



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSAN/Itta

[Handwritten signature]

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO**

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. EXPEDIENTE No.

2000-32422

54. TITULO

CATALIZADORES REACTIVAMENTE ESTABLES, UTILES PARA REACCIONES DE

HIDROGENACION, PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN CATALIZADOR DE PALA-

DIO SUSTENTADO Y DIVERSOS PROCEDIMIENTOS CATALITICOS.

CAMBIO DE TITULO FOLIO No. 93

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

B01J 23/44

71. SOLICITANTE

DSM N.V.

DOMICILIO

HEERLEN, HOLANDA

74. APODERADO

JIMENA ESCOBAR URBIE

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

MAYO 5 DEL 2000

202099

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



00 32422

DD
DE
ON

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 00032422 00000000 Folios: 37
Fecha (AMD): 2000-05-05 16:27:11
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social DSM N.V.

No. de Identificación _____
Representante Legal (Persona Jurídica) _____
País de Domicilio HOLANDA
Departamento o Estado _____
Dirección _____
Ciudad HEERLEN Teléfono _____

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre JIMENA ESCOBAR URIBE
Dirección y Domicilio CRA. 11A No. 94-76, OFICINA 305
Ciudad SANTAFÉ DE BOGOTÁ Teléfono 6 162051/61

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es) 1. CANDIDA MILONE 2. LEONARDUS LEFFERTS.

Identificación _____

Dirección 1. MESSINA, ITALIA 2. ES BEEK, HOLANDA

Ciudad _____

Teléfono _____

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención CATALIZADORES REACTIVAMENTE ESTABLES, UTILES PARA REACCIONES DE
HIDROGENACIÓN, PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN CATALIZADOR DE PALADIO
SUSTENTADO Y DIVERSOS PROCEDIMIENTOS CATALITICOS.

PRIORIDAD REIVINDICADA: SÍ ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD: ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País OFICINA DE PATENTE EUROPEA Fecha MAYO 7, 1999 (31) No. Solicitud 99201421.7

Para publicar a los ☒ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C 07 B01 J 23/44 2340/P

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

El presente invento se refiere a catalizadores reactivamente estables a su preparacion y a las reacciones de procedimiento donde son utilizados, los cuales son utiles en reacciones de hidrogenacion; procedimiento para formar un catalizador de paladio sustentado y diversos procedimientos cataliticos donde son utilizados estos catalizadores.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Juridica	No. 17.794	☒
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	No. 17.794	☒
Recibo de la tasa respectiva	No. 20,088	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación		☐
Si se reivindica prioridad Andina:		
Copia de la primera solicitud		☐
Traducción oficial		☐
Si se reivindica prioridad Unionista:		
Copia certificada de la primera solicitud:		☐
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior		
Traducción simple		☐
Capitulo descriptivo		☒
Dibujos planos necesarios		☐
Capítulo reivindicatorio		☒
Tarjeta archivo propiedad según formato		☒
Tarjeta archivo temático según formato		☒
Extracto para publicación según formato		☒
Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms		☐
Otros documentos		☐

SOLICITO LA CONCEPCION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

**FIRMA
NOMBRE**


JIMENA ESCOBAR URIBE

C.C. 39.779.452 Usaquén.

T.P. No. 68.228

2340



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 00032422 00000000
 Fecha (AMD): 2000-05-05 16:27:11
 Folios: 37
 Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
 HIT : 800175089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 25,088
 FECHA : ABRIL 19 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

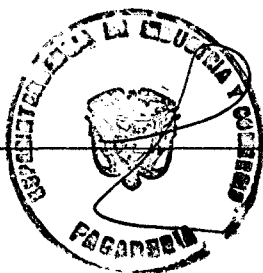
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	Nº. PAGO	Vr. PAGO
LOBAR URIBE ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	999254	3,326,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
		TOTAL :	\$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE Nº.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
 Conmutador: 334 12 21
 Fax: 281 31 25
 Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

CATALIZADORES ESTABLES Y PROCEDIMIENTOS PARA ELABORARLOS Y USARLOS

CAMPO DEL INVENTO

El presente invento se refiere a catalizadores reactivamente estables, a la preparación de ellos y a procedimientos de reacción usando estos catalizadores. Más específicamente, el presente invento se refiere a catalizadores estables útiles en reacciones de hidrogenación, en particular, hidrogenación de fenoles para producir la ciclohexanona correspondiente.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

Aspectos importantes de los catalizadores estables incluyen su vida de actividad y su selectividad con el producto deseado. Una corta vida de actividad, por ejemplo alta tasa de desactivación, significa alta frecuencia de interrupción del procedimiento para regenerar o reemplazar el catalizador, lo cual por supuesto, aumenta los costos y tiempos de producción. Los catalizadores de metales de transición, los cuales son de amplio uso en la industria del petróleo y petroquímica, son particularmente propensos al deterioro durante operación prolongada. Se han hecho muchos intentos para solucionar este problema por medio de tratar de extender la vida de actividad de tales catalizadores.

Por ejemplo, los catalizadores sustentados que contienen paladio y su uso en la hidrogenación de fenol en ciclohexanona están descritos en la Especificación de Patente Alemana N° 2,045,882 y en la Especificación de Patente Británica N° 1,368,419 donde son usados en la preparación de tales materiales sustentados espinela de aluminio, tales como espinelas de litio, magnesio, cobalto, manganeso o cinc. En tales catalizadores, las sustancias activas catalíticamente son distribuidas generalmente irregularmente sobre todo el material de sustento. Como consecuencia de esto, cuando estos catalizadores son utilizados industrialmente, pueden ocurrir diferencias de actividad, selectividad de conversión y vida de servicio indeseables. Adicionalmente, sucede frecuentemente que esas sustancias presentes cerca al centro de una partícula de sustento tienen tanto ninguna influencia como solamente influencia menor en la reacción a ser catalizada. En el caso de sustancias valiosas catalíticamente activas, por ejemplo en el caso de metales nobles y compuestos de ellos, esto da como resultado innecesariamente altos costos de catálisis.

La Especificación de la Patente Europea N° 12,153 y la U.S. Patent No. 4,407,733 y la 4,774,221 describen entre otros, catalizadores sustentados en los cuales un material de sustento inerte que tiene un área superficial BET menor que $20 \text{ m}^2/\text{gr}$ es impregnado hasta saturación con una solución de una base y secada hasta peso constante, luego impregnado con una solución de sal metálica, también hasta que se alcance saturación y finalmente reducido al metal. Siendo aplicada la base en una cantidad tal que antes de la

impregnación con la solución de sal metálica, 0.01 a 50 gramos equivalentes de base por gramo equivalente de metal están presentes en el material de sustento. Los catalizadores preparados por medio de este procedimiento, contienen las sustancias catalíticamente activas dentro de una estrecha zona anular en el interior de esas pequeñas áreas superficiales de materiales de sustento inertes y también tienen una vida de actividad relativamente corta.

La especificación de Patente Alemana N° 2,752,291 también describe la hidrogenación de fenol para dar ciclohexanona. En este caso los catalizadores consistentes en partículas de carbono o carbón vegetal recubiertas con paladio, que tienen un área superficial (interna) de 100 a 2.000 m²/gr y un fenol que contiene una pequeña cantidad de compuestos alcalinos son empleados. Con base en la interacción del promotor contenido en el fenol con el catalizador, el efecto logrado es por ejemplo que después de un tiempo de hidrogenación de 210 minutos, un producto que contienen 1.1% en peso de ciclohexanol, 87.5% en peso de ciclohexanona y 11.4% en peso de fenol es obtenido, mientras que, si el promotor en el fenol de alimentación es omitido bajo condiciones idénticas, es obtenido un producto que contiene 1.4% en peso de ciclohexanol y solamente 65.9% en peso de ciclohexanona con 32.5% en peso de saldo de fenol (ver el Ejemplo 1 de la Especificación de Patente Alemana N° 2,752,291).

Finalmente, las hidrogenaciones de fenol también están descritas en la U.S. Patent No. 3,076,810. Se prueba por medio de ejemplos que usando un fenol que contiene 0.01 partes de carbonato sódico en

1.000 partes y usando un catalizador que contiene 5% de paladio sobre carbón vegetal, así como 5.000 ppm de sodio, es obtenida una mezcla de producto que tiene la composición de 97.2% de ciclohexanona, menos de 0.5% de fenol y el resto de ciclohexanol (ver Ejemplo 1A). Al variar la cantidad de sodio en el catalizador, se altera el contenido de ciclohexanol en el producto (máximo aproximadamente 3%) solamente hasta una cantidad sin importancia (ver Ejemplos 1B y 1D). Los productos que tienen un alto contenido de ciclohexanol (máximo 80%) son obtenidos solamente si es empleado un catalizador de paladio/carbón vegetal suavizado con sodio o fenol que contenga una proporción relativamente grande de carbonato sódico (ver el Ejemplo 4).

Sin embargo, todos estos procedimientos y los catalizadores obtenibles por ellos, todavía tienen considerables desventajas. Estos catalizadores tienen materiales de sustento que se entiende interfieren con la actividad catalizadora por medio de formar subproductos que prematuramente desgastan el metal activo catalíticamente y/o estos catalizadores son desventajosos por la refundición del metal catalíticamente activo el cual es expuesto a pérdidas por abrasión y envenenamiento. Estos factores parecen contribuir a la alta rata de desactivación de es tos catalizadores relativamente inestables.

RESUMEN DEL INVENTO

De acuerdo con el presente invento se provee un catalizador que contiene paladio, que comprende un material de sustento suavizado con metal grupo 1 ó 2, el cual tiene una larga vida de actividad estable. También está provisto un procedimiento para formar un catalizador sustentado de paladio, donde dicho material de sustento es suavizado con metal por medio de impregnar el material de sustento con al menos un bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2, estando el bicarbonato preferiblemente en solución; calcinar el material de sustento tratado con el bicarbonato para formar un material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2, además impregnar el material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2 con una solución de sal de paladio, secar el material de sustento resultante impregnado con la sal de paladio y calcinar dicho material de sustento tratado con paladio y donde el metal del grupo 1 ó 2 está presente en el catalizador en una cantidad mayor que 1% en peso. El invento también incluye muy diversos procedimientos catalíticos los cuales incluyen por ejemplo hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis, oxidación, oligomerización, polimerización, isomerización, deshidrogenación y ciclización utilizando este catalizador (así formado).

El estado de la técnica indicado antes se aparta del presente invento, ya que sugiere que la alimentación y no el catalizador debe ser variado con el fin de incrementar la selectividad y la conversión del catalizador.

BREVE DESCRIPCION DE LOS ESQUEMAS

La Figura 1 es un gráfico que reporta la actividad catalítica de catalizadores ejemplares y comparativos probados bajo condiciones integrales.

La Figura 2 es un gráfico que reporta la actividad catalítica de catalizadores ejemplares y comparativos probados bajo condiciones integrales.

La Figura 3 es un gráfico que reporta la actividad catalítica de catalizadores comparativos probados bajo condiciones integrales.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO ✓

Los materiales útiles como materiales de sustento para catalizadores los sustentados del presente invento incluyen por ejemplo óxidos metálicos, silicatos, espinelas, carburos, carbonatos o mezclas de ellos. Los materiales de sustento preferidos son óxidos de aluminio, dióxidos de silicio, mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio, sílices amorfas, kieselguhrs, bario, carbonatos de estroncio o calcio, mezclas de ellos que contienen opcionalmente además dióxidos de silicio u óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxidos de circonio, óxidos de magnesio, silicatos de magnesio, silicatos de circonio, espinelas de magnesio/aluminio, carburos de silicio, carburos de tungsteno, mezclas de carburos de silicio con dióxidos de silicio o

cualquier mezcla deseada de los materiales anteriormente mencionados. El óxido de aluminio es particularmente preferido. Los materiales de sustento pueden ser usados en una muy amplia variedad de formas, por ejemplo como esferas, gránulos, extruídos, tabletas, cuerpos en forma de montura, secciones tubulares, fragmentos y/o panales cerámicos. Aunque materiales de sustento que varían ampliamente en forma y tamaños pueden ser útiles, típicamente, el tamaño nominal de las partículas del material de sustento es entre 0.1 mm hasta 40 mm, preferiblemente 1 mm a 10 mm. El material de sustento inerte preferiblemente tiene un área superficial BET de entre 20 y 300 m²/gr, más preferiblemente entre 50 y 200 m²/gr y mucho más preferiblemente entre 70 y 160 m²/gr.

En la primera etapa, el material de sustento es suavizado con un bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2, preferiblemente en forma de una solución, por medio de poner en contacto el material de sustento con el bicarbonato (solución) en cualquiera de un gran número de maneras. "Grupo 1 ó 2" se refiere aquí a los metales dentro del respectivo grupo número de la Tabla Periódica de los Elementos (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78^a edición, 1997-1998). Los siguientes metales del grupo 1 ó 2 pueden ser mencionados individualmente a título de ejemplo; Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr y Ba. De estos, Na, K y Cs son los preferidos siendo Na particularmente preferido. Aunque los metales del grupo 1 ó 2 son expuestos aquí en forma singular preferida, se puede apreciar que el sustento se puede suavizar con uno o más metales del grupo 1 ó 2, tanto individualmente como en secuencia o como mezcla de dos o más simultáneamente.

En general, la suavización del material de sustento con el bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2, puede ser llevada a cabo a temperaturas de 5° hasta 100°C, preferiblemente a 10° hasta 60°C y particularmente preferiblemente a 20° hasta 40°C. El tratamiento puede ser llevado a cabo a presión normal, bajo elevadas presiones o bajo presiones reducidas. La relación de metal del grupo 1 ó 2 a paladio, también llamada aquí "relación metal/paladio" es 0.01 a 50, preferiblemente 0.5 a 20 gramos equivalentes y particularmente preferiblemente 0.5 a 10 gramos equivalentes (basados en el paladio deseado en el catalizador final). El bicarbonato (solución) y el material de sustento deben permanecer en contacto por al menos 5 minutos, pero típicamente no más de 72 horas, preferiblemente entre cerca de 2 a 12 horas. El procedimiento preferido para tratar el material de sustento con una solución de bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2 es conocido como impregnación incipiente de humedad, donde el sustento es saturado con una solución de bicarbonato en por ejemplo en un rotavapor a presión reducida hasta que la evaporación del solvente esté substancialmente completa.

El bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2 puede ser puesto en acción en forma muy diversa sobre el material de sustento inerte. El bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2 puede ser empleado tanto libre de solvente en forma líquida como en forma de una solución en solventes acuosos o no acuosos. Puede en algunos casos ser apropiado para el solvente usado, formar una fase homogénea con el bicarbonato de metal, pero esto no es imprescindible para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con el invento.

Los solventes que pueden ser útiles incluyen por ejemplo agua, hidrocarburos de cadena recta o ramificada con 1 a 12 y preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono los cuales contengan un grupo hidroxilo, grupo aceto y/o grupo carboxilo hidrocarburos cíclicos con 5 a 7 y preferiblemente 6 átomos de carbono en el sistema de anillos los cuales contengan un grupo hidroxilo, grupo aceto y/o grupo carboxilo y compuestos heterocíclicos con preferiblemente 6 átomos en el sistema de anillos los cuales contengan un grupo hidroxilo, un grupo aceto y/o grupo carboxilo y contengan oxígeno y/o nitrógeno como heteroátomos.

Los solventes particularmente preferidos incluyen agua, alcoholes (tales como el metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, glicol etileno y glicerol) y también cetonas (tales como la acetona) y mezclas de ellos, ácido hidrociorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido hidriódico, ácido hidrobrómico, ácido acético y ácido fórmico.

El bicarbonato (solución) puede ser adicionado o dosificado en el sustento inerte o viceversa. El bicarbonato (solución) es dosificado en el sustento.

El metal del grupo 1 ó 2 está presente en el catalizador en una cantidad mayor que 1% en peso, preferiblemente en una cantidad mayor que 1.5% en peso y particularmente preferiblemente en una cantidad mayor que 2% en peso..

Después del tratamiento del material de sustento con la solución de bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2, el sustento tratado es subsecuentemente secado de forma que es conocida por si misma. Por ejemplo el sustento puede ser secado discontinuamente o continuamente en una cabina de secado o en una corriente de aire caliente a temperaturas de 50° a 200 °C y preferiblemente a 100° a 150°C.

Temperaturas de 105° a 125°C y presiones de 0.1 MPa son particularmente preferidas. El material de sustento cargado con la solución de bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2, es secado de esta forma hasta un contenido de humedad residual de menos de 10%, preferiblemente menos de 5%, particularmente preferiblemente menos de 2% y muy particularmente preferiblemente menos de 1% de la absorbencia del sustento.

Después que el sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2 es impregnado (y secado) es calcinado por medio de exposición a un ambiente que tienen una temperatura generalmente mayor que 200°C y por debajo del punto de fusión del sustento, preferiblemente mayor que 250°C y menor que 700°C por un período de tiempo suficiente para lograr al menos parcialmente descomposición térmica del sustento suavizado con metal. Típicamente, el paso de calcinación es conducido en aire por un período de 1 a 12 horas, preferiblemente 2 a 6 horas. El paso de calcinación puede ser ejecutado como un paso separado del paso de secado o como una continuación del paso de secado, por medio de elevar la temperatura de secado

apropiadamente y mantener el sustento suavizado con metal en este ambiente por un período de tiempo suficiente para lograr al menos una calcinación parcial.

En una etapa subsecuente del procedimiento (o etapa de tratamiento del paladio), el material de sustento es tratado con una solución de sal de paladio por medio de contacto de la solución de sustento de una forma similar a la descrita anteriormente. En general, el material de sustento suavizado con metal puede ser tratado por medio de una solución de sal de paladio a temperaturas de 5° a 100°C, preferiblemente a 10° a 60°C y particularmente preferiblemente a 20° a 40°C. El tratamiento puede ser llevado a cabo a presión normal, bajo elevadas presiones o bajo presiones reducidas. La solución de sal de paladio y el material de sustento deben típicamente permanecer en contacto por al menos 5 minutos pero típicamente no más de 72 horas, preferiblemente entre cerca de 2 y 12 horas. El procedimiento preferido para tratar el material de sustento suavizado con metal con paladio es conocido como impregnación incipiente de humedad donde el sustento es saturado con una solución de sal de paladio en por ejemplo un rotavapor a presión reducida hasta que la evaporación del solvente esté substancialmente completa.

Más particularmente, el material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2 es impregnado de acuerdo con su absorbencia, hasta saturación con una solución de sal de paladio bajo condiciones las cuales aunque independientes, caen dentro de los parámetros expuestos aquí anteriormente, excepto con la solución de sal de

paladio en lugar de la solución de bicarbonato. La concentración de metal de paladio de la solución(es) empleada(s) en esta manera, está calculada de forma que las concentraciones deseadas de metal en los materiales de sustento, son obtenidas tanto por una sola impregnación como por múltiples impregnaciones. La concentración calculada de paladio es usada para determinar el metal del grupo 1 ó 2 requerido a ser empleado para el pretratamiento del sustento.

El paladio puede ser empleado en forma de una sal o un complejo de sal, tanto como solución como una suspensión. Ejemplos de sales y/o complejos de paladio las cuales pueden ser útiles incluyen: $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, PdCl_2 , PdBr_2 , PdI_2 , H_2PdCl_4 , $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_3$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ó $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ siendo las preferidas y $\text{Pd}(\text{acac})_3$ ó PdCl_2 siendo particularmente preferidas. Un catalizador libre de halógeno es otra ejecución preferida del presente invento y es lograda mediante el uso de una de las sales de paladio que no contienen halógeno, tal como el $\text{Pd}(\text{acac})_3$ ó $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como el precursor de paladio. Las soluciones o suspensiones pueden incluir uno o más de los solventes acuosos o no acuosos anotados antes con el agua siendo el solvente preferido para la solución de sal de paladio.

Las composiciones químicas de las soluciones de sal de paladio son determinadas en parte por la naturaleza de los catalizadores a ser preparados. Las soluciones pueden contener en adición al paladio uno o dos metales incluyendo otros metales catalíticamente activos, disueltos en la forma de sus sales. Parámetros físicos, tales como por ejemplo la absorbencia del sustento y la solubilidad de la sal de

paladio pueden hacer necesario llevar a cabo pasos repetidos de poner en contacto la solución con el sustento, por ejemplo impregnaciones, con el fin de obtener la concentración requerida de sustancia activa en el catalizador terminado. Por ejemplo, la concentración de la solución de sal de paladio debe ser ajustada de forma que el catalizador terminado contenga 0.1 a 20% en peso, preferiblemente 0.3 a 5% en peso y más preferiblemente 0.5 a 2% en peso de paladio (con base en el metal en su forma elemental), además de cualesquiera otros metales activos adicionales que opcionalmente puedan estar presentes.

Después de tratar el material de sustento suavizado con metal con la solución de sal de paladio, el material de sustento puede ser secado y calcinado de acuerdo con las condiciones aquí expuestas con respecto a los pasos de secado y calcinación en la etapa de pretratamiento. Aunque las condiciones y los rangos preferidos expuestos aquí son aplicables a los pasos respectivos en la etapa de tratamiento del paladio, debe apreciarse que cada uno de estos pasos son independientes y como tales pueden emplear las mismas o condiciones típicamente diferentes de aquellas empleadas en el paso correspondiente.

Una vez el material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2 que contiene paladio es obtenido, todavía es típicamente deseado tener el paladio reducido a metal. Esta reducción puede ser llevada a cabo en cualquier tiempo después que el sustento es tratado con la solución de sal de paladio. Preferiblemente, esta reducción es llevada

a cabo inmediatamente después del paso de calcinación o *en el sitio*, esto es decir inmediatamente antes de llevar a cabo la reacción a ser catalizada por medio del catalizador. Esta reacción puede ser llevada a cabo de cualquier manera convencional y usando agentes reductores los cuales son acostumbrados para reducciones de este tipo. Ejemplos de agentes reductores apropiados incluyen hidrato de hidrazina, hidrógeno, formaldehído y borohidruro sódico. Los agentes reductores preferidos son hidrógeno gaseoso e hidrato de hidrazina acuoso.

En adición a los pasos mencionados antes, una amplia variedad de pasos opcionales puede ser introducida, a condición que no afecten adversamente las ventajas provistas por medio del presente invento. Estos pasos adicionales incluyen la calcinación del material de sustento por si mismo, antes del procedimiento anterior y/o la molienda del material de sustento tanto antes como después del pretratamiento o antes o después del tratamiento del paladio. Otros pasos pueden incluir el lavado o enjuague del material de sustento tanto antes como después de los pasos de secado y/o calcinación tanto en la etapa del pretratamiento como en el tratamiento del paladio o aún después de la reducción del paladio. Preferiblemente, el lavado es continuado hasta que el agua de lavado esté substancialmente libre de iones de bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2 y/o aniones de la sal de paladio.

La posibilidad de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con el invento industrialmente está ilustrada más adelante con la ayuda de la preparación de un catalizador Al_2O_3 que contiene paladio.

Una cantidad de partículas de Al_2O_3 es pretratada de acuerdo con su absorbencia, con una solución de bicarbonato, por ejemplo bicarbonato sódico en H_2O , en una proporción de 0.01 a 50 equivalentes de sodio por equivalente de paladio a ser adicionado (antes de la impregnación con una solución de sal de paladio). El material de sustento es luego secado a una temperatura de 100° a 200°C , por ejemplo a 120°C , hasta un contenido residual de humedad de $<10\%$, por ejemplo $<1\%$ de la absorbencia del sustento. Enseguida, el sustento suavizado con bicarbonato es calcinado al aire a una temperatura mayor que 300°C pero inferior a 700°C , por un período de tiempo d entre 2 a 4 horas. Después de completar esta etapa de pretratamiento, las partículas del material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2 son impregnadas de acuerdo con su absorbencia (por medio de procedimiento los cuales por si mismos son conocidos) con una solución de una sal de paladio, por ejemplo una solución de acetilacetato de paladio en tolueno, siendo el contenido de metal de la solución ajustado para que corresponda con la cantidad previamente considerada para determinar la concentración de la solución de bicarbonato. Después de un tiempo de reacción de desde unas pocas horas hasta varios días, por ejemplo 24 horas, el material de sustento suavizado con bicarbonato que contiene paladio es nuevamente secado y calcinado. Si es necesario, el paladio aplicado es primero reducido a metal por métodos conocidos, por ejemplo por medio de tratamiento con un flujo de H_2 a entre 100° hasta 400°C por 1 a 6 horas.

Aunque no se quiere estar influenciado por cualquier teoría particular, la estabilidad reactiva de que gozan los catalizadores del presente invento puede ser entendida por medio de anotar la relativamente baja área superficial del metal de igual o menor que $1.0 \text{ m}^2/\text{gr}$, preferiblemente entre 0.5 y $1.0 \text{ m}^2/\text{gr}$, más preferiblemente menor que $0.9 \text{ m}^2/\text{gr}$, mucho más preferiblemente $0.7 \text{ m}^2/\text{gr}$ o menos y el relativamente alto tamaño medio de partícula de mayor que $50 \text{ \AA}$, preferiblemente entre 60 y $120 \text{ \AA}$, más preferiblemente más de $70 \text{ \AA}$. Cuando se usa industrialmente, se cree que los catalizadores obtenidos de esta forma experimentarán mínimo envenenamiento y mínima pérdida de actividad de paladio. Como resultado de esto, se espera que una muy larga vida de catalizador con actividad constante es obtenida.

Los catalizadores sustentados preparados de acuerdo con el invento pueden ser usados para varios procedimientos catalíticos diversos, tales como por ejemplo hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis, oxidación, oligomerización, polimerización, isomerización o ciclización. En estas reacciones catalíticas, los catalizadores sustentados preparados por medio del procedimiento de acuerdo con el invento pueden ser empleados tanto en la fase de colector, la fase de goteo o la fase de gas.. Las fases de goteo y de gas son las preferidas, siendo la fase de gas particularmente preferida. Las reacciones pueden ser llevadas a cabo tanto a presión normal o a presión excesiva o bajo presión reducida. Las reacciones de hidrogenación catalítica son un campo preferido de uso para los catalizadores sustentados de acuerdo con el invento. Estos son

particularmente apropiados para la hidrogenación de químicos que tienen un grupo aromático en el núcleo y para la hidrogenación de ciertos sustituyentes, por ejemplo grupos nitro o sistemas aromáticos. Los catalizadores sustentados de acuerdo con el invento son usados preferiblemente en la hidrogenación catalítica de fenol y fenoles sustituidos, siendo posible hidrogenar el sistema aromático y/o el sustituyente. El uso que es particularmente preferido de catalizadores sustentados de acuerdo con el invento, es la hidrogenación de fenoles para producir las correspondientes ciclohexanonas

Las reacciones catalizadas de acuerdo con el invento pueden ser llevadas a cabo bajo condiciones acostumbradas de reacción y en los reactores acostumbrados. Por ejemplo, la hidrogenación de acuerdo con el invento puede ser llevada a cabo con fenoles fácilmente vaporizables en la fase de gas y en reactores tubulares y con fenoles los cuales son difíciles de vaporizar en la fase líquida de flujo bajo y en reactores verticales. Las temperaturas de reacción pueden ser por ejemplo entre 100° y 350°C. Ellas son preferiblemente entre 120° y 250°C. La presión durante la reacción puede ser por ejemplo entre 0.1 y 35 MPa. Cuando la reacción es llevada a cabo en la fase de gas, presiones relativamente bajas, por ejemplo presiones dentro del rango de desde 0.1 hasta 0.5 MPa son generalmente preferidas, Cuando la reacción es llevada a cabo en la fase líquida de flujo bajo, presiones relativamente altas, por ejemplo presiones dentro del rango de desde 10 hasta 35 MPa son generalmente preferidas.

En general, para la hidrogenación de un fenol, al menos 2 moles de hidrógeno son alimentadas al reactor por mol del fenol particular empleado. Es preferible introducir al reactor 4 a 12 moles de hidrógeno por mol del fenol particular empleado. Cuando la hidrogenación de acuerdo con el invento es llevada a cabo en la fase de gas, el procedimiento seguido es por ejemplo, vaporizar el fenol en la corriente de alimentación de hidrógeno y luego pasar esta corriente combinada por el reactor. Si catalizadores en los cuales es necesario aún reducir los compuestos de paladio presentes antes de la admisión de un fenol son empleados en el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con el invento, esta reducción puede ser llevada a cabo de una manera particularmente sencilla, por medio de permitir primero que el hidrógeno fluya solamente sobre el catalizador localizado en el reactor y no introducir el fenol particular hasta que los compuestos de paladio han sido reducidos. Ejemplos de fenoles los cuales pueden ser empleados en una reacción de hidrogenación de acuerdo con el invento, incluyen aquellos representados por la fórmula (I) como sigue:

En la cual

R_1 representa independientemente halo, nitro un alquilo C_1 a C_4 no sustituido o amino sustituido o arilo C_6 a C_{10} , opcionalmente amino sustituido, alcoxi C_1 a C_6 ó aroxi C_6 a C_{10} y n representa cero o un

entero desde 1 hasta 5, pero en el caso que R_1 = nitro, n solamente representa cero, 1 ó 2.

Aquí halo incluye átomos de flúor, cloro, bromo o yodo. Amino sustituido opcionalmente puede incluir por ejemplo un grupo NH_2 el cual es opcionalmente monosustituido o disustituido por alquilo C_1 a C_6 o arilo C_6 a C_{10} .

R_1 preferiblemente representa metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-hexilo, fenilo, hidroxilo, cloro, bromo, NH_2 , metoxi, etoxi o fenoxi y n preferiblemente representa cero, 1 ó 2. Es particularmente preferible para R_1 representar metilo en la posición meta y/o la posición para y para n representar cero ó 1.

También es posible por ejemplo emplear fenoles representados por la fórmula (II) como sigue:

En la cual

El R_2 independientemente en cada uno representa un átomo de hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 , alcoxi C_1 a C_4 o halógeno y

X representa $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, -ciclohexilo-, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$ ó un enlace sencillo.

Preferiblemente los R_2 independientemente representan un átomo de hidrógeno o metilo y X representa $-C(CH_3)_2-$.

El uso de fenoles de la fórmula (I) es preferido al uso de fenoles de la fórmula (II). El procedimiento de hidrogenación de acuerdo con el invento es preferiblemente llevado a cabo usando catalizadores los cuales pueden ser obtenidos por medio de las medidas descritas anteriormente aquí.

Los productos que salen del reactor son generalmente enfriados y los fenoles hidrogenados son separados en forma líquida o sólida. Ellos pueden si es apropiado, ser purificados después por medios acostumbrados, por ejemplo por destilación. El exceso de hidrógeno el cual está generalmente presente, puede ser reciclado al reactor, siendo preferible descargar una por pequeña proporción.

La hidrogenación de acuerdo con el invento, de fenoles por medio de catalizadores sustentados de acuerdo con el invento sorprendentemente produce productos que contienen muy preponderantemente, en general hasta el punto de por encima de 90% en peso y frecuentemente hasta un 95% en peso, las ciclohexanonas correspondientes y solamente muy poco, en general menos de 8% de los correspondientes ciclohexanoles. La formación de otros subproductos es muy ligera; las vidas de servicio de los catalizadores son largas y estables.

Otra reacción donde el catalizador de paladio del presente invento puede ser útil, incluye la producción de alfa-picolina y 2,3-lutidina preparadas de acuerdo con los siguientes esquemas de reacción:

El presente invento será descrito a continuación en más detalle por medio de ejemplos, los cuales están dados para ilustración del presente invento y no deben considerarse como limitantes del presente invento.

EJEMPLOS 1 – 2 Y EXPERIMENTOS COMPARATIVOS A – H

Una serie de sustentos de óxido de aluminio (Al_2O_3), disponibles comercialmente producidos por Engelhard como AITO104 que tienen un diámetro nominal de partícula de $1/8''$ (3.2 mm) y una superficie de $90 \text{ m}^2/\text{gr}$, fueron molidos hasta convertirlos en polvo que tenía un tamaño promedio de partícula en el rango de 0.180- 0.125 mm y fueron pretratados con tres tipos diferentes de precursores de sodio, en forma de su solución en agua. Los sustentos fueron suavizados con sodio por medio de impregnación incipiente de humedad en un rotavapor a 30°C . Después de la impregnación todas las muestras fueron secadas a 120°C por 3 horas y luego calcinadas a 400°C por 4 horas. El tipo de precursor de sodio usado y las cantidades (calculadas como la cantidad de sodio en el catalizador) están mostrados en la Tabla 1.

En la etapa de tratamiento con paladio, los sustentos suavizados con sodio fueron tratados por medio de impregnación incipiente de humedad tanto con una solución de tolueno de acetilacetato de Pd (III) o con una solución acuosa de cloruro de paladio (II), para lograr un contenido de paladio de aproximadamente 1% en peso, con relación al peso total del catalizador incluyendo el sustento. Después de la impregnación con la solución de paladio, los catalizadores fueron secados a 120°C de un día para otro y luego calcinados al aire a 400°C por 2 horas. Finalmente, los catalizadores fueron reducidos bajo flujo de hidrógeno a 200°C por 2 horas.

Los catalizadores resultantes fueron analizados y comparados (en el experimento comparativo A) con un catalizador de hidrogenación convencional que contiene paladio (disponible comercialmente producido por Johnson-Matthey) para evaluar el área superficial, medida por medio de quimioadsorción de CO usando una técnica de pulso a temperatura de habitación, determinada mediante asumir una estequiometría de Pd/CO=1 y una densidad superficial de Pd de 1.27×10^{19} átomos/m² (donde el tamaño promedio de partículas de metal fue calculado por medio de la ecuación $d = 6V/S$, donde S = área superficial de metal de paladio y V = volumen de paladio a granel). Las propiedades del catalizador están resumidas en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo Experimento Comparativo	Precursor de Paladio	Precursor de Sodio	Paladio (% en peso)	Sodio (% en peso)	Area Superficial de Metal (m ² /gr)	Diámetro Medio de Partícula (Å)
1	Pd(acac) ₃	NaHCO ₃	1	2	0.7	71
2	PdCl ₂	NaHCO ₃	1	2	0.5	99
A	PdCl ₂	Acetato Na	1	1	0.9	55
B	Pd(acac) ₃	NaHCO ₃	1	0.5	1.8	28
C	Pd(acac) ₃	NaHCO ₃	1	1	1.1	45
D	PdCl ₂	NaNO ₃	1	2	0.5	99
E	PdCl ₂	NaNO ₃	1	1	0.9	55
F	PdCl ₂	Na ₃ PO ₄	1	0.5	1.3	38
G	PdCl ₂	Na ₃ PO ₄	1	1	0.9	55
H	PdCl ₂	Na ₃ PO ₄	1	2	0.9	55

La actividad catalítica de estos catalizadores fue probada bajo condiciones integrales, con el fin de determinar las ratas de desactivación de estos catalizadores. La presión parcial de fenol y H_2 fue mantenida a 76 KPa y 39 KPa respectivamente. La temperatura de reacción fue de $160^{\circ}C$ y la cantidad de catalizador fue 0.420 gr. El Peso Horario de Velocidad Espacial (WHSV) fue $9 \text{ gr}_{\text{fenol}}/\text{gr}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}$. Los resultados de estas pruebas están reportados en las Figuras 1, 2 y 3.

Habiendo descrito ejecuciones específicas del presente invento, debe entenderse que muchas modificaciones de él aparecerán fácilmente o pueden ser sugeridas para aquellos expertos en la técnica.

Reivindicaciones

1. Un catalizador que contiene:

Un material de sustento que contiene paladio suavizado con metal del grupo 1 ó 2, donde dicho material de sustento es suavizado con metal por medio de:

- a) impregnar dicho material de sustento con un bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2;
 - b) calcinar dicho material de sustento tratado con bicarbonato para formar un material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2;
 - c) impregnar dicho material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2 con una solución de sal de paladio;
 - d) secar dicho material de sustento impregnado con sal de paladio;
 - y
 - e) calcinar dicho material de sustento tratado con paladio,
- donde el metal del grupo 1 ó 2 está presente en el catalizador en una cantidad mayor que 1% en peso.

2. Un catalizador de acuerdo con la Reivindicación 1, donde en el paso a) el material de sustento es impregnado con una solución de bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2, después de lo cual dicho material de sustento impregnado de bicarbonato es secado.

3. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 2, donde dicho bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2 incluye bicarbonato sódico, bicarbonato potásico o bicarbonato de cesio.
4. Un catalizador de acuerdo con la Reivindicación 3, donde dicho bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2 incluye bicarbonato sódico.
5. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde dicha sal de paladio incluye $\text{Pd}(\text{acac})_3$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ó $\text{Na}_2[\text{PdCl}]_4$.
6. Un catalizador de acuerdo con la Reivindicación 5, donde dicha sal de paladio incluye $\text{Pd}(\text{acac})_3$.
7. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, donde dicho catalizador es libre de halógeno.
8. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, donde dicho metal del grupo 1 ó 2 está presente en una cantidad mayor que 1.5% en peso.
9. Un catalizador de acuerdo con la Reivindicación 8, donde dicho metal del grupo 1 ó 2 está presente en una cantidad mayor que 2% en peso.

10. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, donde dicho paladio está presente en una cantidad entre 0.5 y 2 % en peso.

11. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10, donde dicho catalizador tiene un diámetro medio de partícula de mayor que 50 Å.

12. Un catalizador de acuerdo con la Reivindicación 11, donde dicho catalizador tiene un diámetro medio de partícula de entre 60 y 120 Å.

13. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 12, donde dicho catalizador tiene un área superficial de metal paladio de menor o igual que 1.0 m²/gr.

14. Un catalizador de acuerdo con la Reivindicación 13, donde dicho catalizador tiene un área superficial de metal paladio de entre 0.5 y 1.0 m²/gr.

15. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 14, donde dicho metal está presente como metal.

16. Un procedimiento para preparar un catalizador que comprende:

- a) impregnar dicho material de sustento con un bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2;
- b) calcinar dicho material de sustento tratado con sodio para formar un material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2;
- c) impregnar dicho material de sustento suavizado con metal con una solución de sal de paladio;
- d) secar dicho material de sustento impregnado con sal de paladio;
- y
- e) calcinar dicho material de sustento tratado con paladio, dando como resultado un catalizador donde el metal del grupo 1 ó 2, está presente en una cantidad mayor que 1% en peso.

17. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 16, donde en el paso a) el material de sustento es impregnado con una solución de bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2, después de lo cual dicho material de sustento impregnado con bicarbonato es secado.

18. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 16 a 17, donde dicho material de sustento suavizado con metal es impregnado con dicha solución de sal de paladio hasta alcanzar saturación.

19. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 16 a 18, que además comprende lavar con agua dicho material de sustento tratado con paladio después del paso e).

20. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 19, donde dicho lavado es continuado hasta que el agua de lavado esté substancialmente libre de iones de bicarbonato de metal del grupo 1 ó 2 y de aniones de la sal de paladio.

21. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 16 a 20, que además comprende reducir dicho paladio presente en dicho material de sustento tratado con paladio, a paladio metálico.

22. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 21, donde dicha reducción es llevada a cabo con hidrato de hidrazina, hidrógeno, formaldehído o borohidruro sódico.

23. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 15, donde dicho material de sustento es seleccionado de óxidos de aluminio, dióxidos de silicio, mezclas de dióxido de silicio/óxido de aluminio, sílices amorfas, kieselguhres, mezclas de ellos opcionalmente conteniendo además dióxidos de silicio u óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxidos de circonio, óxidos de magnesio, silicatos de magnesio, silicatos de circonio, espinelas de magnesio/aluminio, carburos de silicio, carburos de tungsteno, mezclas de carburos de silicio con dióxidos de silicio o mezclas de los materiales anteriormente mencionados.

24. Un catalizador de acuerdo con la Reivindicación 23, donde el material de sustento es Al_2O_3 .

25. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 16 y 23 a 24, donde dicho catalizador contiene 0.01 a 50 gramos equivalentes de metal del grupo 1 ó 2 por gramo equivalente de paladio.

26. Un procedimiento para formar una ciclohexanona que comprende la hidrogenación de un fenol en presencia de hidrógeno, en presencia de un catalizador de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 16 y 23 a 24 o un catalizador preparado en un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 17 a 22.

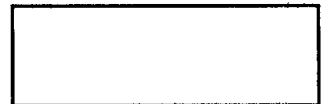
EXTRACTO

El presente invento se refiere a catalizadores reactivamente estables, a la preparación de ellos y a las reacciones de procedimiento usando estos catalizadores. Estos catalizadores estables son útiles en las reacciones de hidrogenación, en particular la hidrogenación de fenoles para producir la correspondiente ciclohexanona. El presente invento también se refiere a un procedimiento para formar un catalizador de paladio sustentado, donde dicho material de sustento es suavizado con metal por medio de impregnar el material de sustento con un bicarbonato (solución) de metal del grupo 1 ó 2; (secar el material de sustento impregnado con bicarbonato y) calcinar el material de sustento tratado con bicarbonato para formar un material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2; el material de sustento suavizado con metal del grupo 1 ó 2 es tratado con paladio por medio de impregnación posterior del material de sustento con una solución de sal de paladio, secado y calcinación. El invento también provee muy diversos procedimientos catalíticos los cuales incluyen por ejemplo hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis, oxidación, polimerización, isomerización, deshidrogenación y ciclización utilizando estos catalizadores.

23

**EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION**

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL



(21) No. SOLICITUD:

(51) INT. CL.: C 07

(22) FECHA DE
PRESENTACIÓN:

(71) SOLICITANTE: DSM N.V., domiciliada en Heerlen,
Holanda.

(30) PRIORIDAD: Sí

(31) No. DE SOLICITUD: 99201421.7

(72) INVENTORES: CANDIDA MILONE (Messina, Italia);
LEONARDUS LEFFERTS (ES Beek, Holanda).

(32) FECHA DE:
PRESENTACIÓN: Mayo 7, 1999

(33) PAÍS: OFICINA DE PATENTE EUROPEA

(74) APODERADO: JIMENA ESCOBAR URIBE

(54) TÍTULO: CATALIZADORES REACTIVAMENTE ESTABLES, UTILES PARA REACCIONES DE
HIDROGENACIÓN, PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN CATALIZADOR DE
PALADIO SUSTENTADO Y DIVERSOS PROCEDIMIENTOS CATALITICOS.

(57) RESUMEN:

El presente invento se refiere a catalizadores reactivamente estables a su preparación y a las reacciones de procedimiento donde son utilizados, los cuales son útiles en reacciones de hidrogenación; procedimiento para formar un catalizador de paladio sustentado y diversos procedimientos catalíticos donde son utilizados estos catalizadores.

REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISIÓN/TRÁMITE

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00032422 00000000 Folios: 37
Fecha (AMD): 2000-05-05 16:27:11
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Patente de Invención



Modelo de U:

- | | |
|---|--------------------------|
| ☒ Nombre e identificación del solicitante — 1 | ☐ |
| ☒ Nombre e identificación del inventor — 1 | ☐ |
| ☒ Título o nombre de la invención — 1 | ☐ |
| ☒ Descripción — 8 | ☐ |
| ☒ Reivindicaciones — 28 | ☐ |
| ☒ Resumen — 1 | ☐ |
| ☒ Comprobante de pago — 2 | ☐ |

COMPLETA

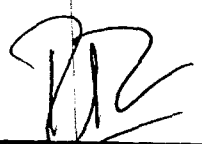
INCOMPLETA

Diseño Industrial ☐

- ☐ Nombre e identificación del solicitante
- ☐ Nombre e identificación del inventor o diseñador
- ☐ Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse
- ☐ Representación gráfica
- ☐ Comprobante de pago

COMPLETA

INCOMPLETA


FIRMA RESPONSABLE.

Fecha _____

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 00-032422

Fecha: 8 de mayo del 2000.

Se certifica que:

Desde fecha 25 de septiembre de 1997,
del folio 93.533 al folio 93.539 del
libro de Protocolo N° 321, obra el poder
N° 17.794 conferido por DSM N.V

domiciliado(a) en Heerlen, Holanda

al doctor JIMENA ESCOBAR URIBE y/o IGNACIO
ESCOBAR URIBE

Representante en Santafé de Bogotá D.C. Los
mismos

Facultad para desistir, sustituir y renunciar
si.

Revisado 

38

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

430
2000-05-08

EXPEDIENTE 00-032422

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | | |
|---|---|---|
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000). |
| SI ☒ | NO ☐ | EXTEMPORANEAMENTE ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris. |
| SI ☐ | NO ☒ | NO APLICABLE ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional. |
| SI ☐ | NO ☒ | NO APLICABLE ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.). |
| SI ☐ | NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS |

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS: En todo caso, deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, **en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses**, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- | | | |
|------------------------------------|---|--|
| SI ☐ | NO ☒ | Se ajusta a los aspectos FORMALES indicados en la Decisión 344 y por tanto, |
| SI ☐ | NO ☒ | Se recomienda PUBLICAR el extracto correspondiente. |

Santafé de Bogotá, D.C., 8 de mayo del 2000.


EXAMINADOR JURIDICO

471
39
430
2000-07-13

Primer EXAMEN DE FORMA

Radicación no 0032422

Concepto Técnico no 1110 Clasificación Internacional de Patentes B01J23/44

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☐ NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 00 07 13

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202017

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

42
40
372.
Sin fecha

CONCEPTO TÉCNICO Nº 1110

EXPEDIENTE Nº 00-32422

IPC:B01J 23/44

Las siguientes son las observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

El texto se encuentra incompleto, faltan las estructuras mencionadas en el capítulo descriptivo, es prácticamente imposible realizar un estudio formal a una solicitud que se basa en figuras que no son oportunamente presentadas.

Las reivindicaciones se encuentran mal definidas, es incorrecto especificar un catalizador por el procedimiento empleado para obtenerle; se entiende que el objeto de la solicitud es preparar un catalizador estable, el catalizador que se obtiene y sus aplicaciones. En esa medida se le pide al interesado que defina el catalizador a través de sus diversos componentes; por otro lado, la cláusula 26 es la aplicación del catalizador (en procesos de hidrogenación) y puede ser reclamada (la aplicación) pero empleando expresiones indirectas, **no es correcto hablar de un procedimiento para formar ciclohexanonas**. Presentar un nuevo capítulo reivindicatorio. De otra parte se debe modificar el título de acuerdo a lo que se desee proteger.

Incluir de nuevo el extracto para la publicación conteniendo las principales reivindicaciones corregidas de la invención.

Todos los documentos que involucren los cambios anteriormente mencionados deben ser presentados de nuevo (tarjetas, extracto).

Examinador Técnico de Patentes

Código 202017

430
41

EXPEDIENTE 00-032422

430
2000-07-27

AUTO 1403

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor JIMENA ESCOBAR URIBE, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

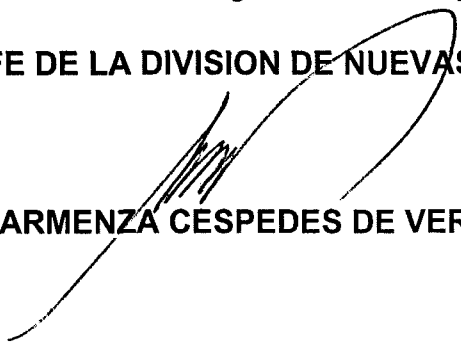
ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndolo que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

23 JUL 2000

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los _____

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., **27 JUL 2000** notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA