

03 000677 00

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 03000677 00000000
Fecha (AMB): 2003-01-08 16:12:33
Trámite : 021 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTIN
Dependencia: 0000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 100

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I.		☒ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: BP CHEMICALS LIMITED Dirección: Britannic House, 1 Finsbury Circus, London, EC2M 7BA, Gran Bretaña Nacionalidad o domicilio: Londres, Gran Bretaña Lugar de constitución: Gran Bretaña		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 93-43 Of. 404 Santafé de Bogotá D.C. Teléfono: 6350835 Fax: 6350824 E. Mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1.) MESSENGER, Brian, Edward Dirección: 1.) Honeysuckle Cottage, 32 Middle Hill, Englefield Green, Surrey TW20 0JQ Nacionalidad o Domicilio: Gran Bretaña		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/GB01/02822 Fecha: Junio 26, 2001 Publicación Internacional No. WO 02/04389 A1 Fecha: Enero 17, 2002			
6) Título (54) PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS			
7) Clasificación Internacional (51) C07C 11/02			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	Gran Bretaña	Julio 12, 2000	0017173.6
SI ☒ NO ☐			
9) Comprobante de pago N°. 02,84,824 y 03-382 Fecha: Dic. 18, 2002 y Ene.2, 2003			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 03080677 00000000 Folios: 100
Fecha (MM): 2002-01-08 16:12:33
Tramite : 014 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

1 rcio
NCIA

UIT : 000170002-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 02 - 01,824
FECHA : DICIEMBRE 10 DE 2002

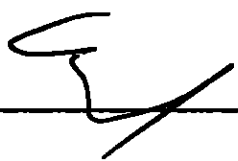
CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PASO	BANCO	CUENTA	No. PASO	FECHA PASO	Gr. PASO
CLARKE ROSET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4601711	18/12/2002	2,677,000.00

CONCEPTO

CANT. HISTORICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01 01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	378,000.00
	TOTAL :	378,000.00

CON: TRESCIENTOS SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RECENSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: Info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

NIT : 500171000-2

3
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiacion : 03000577 00000000
Fecha (HH): 2003-01-08 16:12:33
Tramite 011 PCT-PRIME 379 PASE MCCI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 02 302
FECHA : ENERO 2 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	VR. PAGO
CLARKE MODET Y CA. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4801714	02/01/2003	470,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT. HISTORICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
		TOTAL :
		22,000.00
		22,000.00

SON: VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CASH APLICADO AL EXCEDENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO, SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER UTILIZADA POR NINGUN OTRO FIN.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredite 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. Solicitud PCT
 2. Demanda PCT Capítulo II
 3. Notificación de recepción de la Demanda PCT
 4. Notificación de transmisión del examen preliminar
 5. Notificación de los países designados
 6. Opinión escrita

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 página

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OLEFINAS

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de olefinas.

Las olefinas tales como etileno y propileno se pueden producir mediante la deshidrogenación catalítica o cracking de una alimentación hidrocarbonada. En esta descripción, el término "cracking" se utilizará para abarcar ambas reacciones químicas.

El cracking de hidrocarburos es un proceso endotérmico. Por tanto, ha de consumirse calor para que tenga lugar la reacción. En un proceso conocido como cracking auto-térmico, el calor requerido para el cracking es generado a través de la combustión de una porción del material de alimentación original. Esto se consigue pasando una mezcla de una alimentación hidrocarbonada y de un gas que contiene oxígeno por un catalizador capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible. La alimentación hidrocarbonada se quema parcialmente y el calor producido por la reacción de combustión se utiliza para impulsar el cracking del resto de la alimentación. Un ejemplo de un procedimiento de cracking auto-térmico es el descrito en EP-A-0332289.

En general, en los procesos de cracking auto-térmico conocidos, una corriente reactante de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno se pasan por un solo lecho catalítico para producir una olefina producto. Habitualmente, el lecho catalítico comprende al menos un metal del grupo del platino, por ejemplo, platino, soportado sobre un soporte catalítico. Recientemente, se han efectuado investigaciones en cuanto a la forma de mejorar la selectividad de estos catalizadores a productos olefínicos. Uno de los métodos consiste en modificar los catalizadores con un promotor de un metal de los Grupos IIIA, IVA, VA de la

Tabla Periódica y/o de los metales de transición. Por ejemplo, en WO 97/26987 se describe que la selectividad de los catalizadores de platino puede ser mejorada incorporando estaño o cobre en el catalizador de platino soportado.

En WO 97/26987, los catalizadores de platino promovidos se preparan por impregnación de un soporte catalítico en una solución que contiene platino y posteriormente en una solución que contiene el estaño o cobre promotor. Como resultado, el platino y el cobre o estaño promotor se distribuyen uniformemente por todo el soporte. Sin embargo, después de un uso prolongado, la concentración de promotor en el soporte puede disminuir a través de la evaporación, conduciendo ello a una pérdida de actividad.

De acuerdo con Journal of Catalysis 191, 62-74 (2000), el problema de la pérdida de promotor se puede tratar añadiendo el estaño al catalizador o mediante una técnica de adición en la línea de producción. Más concretamente, se puede añadir una solución acuosa de SnCl_2 al soporte catalítico que opera en caliente para depositar un revestimiento fino de metal sobre la superficie frontal del soporte. Ello compensa la pérdida de estaño debida a evaporación y restablece el rendimiento inicial del catalizador. Esta técnica de regeneración in situ se describe también en Catalysis Letters 63 (1999), 113-120.

El comportamiento catalítico del catalizador de Cr_2O_3 soportado se estudia con detalle en Applied Catalysis A (1999), 187(1), 13-24. Esta referencia propone la teoría de que el catalizador de Cr_2O_3 exhibe un límite distintivo entre el entorno oxidante frente al catalizador y el entorno reductor en la parte posterior del catalizador. En el entorno oxidante cerca de la cara frontal del catalizador, el catalizador actúa como un catalizador de deshidrogenación oxidativa. Una vez que se ha consumido la mayor parte del oxígeno en el extremo frontal del catalizador,

el Cr_2O_3 actúa sin embargo como un catalizador de deshidrogenación, empleando el calor generado por las reacciones de oxidación en la parte frontal del catalizador para craquear así la alimentación hidrocarbonada. Para apoyar esta premisa, se colocó un monolito revestido con Pt frente a una serie de monolitos de Cr_2O_3 . A elevadas relaciones $\text{C}_7\text{H}_8/\text{O}_2$, la disposición mostró mayores selectividades a C_7H_6 que el monolito de Pt por si solo, confirmando que el Cr_2O_3 puede utilizar el calor generado por las reacciones oxidativas exotérmicas que ocurren en el monolito de Pt para craquear cualquier hidrocarburo sin reaccionar presente en la alimentación.

Sin embargo, lo descrito en Applied Catalysis A (1999), 187(1), 13-24 es muy específico al Cr_2O_3 . No aparece nada en esta referencia que sugiera que pudieran utilizarse otros lechos catalíticos para aumentar la selectividad a olefinas de la manera correspondiente.

Se ha encontrado ahora que la selectividad de una zona catalítica que comprende un lecho catalítico (un primer lecho catalítico) se puede mejorar situando, aguas abajo del primer lecho catalítico, un segundo lecho catalítico que comprende al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica.

En particular, se ha comprobado de manera sorprendente que el uso de una zona catalítica que comprende, como segundo lecho catalítico, un catalizador que es incapaz sustancialmente de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible (es decir, un catalizador que prácticamente es inactivo bajo las condiciones del proceso auto-térmico) y el uso, como primer lecho catalítico, de un catalizador que es sustancialmente capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible, da lugar en general a una mayor selectividad a olefinas en comparación con la

obtenida a través del uso sol del primer lecho catalítico.

En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de una olefina, cuyo procedimiento comprende pasar una mezcla de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno a través de una zona catalítica que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible, para producir dicha olefina, comprendiendo dicha zona catalítica al menos un primer lecho catalítico y un segundo lecho catalítico, y en donde el segundo lecho catalítico está situado aguas abajo del primer lecho catalítico y es de una composición diferente a la del primer lecho catalítico y comprende al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W, y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica

Con preferencia, el primer lecho catalítico comprende un catalizador que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible. Adecuadamente, el primer lecho catalítico puede comprender un metal del Grupo VIII. Metales adecuados del Grupo VIII incluyen platino, paladio, rutenio, rodio, osmio e iridio. Con preferencia, el metal del Grupo VIII se elige entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos. En especial se prefieren platino, paladio o sus mezclas. Las cargas típicas del metal del Grupo VIII son de 0,01 a 100% en peso, con preferencia de 0,01 a 20% en peso y más preferentemente de 0,01 a 10% en peso, por ejemplo, 1-5% en peso, tal como 3-5% en peso. Adecuadamente, el primer lecho catalítico es platino o paladio, en especial platino.

Alternativamente, el primer lecho catalítico puede comprender un catalizador promovido tal como un catalizador promovido de un metal del Grupo VIII. El promotor se puede seleccionar entre los elementos del los Grupos IIIA,

IVA y VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos. Alternativamente, el promotor puede ser un metal de transición; siendo el metal de transición un metal diferente del metal o metales tal como del metal o metales del Grupo VIII empleados como componente catalítico.

Metales preferidos del Grupo IIIA incluyen Al, Ga, In y Tl. Entre estos, se prefieren Ga e In. Metales preferidos del Grupo IVA incluyen Ge, Sn y Pb. Entre estos, se prefieren Ge y Sn y en especial Sn. El metal preferido del Grupo VA es Sb. La relación atómica de metal de Grupo VIII a metal del Grupo IIIA, IVA o VA puede ser de 1:0,1-50, con preferencia de 1:0,1-12, tal como 1:0,3-5.

Los metales de transición adecuados como promotores pueden seleccionarse entre uno o más de los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica. En particular, se prefieren los metales de transición seleccionados entre los Grupos IB, IIB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica. Ejemplos de tales metales de transición promotores incluyen Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, y Hg. Metales de transición promotores preferidos son Mo, Rh, Ru, Ir, Pt, Cu, y Zn, en especial Cu. La relación atómica del metal de Grupo VIII al metal de transición promotor puede ser de 1:0,1-50, con preferencia de 1:0,1-12.

Ejemplos específicos de catalizadores del Grupo VIII promovidos para utilizarse como el primer lecho catalítico incluyen Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu y Rh/Sn. Cuando el metal del Grupo VIII es Rh, Pt o Pd, dicho metal Rh, Pt o Pd puede constituir de 0,01 a 5% en peso, con preferencia entre 0,01 y 2% en peso y más preferentemente entre 0,05 y 1% en peso del peso total del catalizador. La relación atómica de Rh, Pt o Pd al promotor del Grupo IIIA, IVA, VA o de metal de transición puede ser de 1:0,1-50, con

preferencia de 1:0,1-12. Por ejemplo, las relaciones atómicas de Rh, Pt o Pd a Sn pueden ser de 1:0,1 a 50, con preferencia de 1:0,1-12, más preferentemente de 1:0,2-3 y muy particularmente de 1:0,5-1,5. Las relaciones atómicas de Pt o Pd a Ge pueden ser de 1:0,1 a 50, con preferencia de 1:0,1-12 y más preferentemente de 1:0,5-8. Las relaciones atómicas de Pt o Pd a Cu pueden ser de 1:0,1-3, con preferencia de 1:0,2-2 y más preferentemente de 1:0,5-1,5.

El segundo lecho catalítico comprende al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica. En particular, el segundo lecho catalítico puede comprender un metal del Grupo VIII como catalizador. Metales adecuados del Grupo VIII incluyen platino, paladio, rutenio, rodio, osmio, iridio, cobalto y níquel. Con preferencia, el metal del Grupo VIII se elige entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son el platino, el paladio o sus mezclas, en especial el platino. Las cargas típicas del metal del Grupo VIII son de 0,01 a 100% en peso, con preferencia de 0,01 a 20% en peso y más preferentemente de 0,01 a 10% en peso, por ejemplo 1-5% en peso tal como 3-5% en peso.

Con preferencia, el segundo lecho catalítico comprende un catalizador promovido tal como un catalizador promovido de un metal de Grupo VIII. El promotor se puede seleccionar entre los elementos de los Grupos IIIA, IVA y VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos. Alternativamente, el promotor puede ser un metal de transición, siendo dicho metal de transición diferente del metal o metales del Grupo VIII usados como componente catalítico.

Metales preferidos del Grupo IIIA incluyen Al, Ga, In y Tl. Entre estos, se prefieren Ga e In. Metales preferidos del Grupo IVA incluyen Ge, Sn y

Pb, entre estos se prefieren Ge y Sn en especial Sn. El metal preferido del Grupo VA es Sb. La relación atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo IIIA, IVA o VA puede ser de 1:0,1-50, con preferencia de 1:0,1-12 tal como de 1:0,3-5.

Los metales de transición promotores adecuados se pueden seleccionar entre uno o más de los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica. En particular, se prefieren los metales de transición seleccionados de los Grupos IB, IIB VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica. Ejemplos de tales metales de transición promotores incluyen Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd y Hg. Metales de transición promotores preferidos son Mo, Rh, Ru, Ir, Pt, Cu y Zn, en especial Cu. La relación atómica del metal del Grupo VIII al metal de transición promotor puede ser de 1:0,1-50, con preferencia de 1:0,1-12.

Ejemplo específicos de catalizadores promovidos del Grupo VIII para utilizarse como el segundo lecho catalítico incluyen Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu y Rh/Sn. Cuando el metal del Grupo VIII es Rh, Pt o Pd, dicho metal Rh, Pt o Pd puede constituir entre 0,01 y 5% en peso, con preferencia entre 0,01 y 2% en peso y más preferentemente entre 0,05 y 1% en peso del peso total del catalizador. La relación atómica de Rh, Pt o Pd al promotor del Grupo IIIA, IVA, VA o de metal de transición puede ser de 1:0,1-50, con preferencia de 1:0,1-12. Por ejemplo, las relaciones atómicas del Rh, Pt o Pd a Sn pueden ser de 1:0,1 a 50, con preferencia de 1:0,1-12, más preferentemente de 1:0,2-3 y muy particularmente de 1:0,5-1,5. Las relaciones atómicas de Pt o Pd a Ge pueden ser de 1:0,1 a 50, con preferencia de 1:0,1-12 y más preferentemente de 1:0,5-8. Las relaciones atómicas de Pt o Pd a Cu pueden ser de 1:0,1-3, con preferencia de 1:0,2-2 y más preferentemente de 1:0,5-1,5.

Para evitar dudas, el metal de Grupo VIII y el promotor en los

lechos catalíticos pueden estar presentes en cualquier forma, por ejemplo, como un metal, o bien en forma de un compuesto metálico, tal como un óxido.

El segundo lecho catalítico puede comprender un catalizador, tal como un catalizador de un metal del Grupo VIII, que sea capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible. Sin embargo, si bien tales catalizadores son útiles en ciertas aplicaciones, puede resultar particularmente ventajoso emplear, como el segundo lecho catalítico, un catalizador que sea sustancialmente incapaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible. Los catalizadores que son sustancialmente incapaces de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible se pueden seleccionar entre una amplia gama de materiales conocidos, incluyendo los catalizadores de deshidrogenación convencionales. Los catalizadores de deshidrogenación son aquellos catalizadores capaces de convertir hidrocarburos saturados a olefinas, pero son sustancialmente incapaces de causar la combustión parcial de la alimentación hidrocarbonada a la olefina bajo condiciones auto-térmicas. Por tanto, de forma conveniente, el segundo lecho catalítico puede comprender al menos un metal seleccionado entre Fe, Ru, Os, Co, Ir, Ni, Mo, W y de los Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB y VIIB de la Tabla Periódica. Ejemplos específicos de tales metales incluyen Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Co, Ir y mezclas de los mismos, en especial Cu, Co, Ni, Ir y sus mezclas.

Con preferencia, los catalizadores que comprenden al menos un metal seleccionado entre Fe, Ru, Os, Co, Ir, Ni, Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB IVB, VB y VIIB de la Tabla Periódica son promovidos con al menos un promotor seleccionado entre metales de Grupo IVA y entre los metales de transición.

combustibles enriquecidos

Promotores adecuados del Grupo IVA incluyen Ge, Sn y Pb, preferentemente Sn. Metales de transición promotores adecuados incluyen Cr y Cu. Ejemplos específicos de catalizadores adecuados (y que son sustancialmente incapaces de causar la combustión parcial de la alimentación hidrocarbonada a olefina bajo condiciones auto-térmicas) para utilizarse como el segundo lecho catalítico, incluyen Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn, Fe/Sn, Ru/Sn, Ni/Cu, Cr/Cu, Ir/Cu, Fe/Cu y Ru/Cu.

Adecuadamente, la zona de catalizador comprende un primer lecho catalítico capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible y un segundo lecho catalítico que es prácticamente incapaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible.

Una zona de catalizador particularmente conveniente comprende un segundo lecho catalítico seleccionado entre Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn y Cu y un primer lecho catalítico de un catalizador solo de platino soportado.

Alternativamente, la zona de catalizador puede comprender un primero y un segundo lechos catalíticos, capaces ambos de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible. Adecuadamente, el primero y segundo lechos catalíticos pueden comprender un metal de Grupo VIII tal como Rh, Pt o Pd, siempre y cuando que el segundo lecho catalítico sea de una composición diferente respecto del primer lecho catalítico. Convenientemente, el primer lecho catalítico puede ser Rh, Pd o Pt y el segundo lecho catalítico puede ser, por ejemplo, un metal promovido del Grupo VIII, por ejemplo, metales del Grupo VIII promovidos con cobre o estaño, tal como Pt/Sn. Ejemplos específicos de tales zonas de catalizador son aquellas que comprenden un catalizador solo de Pt (como el primer lecho catalítico) y un catalizador de Pt/Sn (como segundo

lecho catalítico).

La zona de catalizador puede comprender también un primer lecho catalítico que es sustancialmente incapaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible y un segundo lecho catalítico que es sustancialmente capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible. Ejemplos específicos de dicha zona de catalizador incluyen un primer lecho catalítico seleccionado entre Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn y Cu y un segundo lecho catalítico seleccionado entre Pt o Pd o entre Pt o Pd promovidos, tal como Pt o Pd promovidos con cobre o estaño.

Además del primero y segundo lechos catalíticos, la zona de catalizador puede comprender otros lechos catalíticos. Por ejemplo, la zona de catalizador puede comprender de 3 a 10, con preferencia de 3 a 5 lechos catalíticos.

Cuando la zona de catalizador comprende más de dos lechos catalíticos, el catalizador del lecho o lechos adicionales puede ser el mismo o distinto de los catalizadores usados para cualquiera de los primero y segundo lechos catalíticos. Adecuadamente, el catalizador usado para el lecho o lechos adicionales es el mismo que el del segundo lecho catalítico. Por ejemplo, la zona de catalizador puede comprender tres lechos catalíticos en donde el primer lecho es de platino y el segundo y tercero lechos comprenden ambos níquel promovido con estaño.

Ha de entenderse que las concentraciones reales de metal en los catalizadores tienden a no ser idénticas a las concentraciones nominales usadas en la preparación del catalizador, debido a que no todo el metal usado durante la preparación del catalizador llega a incorporarse realmente en la composición

15

catalítica. De este modo, puede que las concentraciones nominales de metal tengan que variarse para asegurar que se consigan las concentraciones reales de metal. Sin embargo, en general, los lechos catalíticos se preparan de manera que la concentración real de un metal particular se encuentre entre 80 y 99%, con preferencia entre 90 y 99% del valor nominal.

Cada catalizador usado en la zona de catalizador puede estar sin soportar o soportado. Adecuadamente, un catalizador no soportado puede encontrarse en forma de una tela metálica. Con preferencia, al menos un catalizador de la zona catalítica en un catalizador soportado. Convenientemente, cada catalizador de la zona catalítica es un catalizador soportado. El soporte usado para cada catalizador puede ser el mismo o diferente. Aunque se pueden emplear una gama de materiales de soporte, se prefieren en general los soportes de material cerámico. Sin embargo, también se pueden emplear soportes metálicos.

Adecuadamente, el soporte cerámico puede ser cualquier óxido o combinación de óxidos que resulte estable a temperaturas elevadas, por ejemplo, del orden de 600 a 1.200°C. el material de soporte cerámico tiene preferentemente un bajo coeficiente de expansión térmica y es resistente a la separación de fases a elevadas temperaturas.

Soportes cerámicos adecuados incluyen cordierita, silicato de litio-aluminio (LAS), alúmina (alfa- Al_2O_3), zirconia estabilizada con itria, titanato de aluminio, niascon y zirconil-fosfato de calcio y, en particular, alúmina.

El soporte cerámico puede estar revestido, mediante lavado, por ejemplo, con gamma- Al_2O_3 .

La estructura del material de soporte es importante dado que la misma puede afectar a los modelos de flujo a través del catalizador. Dichos

modelos de flujo pueden tener influencias sobre el transporte de reactantes y productos hacia y desde la superficie del catalizador, afectando con ello a la actividad del catalizador. Normalmente, el material de soporte puede estar¹ en forma de partículas, tales como esferas u otras formas granuladas, o bien puede estar en forma de una espuma o fibra tal como un taco o esterilla fibrosa. Adecuadamente, el material de soporte en partículas puede consistir en esferas de alúmina. Con preferencia, la forma del soporte es un monolito el cual es una estructura cerámica de múltiples canales continuos. Dichos monolitos incluyen estructuras alveolares, espumas o tacos fibrosos. Los poros de las estructuras monolíticas espumadas tienden a proporcionar recorridos tortuosos para los reactantes y productos. Dichos soportes de monolitos espumados pueden tener de 8 a 32, con preferencia de 12 a 20 poros por centímetro. Los monolitos con canales tiene en general poros de tipo canal más rectos. Estos poros son generalmente más pequeños y pueden constituir 32 o más poros por centímetro lineal de catalizador.

Las espumas cerámicas preferidas incluyen espumas de alúmina.

Alternativamente, el soporte puede estar presente como una capa fina o como una capa lavada sobre otro sustrato.

Cuando se emplea un catalizador soportado, los componentes metálicos del catalizador están con preferencia distribuidos de un modo sustancialmente uniforme por todo el soporte.

Los catalizadores usados en la presente invención se pueden preparar por cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, se pueden usar métodos de gelificación y técnicas de impregnación en húmedo. Normalmente, el soporte se impregna con una o más soluciones que comprenden los metales, se

seca y luego se calcina en aire. El soporte puede ser impregnado en una o más etapas. Con preferencia, se emplean múltiples etapas de impregnación. Con preferencia, el soporte se seca y se calcina entre cada impregnación y luego se somete a una calcinación final, preferentemente en aire. El soporte calcinado puede ser reducido entonces, por ejemplo, por tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno.

La zona de catalizador se puede conseguir de cualquier manera adecuada siempre que la corriente reactante (hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno) entre en contacto con el primer lecho catalítico produciendo con ello una corriente efluente (que comprende productos de reacción y alimentación sin reaccionar), pasando entonces dicha corriente efluente desde el primer lecho al segundo lecho catalítico. Un método conveniente para conseguir la zona catalítica consiste en usar un solo reactor, estando previsto un espacio entre los lechos. El espacio se puede conseguir colocando, entre los lechos catalíticos, materiales sustancialmente inertes tales como alúmina, sílice y otros materiales refractarios.

Alternativamente, el espacio entre los lechos catalíticos consiste en un hueco importante. El espacio entre los lechos catalíticos no es crítico en relación a los lechos. Con preferencia, sin embargo, el espacio será lo más pequeño posible. Más preferentemente, no existe ningún espacio importante entre los lechos catalíticos, es decir, los lechos están situados directamente adyacentes entre si. Cuando la zona de catalizador comprende más de dos lechos, el tamaño del espacio entre los lechos puede variar.

El tamaño de los lechos de catalizador puede variar entre ellos.

Los lechos de catalizador pueden estar dispuestos vertical u horizontalmente.

El hidrocarburo puede ser cualquier hidrocarburo que pueda convertirse a una olefina, preferentemente una mono-olefina, bajo las condiciones de combustión parcial utilizadas.

El procedimiento de la presente invención se puede emplear para convertir hidrocarburos tanto líquidos como gaseoso a olefinas. Hidrocarburos líquidos adecuados incluyen nafta, gasóleos, gasóleos de vacío y mezclas de los mismos. Sin embargo, preferentemente, se emplean hidrocarburos gaseosos tales como etano, propano, butano y mezclas de los mismos. Adecuadamente, el hidrocarburo es una alimentación conteniendo parafinas y que comprende hidrocarburos con al menos dos átomos de carbono.

La alimentación hidrocarbonada se mezcla con cualquier gas adecuado que contenga oxígeno. De forma adecuada, el gas conteniendo oxígeno es oxígeno molecular, aire y/o mezclas de los mismos. El gas conteniendo oxígeno se puede mezclar con un gas inerte tal como nitrógeno o argón.

Se pueden incluir componentes de alimentación adicionales, si así se desea. Convenientemente, con la corriente reactante se puede alimentar de forma simultánea hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono o vapor de agua.

Resulta adecuada cualquier relación molar de hidrocarburo a gas conteniendo oxígeno siempre que se obtenga la olefina deseada en el procedimiento de la presente invención. La relación estequiométrica preferida de hidrocarburo a gas conteniendo oxígeno es de 5 a 16, con preferencia de 5 a 13,5 veces, en particular de 6 a 10 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas conteniendo oxígeno necesaria para la combustión completa del hidrocarburo a dióxido de carbono y agua.

El hidrocarburo se pasa por el catalizador a una velocidad espacial horaria de gas mayor de 10.000 h^{-1} , con preferencia mayor de 20.000 h^{-1} y más preferentemente mayor de 100.000 h^{-1} . Sin embargo, ha de entenderse que la velocidad espacial horaria del gas óptima dependerá de la presión y naturaleza de la composición de alimentación.

Con preferencia, a la zona de reacción se alimenta hidrógeno de forma simultánea con el hidrocarburo y el gas que contiene oxígeno. La relación molar de hidrógeno a gas conteniendo oxígeno puede variar en una gama operativa siempre que se obtenga la olefina producto deseada. Adecuadamente, la relación molar de hidrógeno a gas conteniendo oxígeno es de 0,2 a 4, con preferencia de 1 a 3.

Las co-alimentaciones de hidrógeno son ventajosas debido a que, en presencia del catalizador, el hidrógeno se quema preferencialmente en relación al hidrocarburo, aumentando con ello la selectividad a la olefina del procedimiento global.

Con preferencia, la mezcla reactante de hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno (y opcionalmente hidrógeno alimentado conjuntamente) se precalienta antes de entrar en contacto con el catalizador. En general, la mezcla reactante se precalienta a temperaturas por debajo de la temperatura de auto-ignición de la mezcla reactante.

Convenientemente, se puede emplear un intercambiador de calor para precalentar la mezcla reactante antes de que entre en contacto con el catalizador. El uso de un intercambiador de calor puede permitir calentar la mezcla reactante a altas temperaturas de precalentamiento, tal como temperaturas en o por encima de la temperatura de auto-ignición de la mezcla reactante. El uso

de altas temperaturas de precalentamiento resulta beneficioso ya que se requiere menos oxígeno reactante, lo cual conduce a ventajas económicas. Además, el uso de altas temperaturas de precalentamiento puede dar como resultado una selectividad mejorada a la olefina producto. Igualmente, se ha comprobado que el uso de altas temperaturas de precalentamiento mejora la estabilidad de la reacción dentro del catalizador, conduciendo ello a velocidades de alimentación superficiales sostenibles y más elevadas.

Ha de entenderse que la temperatura de auto-ignición de una mezcla reactante depende de la presión y también de la composición de la alimentación: no se trata de un valor absoluto. Normalmente, en procesos de cracking auto-térmico, en donde el hidrocarburo es etano a una presión de 2 atmósferas, se puede emplear una temperatura de precalentamiento de hasta 450°C.

El procedimiento de la presente invención se puede efectuar adecuadamente a una temperatura en la salida del catalizador del orden de 600 a 1.200°C, con preferencia de 850 a 1.050°C y más preferentemente de 900 a 1.000°C.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar a presión atmosférica o a presión elevada. Adecuadamente, la presión puede ser de 0 a 2 bares absolutos, con preferencia de 1,5 a 2 bares absolutos, por ejemplo, 1,8 bares absolutos. También pueden ser adecuadas las presiones elevadas, por ejemplo, de 2 a 50 bares absolutos.

Cuando el procedimiento de la presente invención se efectúa a presión elevada, los productos de reacción pueden ser enfriados rápidamente a medida que los mismos salen de la cámara de reacción para evitar que tengan lugar

otras reacciones.

Cualquier coque producido en el procedimiento de la presente invención puede ser separado por medios mecánicos o utilizando uno de los métodos de descoquificación tal como aquel descrito en EP-A-0 709 446, cuyo contenido se incorpora aquí solo con fines de referencia.

La invención será ilustrada ahora a modo de ejemplo únicamente y con referencia a la Figura 1 y a los siguientes ejemplos.

La Figura 1 representa, en forma esquemática, un aparato adecuado para utilizarse en el procedimiento de la presente invención.

La Figura 2 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad a etileno, de utilizar múltiples lechos de catalizador de Pt promovido con Sn en comparación con un único lecho de catalizador solo de Pt.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad a etileno, de utilizar lechos triples de catalizadores de Pt y Ni-Sn en comparación con un lecho triple de catalizador solo de Pt.

La Figura 4 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad a etileno, de utilizar un lecho doble de catalizadores de Co promovidos con Pt y Sn en comparación con un lecho doble de catalizador solo de Pt.

La Figura 5 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad a etileno, de utilizar un lecho doble de catalizadores de Co promovidos con Pt y Cu en comparación con un lecho doble de catalizador solo de Pt y un único lecho de catalizador de Co promovido con Cu.

La Figura 6 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad a etileno, de utilizar un lecho doble de catalizadores de Pt y de Pt

promovido con Sn en comparación con lechos únicos de catalizadores solo de Pt y de Pt promovido con Sn.

La Figura 7 es un gráfico que muestra el efecto, sobre la selectividad a etileno, de utilizar lechos dobles de catalizadores de Ir promovidos con Pt y Sn en comparación con un lecho doble de catalizador solo de Pt.

La Figura 1 muestra un aparato 10 que comprende un reactor de cuarzo 12 rodeado por un horno calentado eléctricamente 14. El reactor 12 está acoplado a un suministro de gas conteniendo oxígeno 16 y a un suministro de alimentación hidrocarbonada 18. Opcionalmente, la alimentación hidrocarbonada puede comprender una co-alimentación tal como hidrógeno y un diluyente tal como nitrógeno. En la práctica, el reactor 12 está provisto de una zona de catalizador 20 que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible y comprende de uno a tres lechos catalíticos 22, 24 y 26. Los lechos catalíticos 22, 24 y 26 están situados entre pantallas térmicas LAS 28, 30.

En la práctica, el horno 14 se regula con el fin de mantener al mínimo las pérdidas de calor y los reactantes se introducen en el reactor por la línea 32. A medida que los reactantes entran en contacto con los lechos catalíticos 22, 24, 26, parte de la alimentación hidrocarbonada se quema para producir agua y óxidos de carbono. El hidrógeno co-alimentado opcionalmente se quema también para producir agua. Ambas reacciones de combustión son exotérmicas y el calor producido en las mismas se emplea para impulsar el cracking del hidrocarburo para producir la olefina.

Preparación del catalizador

Catalizador A (1% en peso de Pt sobre alúmina)

Bloques de espuma de alúmina (28 mm de diámetro por 30 mm de profundidad, 12 poros por centímetro) se impregnan de manera repetida con una solución acuosa de cloruro de tetramina-platino (II). La solución de cloruro de tetramina-platino (II) se preparó con sal suficiente para conseguir una carga nominal de Pt de 1% en peso en el caso de que se incorporara la totalidad del metal de la sal en la formulación de catalizador final. El volumen de agua desionizada utilizada en la solución de tetramina-platino fue equivalente a tres veces el volumen de los bloques de espuma de alúmina. Entre las impregnaciones, la solución en exceso se separó de los bloques de espuma. Los bloques de espuma se secaron entonces en aire a 120-140°C durante alrededor de 30 minutos y luego se calcinaron en aire a 450°C durante alrededor de 30 minutos (para descomponer la sal de Pt a metal Pt sobre la superficie de la espuma). Una vez que se absorbió toda la solución sobre las espumas (normalmente se necesitaron tres impregnaciones), los bloques se secaron y se sometieron a una calcinación final en aire a 1.200°C durante 6 horas.

Catalizador B (1% en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Bloques de espuma de alúmina (99,5% de alúmina; 28 mm de diámetro por 30 mm de profundidad, 12 poros por centímetro) se impregnaron de manera alternativa con soluciones acuosas de cloruro de tetramina-platino (II) y cloruro de estaño (II)/HCl. Las soluciones acuosas se prepararon con suficiente sal para proporcionar una carga final de 1% en peso de platino y 4% en peso de estaño, suponiendo una absorción de 100% y con un volumen de agua desionizada equivalente a tres veces el volumen de los materiales de soporte a impregnar. Entre las impregnaciones, la solución en exceso se separó de los bloques de espuma y los bloques fueron secados en aire a 120-140°C y luego calcinados en

aire a 450°C durante alrededor de 30 minutos. Una vez que se habían absorbido todas las soluciones sobre los bloques de espuma, los bloques se secaron y se calcinaron en aire a 600°C durante 6 horas.

Catalizador C (3% en peso de Pt sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador A excepto que la solución empleada de cloruro de tetramina-platino (II) fue de concentración suficiente para producir un catalizador que tiene una carga nominal de Pt de 3% en peso.

Catalizador D (0,2% en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador B excepto que los bloques de espuma de alúmina fueron impregnados alternativamente con soluciones acuosas de nitrato de níquel (II) y cloruro de estaño (II)/HCl diluido de concentración suficiente para producir un catalizador que tiene una carga nominal de 0,2% en peso de Ni y 4% en peso de estaño.

Catalizador E (1% en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador D excepto que la concentración de la solución usada de nitrato de níquel (II) fue tal que obtuvo un catalizador que tiene una carga nominal de Ni de 1% en peso.

Catalizador F (1% en peso de Co, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador B excepto que los bloques de espuma de alúmina impregnados alternativamente con soluciones acuosas de nitrato de cobalto (II) y cloruro de estaño (II)/HCl diluido de concentración suficiente para producir un catalizador que tiene una carga nominal de 1% en peso de Co y 4% en peso de estaño.

Catalizador G (1% en peso de Co, 0,3% en peso de Cu sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador B excepto que los bloques de espuma de alúmina fueron impregnados alternativamente con soluciones acuosas de nitrato de cobalto (II) y cloruro de cobre (II) de concentración suficiente para producir un catalizador que tiene una carga nominal de 1% en peso de Co y 0,3% en peso de Cu.

Catalizador H (1% en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se preparó una solución etanólica que comprende ácido hexacloroplatínico H_2PtCl_6 , cloruro de estaño (II) $SnCl_2$ y una pequeña cantidad de ácido clorhídrico. La solución contenía suficientes sales de platino y estaño como para conseguir una carga final de 1% en peso de platino y 4% en peso de estaño en el caso de que se absorbiese la totalidad de la sal sobre el material de soporte durante las impregnaciones. El volumen de etanol empleado fue equivalente a tres veces el volumen de los bloques de espuma de alúmina que debían utilizarse como material de soporte. Los bloques de espuma de alúmina (12 poros por centímetro, 28 mm de diámetro, 30 mm de profundidad) se impregnaron de forma repetida con la solución etanólica hasta que toda la solución se absorbió en los bloques (se necesitaron cuatro impregnaciones). Entre las impregnaciones, el exceso de solución se separó de los bloques de espuma y los bloques se secaron en aire a 120-140°C y luego se calcinaron en aire a 450°C durante alrededor de 30 minutos. Una vez que todas las soluciones se habían absorbido en los bloques de espuma, los bloques se secaron y se sometieron a una calcinación final en aire a 600°C durante 6 horas.

Catalizador I (1% en peso de Ir, 0,3% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador B excepto que los bloques de espuma de alúmina se impregnaron alternativamente con soluciones acuosas de

cloruro de iridio (III) y cloruro de estaño (II)/HCl diluido de concentración suficiente para producir un catalizador que tiene una carga nominal de 1% en peso de Ir i 0,3% en peso de Sn.

Catalizador J (3% en peso de Pt sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador A excepto que se utilizaron bloques de espuma de alúmina de 15 mm de diámetro por 30 mm de profundidad y con 12 poros por centímetro y los bloques se impregnaron con una concentración suficiente de solución de cloruro de tetramina-platino (II) para conseguir una carga nominal de Pt de 3% en peso.

Catalizador K (1% en peso de Cu sobre alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador A excepto que se utilizaron bloques de espuma de alúmina de 15 mm de diámetro por 30 mm de profundidad y con 12 poros por centímetro y los bloques se impregnaron con una concentración suficiente de solución de nitrato de cobre (II) para conseguir una carga nominal de Cu de 1% en peso.

Catalizador L (3% en peso de Pt sobre esferas de alúmina)

Esferas de alúmina (1,8 mm de diámetro, área superficial 210 m²/g aproximadamente), suministradas por Condea fueron calcinadas previamente en aire a 1.200°C durante 6 horas con el fin de eliminar cualquier porosidad residual asociada con las esferas. Se midió el peso de las esferas a utilizar en la preparación y se calculó el peso de metal platino requerido para proporcionar la carga de platino final "diana" de 3% en peso usando la siguiente ecuación:

$$\text{Platino elemental requerido (g)} = 3/100 \times \text{peso de esferas de alúmina (g)}$$

Se disolvió una cantidad de cloruro de tetramina-platino (II) correspondiente a la masa calculada de metal platino en un volumen de agua desionizada equivalente al volumen del lecho de las esferas de alúmina.

Las esferas se colocaron en una solución de platino durante alrededor de 20 minutos. El exceso de solución de platino se separó y las esferas fueron transferidas a una bandeja de secado de sílice y se eliminó la humedad en un horno de secado regulado a 120°C y mantenido a esa temperatura durante 30 minutos. Las esferas fueron transferidas entonces a un horno de calcinación regulado a 450°C y mantenido a esa temperatura durante 30 minutos, tras lo cual fueron transferidas al horno de secado para enfriarlas a 120°C, dejándose entonces enfriar de nuevo a temperatura ambiente. El resto de la solución de platino fue absorbida entonces sobre las esferas y se repitió el procedimiento de secado y calcinación hasta que toda la solución de platino se absorbió en las esferas. Después de la calcinación final a 450°C, las esferas fueron sometidas a otra calcinación a una alta temperatura de 1.200°C durante 6 horas (subida desde 450°C a 1.200°C a una velocidad de 5°C/minuto) y luego se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

Catalizador M (1% en peso de Cu sobre esferas de alúmina)

Se repitió la preparación del catalizador L excepto que la solución de Pt fue sustituida por una cantidad suficiente de solución de nitrato de cobre (II) para proporcionar una carga de cobre final de 1% en peso.

Experimento 1 (lecho doble-1% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Pt sobre alúmina)

Se situaron dos lechos de catalizador A secuencialmente entre sí en el reactor de la Figura 1, como los lechos catalíticos 22 y 24 (siendo el lecho

22
28

catalítico 22 el primero de ellos). Las dimensiones de los lechos catalíticos fueron de 15 mm de diámetro, 30 mm de profundidad y tenían una porosidad de 12 poros por centímetro. El diámetro interno del reactor fue de 28 mm. El horno del reactor se reguló en 750°C.

Se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por los lechos catalíticos a una velocidad de flujo de gas total fija de 36,9 nl/minuto. Las velocidades de flujo del gas se controlaron empleando controladores térmicos del flujo másico suministrados por Bronkhorst HiTech BV. La relación volumétrica de alimentación de H₂:O₂ se mantuvo en una relación de alrededor de 2:1, mientras que la concentración de hidrógeno en la alimentación se mantuvo en 10% para permitir la elaboración del balance de masas. En el transcurso de la reacción, se ajustó la relación de alimentación oxígeno:etano con el fin de variar el grado de conversión de etano desde 40 a 90% aproximadamente. Se midieron los cambios correspondientes en la selectividad a etileno y los resultados se ofrecen en la Figura 2.

La composición del producto fue analizada por cromatografía de gases equipada con detectores de la conductividad térmica y de la ionización a la llama.

Ejemplo 1 (Lecho doble - 1% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el experimento 1 excepto que el catalizador A se utilizó como lecho catalítico 22 y el catalizador B se utilizó como lecho catalítico 24 y, antes de la reacción, los lechos catalíticos 22 y 24 fueron reducidos in situ pasando alrededor de 1,0 nl/min de hidrógeno y 1,5 nl/min de nitrógeno por los lechos a 750°C durante 1 hora.

29

Las selectividades a etileno obtenidas se ilustran en la Figura 2.

Puede verse que una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de platino promovido con estaño, situado aguas abajo de un lecho de catalizador de platino, proporciona una mayor selectividad a etileno que la obtenida en el experimento 1 en donde la zona catalítica comprendía dos lechos de catalizador solo de platino.

Ejemplo 2 (lecho triple- 1% en peso de Pt sobre alúmina; alúmina; 1% en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se situó un bloque de alúmina entre los lechos catalíticos 22 y 24. Las selectividades a etileno obtenidas se ilustran en la Figura 2. Como puede verse a partir de la Figura 2, la selectividad a etileno utilizando una zona catalítica que comprende lechos en secuencia de platino, alúmina y platino promovido con estaño es mayor que la obtenida a partir de una zona catalítica que comprende un solo lecho de platino, pero menor que la obtenida a partir de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de platino promovido con estaño situado aguas abajo de un lecho de catalizador solo de platino.

Experimento 2 (lecho triple-3% en peso de Pt; 3% en peso de Pt)

En el reactor de la Figura 1 se cargaron tres lechos de catalizador C secuencialmente, como los lechos catalíticos 22, 24 y 26. Los tres lechos catalíticos fueron reducidos entonces in situ pasando alrededor de 1,0 nl/min de hidrógeno y 1,5 nl/min de nitrógeno por los lechos a 750°C durante 1 hora.

Por los lechos catalíticos se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno en la forma descrita en el experimento 1. Se midieron los cambios correspondientes en la selectividad a etileno y los resultados se ofrecen

30

en la Figura 3.

Ejemplo 3 (lecho triple-3% en peso de Pt sobre alúmina; 0,2% en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina, 0,2% en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el experimento 2 excepto que se utilizó el catalizador C como lecho catalítico 22 y se utilizó el catalizador D como los lechos catalíticos 24 y 26 y los tres lechos fueron reducido in situ pasando alrededor de 1,0 nl/min de hidrógeno y 1,5 nl/min de nitrógeno por los lechos a 750°C durante 1 hora.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 3 se ilustran en la Figura 3. Los resultados demuestran que el uso de una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador de níquel promovido con estaño situados aguas abajo de un lecho de catalizador solo de platino conduce a una mayor selectividad a etileno que la observada en el Experimento 2 en donde la zona catalítica comprendía tres lechos solo de Pt.

Ejemplo 4 (lecho triple-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina; 1% de Ni, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que se utilizó el catalizador E como los lechos catalíticos 24 y 26.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 4 se ilustran en la Figura 3. Los resultados demuestran que el uso de una zona catalítica que comprende dos lechos de 1% en peso de Ni y 4% en peso de Sn situados aguas abajo de un catalizador solo de platino conduce a mayores selectividades a etileno que aquellos observados en el Experimento 2 en donde se utilizó una zona catalítica de tres lechos solo de Pt. Sin embargo, en comparación con las selectividades obtenidas en el Ejemplo 3, se puede apreciar que a mayores cargas

32
31

de níquel las selectividades disminuyen en un mayor grado a elevada conversión de etano.

Experimento 3 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 3% en peso de Pt sobre alúmina)

Se cargaron secuencialmente dos lechos de catalizador C en el reactor de la Figura 1 como los lechos catalíticos 22 y 24.

Se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por los lechos catalíticos en la forma descrita en el Experimento 1. Se midieron los cambios correspondientes en la selectividad a etileno y los resultados se ofrecen en la Figura 4.

Ejemplo 5 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Co, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el experimento 3 excepto que se utilizó el catalizador F como lecho catalítico 24 y los lechos catalíticos 22 y 24 se redujeron in situ pasando alrededor de 1,0 nl/min de hidrógeno y 1,5 nl/min de nitrógeno por los lechos a 750°C durante 1 hora.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 5 se ilustran en la Figura 4. Los resultados demuestran que el uso de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de cobalto promovido con estaño situado aguas abajo de un lecho de catalizador solo de platino conduce a una mayor selectividad a etileno en relación con la observada en el Experimento 3 en donde se utilizó una zona catalítica de dos lechos de catalizador solo de platino.

Experimento 4 (lecho único-1% en peso de Co, 0,3% en peso de Cu sobre alúmina).

Se cargó el catalizador G en el reactor de la Figura 1 como el único lecho catalítico 22. El lecho catalítico fue reducido entonces in situ pasando alrededor de 1,0 nl/min de hidrógeno y 1,5 nl/min de nitrógeno por el lecho a 750°C durante 1 hora.

Se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por el

catalizador en la forma descrita en el Experimento 1. Se midieron los cambios correspondientes en la selectividad a etileno y los resultados se ofrecen en la Figura 5.

Experimento 4A (lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 3% en peso de Pt sobre alúmina)

Se repitió el Experimento 4 excepto que se utilizaron 2 lechos de catalizador C (22, 24).

Ejemplo 6 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Co, 0,3% en peso de Cu sobre alúmina)

Se repitió el experimento 4 excepto que se utilizó el catalizador C como lecho catalítico 22 y se utilizó el catalizador G como lecho catalítico 24.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 6 se ilustran en la Figura 5. Como puede verse a partir de la Figura 5, el uso de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de platino y un lecho de catalizador de cobalto promovido con cobre da lugar a una mayor selectividad a etileno que una zona catalítica que comprende un único lecho de catalizador de cobalto promovido con cobre.

En la Figura 5 se ilustra también la selectividad a etileno obtenida en el Experimento 4A. A partir de la Figura 5 puede apreciarse que la selectividad a etileno obtenida de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de platino y un lecho de catalizador de cobalto promovido con cobre es también mayor que la obtenida de una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador solo de platino.

Experimento 5 (lecho único-1% en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se cargó el catalizador H en el reactor de la Figura 1 como el único lecho catalítico 22. El lecho catalítico se redujo entonces in situ pasando alrededor de 1,0 nl/min de hidrógeno y 1,5 nl/min de nitrógeno por el lecho a 750°C durante

33

1 hora.

Se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por el lecho catalítico en la forma descrita en el Experimento 1. Se midieron los cambios correspondientes en la selectividad a etileno y los resultados se ofrecen en la Figura 6. Puede verse que las selectividades a olefina obtenidas usando un lecho catalítico preparado empleando el método de preparación etanólica de catalizador H son relativamente pobres.

Ejemplo 7 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Pt, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Experimento 5 excepto que se utilizaron dos lechos catalíticos (22, 24). El catalizador C se utilizó como lecho catalítico 22 y el catalizador H se utilizó como lecho catalítico 24.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 7 se ofrecen en la Figura 6. A partir de la Figura 6 puede verse que el uso de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de platino promovido con estaño, situado aguas abajo de un lecho de catalizador solo de platino, indica una mayor selectividad a olefina en comparación con una zona catalítica que comprende un solo lecho de catalizador de platino promovido con estaño.

En la Figura 6 se ilustran también las selectividades a etileno obtenidas utilizando una zona catalítica que comprende dos lechos catalíticos de 3% en peso de Pt (catalizador C). Como puede verse a partir de la Figura 6, las selectividades a olefina obtenidas usando una zona catalítica que comprende un lecho catalítico de platino promovido con estaño, situado aguas abajo de un lecho catalítico solo de platino, son mayores que las obtenidas empleando una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador solo de platino.

Ejemplo 8 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Ir, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se cargaron el catalizador C y el catalizador I secuencialmente en el reactor de la Figura 1 como los lechos catalíticos 22 y 24 respectivamente. Los lechos fueron reducidos entonces in situ pasando alrededor de 1,0 nl/min de hidrógeno y 1,5 nl/min de nitrógeno por los lechos a 750°C durante 1 hora.

Se pasaron entonces oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno por el catalizador en la forma descrita en el Experimento 1. Se midieron los cambios correspondientes en la selectividad a etileno y los resultados se ofrecen en la Figura 7. En la Figura 7 se muestran también las selectividades a etileno obtenidas de una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador de 3% en peso de Pt (catalizador C). Puede verse que las selectividades a olefina obtenidas usando una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de iridio promovido con estaño, situado aguas abajo de un lecho de catalizador solo de platino, son mayores que las obtenidas en una zona catalítica que comprende dos lechos de catalizador solo de platino.

Ejemplo 9 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Ir, 4% en peso de Sn sobre alúmina)

Se repitió el Ejemplo 8 bajo condiciones idénticas en el proceso. Como puede verse a partir de la Figura 7, las selectividades a etileno conseguidas son prácticamente las mismas que las logradas en el Ejemplo 8.

Experimento 6 (lecho único-3% en peso de Pt sobre alúmina)

En el reactor de la Figura 1 se cargó un lecho de catalizador J de 15 mm de diámetro por 60 mm de profundidad y con un volumen de 10,60 cm³

En lecho catalítico se calentó a 200°C aproximadamente bajo

35

nitrógeno a la presión de reacción. Las alimentaciones de oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno se mezclaron y precalentaron a 175°C aproximadamente y luego se pusieron en contacto con el catalizador bajo las condiciones indicadas en la siguiente Tabla 1. La presión de reacción fue de 1 bar absoluto.

A partir del análisis de la alimentación y de las velocidades de flujo y composiciones de los productos, se calcularon la conversión de etano y la selectividad a etileno usando las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{Conversión de etano (\%)} &= 100 \times \frac{\text{Etano en la alimentación (g/min)} - \text{etano en el producto (g/min)}}{\text{Etano en la alimentación (g/min)}} \\ \text{Selectividad a etileno (g por 100g de etano convertido)} &= 100 \times \frac{\text{Etileno en el producto (g/min)}}{\text{Etano en la alimentación (g/min)} - \text{etano en el producto (g/min)}} \end{aligned}$$

Los resultados se ofrecen en la Tabla 1.

Ejemplo 10 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre alúmina; 1% en peso de Cu sobre alúmina)

Se repitió el Experimento 6 excepto que el reactor se cargó con un lecho de catalizador K situado inmediatamente aguas abajo del catalizador J, de manera que no existía espacio de separación entre los lechos. El lecho de catalizador K era de 15 mm de diámetro por 60 mm de profundidad.

Las selectividades a etileno obtenidas en el Ejemplo 10 se ofrecen en la Tabla 1.

36

Tabla 1

Zona catalítica	Temperatura precalentamiento (°C)	Temperatura cara catalizador (°C)	Temperatura salida catalizador (°C)	C ₂ H ₄ nl/mi n	H ₂ nl/mi n	O ₂ nl/mi n	Alimentación N ₂ nl/min	Total al reactor nl/min	O ₂ /C ₂ H ₄ Relación alimentación (p/p)	Conversión de etano (%)	Selectividad a C ₂ H ₄ Por 100 g de etano convertido
Expt 6	180	491	912	6,46	6,30	3,15	1,77	17,68	0,65	63,30	71,66
Expt 6	180	500	924	6,18	6,49	3,24	1,78	17,69	0,70	69,98	69,83
Expt 6	178	507	933	5,92	6,66	3,33	1,76	17,67	0,75	76,30	67,92
Expt 6	176	514	945	5,68	6,82	3,41	1,74	17,65	0,80	81,77	65,35
Ej. 10	182	621	911	7,48	5,61	2,81	1,56	17,46	0,50	47,43	79,07
Ej. 10	181	635	919	7,11	5,86	2,93	1,55	17,45	0,55	53,46	78,18
Ej. 10	181	652	928	6,77	6,06	3,05	1,53	17,41	0,60	60,67	76,35
Ej. 10	175	662	933	6,46	6,30	3,15	1,54	17,45	0,65	67,04	74,79
Ej. 10	178	680	941	6,16	6,49	3,24	1,52	17,43	0,70	73,25	72,60
Ej. 10	179	694	950	5,92	6,66	3,33	1,52	17,43	0,75	78,50	70,70
Ej. 10	177	717	968	5,68	6,82	3,41	1,54	17,45	0,80	85,03	67,05

Como puede verse a partir de la Tabla 1, el uso de una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador solo de cobre situado aguas abajo de un lecho de catalizador solo de platino indica una mayor selectividad a olefina en comparación con una zona catalítica que comprende un lecho único de catalizador solo de platino.

Experimento 7 (lecho único-3% en peso de Pt sobre esferas de alúmina)

Se ensayó el catalizador L como un lecho empacado de esferas, soportado sobre un bloque de espuma de alúmina de 15 mm de diámetro por 10 mm de profundidad y con una porosidad de 12 poros por centímetro. El lecho de catalizador tenía 15 mm de diámetro por 60 mm de profundidad y un volumen de 10,60 cm³. Se colocó un lecho del catalizador en un reactor metálico (diámetro interno 15 mm) con un revestimiento de cuarzo y equipado con una camisa de presión. La camisa de presión no estaba calentada exteriormente.

El lecho de catalizador se purgó bajo nitrógeno a 1,8 bares absolutos y se elevó la temperatura del gas de entrada a 200°C aproximadamente empleando calentadores eléctricos.

Los flujos de etano, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno se mezclaron y luego se pasaron por el lecho catalítico con las composiciones indicadas en la Tabla 2.

La composición del producto fue analizada por cromatografía de gases equipada con detectores de la conductividad térmica y de la ionización a la llama. Las velocidades de alimentación del gas se controlaron mediante controladores térmicos del flujo másico (de Bronkhorst HiTec BV).

A partir del análisis de la alimentación y de las velocidades de flujo y composiciones del producto, se calcularon la conversión de etano y las selectividades a etileno usando las ecuaciones indicadas anteriormente en el Experimento 6 y los resultados se ofrecen en la Tabla 2.

Ejemplo 11 (lecho doble-3% en peso de Pt sobre esferas de alúmina; 1% en peso de Cu sobre esferas de alúmina)

Se repitió el procedimiento del experimento 7 excepto que se utilizó un lecho catalítico doble. Se colocó un lecho de catalizador M (15 mm de diámetro por 30 mm de profundidad) inmediatamente aguas abajo de un lecho de catalizador L (15 mm de diámetro por 30 mm de profundidad), de manera que no existía espacio de separación entre los dos lechos. El lecho catalítico M estaba soportado sobre un bloque de espuma de alúmina de 15 mm de diámetro por 10 mm de profundidad y con una porosidad de 12 poros por centímetro.

Las selectividades a etileno obtenidas se ofrecen en la Tabla 2.

38

Tabla 2

Catalizador	Temperatura alimentación (°C)	Temperatura cara catalizador (°C)	Temperatura salida catalizador (°C)	C ₂ H ₄ nl/min	H ₂ l/min	O ₂ l/min	Alimentación N ₂ nl/min	Total al reactor nl/min	O ₂ /C ₂ H ₄ Relación alimentación (p/p)	Conversión de C ₂ H ₄ (%)	Selectividad a C ₂ H ₄ por 100 g de etano convertido
L	247	744	816	41,64	31,04	15,61	3,10	91,39	0,50	37,11	68,80
L	249	754	836	39,45	32,61	16,29	3,08	91,44	0,55	44,67	67,16
L	246	764	852	37,56	33,85	16,93	0,00	88,33	0,60	50,11	68,07
L	246	775	865	35,89	34,85	17,48	3,04	91,26	0,65	55,56	66,23
L	245	774	875	34,30	35,97	18,01	3,06	91,34	0,70	62,74	66,12
L	245	778	885	32,89	36,87	18,49	3,12	91,37	0,75	68,41	63,28
L	244	781	895	31,57	37,88	18,96	3,08	91,50	0,80	73,80	63,09
L	244	779	907	30,31	38,66	19,33	3,08	91,39	0,85	78,89	60,95
L y M	240	950	920	41,62	31,16	15,61	4,42	92,80	0,50	56,66	76,68
L y M	241	905	931	39,47	32,61	16,31	4,32	92,72	0,55	63,45	75,55
L y M	241	861	941	37,60	33,85	16,94	4,15	92,53	0,60	70,20	72,17
L y M	241	848	951	35,90	34,97	17,47	4,07	92,40	0,65	74,95	71,84
L y M	242	851	963	34,32	35,97	18,01	3,99	92,29	0,70	80,62	67,67
L y M	242	860	975	32,90	36,98	18,51	3,92	92,31	0,75	84,74	66,23
L y M	242	873	989	31,57	37,88	18,95	3,86	92,26	0,80	88,58	63,00
L y M	242	887	1006	30,32	38,66	19,33	3,80	92,11	0,85	91,82	59,19

Catalizador L = 3% en peso de Pt sobre alúmina

Catalizador M = 1% en peso de Cu sobre alúmina.

La Tabla 2 demuestra claramente que una zona catalítica que comprende un lecho de catalizador de cobre situado aguas abajo de un lecho de catalizador solo de platino consigue una mayor selectividad a olefina en comparación con una zona catalítica que comprende un solo lecho de catalizador de platino.

REIVINDICACIONES

39. ~~30~~

1.- Procedimiento para la producción de una olefina, caracterizado porque comprende pasar una mezcla de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno a través de una zona catalítica que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible, para producir dicha olefina, comprendiendo dicha zona catalítica al menos un primer lecho catalítico y un segundo lecho catalítico, en donde el segundo lecho catalítico está situado aguas abajo del primer lecho catalítico y es de una composición diferente a la del primer lecho catalítico y comprende al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende un catalizador que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende un metal del Grupo VIII.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende un metal del Grupo VIII seleccionado entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende platino.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer lecho catalítico comprende un catalizador promovido.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

anteriores, caracterizado porque el promotor se elige entre los metales de transición y entre los Grupos IIIA, IVA y VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos, con la condición de que cuando el promotor es un metal de transición, el metal de transición usado como promotor es diferente del metal de transición usado como catalizador.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el promotor se elige del grupo consistente en cobre y estaño.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer lecho catalítico se elige del grupo consistente en Pt/Ga, Pt/In, Pt/Ge, Pt/Cu, Pt/Sn, Pd/Ge, Pd/Sn, Pd/Cu y Rh/Sn.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el segundo lecho catalítico comprende un catalizador que es sustancialmente incapaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible.

AMS 600

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de deshidrogenación.

12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el catalizador comprende un elemento seleccionado del grupo consistente en Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Co, Ir y mezclas de los mismos.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque el catalizador está promovido con al menos un promotor seleccionado entre metales del Grupo IVA de la Tabla Periódica y entre los metales del transición.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado

porque el promotor se elige del grupo consistente en Sn; Cr y Cu.

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el segundo lecho de catalizador se elige del grupo consistente en Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn, Fe/Sn, Ru/Sn, Ni/Cu, Cr/Cu, Ir/Cu, Fe/Cu, Ru/Cu y Cu.

16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo lecho catalítico comprende un metal del Grupo VIII.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el metal del Grupo VIII se elige entre rodio, platino, paladio o mezclas de los mismos.

18.- Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque el metal de Grupo VIII está promovido con al menos un promotor seleccionado del grupo consistente de los metales de transición y de los metales de los Grupos IIIA, IVA y VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos, con la condición de que cuando el promotor es un metal de transición, el metal de transición usado como promotor es diferente del metal o metales del Grupo VIII usados como catalizador.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el promotor se elige entre Sn, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd y Hg.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el segundo lecho catalítico se elige del grupo consistente en Pt/Ga, Pt/In, Pt/Ge, Pt/Cu, Pt/Sn, Pd/Ge, Pd/Sn, Pd/Cu y Rh/Sn.

21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la zona catalítica comprende un primer lecho de catalizador que es

sustancialmente incapaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible y un segundo lecho de catalizador que es sustancialmente capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible.

42 ~~2~~
{ Mala
Introducción

22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer lecho catalítico y/o el segundo lecho catalítico están soportados.

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el soporte es un soporte cerámico.

24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zona catalítica comprende además otros lechos catalíticos.

25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque la zona catalítica comprende de 3 a 10 lechos.

26.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primero y el segundo lechos catalíticos están situados en posición directamente adyacente entre si.

27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque se proporciona un espacio entre el primero y el segundo lechos catalíticos.

28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarbilo es una alimentación hidrocarbonada que contiene parafina con al menos 2 átomos de carbono.

29.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque el hidrocarburo se elige del grupo consistente en etano, propano, butano,

43 ~~43~~

nafta, gasóleo, gasóleo de vacío y mezclas de los mismos.

30.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar de hidrocarburo a gas conteniendo oxígeno es de 5 a 16 veces la relación estequiométrica de hidrocarburo a gas conteniendo oxígeno requerida para una combustión completa a dióxido de carbono y agua.

31.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se alimenta hidrógeno de forma conjunta.

32.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque la relación molar de hidrógeno a gas conteniendo oxígeno es de 0,2 a 4.

33.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectúa a una velocidad espacial horaria del gas mayor que 10.000/h.

(?)

RESUMEN

Un procedimiento para la producción de olefinas tal como etileno a partir de un hidrocarburo tal como etano. El procedimiento comprende pasar una mezcla del hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno a través de una zona catalítica que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible para producir la olefina. La zona catalítica comprende al menos un primer lecho de catalizador y un segundo lecho de catalizador. El segundo lecho de catalizador está situado aguas abajo del primer lecho de catalizador y es de una composición diferente a la del primer lecho de catalizador y comprende al menos un metal seleccionado del grupo consistente en Mo, W y Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica. Adecuadamente, el primer lecho de catalizador comprende platino y el segundo lecho de catalizador comprende un catalizador de níquel promovido con estaño o cobre, un catalizador de cobalto o iridio o un catalizador solo de cobre.

Fig. 1

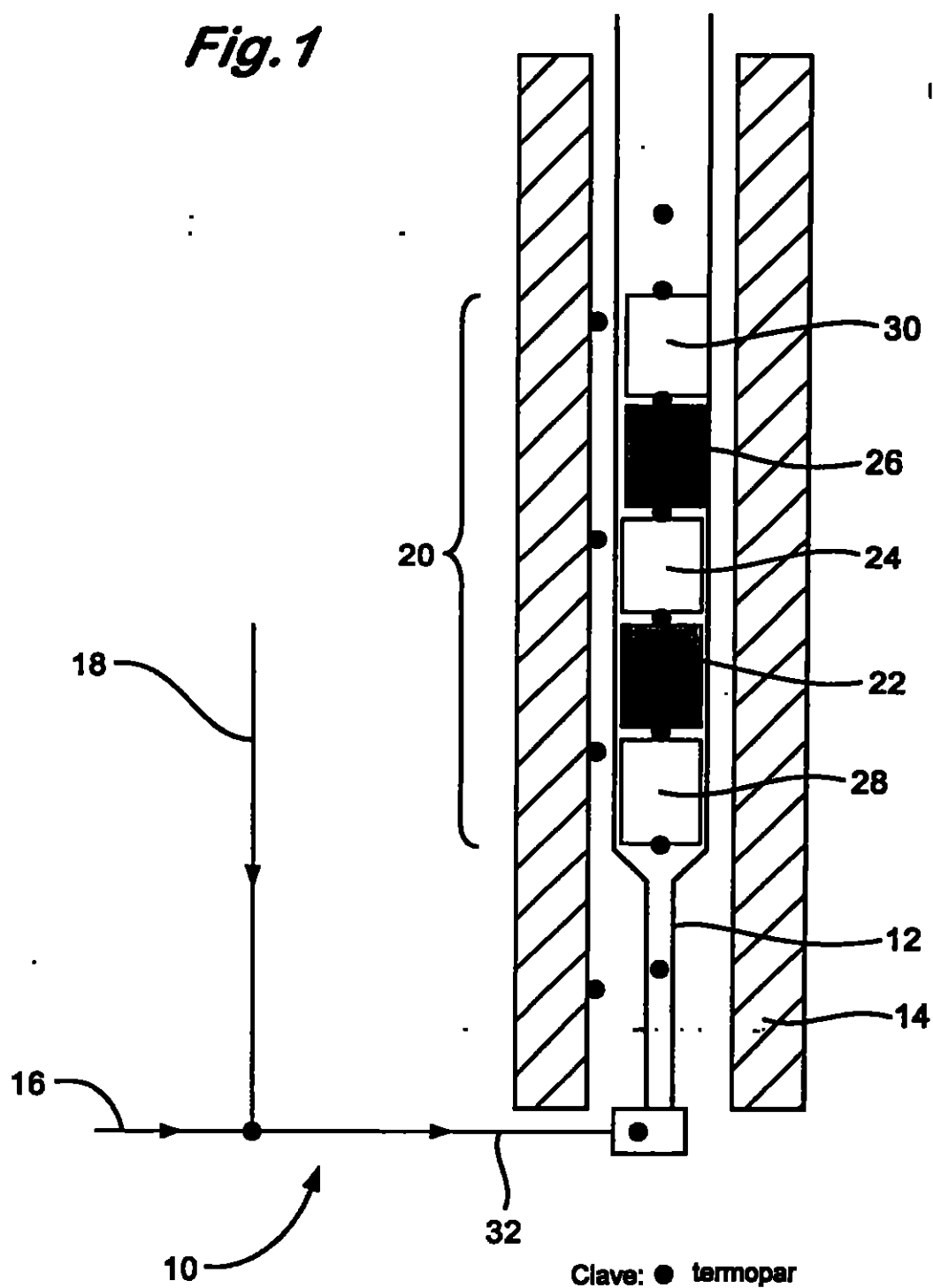
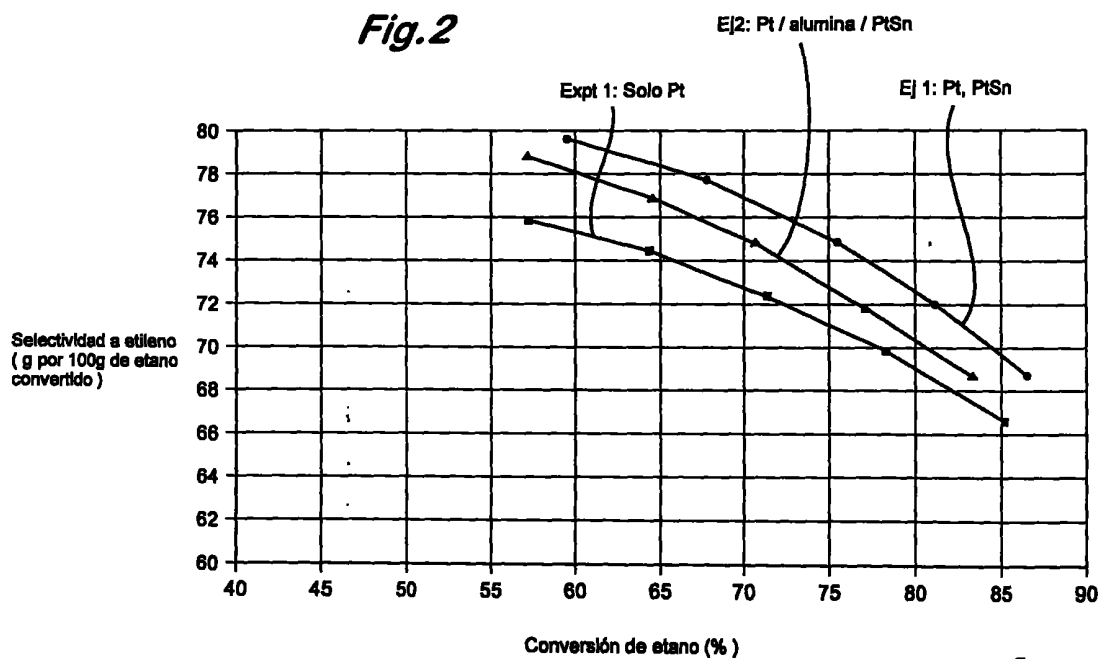
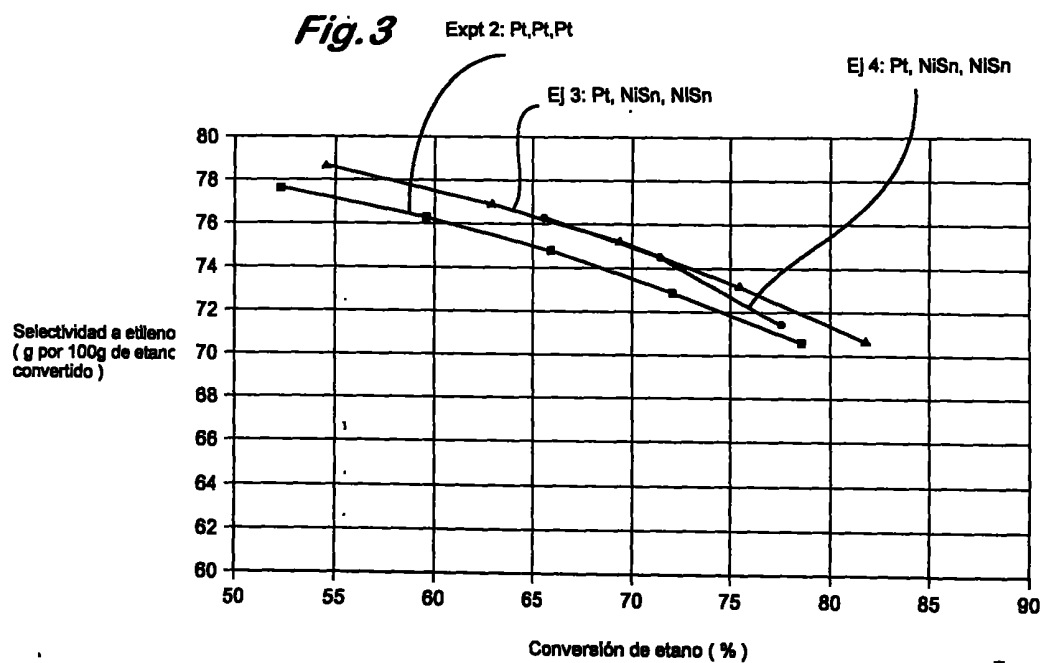


Fig.2



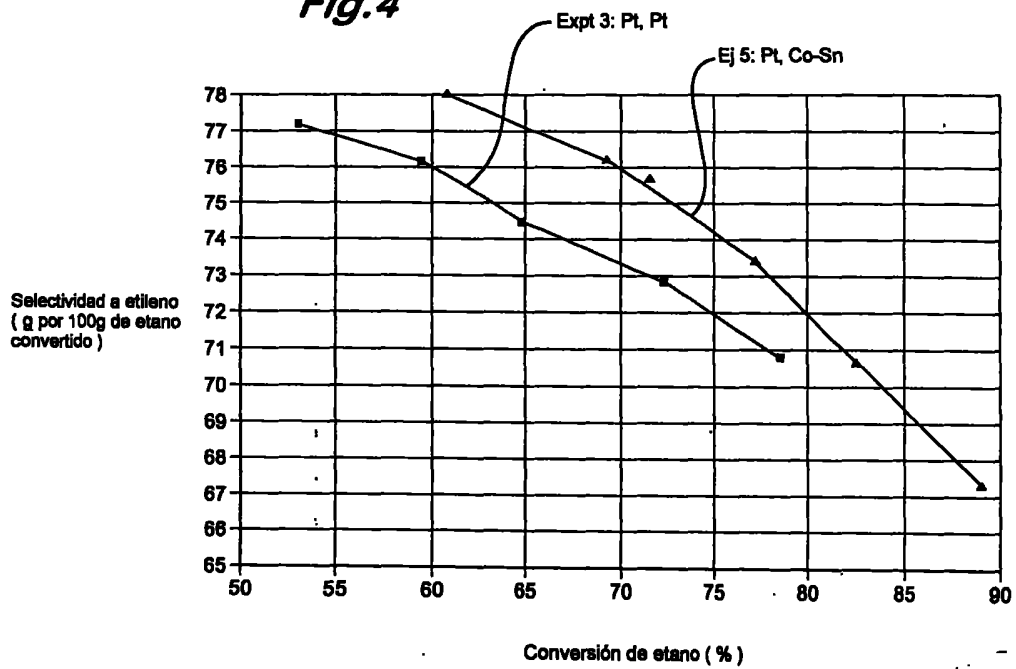
Handwritten marks: a checkmark and a signature.

Fig. 3



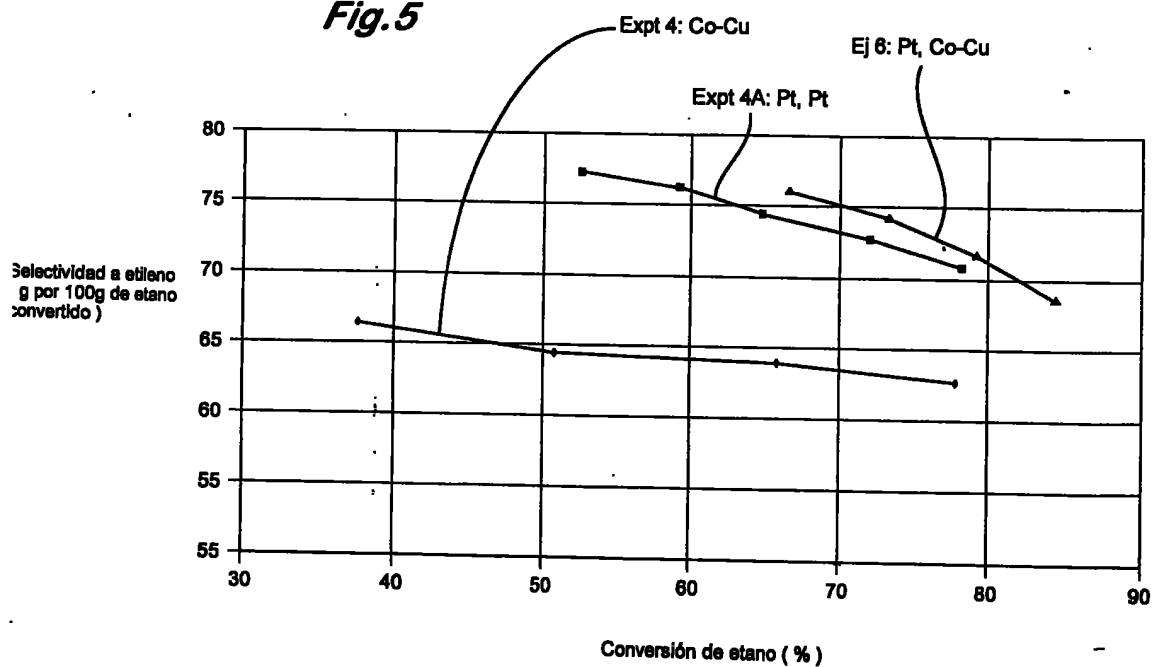
47

Fig.4



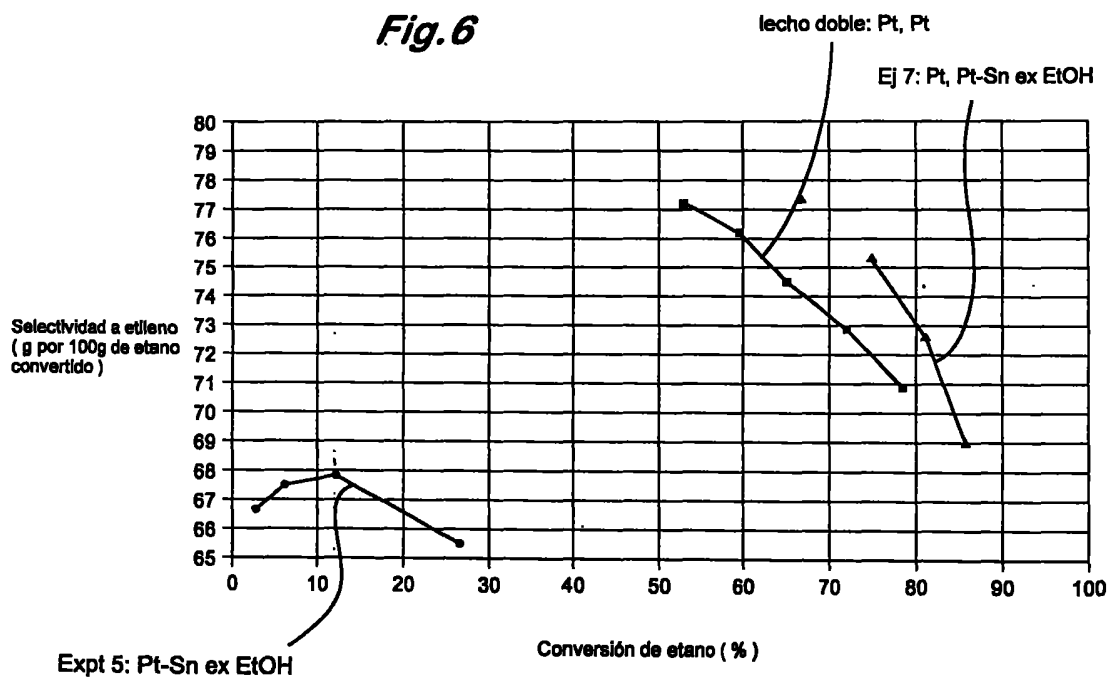
48

Fig.5



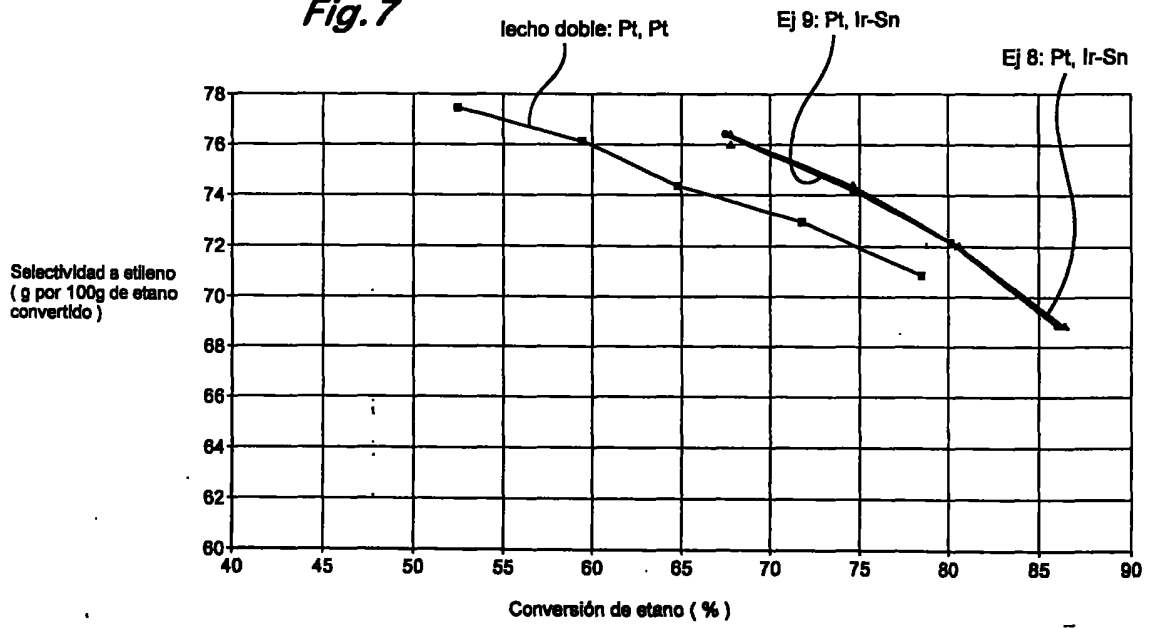
49

Fig. 6



8/10

Fig. 7



51

PATENT COOPERATION TREATY

SCS
mm
52

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

To:

Brooke, Caron
BP INTERNATIONAL LIMITED
Patents & Agreements
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7LN
GRANDE BRETAGNE

WRITTEN OPINION

Received in PCT

(PCT Rule 66)

Date of mailing
(day/month/year)

15/03/2002

Applicant's or agent's file reference

BPCL 9385

REPLY DUE

within 2 / 00 months/days
from the above date of mailing

International application No.

PCT/GB 01/02822 /

International filing date (day/month/year)

26/06/2001

Priority date (day/month/year)

12/07/2000

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

C07C11/02

Applicant

BP CHEMICALS LIMITED et al.

1. This written opinion is the first drawn up by this International Preliminary Examining Authority.

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

- I ☒ Basis of the opinion
- II ☐ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

3. The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension, see Rule 66.2(d).

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3. For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4. For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4bis. For an informal communication with the examiner, see Rule 66.6.

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.

4. The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 69.2 is: 12/11/2002

Name and mailing address of the IPEA/

European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Netherlands
Tel.: (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

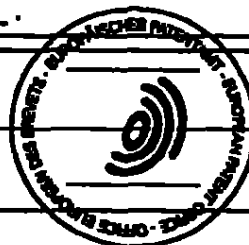
Authorized officer

Examiner

Formalities officer

(incl. extension of time limits)
Tel. (+49-89) 2399 2828

Form PCT/IPEA/408 (cover sheet) (July 1998)



~~53~~
53**I. Basis of the opinion**

1. The basis of this written opinion is the application as originally filed.

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

2. The question of whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step, or to be industrially applicable has not been and will not be the subject of the international preliminary examination (Article 34 (4) (a) (i) (ii) PCT; see also international search report) in respect of:

- 2.1 Applications having an unnecessary plurality of independent claims (generally not more than 1 independent claim in the same category is necessary; Article 6 PCT);

- 2.2 unsearched subject-matter (Article 17 (2) (a), Rule 66.1 (e) PCT), e.g.

- 2.2.1 claimed subject-matter under Rule 39.1 PCT,

- 2.2.2 applications where the description, the claims, or the drawings fail to comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful search could have been carried out;

- 2.3 claimed subject-matter under Rule 67.1 PCT.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

3. To the extent that the international preliminary examination has been carried out (see item III above), the following is pointed out:

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as claimed in at least one of the independent claims does not appear to meet the criteria mentioned in Article 33 (1) PCT, i.e. does not appear to be novel and/or to involve an inventive step.

4. If amendments are filed, the Applicant must comply with the requirements of Rule 66.8 PCT and indicate the basis in the originally filed application of the amendments made (Article 34 (2) (b) PCT) otherwise these amendments will not be taken into consideration for the establishment of international preliminary examination.

The attention of the applicant is drawn to the fact that if the application contains an unjustified plurality of independent claims no examination of any of the claims will be carried out.

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) BPCL 9385

Box No. I TITLE OF INVENTION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFINS	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) BP Chemicals Limited Britannic House 1 Finsbury Circus London, EC2M 7BA UNITED KINGDOM	Telephone No. Facsimile No. Teleprinter No. Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: GB	State (that is, country) of residence: GB
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) MESSENGER, Brian Edward Honeysuckle Cottage 32 Middle Hill Englefield Green, Surrey, TW20 0JQ, UNITED KINGDOM	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: GB	State (that is, country) of residence: GB
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) BROOKE, Caron BP INTERNATIONAL LIMITED Patents & Agreements Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex, TW16 7LN UNITED KINGDOM	Telephone No. 01932 762654 Facsimile No. 01932 762388 Teleprinter No. Agent's registration No. with the Office
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Box No.V DESIGNATION OF STATES Mark the applicable check-boxes below; at least one must be marked.

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a):

Regional Patent

- ☒ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH & LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, TR Turkey, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | | |
|---|--|--|
| ☒ AE United Arab Emirates | ☒ GE Georgia | ☒ MW Malawi |
| ☒ AG Antigua and Barbuda | ☒ GH Ghana | ☒ MX Mexico |
| ☒ AL Albania | ☒ GM Gambia | ☒ MZ Mozambique |
| ☒ AM Armenia | ☒ HR Croatia | ☒ NO Norway |
| ☒ AT Austria | ☒ HU Hungary | ☒ NZ New Zealand |
| ☒ AU Australia | ☒ ID Indonesia | ☒ PL Poland |
| ☒ AZ Azerbaijan | ☐ IL Israel | ☒ PT Portugal |
| ☒ BA Bosnia and Herzegovina | ☒ IN India | ☒ RO Romania |
| | ☒ IS Iceland | ☒ RU Russian Federation |
| ☒ BB Barbados | ☒ JP Japan | |
| ☒ BG Bulgaria | ☒ KE Kenya | ☒ SD Sudan |
| ☒ BR Brazil | ☒ KG Kyrgyzstan | ☒ SE Sweden |
| ☒ BY Belarus | ☒ KP Democratic People's Republic of Korea | ☒ SG Singapore |
| ☒ BZ Belize | | ☒ SI Slovenia |
| ☒ CA Canada | ☒ KR Republic of Korea | ☒ SK Slovakia |
| ☒ CH & LI Switzerland and Liechtenstein | ☒ KZ Kazakhstan | ☒ SL Sierra Leone |
| ☒ CN China | ☒ LC Saint Lucia | ☒ TJ Tajikistan |
| ☒ CO Colombia | ☒ LK Sri Lanka | ☒ TM Turkmenistan |
| ☒ CR Costa Rica | ☒ LR Liberia | ☒ TR Turkey |
| ☒ CU Cuba | ☒ LS Lesotho | ☒ TT Trinidad and Tobago |
| ☒ CZ Czech Republic | ☒ LT Lithuania | |
| ☒ DE Germany | ☒ LU Luxembourg | ☒ TZ United Republic of Tanzania |
| ☒ DK Denmark | ☒ LV Latvia | ☒ UA Ukraine |
| ☒ DM Dominica | ☒ MA Morocco | ☒ UG Uganda |
| ☒ DZ Algeria | ☒ MD Republic of Moldova | ☒ US United States of America |
| ☒ EE Estonia | | |
| ☒ ES Spain | ☒ MG Madagascar | ☒ UZ Uzbekistan |
| ☒ FI Finland | ☒ MK The former Yugoslav Republic of Macedonia | ☒ VN Viet Nam |
| ☒ GB United Kingdom | ☒ MN Mongolia | ☒ YU Yugoslavia |
| ☒ GD Grenada | | ☒ ZA South Africa |
| | | ☒ ZW Zimbabwe |

Check-boxes below reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☒ ...Ecuador
- ☐
- ☐

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

57
56

Box No. VI PRIORITY CLAIM				
The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:				
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) (12.07.00) 12th July 2000	0017173.6	GB		1
item (2)				
item (3)				
item (4)				
item (5)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

☐ all items
 ☒ item (1)
 ☐ item (2)
 ☐ item (3)
 ☐ item (4)
 ☐ item (5)
 ☐ other, see Supplemental Box

* Where the earlier application is an ARIPO application, indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)):

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY	
Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):	
ISA / EP.....	
Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):	
Date (day/month/year)	Number Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS		
The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):		Number of declarations
☐ Box No. VIII (i)	Declaration as to the identity of the inventor	:
☒ Box No. VIII (ii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	:
☐ Box No. VIII (iii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	:
☒ Box No. VIII (iv)	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	:
☐ Box No. VIII (v)	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	:

~~58~~
57

Box No. VIII (ii) DECLARATION: ENTITLEMENT TO APPLY FOR AND BE GRANTED A PATENT

The declaration must conform to the standardized wording provided for in Section 212; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (ii). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate:

in relation to this International application BP Chemicals Limited is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:

BP Chemicals Limited is entitled as employer of the inventor, Brian Edward MESSENGER

This declaration is made for the purposes of all designations except the designation of the United States of America

☐ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (ii)".

58

Box No. VIII (iv) DECLARATION: INVENTORSHIP (only for the purposes of the designation of the United States of America)
The declaration must conform to the following standardized wording provided for in Section 214; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (iv) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (iv). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

**Declaration of Inventorship (Rules 4.17(iv) and 51bis.1(a)(iv))
for the purposes of the designation of the United States of America:**

I hereby declare that I believe I am the original, first and sole (if only one inventor is listed below) or joint (if more than one inventor is listed below) inventor of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought.

This declaration is directed to the international application of which it forms a part (if filing declaration with application).

This declaration is directed to international application No. PCT/..... (if furnishing declaration pursuant to Rule 26ter).

I hereby declare that my residence, mailing address, and citizenship are as stated next to my name.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified international application, including the claims of said application. I have identified in the request of said application, in compliance with PCT Rule 4.10, any claim to foreign priority, and I have identified below, under the heading "Prior Applications," by application number, country or Member of the World Trade Organization, day, month and year of filing, any application for a patent or inventor's certificate filed in a country other than the United States of America, including any PCT international application designating at least one country other than the United States of America, having a filing date before that of the application on which foreign priority is claimed.

Prior Applications: British Application No. 0017173.6 dated 12th July 2000.....

I hereby acknowledge the duty to disclose information that is known by me to be material to patentability as defined by 37 C.F.R. § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Name: Brian Edward MESSENGER.....

Residence: Eynsham, Surrey, TW20 0JQ, UNITED KINGDOM.....
(city and either US state, if applicable, or country)

Mailing Address: Honeysuckle Cottage, 32 Middle Hill, Englefield Green, Surrey, TW20 0JQ, UNITED KINGDOM.....

Citizenship: British.....

Inventor's Signature: *B. Messenger*.....
(if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)

Date: 19-Jun-2001.....
(of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)

Name:

Residence:,
(city and either US state, if applicable, or country)

Mailing Address:

Citizenship:

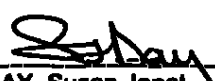
Inventor's Signature:,
(if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)

Date:,
(of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)

☐ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (iv)".

59

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING		
This international application contains: (a) the following number of sheets in paper form: request (including declaration sheets) : 6 description (excluding sequence listing part) : 23 claims : 3 abstract : 1 drawings : 7 Sub-total number of sheets : 40 sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form: see (b) below) : 40 Total number of sheets : 40 (b) sequence listing part of description filed in computer readable form (i) ☐ only (under Section 801(a)(i)) (ii) ☐ in addition to being filed in paper form (under Section 801(a)(ii)) Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which the sequence listing part is contained (additional copies to be indicated under item 9(ii), in right column):		This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item): 1. ☒ fee calculation sheet : 1 2. ☐ original separate power of attorney : 3. ☐ original general power of attorney : 4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any: : 1 5. ☐ statement explaining lack of signature : 6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): : 7. ☐ translation of international application into (language): : 8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material : 9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other)) (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) : (ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter : (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing part mentioned in left column : 10. ☒ other (specify): FR 97.23.77 :
Figure of the drawings which should accompany the abstract:		Language of filing of the international application: English

Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE	
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).	
For BP Chemicals Limited  DAY, Susan Janet by Power of Attorney  MESSENGER, Brian Edward	

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

61
60

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Request

For receiving Office use only

PCT/GB 01 / 02822

International Application No.

Applicant's or agent's
file reference

BPCL 9385

Date stamp of the receiving Office

26 JUNE

2001

26-06-2001

Applicant

BP Chemicals Limited

CALCULATION OF PRESCRIBED FEES

1. TRANSMITTAL FEE

55 T

2. SEARCH FEE

572 S

International search to be carried out by

EP

(If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the name of the Authority which is chosen to carry out the international search.)

3. INTERNATIONAL FEE

Basic Fee

Where item (b) of Box No. IX applies, enter Sub-total number of sheets

40

Where item (b) of Box No. IX does not apply, enter Total number of sheets

b1 first 30 sheets

264 b1

b2

10

6

60 b2

number of sheets
in excess of 30

fee per sheet

b3

additional component (only if sequence listing part of description
is filed in computer readable form under Section 801(a)(i), or
both in that form and on paper, under Section 801(a)(ii)):

400 x

fee per sheet

b3

Add amounts entered at b1, b2 and b3 and enter total at B

324 B

Designation Fees

The international application contains 6 designations.

6

56

336 D

number of designation fees
payable (maximum 6)

amount of designation fee

Add amounts entered at B and D and enter total at I

660 I

(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the
international fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the total
to be entered at I is 25% of the sum of the amounts entered at B and D.)

22 P

4. FEE FOR PRIORITY DOCUMENT (if applicable)

5. TOTAL FEES PAYABLE

1309

Add amounts entered at T, S, I and P, and enter total in the TOTAL box

TOTAL

☐ The designation fees are not paid at this time.

MODE OF PAYMENT

☐ authorization to charge
deposit account (see below)

☐ postal money order

☐ cash

☐ coupons

☒ cheque

☐ bank draft

☐ revenue stamps

☐ other (specify):

AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT

(This mode of payment may not be available at all receiving Offices)

☐ Authorization to charge the total fees indicated above.

☐ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts
of the receiving Office so permit) Authorization to charge any deficiency
or credit any overpayment in the total fees indicated above.

☐ Authorization to charge the fee for priority document.

Receiving Office: RO/

Deposit Account No.:

Date:

Name:

Signature:

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:
The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty and hereby elects all eligible States (except where otherwise indicated).

For International Preliminary Examining Authority use only	
Identification of IPEA	Date of receipt of DEMAND
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION	
Applicant's or agent's file reference BPCL 9385	
International application No. PCT/GB01/02822	International filing date (day/month/year) 26/06/2001
(Earliest) Priority date (day/month/year) 12/07/2000	
Title of invention Process for the production of olefins	
Box No. II APPLICANT(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) BP CHEMICALS LIMITED Britannic House 1 Finsbury Circus London EC2M 7BA United Kingdom	
Telephone No.	
Facsimile No.	
Teleprinter No.	
Applicant's registration No. with the Office	
State (that is, country) of nationality: GB	State (that is, country) of residence: GB
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) MESSENGER, Brian Edward Honeysuckle Cottage 32 Middle Hill Englefield Green Surrey TW20 0JQ United Kingdom	
State (that is, country) of nationality: GB	State (that is, country) of residence: GB
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
State (that is, country) of nationality:	
State (that is, country) of residence:	
☐ Further applicants are indicated on a continuation sheet.	

62

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCEThe following person is ☒ agent ☐ common representativeand ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation.
The address must include postal code and name of country.)BROOKE, Caron
BP International Limited
Chertsey Road
Sunbury on Thames
Middlesex TW16 7LN
United Kingdom

Telephone No.

01932 762654

Facsimile No.

01932 762388

Teleprinter No.

Agent's registration No. with the Office

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.**Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION****Statement concerning amendments:***

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filedthe description ☒ as originally filed☐ as amended under Article 34the claims ☒ as originally filed☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)☐ as amended under Article 34the drawings ☒ as originally filed☐ as amended under Article 342. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examining Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69.1(d)). (This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.)

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: English

☒ which is the language in which the international application was filed.☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.☐ which is the language of publication of the international application.☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.**Box No. V ELECTION OF STATES**

The applicant hereby elects all eligible States (that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the PCT)

excluding the following States which the applicant wishes not to elect:

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|--|---|--------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (specify) | : | sheets |

For International Preliminary Examining Authority use only

received	not received
----------	--------------

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|--|
| 1. ☒ fee calculation sheet | 5. ☐ statement explaining lack of signature |
| 2. ☐ original separate power of attorney | 6. ☐ sequence listing in computer readable form |
| 3. ☐ original general power of attorney | 7. ☐ other (specify): |
| 4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any: | |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).



BROOKE, Caron
Authorised Agent

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):

3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply. ☐ The applicant has been informed accordingly.

4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5.

5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on:

PCT

CHAPTER II

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Demand

International application No. PCT/GB01/02822	For International Preliminary Examining Authority use only	
Applicant's or agent's file reference BPCL 9385	Date stamp of the IPEA	
Applicant BP CHEMICALS LIMITED et al		
CALCULATION OF PRESCRIBED FEES		
1. Preliminary examination fee	EUR 1533	P
2. Handling fee (Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the handling fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the amount to be entered at H is 25% of the handling fee.)	EUR 147	H
3. Total of prescribed fees Add the amounts entered at P and H and enter total in the TOTAL box	EUR 1680	
TOTAL		
MODE OF PAYMENT		
☒ authorization to charge deposit account with the IPEA (see below)	☐ cash	
☐ cheque	☐ revenue stamps	
☐ postal money order	☐ coupons	
☐ bank draft	☐ other (specify):	
AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT (This mode of payment may not be available at all IPEAs)		
☒ Authorization to charge the total fees indicated above.	IPRA/ EP	
☐ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the IPEA so permit) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.	Deposit Account No.: 28050129	
	Date: 4th February 2002	
	Name: Christine Gravenell	
	Signature: C Gravenell	

PATENT COOPERATION TREATY

SES
M4

65

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

To:
Brooke, Caron
BP INTERNATIONAL LIMITED
Patents & Agreements
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7LN
GRANDE BRETAGNE

Received in PAT
18 MAR 2002

NOTIFICATION OF RECEIPT OF DEMAND BY COMPETENT INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

(PCT Rules 59.3(e) and 61.1(b), first sentence
and Administrative Instructions, Section 601(a))

Date of mailing
(day/month/year) 15. 03. 2002

Applicant's or agent's file reference
BPCL 9385

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/GB 01/ 02822

International filing date (day/month/year)
26/06/2001

Priority date (day/month/year)
12/07/2000

Applicant

BP CHEMICALS LIMITED et al.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority considers the following date as the date of receipt of the demand for international preliminary examination of the international application:

05/02/2002

2. This date of receipt is:

- ☒ the actual date of receipt of the demand by this Authority (Rule 61.1(b)).
☐ the actual date of receipt of the demand on behalf of this Authority (Rule 59.3(e)).
☐ the date on which this Authority has, in response to the invitation to correct defects in the demand (Form PCT/IEPA/404), received the required corrections.

3. ☐ **ATTENTION:** That date of receipt is **AFTER** the expiration of 19 months from the priority date. Consequently, the election(s) made in the demand does (do) not have the effect of postponing the entry into the national phase until 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)). Therefore, the acts for entry into the national phase must be performed within 20 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 22). For details, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II.

- ☐ (If applicable) This notification confirms the information given by telephone, facsimile transmission or in person on:

4. Only where paragraph 3 applies, a copy of this notification has been sent to the International Bureau.

Name and mailing address of the IPEA/

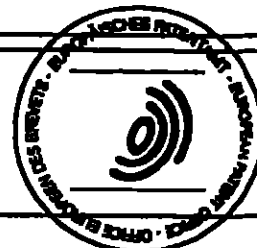


European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Netherlands
Tel.: (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

ROWELL M

Tel. (+31-70) 340-2887



PATENT COOPERATION TREATY

55/mm

67
66

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

To:

Brooke, Caron
BP INTERNATIONAL LIMITED
Patents & Agreements
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7LN
GRANDE BRETAGNE

Received in PAT
17 JUN 2002

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Applicant's or agent's file reference
BPCL 9385

Date of mailing
(day/month/year) 13/06/2002

International application No.
PCT/GB 01/02822

International filing date (day/month/year)
26/06/2001

Priority date (day/month/year)
12/07/2000

Applicant
BP CHEMICALS LIMITED et al.

- The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
- A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
- Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
- REMINDER**
The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices)(Article 39(1))(see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Netherlands
Tel.: (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
ROWELL M
Tel. (+49-89) 2399 2828

Form PCT/IPEA/416 (July 1992) P20473



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BPCL 9385	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/GB 01/ 02822	International filing date (day/month/year) 26/06/2001	Priority date (day/month/year) 12/07/2000
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C11/02		
Applicant BP CHEMICALS LIMITED et al.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>2</u> sheets, including this cover sheet. ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consists of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I ☒ Basis of the report II ☐ Priority III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV ☐ Lack of unity of invention V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI ☐ Certain documents cited VII ☐ Certain defects in the international application VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 05/02/2002	Date of completion of this report 10/06/2002
Name and mailing address of the IPEA/  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Netherlands Tel.: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer VERHULST W Tel. (+49-89) 2399 2828

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (July 1998)



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/GB 01/02822

68

I. Basis of the report

The basis of this international preliminary examination is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in at least some of the claims does not appear to meet the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. does not appear to be novel and/or to involve an inventive step (see international search report, in particular the documents cited X and/or Y and corresponding claim references).

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BROOKE, Caron
BP International Limited
Patents & Agreements
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7LN
ROYAUME-UNI

Received in PCT

2

69

Date of mailing (day/month/year)

17 January 2002 (17.01.02)

Applicant's or agent's file reference

BPCL 9385

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/GB01/02822

International filing date (day/month/year)

26 June 2001 (26.06.01)

Priority date (day/month/year)

12 July 2000 (12.07.00)

Applicant

BP CHEMICALS LIMITED et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the International application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EC, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ,

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
17 January 2002 (17.01.02) under No. WO 02/04389

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 18 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 18-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

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

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.81.11

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



INTERNATIONAL BUREAU OF PATENT COOPERATION
35, rue de la Harpe, CH-1015, Genève, Suisse
P.O. Box 6809, CH-1211, Genève, Suisse
P.O. Box 18, Armonk, NY 10504, USA

(43) International Publication Date
17 January 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/04389 A1

(51) International Patent Classification: C07C 11/02,
5/48, C10G 11/22

MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(21) International Application Number: PCT/GB01/02822

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KH, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(22) International Filing Date: 26 June 2001 (26.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0017173.6 12 July 2000 (12.07.2000) GB

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted
a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,
ZA, ZW; ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG)
- of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

(71) Applicant (for all designated States except US): BP
CHEMICALS LIMITED [GB/GB]; Briannic House, 1
Finsbury Circus, London EC2M 7BA (GB).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): MESSENGER,
Brian, Edward [GB/GB]; Honeyuckle Cottage, 32 Mid-
dle Hill, Englefield Green, Surrey TW20 0JQ (GB).

(74) Agent: BROOKE, Caron; BP International Lim-
ited, Patents & Agreements, Chertsey Road, Sun-
bury-on-Thames, Middlesex TW16 7LN (GB).

Published:

- with international search report

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GR, GU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

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 THE PRODUCTION OF OLIFINS

(57) Abstract: A process for the production of olefins such as ethylene from a hydrocarbon such as ethane. The process involves passing a mixture of the hydrocarbon and an oxygen-containing gas through a catalyst zone which is capable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability to produce the olefin. The catalyst zone comprises at least a first catalyst bed and a second catalyst bed. The second catalyst bed is located downstream of the first catalyst bed, is of a different composition to the first catalyst bed and comprises at least one metal selected from the group consisting of Mo, W, and Groups IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB and VIII of the Periodic Table. Suitably, the first catalyst bed comprises platinum and the second catalyst bed comprises tin- or copper-promoted nickel, cobalt or iridium catalyst or a copper-only catalyst.

WO 02/04389 A1

22
71

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFINS

The present invention relates to a process for the production of olefins.

Olefins such as ethylene and propylene may be produced by the catalytic dehydrogenation or cracking of a hydrocarbon feed. In this specification the term "cracking" will be used to embrace both of these chemical reactions.

The cracking of hydrocarbons is an endothermic process. Accordingly, heat has to be consumed for the reaction to occur. In a process known as auto-thermal cracking, the heat required for cracking is generated by combusting a portion of the original feed stock. This is achieved by passing a mixture of a hydrocarbon feed and an oxygen-containing gas over catalyst capable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability. The hydrocarbon feed is partially combusted, and the heat produced by the combustion reaction is used to drive the cracking of the remainder of the feed. An example of an auto-thermal cracking process is described in EP-A-0332289.

Generally, in known auto-thermal cracking processes, a reactant stream of a hydrocarbon and an oxygen-containing gas are passed over a single catalyst bed to produce product olefin. Typically, the catalyst bed comprises at least one platinum group metal, for example, platinum, supported on a catalyst support. Recently, research has been conducted on how to improve the selectivity of these catalysts to olefin product. One method is to modify the catalysts with a metal promoter from Groups IIIA, IVA, VA of the Periodic Table and/or from the transition metals. For example, WO 97/26987 discloses that the selectivity of platinum catalysts may be enhanced by incorporating tin or copper onto the supported platinum catalyst.

In WO 97/26987, the promoted platinum catalysts are prepared by impregnating a catalyst support in a platinum-containing solution, and thereafter into a solution

72

In particular, it has been surprisingly found that the use of a catalyst zone which comprises as the second catalyst bed, a catalyst which is substantially incapable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability (that is, a catalyst which is substantially inactive under auto-thermal process conditions), and as the first catalyst bed, a catalyst which is substantially capable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability, generally achieves greater olefin selectivity compared to that obtained by the use of the first catalyst bed alone.

Accordingly, the present invention provides a process for the production of an olefin, said process comprising passing a mixture of a hydrocarbon and an oxygen-containing gas through a catalyst zone which is capable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability to produce said olefin, said catalyst zone comprising at least a first catalyst bed and a second catalyst bed, and wherein the second catalyst bed is located downstream of the first catalyst bed, is of a different composition to the first catalyst bed and comprises at least one metal selected from the group consisting of Mo, W, and Groups IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB and VIII of the Periodic Table.

Preferably, the first catalyst bed comprises a catalyst which is capable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability. Suitably, the first catalyst bed may comprise a Group VIII metal. Suitable Group VIII metals include platinum, palladium, ruthenium, rhodium, osmium and iridium. Preferably, the Group VIII metal is selected from rhodium, platinum, palladium or mixtures thereof. Especially preferred are platinum, palladium or mixtures thereof. Typical Group VIII metal loadings range from 0.01 to 100 wt %, preferably, from 0.01 to 20 wt %, and more preferably, from 0.01 to 10 wt %, for example 1-5 wt%, such as 3-5 wt%.

Suitably, the first catalyst bed is platinum or palladium, especially platinum.

Alternatively, the first catalyst bed may comprise a promoted catalyst such as a promoted Group VIII metal catalyst. The promoter may be selected from the elements of Groups IIIA, IVA and VA of the Periodic Table and mixtures thereof. Alternatively, the promoter may be a transition metal; the transition metal being a different metal to the metal(s), such as the Group VIII metal(s) employed as the catalytic component.

Preferred Group IIIA metals include Al, Ga, In and Tl. Of these, Ga and In are preferred. Preferred Group IVA metals include Ge, Sn and Pb. Of these, Ge and Sn are preferred, especially Sn. The preferred Group VA metal is Sb. The atomic ratio of

73

the promoter may be a transition metal; said transition metal being a different metal to the Group VIII metal(s) employed as the catalytic component.

Preferred Group IIIA metals include Al, Ga, In and Tl. Of these, Ga and In are preferred. Preferred Group IVA metals include Ge, Sn and Pb. Of these, Ge and Sn are preferred, especially Sn. The preferred Group VA metal is Sb. The atomic ratio of Group VIII metal to the Group IIIA, IVA or VA metal may be 1 : 0.1 - 50.0, preferably, 1: 0.1 - 12.0, such as 1 : 0.3 - 5.

Suitable transition metal promoters may be selected from any one or more of Groups IB to VIII of the Periodic Table. In particular, transition metals selected from Groups IB, IIB, VIB, VIIB and VIII of the Periodic Table are preferred. Examples of such transition metal promoters include Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd and Hg. Preferred transition metal promoters are Mo, Rh, Ru, Ir, Pt, Cu and Zn, especially Cu. The atomic ratio of the Group VIII metal to the transition metal promoter may be 1: 0.1 - 50.0, preferably, 1:0.1 - 12.0.

Specific examples of promoted Group VIII catalysts for use as the second catalyst bed include Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu and Rh/Sn. Where the Group VIII metal is Rh, Pt or Pd, the Rh, Pt or Pd may comprise between 0.01 and 5.0 wt %, preferably, between 0.01 and 2.0 wt %, and more preferably, between 0.05 and 1.0 wt % of the total weight of the catalyst. The atomic ratio of Rh, Pt or Pd to the Group IIIA, IVA, VA or transition metal promoter may be 1 : 0.1 - 50.0, preferably, 1: 0.1 - 12.0. For example, atomic ratios of Rh, Pt or Pd to Sn may be 1: 0.1 to 50, preferably, 1: 0.1 - 12.0, more preferably, 1: 0.2 - 3.0 and most preferably, 1: 0.5 - 1.5. Atomic ratios of Pt or Pd to Ge may be 1: 0.1 to 50, preferably, 1: 0.1 - 12.0, and more preferably, 1: 0.5 - 8.0. Atomic ratios of Pt or Pd to Cu may be 1: 0.1 - 3.0, preferably, 1: 0.2 - 2.0, and more preferably, 1: 0.5 - 1.5.

For the avoidance of doubt, the Group VIII metal and promoter in the catalyst beds may be present in any form, for example, as a metal, or in the form of a metal compound, such as an oxide.

The second catalyst bed may comprise a catalyst, such as a Group VIII metal catalyst, which is capable of supporting combustion beyond the fuel-rich limit of flammability. However, whilst such catalysts are useful in certain applications, it may be particularly advantageous to use as the second catalyst bed, a catalyst which is substantially incapable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of

45
79

such catalyst zones are those comprising a Pt-only catalyst (as first catalyst bed) and a Pt/Sn catalyst (as second catalyst bed).

The catalyst zone may also comprise a first catalyst bed which is substantially incapable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability and a second catalyst bed which is substantially capable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability. Specific examples of such a catalyst zone include a first catalyst bed selected from Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn and Cu and a second catalyst bed selected from Pt or Pd or promoted Pt or Pd such as Pt or Pd promoted with copper or tin.

In addition to the first and second catalyst beds the catalyst zone may comprise further catalyst beds. For example, the catalyst zone may comprise 3 to 10, preferably, 3 to 5 catalyst beds.

Where the catalyst zone comprises more than two catalyst beds, the catalyst of the additional bed(s) may be the same or different to the catalysts used for either of the first and second catalyst beds. Suitably, the catalyst used for the additional bed(s) is the same as that of the second catalyst bed. For example, the catalyst zone may comprise 3 catalyst beds wherein the first bed is platinum and the second and third beds both comprise tin-promoted nickel.

It should be understood that actual concentrations of metal in the catalysts tend not to be identical to the nominal concentrations employed in the preparation of the catalyst because not all the metal employed during the preparation of the catalyst actually becomes incorporated in the catalyst composition. Thus, the nominal metal concentrations may have to be varied to ensure that the desired actual metal concentrations are achieved. Generally, however, the catalyst beds are prepared such that the actual concentration of a particular metal is between 80 and 99%, preferably, between 90 and 99% of the nominal value.

Each catalyst employed in the catalyst zone may be unsupported or supported. Suitably, an unsupported catalyst may be in the form of a metal gauze. Preferably, at least one catalyst in the catalyst zone is a supported catalyst. Suitably, each catalyst in the catalyst zone is a supported catalyst. The support used for each catalyst may be the same or different. Although a range of support materials may be used, ceramic supports are generally preferred. However, metal supports may also be used.

75

The catalyst zone may be achieved in any suitable manner provided that the reactant stream (hydrocarbon and oxygen-containing gas) contacts the first catalyst bed thereby producing an effluent stream (comprising reaction products and unreacted feed) therefrom, and said effluent stream passes from the first catalyst bed to the second catalyst bed. A convenient method of achieving the catalyst zone is to use a single reactor with a space being provided between the beds. The space can be provided by placing substantially inert materials such as alumina, silica, or other refractory materials between the catalyst beds.

Alternatively, the space between the catalyst beds is a substantial void.

The space between the catalyst beds is not critical in relation to the beds. Preferably, however, the space will be as small as practical. Most preferably, there is no substantial space between the catalyst beds, that is, the beds are directly adjacent to one another. Where the catalyst zone comprises more than two beds, the size of the space between the beds may vary.

The size of the catalyst beds can vary one from the other.

The catalyst beds may be arranged either vertically or horizontally.

The hydrocarbon may be any hydrocarbon which can be converted to an olefin, preferably a mono-olefin, under the partial combustion conditions employed.

The process of the present invention may be used to convert both liquid and gaseous hydrocarbons into olefins. Suitable liquid hydrocarbons include naphtha, gas oils, vacuum gas oils and mixtures thereof. Preferably, however, gaseous hydrocarbons such as ethane, propane, butane and mixtures thereof are employed. Suitably, the hydrocarbon is a paraffin-containing feed comprising hydrocarbons having at least two carbon atoms.

The hydrocarbon feed is mixed with any suitable oxygen-containing gas. Suitably, the oxygen-containing gas is molecular oxygen, air, and/or mixtures thereof. The oxygen-containing gas may be mixed with an inert gas such as nitrogen or argon.

Additional feed components may be included, if so desired. Suitably, methane, hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide or steam may be co-fed into the reactant stream.

Any molar ratio of hydrocarbon to oxygen-containing gas is suitable provided the desired olefin is produced in the process of the present invention. The preferred stoichiometric ratio of hydrocarbon to oxygen-containing gas is 5 to 16, preferably, 5 to

76

The process of the present invention may suitably be carried out at a catalyst exit temperature in the range 600°C to 1200°C, preferably, in the range 850°C to 1050°C and, most preferably, in the range 900°C to 1000°C.

5 The process of the present invention may be carried out at atmospheric or elevated pressure. Suitably, the pressure may be in the range from 0 to 2 bara, preferably 1.5 to 2 bara, for example 1.8 bara. Elevated pressures of, for example, 2 to 50 bara, may also be suitable.

10 Where the process of the present invention is carried out at elevated pressure, the reaction products may be quenched as they emerge from the reaction chamber to avoid further reactions taking place.

Any coke produced in the process of the present invention may be removed by mechanical means, or by using one of the decoking methods such as that described in EP-A- 0 709 446, the contents of which are hereby incorporated by reference.

15 The invention will now be illustrated by way of example only and with reference to Fig. 1 and to the following examples.

Fig. 1 represents in schematic form, an apparatus suitable for use in the process of the present invention.

Fig. 2 is a graph showing the effect on ethylene selectivity of using multiple beds of Sn promoted Pt catalyst compared to a single bed of Pt-only catalyst.

20 Fig. 3 is a graph showing the effect on ethylene selectivity of using triple beds of Pt and Ni-Sn catalysts compared to a triple bed of Pt-only catalyst.

Fig. 4 is a graph showing the effect on ethylene selectivity of using a double bed of Pt and Sn promoted Co catalysts compared to a double bed of Pt-only catalyst.

25 Fig. 5 is a graph showing the effect on ethylene selectivity of using a double bed of Pt and Cu promoted Co catalysts compared to a double bed of Pt-only catalyst and a single bed of Cu promoted Co catalyst.

Fig. 6 is a graph showing the effect on ethylene selectivity of using a double bed of Pt, and Sn promoted Pt catalysts compared to single beds of Pt-only and Sn promoted Pt catalysts.

30 Fig. 7 is a graph showing the effect on ethylene selectivity of using double beds of Pt and Sn promoted Ir catalysts compared to a double bed of Pt-only catalyst.

Fig.1 depicts an apparatus 10 comprising a quartz reactor 12 surrounded by an electrically-heated furnace 14. The reactor 12 is coupled to an oxygen-containing gas

77

prepared with sufficient salt to give a final loading of 1 wt% platinum and 4 wt% tin, assuming 100% absorption and with a volume of de-ionised water equivalent to three times the volume of the support materials to be impregnated. Between impregnations excess solution was removed from the foam blocks and the blocks were dried in air at 120-140°C, and then calcined in air at 450°C for approximately 30 minutes. Once all the solutions had been absorbed onto the foam blocks, the blocks were dried and calcined in air at 600°C for 6 hours.

Catalyst C (3 wt% Pt on alumina)

The preparation as for catalyst A was repeated except that the tetra-amineplatinum(II) chloride solution employed was of sufficient concentration to produce a catalyst having a nominal Pt loading of 3 wt %.

Catalyst D (0.2 wt% Ni, 4 wt% Sn on alumina)

The preparation as for catalyst B was repeated except that the alumina foam blocks were alternately impregnated with aqueous solutions of nickel (II) nitrate and tin (II) chloride/dil HCl of sufficient concentration to produce a catalyst having a nominal loading of 0.2 wt% Ni and 4 wt% tin.

Catalyst E (1 wt% Ni, 4 wt% Sn on alumina)

The preparation of catalyst D was repeated except that the concentration of the nickel (II) nitrate solution used was such so as to produce a catalyst having a nominal Ni loading of 1 wt%.

Catalyst F (1 wt% Co, 4 wt% Sn on alumina)

The preparation as for catalyst B was repeated except that the alumina foam blocks were alternately impregnated with aqueous solutions of cobalt (II) nitrate and tin (II) chloride/dil HCl of sufficient concentration to produce a catalyst having a nominal loading of 1 wt % Co and 4 wt% tin.

Catalyst G (1 wt% Co, 0.3 wt% Cu on alumina)

The preparation as for catalyst B was repeated except that the alumina foam blocks were alternately impregnated with aqueous solutions of cobalt (II) nitrate and

blocks were impregnated with sufficient concentration of copper(II) nitrate solution to achieve a nominal Cu loading of 1 wt%.

Catalyst L (3 wt% Pt on alumina spheres)

- 5 Alumina spheres (1.8 mm diameter, surface area approximately 210 m²/g supplied by Condea) were pre-calcined in air to 1200°C for 6 hours in order to remove any residual porosity associated with the spheres.
- The weight of the spheres to be used in the preparation was measured and the weight of platinum metal required to give the final 'target' platinum loading of 3 wt% was
- 10 calculated using the equation below:-

$$\text{Elemental platinum required (g)} = 3/100 \times \text{Weight of alumina spheres(g)}$$

A quantity of tetrammineplatinum(II) chloride corresponding to the calculated mass of platinum metal was dissolved in a volume of de-ionised water equivalent to the bed volume of the alumina spheres.

The spheres were placed in the platinum solution for approximately 20 minutes.

- 15 Excess platinum solution was removed and the spheres were transferred to a silica drying tray and moisture was removed in a drying oven set to 120°C and held at that temperature for 30 minutes. The spheres were then transferred into a calcination oven set to 450°C and held at 450°C for 30 minutes, transferred to the drying oven to cool to 120°C and then allowed to cool back to room temperature. The remaining platinum-
- 20 solution was then absorbed onto the spheres and the drying and calcination procedure was repeated until all the platinum solution was absorbed onto the spheres.
- After the final calcination at 450°C the spheres were given an additional high temperature calcination at 1200°C for 6 hours (ramping from 450°C to 1200°C at 5°C/min) and then allowed to cool to room temperature.

Catalyst M (1 wt % Cu on alumina spheres)

The preparation as for catalyst L was repeated except that the Pt solution was replaced by sufficient copper (II) nitrate solution to give a final target copper loading of 1 wt%.

comprising sequential beds of platinum; alumina and tin-promoted platinum is higher than that obtained from a catalyst zone comprising a single bed of platinum, but lower than that obtained from a catalyst zone comprising a tin-promoted platinum catalyst bed positioned downstream of a platinum-only catalyst bed.

5

Experiment 2 (Triple bed - 3 wt% Pt; 3 wt% Pt; 3 wt% Pt)

Three beds of catalyst C were loaded sequentially into the reactor of Fig. 1, as catalyst beds 22, 24 and 26. The 3 catalyst beds were then reduced *in situ* by passing approximately 1.0 nl/min of hydrogen and 1.5 nl/min of nitrogen over the beds at 750°C for 1 hour.

10

Oxygen, ethane, hydrogen and nitrogen were then passed over the catalyst beds as described for Experiment 1. The corresponding changes in ethylene selectivity were measured and the results are shown in Fig. 3.

15

Example 3 (Triple bed - 3 wt % Pt on alumina; 0.2 wt% Ni, 4 wt% Sn on alumina; 0.2 wt% Ni, 4 wt% Sn on alumina)

Experiment 2 was repeated except that catalyst C was used as catalyst bed 22, and catalyst D was used as catalyst beds 24 and 26 and the 3 beds were reduced *in situ* by passing approximately 1.0 nl/min of hydrogen and 1.5 nl/min of nitrogen over the beds at 750°C for 1 hour.

20

The ethylene selectivities obtained in Example 3 are illustrated in Fig. 3. The results show that the use of a catalyst zone comprising 2 beds of tin-promoted nickel catalyst placed downstream of a platinum-only catalyst bed leads to higher ethylene selectivity than that observed in Experiment 2 where the catalyst zone comprised 3 Pt-only beds.

25

Example 4 (Triple bed - 3 wt% Pt on alumina; 1 wt% Ni, 4 wt% Sn on alumina; 1 wt% Ni, 4 wt% Sn on alumina)

Example 3 was repeated except that catalyst E was used as catalyst beds 24 and 26.

30

The ethylene selectivities obtained in Example 3 are illustrated in Fig. 3. The results show that use of a catalyst zone comprising two 1 wt% Ni, 4 wt% Sn beds downstream of a platinum-only catalyst leads to higher ethylene selectivities than those

80

Experiment 4 was repeated except that catalyst C was used as catalyst bed 22 and catalyst G was used as catalyst bed 24.

The ethylene selectivities obtained in Example 6 are illustrated in Fig. 5. As can be seen from Fig. 5, the use of a catalyst zone comprising a bed of platinum catalyst and a bed of copper promoted-cobalt catalyst gives superior ethylene selectivity than a catalyst zone comprising a single bed of copper-promoted cobalt catalyst.

Also illustrated in Fig. 5 is the ethylene selectivity obtained in Experiment 4A. It can be seen from Fig. 5 that the ethylene selectivity obtained from a catalyst zone comprising a bed of platinum catalyst and a bed of copper-promoted cobalt catalyst is also superior to that obtained from a catalyst zone comprising 2 beds of platinum-only catalyst.

Experiment 5 (Single bed - 1 wt% Pt, 4 wt% Sn on alumina)

Catalyst H was loaded into the reactor of Fig. 1, as the only catalyst bed (22). The catalyst bed was then reduced *in situ* by passing approximately 1.0 nl/min of hydrogen and 1.5 nl/min of nitrogen over the bed at 750°C for 1 hour.

Oxygen, ethane, hydrogen and nitrogen were then passed over the catalyst bed as described for Experiment 1. The corresponding changes in ethylene selectivity were measured and the results are shown in Fig. 6. It can be seen that the olefin selectivities obtained using a catalyst bed prepared using the ethanolic preparation method of catalyst H are relatively poor.

Example 7 (Double bed - 3 wt% Pt on alumina; 1 wt% Pt, 4 wt% Sn on alumina)

Experiment 5 was repeated except that two catalyst beds (22, 24) were used. Catalyst C was employed as catalyst bed 22 and catalyst H was used as catalyst bed 24.

The ethylene selectivities obtained in Example 7 are shown in Fig. 6. From inspection of Fig. 6 it can be seen that the use of a catalyst zone comprising a bed of tin-promoted platinum catalyst placed downstream of a platinum-only catalyst bed shows superior olefin selectivity compared to a catalyst zone comprising a single bed of tin-promoted platinum catalyst.

Also illustrated in Fig. 6 are the ethylene selectivities obtained using a catalyst zone comprising two 3 wt % Pt catalyst beds (catalyst C). As can be seen from Fig. 6 the olefin selectivities obtained using a catalyst zone comprising a tin-promoted

$$\text{Ethylene selectivity} = 100 * \frac{\text{Ethylene in product (g/min)}}{\text{Ethane in feed (g/min) - ethane in product (g/min)}}$$

(g per 100g ethane converted)

The results are given in Table 1.

5 Example 10 (Double bed - 3 wt% Pt on alumina; 1 wt% Cu on alumina)

Experiment 6 was repeated except that the reactor was loaded with a bed of catalyst K positioned immediately downstream of catalyst J such that there was no gap between the beds. The bed of catalyst K was of dimensions 15mm diameter by 60mm in depth.

10 The ethylene selectivities obtained in Example 10 are given in Table 1.

Table 1

Catalyst Zone	Pre-heat temp (°C)	Catalyst face temp (°C)	Catalyst exit temp (°C)	C ₂ H ₆ nl/min	H ₂ nl/min	O ₂ nl/min	feed N ₂ nl/min	total to reactor	O ₂ /C ₂ H ₆ feed ratio (wt/wt)	ethane conversion (%)	C ₂ H ₄ selectivity per 100g ethane converted
Expt 6	180	491	912	6.46	6.30	3.15	1.77	17.68	0.65	63.30	71.66
Expt 6	180	500	924	6.18	6.49	3.24	1.78	17.69	0.70	69.98	69.83
Expt 6	178	507	933	5.92	6.66	3.33	1.76	17.67	0.75	76.30	67.92
Expt 6	176	514	945	5.68	6.82	3.41	1.74	17.65	0.80	81.77	65.35
Ex 10	182	621	911	7.48	5.61	2.81	1.56	17.46	0.50	47.43	79.07
Ex 10	181	635	919	7.11	5.86	2.93	1.55	17.45	0.55	53.46	78.18
Ex 10	181	652	928	6.77	6.06	3.05	1.53	17.41	0.60	60.67	76.35
Ex 10	175	662	933	6.46	6.30	3.15	1.54	17.45	0.65	67.04	74.79
Ex 10	178	680	941	6.18	6.49	3.24	1.52	17.43	0.70	73.25	72.60
Ex 10	179	694	950	5.92	6.66	3.33	1.52	17.43	0.75	78.50	70.70
Ex 10	177	717	968	5.68	6.82	3.41	1.54	17.45	0.80	85.03	67.05

As can be seen from Table 1 the use of a catalyst zone comprising a bed of copper-only catalyst placed downstream of a platinum-only catalyst bed shows superior olefin selectivity compared to a catalyst zone comprising a single bed of platinum-only catalyst.

Table 2

Catalyst	feed temp (°C)	Catalyst face temp (°C)	Catalyst exit temp (°C)	C ₂ H ₆ nl/min	H ₂ nl/min	O ₂ nl/min	N ₂ nl/min	total to reactor nl/min	O ₂ /C ₂ H ₆ feed ratio (wt/wt)	C ₂ H ₆ conv (%)	C ₂ H ₄ g per 100g ethane converted
L	247	744	816	41.64	31.04	15.61	3.10	91.39	0.50	37.11	68.80
L	249	754	836	39.45	32.61	16.29	3.08	91.44	0.55	44.67	67.16
L	246	764	852	37.56	33.85	16.93	0.00	88.33	0.60	50.11	68.07
L	246	775	865	35.89	34.85	17.48	3.04	91.26	0.65	55.56	66.23
L	245	774	875	34.30	35.97	18.01	3.06	91.34	0.70	62.74	66.12
L	245	778	885	32.89	36.87	18.49	3.12	91.37	0.75	68.41	63.28
L	244	781	895	31.57	37.88	18.96	3.08	91.50	0.80	73.80	63.09
L	244	779	907	30.31	38.66	19.33	3.08	91.39	0.85	78.89	60.95
L and M	240	950	920	41.62	31.16	15.61	4.42	92.80	0.50	56.66	76.68
L and M	241	905	931	39.47	32.61	16.31	4.32	92.72	0.55	63.45	75.55
L and M	241	861	941	37.60	33.85	16.94	4.15	92.53	0.60	70.20	72.17
L and M	241	848	951	35.90	34.97	17.47	4.07	92.40	0.65	74.95	71.84
L and M	242	851	963	34.32	35.97	18.01	3.99	92.29	0.70	80.62	67.67
L and M	242	860	975	32.90	36.98	18.51	3.92	92.31	0.75	84.74	66.23
L and M	242	873	989	31.57	37.88	18.95	3.86	92.26	0.80	88.58	63.00
L and M	242	887	1006	30.32	38.66	19.33	3.80	92.11	0.85	91.82	59.19

Catalyst L = 3 wt% Pt on alumina

Catalyst M = 1 wt% Cu on alumina

5

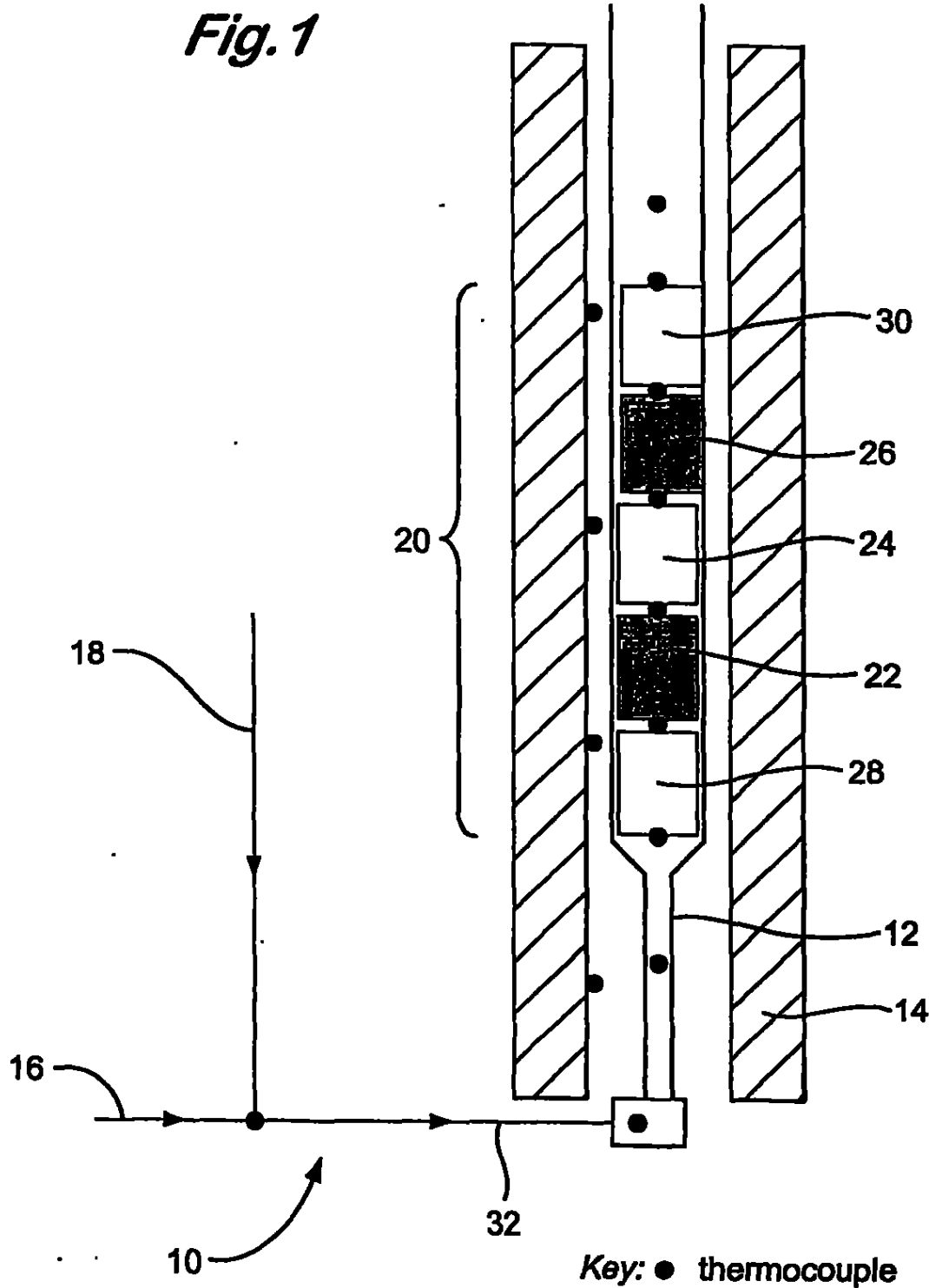
Table 2 clearly demonstrates that a catalyst zone comprising a bed of copper catalyst placed downstream of a platinum-only catalyst achieves greater olefin selectivity compared to a catalyst zone comprising a single bed of platinum catalyst.

83

12. A process according to claim 10 or claim 11 wherein the catalyst comprises an element selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Co, Ir and mixtures thereof.
13. A process according to any one of claims 10 to 12 wherein the catalyst is promoted with at least one promoter selected from the group consisting of Group IVA of the Periodic Table and the transition metals.
14. A process according to claim 13 wherein the promoter is selected from the group consisting of Sn, Cr and Cu.
15. A process according to any one of claims 1 to 10 wherein the second catalyst bed is selected from the group consisting of Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn, Fe/Sn, Ru/Sn, Ni/Cu, Cr/Cu, Ir/Cu, Fe/Cu, Ru/Cu and Cu.
16. A process according to claim 1 wherein the second catalyst bed comprises a Group VIII metal.
17. A process according to claim 16 wherein the Group VIII metal is selected from rhodium, platinum, palladium or mixtures thereof.
18. A process according to claim 16 or claim 17 wherein the Group VIII metal is promoted with at least one promoter selected from the group consisting of the transition metals and Groups IIIA, IVA and VA of the Periodic Table and mixtures thereof with the proviso that where the promoter is a transition metal, the transition metal used as the promoter is different to the Group VIII metal(s) used as the catalyst.
19. A process according to claim 18 wherein the promoter is selected from Sn, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd and Hg.
20. A process according to any one of claims 1 to 5 wherein the second catalyst bed is selected from the group consisting of Pt/Ga, Pt/In, Pt/Ge, Pt/Cu, Pt/Sn, Pd/Ge, Pd/Sn, Pd/Cu and Rh/Sn.
21. A process according to claim 1 wherein the catalyst zone comprises a first catalyst bed which is substantially incapable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability and a second catalyst bed which is substantially capable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability.
22. A process according to any one of the preceding claims wherein the first catalyst bed and/or the second catalyst bed is supported.
23. A process according to claim 22 wherein the support is a ceramic support.

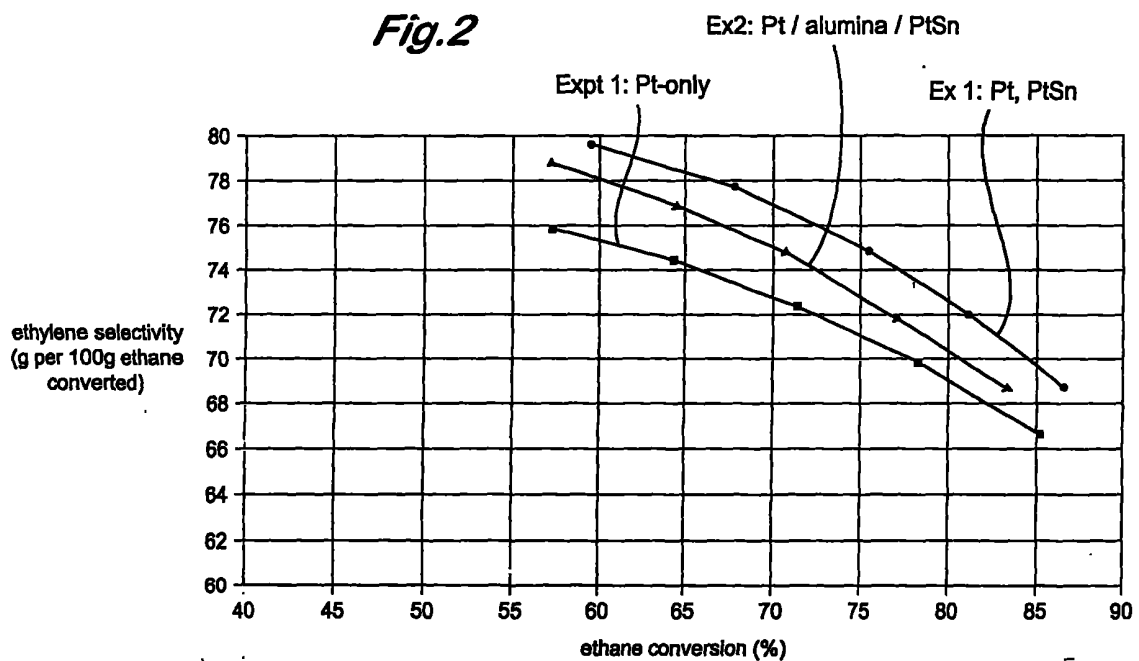
84

Fig. 1



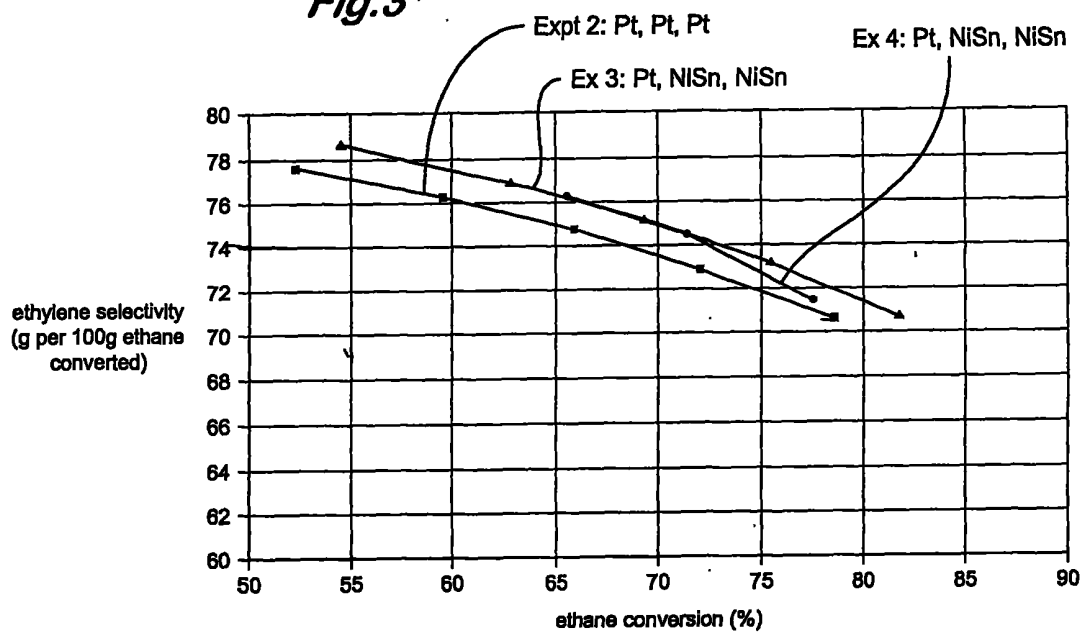
27

85



66
80

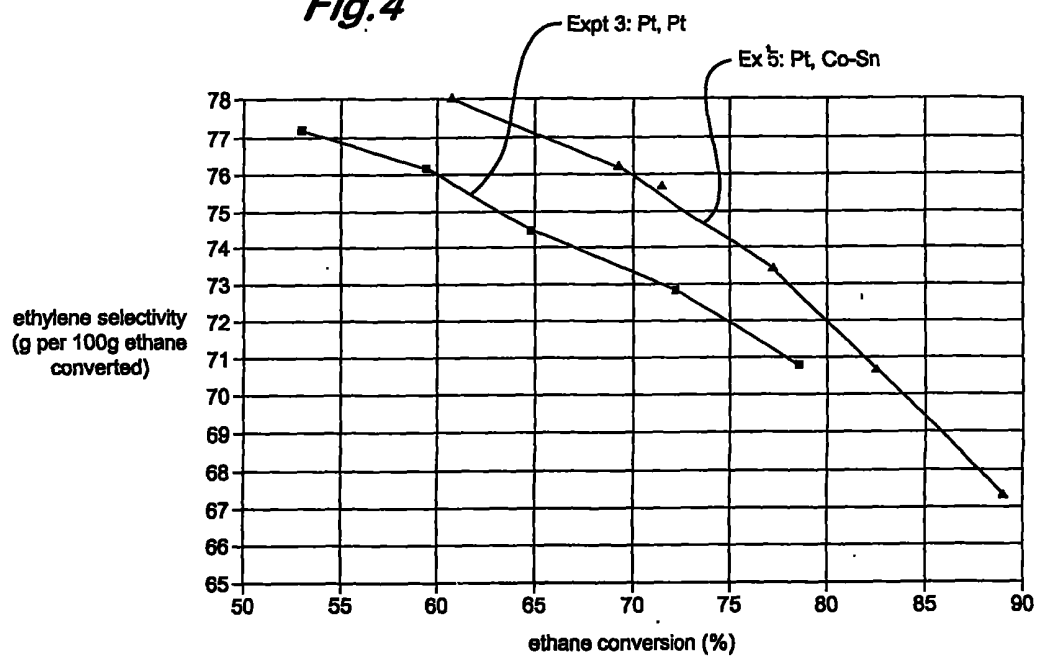
Fig.3



4/7

87

288

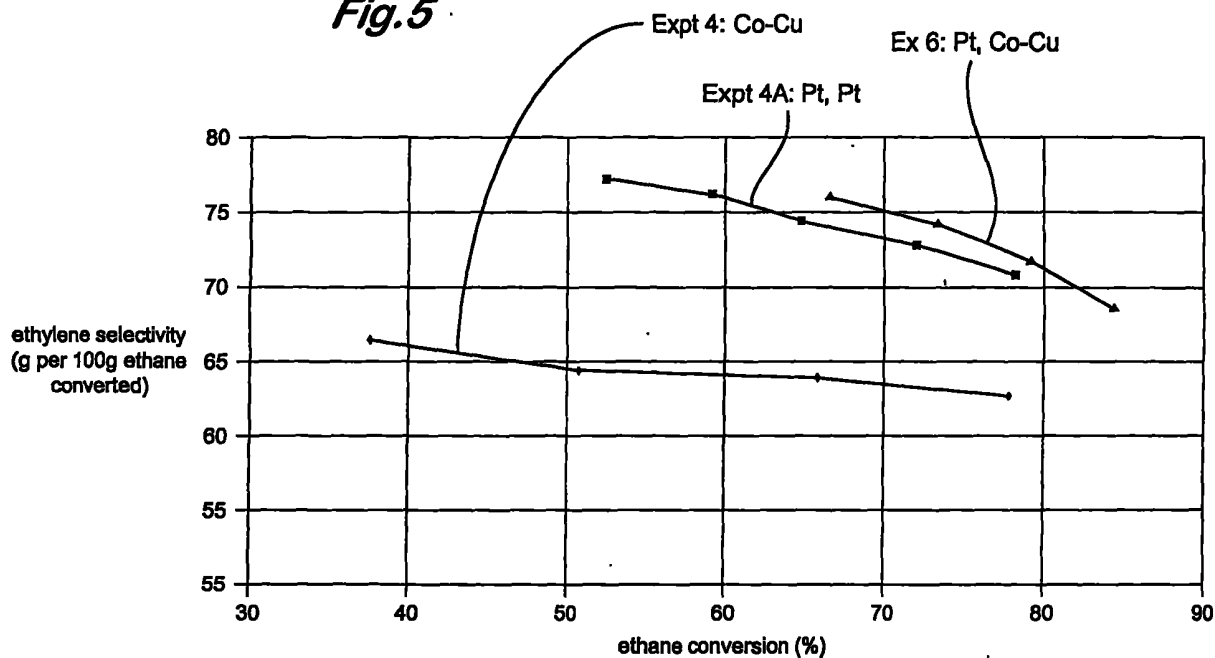
Fig. 4

5/7

88

10

Fig.5

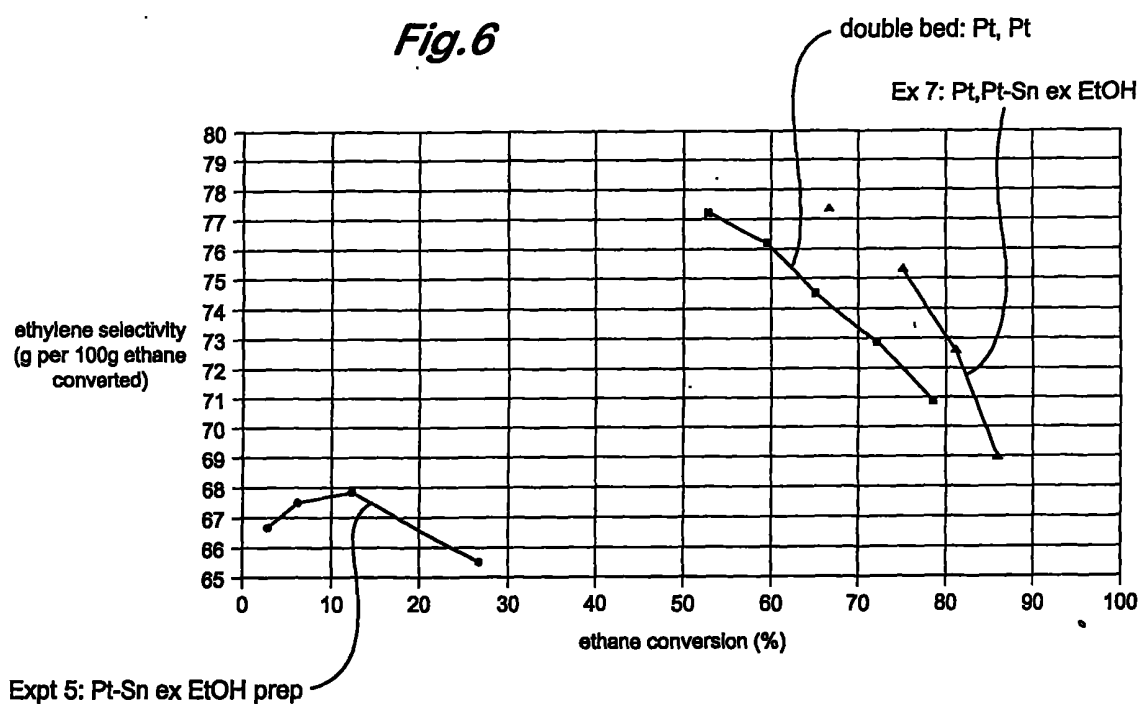


6/7

89

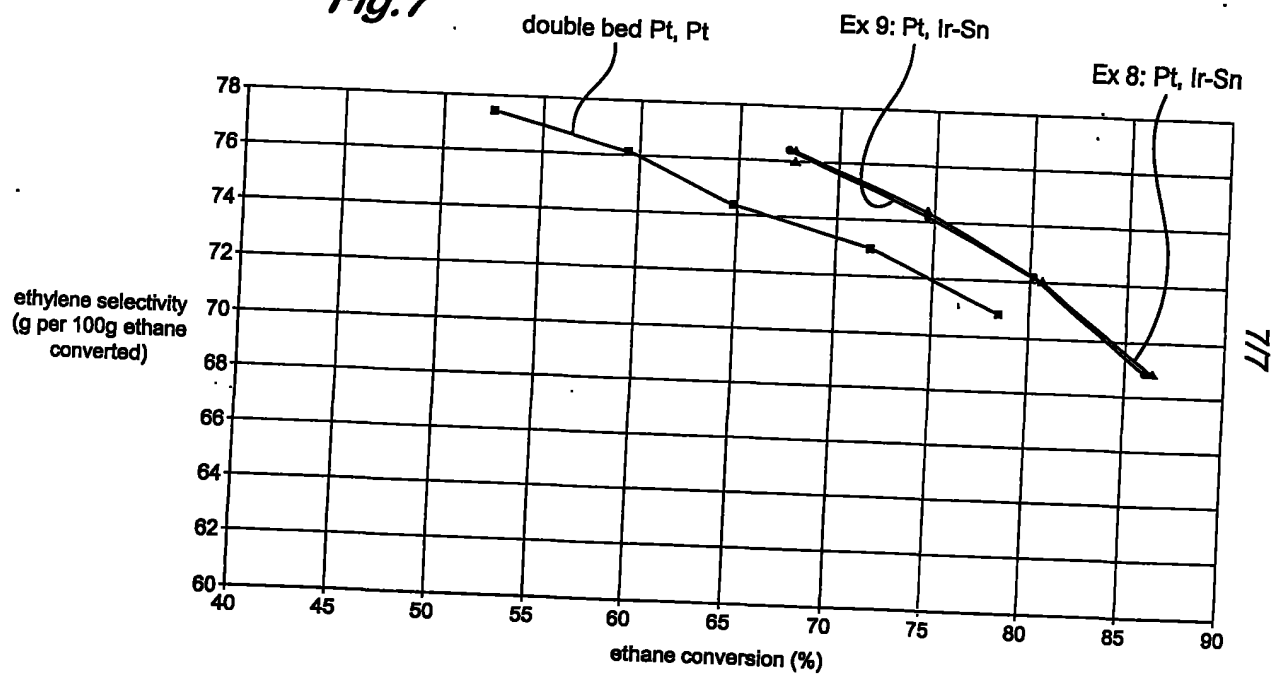
[Signature]

Fig.6



90

Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/GB 01/02822 /

91

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C11/02 C07C5/48 C10G11/22

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C10G

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	WO 00 14036 A (BP CHEMICALS LTD) 16 March 2000 (2000-03-16) claims	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 2001

Date of mailing of the international search report

06/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Van Geyt, J

SAVILLE & CO

NOTARIES PUBLIC

2 Throgmorton Avenue
London EC2N 2ER
Telephone: 0171-920 0000
Facsimile: 0171-920 0088
DX 33870 Finsbury Square

Richard Saville
Ian Campbell

Yo el infrascrito RICHARD JOHN SAVILLE Notario Público con vecindad y ejercicio en la Ciudad de Londres, Inglaterra, por Real Autoridad debidamente facultado y jurado CERTIFICO ser auténtica la firma de Don KEITH WARWICK DENBIGH, de cuya identidad doy fe, puesta al pie del instrumento anexo, por haber sido suscrita dicha firma ante mí en el día de hoy por el susodicho Señor Keith Warwick Denbigh, apoderado de la sociedad denominada BP CHEMICALS LIMITED de Londres, Inglaterra, según una escritura de poder con fecha 28 de Marzo de 1994 que ha sido exhibida ante mí el susodicho notario;

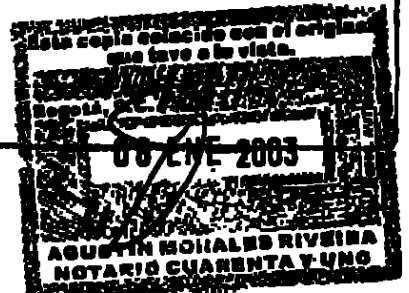
Y ADEMÁS CERTIFICO que la sede social de la sociedad está situada en Britannic House, 1 Finsbury Circus, Londres, EC2M 7BA, Inglaterra, que dicha sociedad fue incorporada el día 9 de Enero de 1924, y que la sociedad está organizada y se halla existente conforme a las leyes de Inglaterra y Gales.

EN FE Y TESTIMONIO DE LO CUAL expido el presente que firmo y sello con el de mi oficio en Londres antedicho el día veintitrés de Enero de mil novecientos noventa y seis.

R. Saville

96506

ANA MARIA SAVETTI
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
INGLES - ITALIANO - ESPAÑOL
DEL No. 158 MINJUSTICIA



93

Clarke, Modet & Co. Colombia, Ltda.

Carrera 11, N° 93-53, Of. 404 - Santa Fé de Bogotá, Colombia

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

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

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

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

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, con domicilio en Santa Fé de Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

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

Dado y firmado en

a los

días de

de

Recpto:
Dilia Maria Rodriguez D'Alaman
C.C. 41.654.422 Kyla
T.P. 20824 HINTOST.

Recpto:
- Claudia Lucia Caro Ramirez

Firma / signature

DENBIGH, Keith Warwick - by Power of Attorney

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

DENBIGH, Keith Warwick

legal representative(s) of

BP CHEMICALS LIMITED

an organization existing under the laws of

UNITED KINGDOM

and in present execution of its business activity, domiciled at Britannic House, 1 Finsbury Circus, London, EC2M 7BA, ENGLAND

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, residing in Santa Fé de Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, especially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

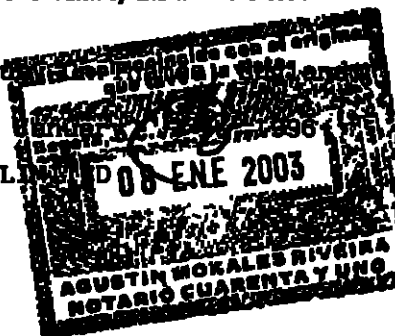
- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, vegetal varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, assignments, changes of name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

Granted and signed at

on this 23rd day of

for BP CHEMICALS LIMITED

Sunb



1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)
mayor de edad y domiciliado en _____
_____ firmó de su puño
y letra el documento que antecede.

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legal-
mente capacitado para el otorgamiento.
3. El otorgante ha firmado el referido documento en su
caracter de _____
de la persona jurídica _____

4. La citada persona jurídica con sede en _____

está legalmente constituida, que tiene actualmente
existencia legal y que el acto para el cual se ha
otorgado este poder está comprendido entre los que
constituyen su objeto social.

5. El otorgante tiene efectivamente la representación que
obstante, que esta es legítima y que está facultado
para otorgar este poder.
6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me
constan porque he tenido a la vista los siguientes
documentos auténticos:

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consul de Colom-
bia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUOS)

A los _____ días del mes de _____
de _____, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)
mayor de edad y domiciliado en _____

_____ firmó en su presencia
el documento que antecede, conoce al otorgante y que
este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consul de Colom-
bia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Consul de
Colombia debe expedir una certificación consular
dejando constancia 1) de la existencia legal de la
sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto
social, y 3) de que la persona o personas que otorgan
este poder están facultadas para hacerlo, dejando
constancia al mismo de que tuvo a la vista las
circunstancias que justifican tales circunstancias.

1. _____
(name of the person who signs the power of attorney)
of legal age and domiciled in _____
_____ set his hand on the
foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she
has legal capacity to execute the document.
3. The grantor has executed the foregoing document in
his capacity of _____
of the juridical person _____

4. The mentioned juridical person with place of business
in _____

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

5. The grantor has in fact the referred quality and that
his/her representation is legal and that he/she is
empowered to grant this power of attorney.
6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the
following authentic documents which for such purpose
were exhibited to me:

Notary Public

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

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)
of legal age and domiciled at _____

_____ signed in his presence the
foregoing document, the grantor is to him personally known and
that he/she has legal capacity to execute the document.

Notary Public

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

For all other countries the Colombian Consul must
issue a consular certification stating 1) the legal
existence of the corporation, 2) that the corporate
purposes are actually being accomplished, 3) that
the person or persons who grant this Power of
Attorney are empowered to do it. The Consul will
certify also that the documents evidencing those
circumstances were exhibited to him.





CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

SUITE 10, 140 PARK LANE, LONDON, W1Y 3DF
TELEPHONE: 071-495 4233 · TELEFAX: 071-495 4441

94

El suscrito Cónsul General de Colombia en Londres, vistos los documentos presentados ante este despacho,

CERTIFICA:

Que el señor RICHARD JOHN SAVILLE como Notario Público de Londres, autenticó la firma del Poder precedente, ejercía en la fecha sus funciones, y su firma se encuentra registrada en este Consulado General.

Que BP CHEMICALS LIMITED, es una sociedad que se encuentra debidamente registrada e incorporada en Londres y que cumple con su objeto social de acuerdo con las Leyes de este País.

Que KEITH WARWICK DENBIGH en su carácter de Representante de dicha sociedad, otorga el poder precedente y su firma está autenticada por el Notario RICHARD JOHN SAVILLE.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el contenido del mencionado documento.

Dada en Londres, Gran Bretaña, a los diecinueve (20) días del mes de febrero de mil novecientos noventa y seis (1996).

Certificación No.02/0173.

Derechos: US\$ 106,00 CANCELADOS.

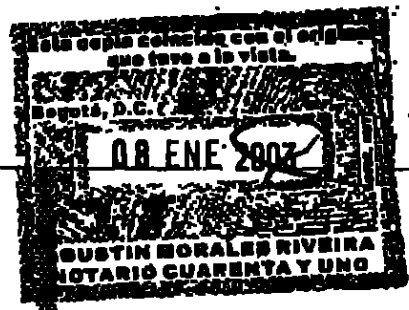
27 FEB 1996
14 PM 13
14 PM 13

OSCAR LOPEZ PULECIO
Cónsul General

[Firma manuscrita]

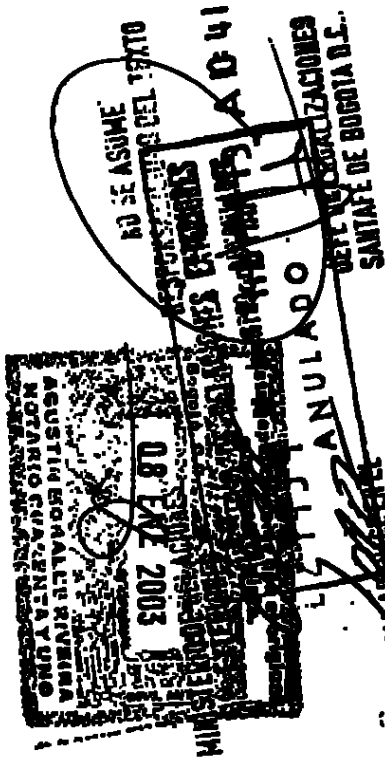


PATRICIA CASTAÑO
Segundo Cónsul



96506

ANA MARIA SA-VETTI
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
INGLES - ITALIANO - ESPAÑOL
RED. No. 188-MINJUSTICIA



CUYA FIRMA A PRESERVA
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
Cuya Firma A Preserva
Documento De Sempeña
Las Funciones Indicadas

59 JUL 27 1980
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

95

Traducción Oficial No.98508 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del Traductor al mismo tiempo que la presente. Esta Traducción ha sido preparada por Ana María Salvetti, Traductora Oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y aprobada por el Ministerio de Justicia colombiano mediante Resolución No. 158 de 1991.

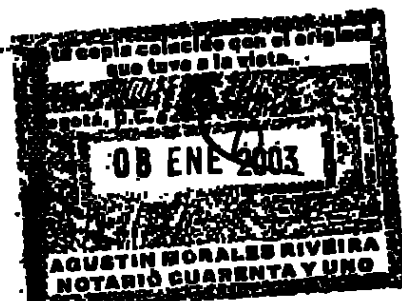
CLARKE, MODET & Co. COLOMBIA, Ltda.

Carrera 11 No. 93-53, Of. 404 - Santa fe de Bogotá, Colombia

Poder

Yo (nosotros), abajo firmante(s) Keith Warwick DENBIGH, representante(s) legales de BP CHEMICALS LIMITED, una sociedad existente bajo las leyes del Reino Unido, y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en Britannic House, 1 Finsbury Circus, London, EC2M 7BA, Inglaterra, por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, tp.20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp.36448, con domicilio en Santa fe de Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales, marcas, lemas, nombres y enseñas comerciales y denominaciones de origen, así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos de autor y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento, así como sus renovaciones o prórrogas,



97
96

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

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o contra el (ella).

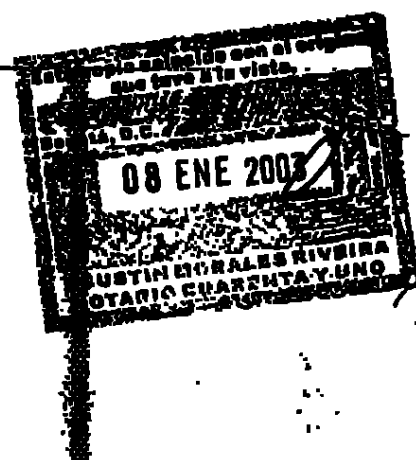
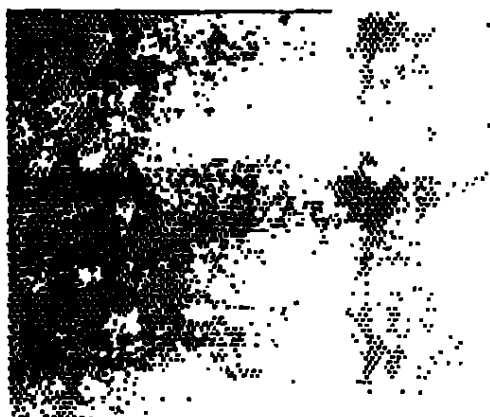
5) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.

6) Ratificar o no la agencia oficiosa.

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

Dado y firmado en Sunbury-On-Thames, Inglaterra, el 23 de enero de 1998 por BP Chemicals Limited. (Firmado), Keith Warwick DENBIGH, por Poder.

(en español): Certificación de la firma que antecede por Richard John Saville, Notario Público en ejercicio en la ciudad de Londres, fechada el 23 de enero de 1998. Adherido sobre cinta azul rey se encuentra sello notarial de oblea roja.



92

(Firmado), ilegible.

(en español): Certificación No.02/0173 del 20 de febrero de 1996 de la firma que antecede y sobre la existencia y representación de la sociedad mencionada por el Consulado de Colombia en Londres. Oscar López Pulecio, Cónsul. (Firmado), por Patricia Castaño, Segundo Cónsul. Sello consular en tinta. Legalización No.027838 del 13 de marzo de 1996 de la firma que antecede por el Ministerio de Relaciones Exteriores. (Firmado), Jefe Legalizaciones.

Es traducción fiel y completa tomada de su original, a la cual me remito.

Santa fe de Bogotá, 7 de mayo de 1996

ams/

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

98 OCT 9 AM 9:14

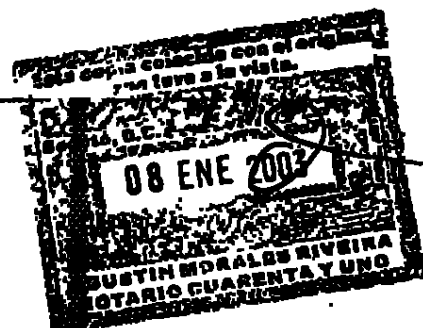
Jefe de Legalizaciones
SANTAFÉ DE BOGOTÁ D.C.

Ana Maria SaiVetti
ANA MARIA SAI VETTI
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
INGLES - ITALIANO - ESPAÑOL
DEL NO. 150 MINJUSTICIA

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

085767

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS





CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

3RD FLOOR, 16-18 GREAT TITCHFIELD STREET, LONDON W1P 7FB
TELEPHONE 020-7637 8883 • TELEFAX 020-7637 6804
E-MAIL consulco@consulco.demon.co.uk

98

El suscrito Cónsul General de Colombia en Londres, vistos los documentos presentados ante este Despacho,

CERTIFICA

Que, **RICHARD JOHN SAVILLE**, Notario Público de Londres Inglaterra, autenticó las firmas del Documento precedente y su firma se encuentra registrada en este Consulado General.

Que, **BP CHEMICALS S.N.C.**, es una Sociedad constituida, organizada y existente en Cergy Pontoise Cedex, Francia, y que cumple con su objeto social de acuerdo con las leyes de ese país.

Que, **MICHAEL PREECE**, en su calidad de Apoderado de la mencionada Sociedad debidamente autorizado, otorga el Documento precedente, y su firma se encuentra autenticada por **RICHARD JOHN SAVILLE**, Notario Público de Londres, Inglaterra, Gran Bretaña.

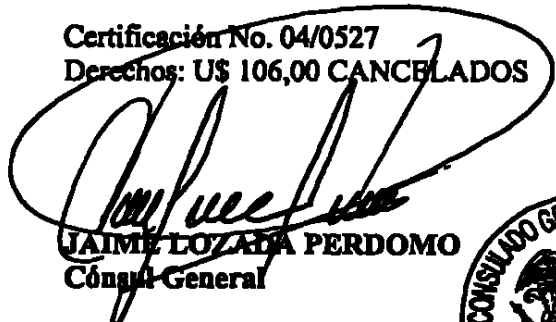
Que, **BP CHEMICALS LIMITED**, es una Sociedad constituida, organizada y existente en Londres, Inglaterra, y que cumple con su objeto social de acuerdo con las leyes de este país.

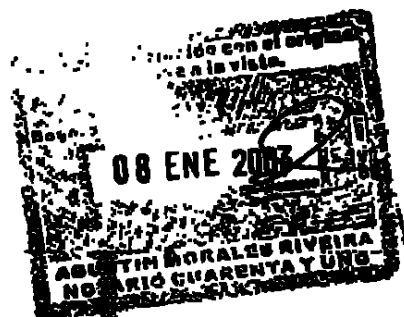
Que, **SUSAN JANET DAY**, en su calidad de Apoderada de la mencionada Sociedad debidamente autorizada, otorga el Documento precedente, y su firma se encuentra autenticada por **RICHARD JOHN SAVILLE**, Notario Público de Londres, Inglaterra, Gran Bretaña.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el contenido del mencionado documento.

Dado en Londres, Inglaterra, Gran Bretaña, a los diecisiete (17) días del mes de Abril de 2000.

Certificación No. 04/0527
Derechos: US\$ 106,00 CANCELADOS


JAIME LOZANO PERDOMO
Cónsul General



Expediente No		No de unidades	No de Folia
Item			
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA	1	✓
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones:

Contiene 1 de 1

99

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

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

Firma Responsable: ANDREA ROSSE

Fecha:



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
Apoderado
B. P. CHEMICALS LIMITED

Oficio N° 06350

ASUNTO:	Radicación N°	03-00877
	Solicitud Internacional	PCT/GB2001/02822
	Fecha inicio fase nacional	12/02/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- ☐ La solicitud no contiene la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT).
- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- ☐

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

08 AGO. 2003

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.