ppm y tuvo que abandonarse este modo de funcionamiento debido a efectos desfavorables en operaciones aguas abajo (incrustación biológica y pérdida de rendimiento en los evaporadores).

Ejemplo comparativo C

Se repitió el ejemplo 1 con la diferencia de que se enfrió la mezcla de oxidación (corriente 1) hasta 95°C. Se ajustó el tamaño de la corriente 2 de tal manera que el pH de la fase acuosa a la salida del reactor de neutralización la era de 9,1. Además, en este ejemplo se controló la corriente 9 de tal forma que la emulsión obtenida en los reactores de descomposición contenía aproximadamente el 15% en volumen de fase acuosa y se controlaron las corrientes 10 y 11 de una manera que en la fase acuosa a la salida del último reactor de descomposición el contenido en NaOH y cobalto era de 0,4 mol/litro y 5 ppm respectivamente. La conversión de hidroperóxido de ciclohexilo fue completa y la selectividad de la reacción de descomposición fue del 87,6%. Se obtuvo una separación de fases buena similar al experimento 1. El contenido en sodio

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho procedimiento

5 (a) neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presentes en una disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica a una temperatura de desde 50 hasta 80°C para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa con un pH de desde 8,5 hasta 13 y una primera fase orgánica,

10 (b) separar la primera fase acuosa de la primera mezcla dando como resultado una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica,

15 (c) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante con una segunda disolución acuosa básica a una temperatura de desde 60 hasta 110°C para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,

(d) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica a una temperatura superior a 80°C.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha neutralización se lleva a cabo a una temperatura de desde 55 hasta 70°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica se lleva a cabo a una temperatura superior a 90°C.

25 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el pH de la primera fase acuosa es superior a 9 e inferior a 13, medido a 25°C.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el pH de la primera fase acuosa es de desde 9 hasta 10, medido a 25°C.

30 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el pH de la segunda fase acuosa es superior a 13, medido a 25°C

35 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el procedimiento comprende además, tras dicha separación (d) de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica, alimentar una parte de dicha

43

segunda fase acuosa separada a dicha neutralización (a) y alimentar una parte de dicha segunda fase acuosa separada a dicha descomposición (c).

5 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el procedimiento comprende además, tras dicha separación (d) 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 (a) y alimentar la otra parte (parte B) de dicha segunda fase acuosa separada a la descomposición (c).

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, 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.

15 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, caracterizado porque la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada en la neutralización es tal que el pH de la primera fase acuosa es superior a 8,5, medido a 25°C.

20 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7-10, caracterizado porque la cantidad de la segunda fase acuosa separada alimentada en la neutralización es tal que el pH de la primera fase acuosa es de desde 9 hasta 10, medido a 25°C.

12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque el procedimiento comprende además destilar la mezcla restante que comprende segunda fase orgánica para obtener ciclohexanona y ciclohexanol.

43

RESUMEN

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho procedimiento

- 5 (a) neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presentes en una disolución orgánica que comprende además hidroperóxido de ciclohexilo mezclando la disolución orgánica con una primera disolución acuosa básica a una temperatura de desde 50 hasta 80°C para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa con un pH de desde 8,5 hasta 13 y una primera fase orgánica,
- 10 (b) separar la primera fase acuosa de la primera mezcla dando como resultado una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica,
- 15 (c) descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante con una segunda disolución acuosa básica a una temperatura de desde 60 hasta 110°C para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,
- (d) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica a una temperatura superior a 80°C.



FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

25 Ago. 2007

1) SOLICITUD DE:



Patente de invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capitulo I.



Capitulo 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/EP2006/001003 Fecha: Enero 17, 2006

Publicación Internacional No. WO 2006/079562 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

Enero 25, 2005

05075184.1

EUROPEA

Enero 25, 2005

05075185.8

9) Comprobante de pago N°.

10)

ANEXOS

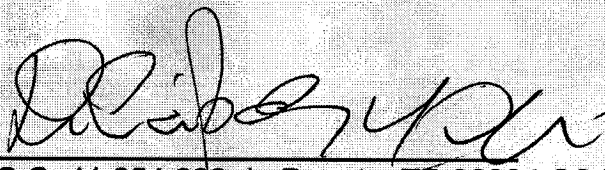
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante 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 Bogota TP 20824 CSJ

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



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

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/079562 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/EP2006/001003

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

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

05075184.1 25 January 2005 (25.01.2005) EP
05075185.8 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 TH 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 Intellectual 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, SI, 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 "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING CYCLOHEXANONE AND CYCLOHEXANOL

(57) Abstract: The present invention relates to 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 at a temperature of from 50 to 80 °C to form a first mixture comprising a first aqueous phase with a pH of from 8.5 to 13 and a first organic phase, (b) separating first aqueous phase from the first mixture resulting in a remaining mixture comprising first organic phase, (c) decomposing cyclohexylhydroperoxide present in said remaining mixture by mixing said remaining mixture with a second aqueous base solution at a temperature of from 60 to 110 °C to form a second mixture comprising a second aqueous phase and a second organic phase comprising cyclohexanone and cyclohexanol, (d) separating the second aqueous phase from the second organic phase at a temperature higher than 80 °C.

WO 2006/079562 A1