

03 000678 00

Radicación 03000678 00000000
Fecha (MM): 2003-01-08 16 14:36
Trámite 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTA
Dependencia 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios 04

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capitulo I		☒ Capitulo II	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre BP CHEMICALS LIMITED		IDENTIFICACIÓN
	Dirección Britannic House, 1 Finsbury Circus, London, EC2M 7BA, Gran Bretaña Nacionalidad o domicilio Londres, Gran Bretaña Lugar de constitución Gran Bretaña		CC ☐ NIT ☐ CE ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono _____ Fax _____ E. Mail _____		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre DILIA MARIA RODRIGUEZ D ALEMAN		IDENTIFICACIÓN
	Dirección Carrera 11 N° 93-43 Of 404 Santafé de Bogotá D C Teléfono 6350835 Fax 6350824 E Mail clarkemodet@clarkemodet.com.co		CC ☒ NIT ☐ CE ☐ OTRO ☐ NUMERO 41 654 882 TP 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre 1) GRIFFITHS, David, Charles, 2) LITTLE, Ian, Raymond, 3.) MESSENGER, Brian, Edward, 4.) REID, Ian, Allan, Beattie		
	Dirección 1) 75 Common Road, Claygate, Esher, Surrey KT10 0HU, Gran Bretaña, 2) 188 Manor Road North, Thames Ditton, Surrey KT7 0BQ, Gran Gretaña. 3) Honeysuckle Cottage, 32 Middle Hill, Englefield Green, Surrey TW20 0JQ, Gran Bretaña 4) 12 Crowthorne Close, Southfields, London SW18 5RX, Gran Bretaña		
	Nacionalidad o Domicilio Gran Bretaña		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No PCT/GB01/03005 Fecha Julio 4, 2001 Publicación Internacional No WO 02/04388 A1 Fecha Enero 17, 2002			
6) Título (54) PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS			
7) Clasificación Internacional (51) C07C 5/48			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	Gran Bretaña	Julio 11, 2000	0017075 3
SI ☒ NO ☐			
9) Comprobante de pago N° 02,84,823 y 03-381 Fecha Dic 18, 2002 y Ene. 2, 2003			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario Ver reverso de esta pagina			

2
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion 03000674 00000000
Fecha (MM): 2003-01-28 16:14:36
Tramite 011 OCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2009 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios 04
N C I A

417 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 02 - 84 823
FECHA DICIEMBRE 18 DE 2002

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
CLARKE MODET Y CO	COLOMBCONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4801711	18/12/2002	2,677,300 00

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

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL DE PATEXTE DE IN	378,030 00
		TOTAL	\$ 378,030 00

SOM TRESCIENTOS SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE

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

800176090-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE 05 - 301
CÓPIA ENERO 2 DE 2003

3
io
1A
Folios 04
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación 03000678 00000000
Fecha (MM) 2003-01-08 16 14:36
Trámite 011 DET-PATENT 379 PASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

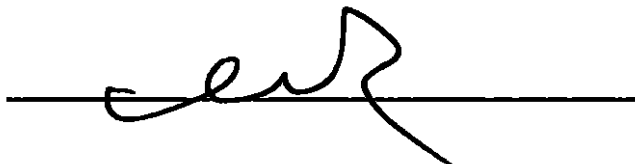
CONSTANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº PAGO	FECHA PGO	Valor PGO
CLAYE MODET Y CO	COLONBOSIGNACION	BANCO POPULAR	050 00110-6	4801714	02/01/2003	490,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT	REPARTICION	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			22,000.00
		TOTAL	\$ 22,000.00

SON VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DEL PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

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

X

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

11) FIGURA CARACTERÍSTICA.

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE DILIA RODRÍGUEZ D ALEMAN

FIRMA

C C 41 654 862 de Bogotá TP 20824 CSJ

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

213
1

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OLEFINAS

La presente invencion se relaciona con un procedimiento para la producción de olefinas a partir de una alimentación hidrocarbonada y, en particular, se relaciona con un procedimiento para la producción de olefinas mediante la combustión parcial de una alimentación hidrocarbonada

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

El cracking de hidrocarburos es un proceso endotérmico. Por tanto, ha de consumirse calor para que proceda la reacción, el cracking auto-térmico es un proceso conocido para la producción de olefinas a partir de una mezcla reactante que comprende una alimentación hidrocarbonada y un gas conteniendo oxígeno. Un ejemplo de un proceso de cracking auto-térmico se describe en EP-A-0 332 289

En el proceso de cracking auto-térmico, el calor requerido para el cracking es generado por la combustión de una parte de la alimentación hidrocarbonada original. Esto se consigue pasando una mezcla de una alimentación hidrocarbonada y un gas conteniendo 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 emplea para impulsar el cracking a olefinas del resto de la alimentación. Opcionalmente se quema también una co-alimentación de hidrógeno y el calor producido por esta reacción de combustión se utiliza igualmente para impulsar el cracking del hidrocarburo

En un proceso de cracking auto-térmico, se cree que el tiempo durante el cual la mezcla de reacción (hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno) esta en contacto con el catalizador (el tiempo de contacto) tiene un efecto sobre el rendimiento en olefinas del proceso global. El rendimiento en olefinas viene determinado por la selectividad del proceso hacia las olefinas y por el grado de conversión del hidrocarburo. Para conseguir altos rendimientos en olefinas, son convenientes una elevada selectividad y una elevada conversión. En general, la conversión del hidrocarburo aumenta a medida que lo hace el tiempo de contacto. Sin que ello suponga una limitación a una teoría en particular, se cree que ello es debido a que existe más tiempo disponible para que reaccione el hidrocarburo. Sin embargo, el incremento del tiempo de contacto tiende a tener un efecto perjudicial sobre la selectividad a olefina dado que existe mas tiempo para que la olefina producida tome parte en otras reacciones (indeseables).

Se puede obtener una indicación del tiempo de contacto midiendo la velocidad lineal de los gases de alimentación aguas arriba del catalizador a temperatura normal (273 Kelvin) y la presión operativa del proceso. Esta medición, conocida como la velocidad de alimentación superficial, se mide en centímetros por segundo (cm s^{-1}). Cuanto mayor es la velocidad de alimentación superficial, más corto es el tiempo de contacto de la alimentación para una determinada cantidad de catalizador y para una relación de aspecto dada.

De este modo, el conocimiento general indica que si se emplean altas velocidades de alimentación superficiales en un proceso de cracking auto-térmico, se reducirán de manera importante la conversión de la alimentación hidrocarbonada y el rendimiento en olefinas. En realidad, cabría esperar que la conversión y el rendimiento en olefinas se redujeran en un grado tal que no

podría conseguirse ninguna de las ventajas potenciales asociadas con la operación a altas velocidades de alimentación superficiales. Esta exposición ha sido ejemplificada a través de los procesos de deshidrogenación catalítica oxidativa del estado de la técnica. Los procesos de deshidrogenación catalítica oxidativa del estado de la técnica han sido realizados a velocidades de alimentación superficiales de hasta 265 cm s^{-1} , pero más habitualmente tales procesos se efectúan a velocidades de alimentación superficiales menores de 180 cm s^{-1} .

En US 5 639 929 se describe un proceso de deshidrogenación oxidativa que utiliza un catalizador en lecho fluidificado de Pt, Rh, Ni o Pt-Au soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ZrO_2 y velocidades totales de flujo de la alimentación de 0,5 a 2,0 SLPM (litros normales por minuto) correspondientes a velocidades de alimentación superficiales de ~ 1 a $\sim 4,1 \text{ cm s}^{-1}$ a una temperatura y presión operativa normales.

La US 5 905 180 describe un proceso de deshidrogenación catalítica oxidativa en donde las velocidades totales de flujo de la alimentación "oscilan desde 5 SLPM", correspondientes a una velocidad de alimentación superficial de $\sim 24 \text{ cm s}^{-1}$ a temperatura y presión operativa normales.

Schmidt et al (J Catal, 191, 62-74 (2000)) describen una oxidación de etano en un catalizador de Pt-Sn/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a una velocidad total de flujo de la alimentación (etano, hidrógeno y componentes reactivos con oxígeno, diluyente nitrógeno) de 4 a 16 litros normales por minuto (SLPM), correspondiente a una velocidad de alimentación superficial de ~ 22 a $\sim 88 \text{ cm s}^{-1}$ a temperatura y presión operativa normales. Se registró una pequeña caída en el rendimiento en etileno tras subir el flujo de gas a la cifra más elevada.

Holmen et al, Studies in Surf Sci and Catal, 119, 641-646 (1998)

describen el uso de catalizadores de tela metálica de Pt y Pt/Rh para la deshidrogenación oxidativa de etano. Se efectuaron experimentos a una velocidad total de alimentación del gas de 2 litros normales por minuto sobre una tela metálica de Pt/Rh, (lo cual corresponde a velocidades superficiales de hasta $\sim 265 \text{ cm s}^{-1}$ a temperatura y presión operativa normales). Aunque tales autores indican que la formación de olefinas (selectividad) se ve favorecida por tiempos de contacto cortos, también han observado que la conversión se reducía a velocidades altas, cuando se compararon con los resultados a $\sim 19 \text{ cm s}^{-1}$, salvo que se aplicara más calor exteriormente al reactor.

La WO 00/14035 describe un proceso para la oxidación parcial de hidrocarburos parafínicos para formar olefinas. El proceso se efectúa en presencia de hidrógeno y se describe el uso de velocidades espaciales horarias del gas, mayores de $50\,000 \text{ h}^{-1}$ y en general menores de $6\,000\,000 \text{ h}^{-1}$. En uno de los ejemplos, se describe la oxidación parcial de etano en presencia de hidrógeno y de un catalizador de Pt/Cu soportado sobre material cerámico a velocidades de alimentación del gas de hasta 42 litros normales por minuto y a una presión de 1,68 bares absolutos. Esto corresponde a velocidades de alimentación superficiales de hasta $\sim 164 \text{ cm s}^{-1}$ a temperatura y presión operativa normales.

La US 4 940 826 describe un proceso de deshidrogenación catalítica oxidativa con una corriente hidrocarbonada consistente en etano, propano o butano o mezclas de los mismos en un monolito de platino soportado sobre cordierita o en un lecho de esferas de platino sobre alumina. Las velocidades totales de flujo de la alimentación oscilan entre 16 y 55 litros normales por minuto, correspondientes a velocidades de alimentación superficiales de ~ 45 a $\sim 180 \text{ cm s}^{-1}$ a temperatura y presión operativa normales.

En US 5.382 741 se describe un proceso de deshidrogenación catalítica oxidativa realizado a presiones elevadas (10 bares manométricos) sobre platino y paladio soportados en un monolito de espuma o sobre un lecho de esferas de alumina. Las alimentaciones hidrocarbonadas ejemplificadas son propano y nafta. Las velocidades totales de flujo de la alimentación oscilan entre 2,1 SLPM a 1 bar absoluto y 280 SLPM a 11 bares absolutos, correspondientes a velocidades de alimentación superficiales de ~ 44 a ~ 240 cm s^{-1} a temperatura y presión operativa normales.

El uso de velocidades de alimentación superficiales más altas proporciona la ventaja de que el proceso de cracking auto-térmico puede ser efectuado empleando un menor número de reactores y también con un menor riesgo de retorno de la llama.

De este modo, sería deseable poder realizar un proceso de cracking auto-térmico empleando velocidades de alimentación superficiales mayores que las utilizadas hasta ahora pero sin incurrir con ello en un deterioro importante en la conversión de la alimentación hidrocarbonada y en el rendimiento en olefinas. En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de una olefina, cuyo procedimiento comprende quemar parcialmente, en una zona de reacción, una mezcla de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno en presencia de un catalizador que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible para producir la olefina, caracterizado porque la velocidad de alimentación superficial de dicha mezcla es de por lo menos 300 s^{-1} a temperatura y presión operativa normales.

objetivo a lograr

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de una olefina, cuyo

-7-

procedimiento comprende quemar parcialmente, en una zona de reacción, una mezcla de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno en presencia de un catalizador que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible para producir la olefina caracterizado porque la velocidad de alimentación superficial de dicha mezcla es de por lo menos 250 cm s^{-1} a temperatura y presión operativa normales y porque el catalizador está soportado sobre un soporte catalítico

La velocidad de alimentación superficial de la mezcla de hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno puede ser cualquier velocidad de alimentación superficial que resulte práctica, pero cuando el catalizador es un catalizador no soportado, es de por lo menos 300 cm s^{-1} y, cuando el catalizador es un catalizador soportado, es de por lo menos 250 cm s^{-1}

Preferentemente, la velocidad de alimentación superficial de la mezcla de hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno es de 300 cm s^{-1} a 5000 cm s^{-1} . Mas preferentemente, la velocidad de alimentación superficial es de 500 cm s^{-1} a 3000 cm s^{-1} , incluso más preferentemente de 600 cm s^{-1} a 2000 cm s^{-1} y aún más particularmente de 600 cm s^{-1} a 1200 cm s^{-1} por ejemplo de 600 cm s^{-1} a 700 cm s^{-1}

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.

Por otro lado, el uso de una elevada velocidad de alimentación superficial en combinación con una elevada velocidad espacial horaria del gas proporciona la ventaja de que se reduce al mínimo la cantidad requerida de catalizador.

y/o el tamaño del reactor o reactores que se necesitan para llevar a cabo el proceso de cracking auto-térmico. Por tanto, convenientemente, cuando la velocidad de alimentación superficial es mayor de 300 cm/s la velocidad espacial nominal del gas es con preferencia mayor de 200 000/h.

En una modalidad preferida de la presente invención, a la zona de reacción se alimenta hidrógeno de forma conjunta 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.

Convenientemente, se ha comprobado que el uso de una co-alimentación de hidrógeno permite, para un caudal de alimentación dado, utilizar velocidades de alimentación superficiales mayores que cuando el procedimiento se efectúa en ausencia de hidrógeno.

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

-10-

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 catalizador es cualquier catalizador que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible Adecuadamente, el catalizador puede ser 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 0,5 a 10% en peso, por ejemplo, 1-5% en peso, tal como 3-5% en peso

TS
14

Cuando se emplea un metal del Grupo VIII, con preferencia se emplea en combinación con al menos un promotor. 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 el metal de transición un metal diferente 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. 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 VIIIB 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.

En una modalidad de la presente invención, el catalizador comprende un solo metal promotor seleccionado de Grupo IIIA, Grupo IVA, Grupo VB y de la serie de metales de transición. Por ejemplo, el catalizador puede comprender como componente catalítico, rodio, platino o paladio y, como promotor, un metal seleccionado del grupo consistente en Ga, In, Sn, Ge, Ag, Au o Cu. Ejemplo preferidos de catalizadores incluyen Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge,

16
15

Pd/Cu y Rh/Sn. Entre estos, los más preferidos son Pt/Cu y Pt/Sn.

Cuando se emplean catalizadores de Rh, Pd o Pt, el 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 o IVA 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 0,2-4 y muy particularmente de 1 0,5-2. 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 0,3-1,5.

En otra modalidad de la presente invención, el promotor comprende al menos dos metales seleccionados de Grupo IIIA, Grupo IVA y de la serie de metales de transición. Por ejemplo, cuando el catalizador comprende platino, este se puede promover con dos metales de la serie de metales de transición, por ejemplo, paladio y cobre. Dichos catalizadores de Pt/Pd/Cu pueden comprender paladio en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, con preferencia de 0,01 a 2% en peso y más preferentemente de 0,01 a 1% en peso. La relación atómica de Pt a Pd puede ser de 1 0,1-10, con preferencia de 1 0,5-8, y más preferentemente de 1 1-5. La relación atómica de platino a cobre es con preferencia de 1 0,1-3, más preferentemente de 1 0,2-2 y en particular de 1 0,5-1,5.

Alternativamente, cuando el catalizador comprende platino, este puede ser promovido con un metal de transición y con otro metal seleccionado del Grupo IIIA o Grupo IVA de la Tabla Periódica. En dichos catalizadores, el

catalizador puede estar presente en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, con preferencia de 0,01 a 2% en peso y mas preferentemente de 0,05 a 1% en peso basado en el peso total de dichos catalizadores. La relacion atómica de Pt a Pd puede ser de 1 0,1-10, con preferencia de 1 0,5-8 y más preferentemente de 1 1-5. La relación atómica de Pt al metal del Grupo IIIA o IVA puede ser de 1 0,1-60, con preferencia de 1 0,1-50. Preferentemente, el metal de Grupo IIIA o IVA es Sn o Ge, más preferentemente Sn.

Para evitar dudas, el metal de Grupo VIII y el promotor en el catalizador pueden estar presentes en cualquier forma, por ejemplo, como un metal, o bien en forma de un compuesto metálico, tal como un óxido.

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 catalítica final. De este modo, puede que las concentraciones nominales de metal tengan que variarse para asegurar que se consigan las concentraciones reales de metal.

El catalizador usado en la presente invención puede estar sin soportar. Por ejemplo, el catalizador puede encontrarse en forma de una tela metálica. Con preferencia, sin embargo, el catalizador usado en el procedimiento de la presente invención puede ser un catalizador soportado. 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), alumina (alfa- Al_2O_3), zirconia estabilizada con itria, titanato de aluminio, niascon y zirconil-fosfato de calcio y, en particular, alumina.

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 estar 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

18

Las espumas ceramicas preferidas incluyen espumas de alumina

Alternativamente, el soporte puede estar presente como una capa fina o como un recubrimiento sobre otro sustrato

Soportes preferidos incluyen espuma de silicato de litio aluminio revestido por lavado con gamma-alumina y esferas de alumina

El catalizador usado en la presente invención se puede preparar por cualquier metodo conocido en la técnica. Por ejemplo, se pueden usar métodos de gelificación y técnicas de impregnación en humedo. 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.

El catalizador puede estar en forma de un lecho fluidificado o fijo. Con preferencia, se emplea un catalizador en lecho fijo.

El procedimiento de la presente invención se puede efectuar adecuadamente a una temperatura en la salida del catalizador del orden de 600 a 1200°C, con preferencia de 850 a 1050°C y mas preferentemente de 900 a 1000°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

El grado de conversión de hidrocarburo en el procedimiento de la presente invención puede ser influenciado por factores tales como la naturaleza de la composición de alimentación, las condiciones del procedimiento, la composición del catalizador, el reactor y, en particular, las pérdidas de calor del reactor. Altas pérdidas de calor pueden conducir a una menor conversión del hidrocarburo dado que parte de la energía generada por la reacción de combustión exotérmica se pierde al medio ambiente en lugar de utilizarse para convertir el hidrocarburo a olefina. Puede utilizarse un calentamiento externo alrededor de la zona de reacción para reducir al mínimo las pérdidas de calor y aproximarse a una operación adiabática. En el procedimiento de la presente invención, la conversión del hidrocarburo es en general de al menos 30 moles por ciento, con preferencia de al menos 50 moles por ciento, más preferentemente de al menos 60 moles por ciento, tal como al menos 70 moles por ciento.

La selectividad a olefina en el procedimiento de la presente invención puede variar en función de factores tales como la naturaleza de la composición de alimentación, las condiciones del procedimiento, la composición del catalizador y el reactor. En el procedimiento de la presente invención, la selectividad a olefina es normalmente de al menos 60 g por 100 g de hidrocarburo convertido, preferentemente

21
20

de al menos 70 g por 100 g de hidrocarburo convertido

La invención será ilustrada ahora a modo de ejemplo únicamente 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 1 muestra un aparato 10 que comprende un reactor de cuarzo 12 rodeado por un horno 14 calentado eléctricamente. 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, dentro del reactor 12 se sitúa un catalizador 20 capaz de soportar la combustión más allá de límite de inflamabilidad rico en combustible. El catalizador 20 se coloca entre un par de pantallas térmicas de espuma cerámica 22, 24.

El horno 14 se regula para reducir al mínimo las pérdidas de calor y los reactantes se introducen en el reactor por la línea 26. En la práctica, a medida que los reactantes entran en contacto con el catalizador 20, parte de la alimentación hidrocarbonada se quema para producir agua y óxidos de carbono. La co-alimentación opcional de hidrógeno se quema también para producir agua. Ambas reacciones de combustión son exotérmicas y el calor producido a partir de las mismas se emplea para impulsar el cracking del hidrocarburo para producir la olefina.

Experimentos de preparación de catalizadores

Experimento 1- Preparación del catalizador A (0,7% en peso Pt)

El catalizador se preparó impregnando un soporte de espuma de silicato de litio/aluminio (12 poros por centímetro, de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) que tiene un revestimiento por lavado de alumina de alta porosidad (HPA) en

22/
24

una solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. La solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ se preparó con sal suficiente para conseguir una carga nominal de Pt de 0,7% en peso. La cantidad de sal utilizada fue aquella que conseguía la carga diana final en el caso de que el material de soporte absorbiera el 100% de metal platino en la sal. El $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ se disolvió en un volumen de agua desionizada equivalente a tres veces el volumen aparente del material de soporte. El soporte se impregnó con la solución de platino, se secó en aire a 120°C durante alrededor de 30 minutos y luego se calcinó en aire a 450°C durante 30 minutos más. Se dejó entonces enfriar el soporte a temperatura ambiente y se repitió el ciclo de impregnación-secado-calcinación hasta que se absorbió la totalidad de la solución de platino en el soporte (se necesitaron 3-4 ciclos). El catalizador se calcinó entonces en aire a 1 200°C durante 6 horas (aumentándose la temperatura desde 450°C a 1 200°C a una velocidad de 2°C/min).

Experimento 2- Preparación del catalizador B (3% en peso Pt)

Se repitió el procedimiento del Experimento 1 empleando una solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ de concentración suficiente para conseguir una carga nominal de Pt de 3% en peso.

Experimento 3- Preparación del catalizador C (5% en peso Pt)

Se repitió el procedimiento del Experimento 1 empleando una solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ de concentración suficiente para conseguir una carga nominal de Pt de 5% en peso.

Experimento 4- Preparación del catalizador D (3% en peso Pt, 1% en peso Cu)

El catalizador se preparó impregnando un soporte de espuma de silicato de litio-aluminio (12 poros por centímetro, de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) que tiene un revestimiento por lavado de HPA con una solución de 1)

$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Antes del proceso de impregnación, el soporte de espuma LAS-HIPA se calcinó en aire a 1200°C

Las soluciones de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada se prepararon con sal suficiente para conseguir cargas nominales de Pt y Cu de 3% en peso y 1% en peso, respectivamente. La cantidad de sal disuelta fue equivalente a la necesaria para conseguir la carga diana final de platino y cobre en el caso de que se recuperara el 100% del platino y cobre en el catalizador final. Los volúmenes de agua desionizada utilizados para las soluciones fueron iguales a tres veces el volumen aparente del material de soporte.

Alternativamente, el soporte se impregnó con las soluciones conteniendo platino y cobre. Entre cada impregnación, el soporte se secó en aire a 120°C durante alrededor de 30 minutos, se calcinó en aire a 450°C durante 30 minutos más y luego se enfrió a temperatura ambiente para la posterior impregnación. Se repitieron los ciclos de impregnación-secado-calcinación hasta que se absorbieron todas las soluciones de impregnación en el soporte.

El soporte impregnado se secó entonces y luego se calcinó finalmente en aire durante 6 horas a 600°C . Inmediatamente antes de utilizarse en la reacción de cracking auto-térmico, el catalizador se redujo in situ empleando alrededor de 2 nl/min de hidrógeno y 2 nl/min de nitrógeno. La temperatura de reducción se mantuvo durante 1 hora en 750°C .

Experimento 5- Preparación del catalizador E (3% en peso Pt, 1% en peso Cu)

Se repitió el procedimiento del Experimento 4 excepto que la calcinación final en aire se realizó a 1200°C .

Experimento 6- Preparación del catalizador F (3% en peso Pt, 1% en peso Cu)

Se repitió el procedimiento del Experimento 4, excepto que las

23

calcinationes finales en aire se realizaron a 1 200°C y se omitió la etapa de reducción

Experimento 7- Preparación del catalizador G (2% en peso Pt, 4% en peso Sn)

Se repitió el procedimiento de Experimento 4 empleando una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ de concentración suficiente para proporcionar una carga nominal de Pt de 2% en peso y una solución de SnCl_4/HCl dil de concentración suficiente para proporcionar una carga nominal de Sn de 4% en peso

Experimento 8- Preparación del catalizador H (4% en peso Pt, 4% en peso Sn)

Se repitió el procedimiento de Experimento 4 empleando una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ de concentración suficiente para proporcionar una carga nominal de Pt de 4% en peso y una solución de SnCl_4/HCl dil de concentración suficiente para proporcionar una carga nominal de Sn de 4% en peso

Ejemplo 1- Cracking auto-térmico de etano en presencia de hidrógeno a presión atmosférica

Los catalizadores A a H preparados en los experimentos 1 a 8 anteriores y que tienen dimensiones de 15 mm de diámetro por 30 mm de profundidad, una porosidad de 12 poros por centímetro y un volumen de 5,30 cm³, se colocaron en un aparato como el descrito en la Figura 1. El reactor tenía un diámetro interno de 15 mm. Se pusieron en contacto oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno como diluyente (10% en volumen) con el catalizador bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1 siguiente. La relación de hidrógeno a oxígeno fue de 2 l (v/v), la relación de oxígeno alimentación de etano fue de 0,65 (p/p) (1,00 2,04) v/v. La reacción se efectuó a presión atmosférica.

La composición de producto fue analizada mediante un aparato de cromatografía de gases acoplado con detectores de la

conductividad térmica y de la ionización a la llama. Las velocidades de alimentación de los gases se controlaron mediante controladores térmicos del flujo másico (de Bronkhorst Hi Tec)

El horno calentado eléctricamente que rodea al reactor y al catalizador se reguló en 850°C para reducir al mínimo las pérdidas de calor de la zona de catalizador/reacción

A partir del análisis de la alimentación y de las velocidades de flujo y composiciones del producto se calcularon los siguientes parámetros

Conversión

Conversión de etano % = $\frac{\text{etano alimentado (g/min)} - \text{etano en efluente (g/min)}}{\text{etano alimentado (g/min)}} \times 100$

Conversión de oxígeno % = $\frac{\text{oxígeno alimentado (g/min)} - \text{oxígeno en el efluente (g/min)}}{\text{oxígeno alimentado (g/min)}} \times 100$

Cambio en la conversión de etano (%(cm/s)) = $\frac{(\text{conversión de etano @ velocidad más alta}) - (\text{conversión de etano @ velocidad más baja})}{\text{velocidad más alta (cm/s)} - \text{velocidad más baja (cm/s)}}$

Cambio en la conversión de oxígeno (% (cm/s)) = $\frac{(\text{conversión de oxígeno @ velocidad mas alta}) - (\text{conversión de oxígeno @ velocidad más baja})}{\text{velocidad más alta (cm/s)} - \text{velocidad mas baja (cm/s)}}$

Selectividad

Selectividad a etileno = $100 \times \frac{\text{etileno en producto (g/min)}}{\text{etano en alimentación (g/min)} - \text{etano en producto (g/min)}}$

(g por 100 g de etano etano en alimentación (g/min)-etano en producto (g/min))

Folio 26
Hap en blanco



[Handwritten signature]

25

convertido)

Rendimiento

Rendimiento en etileno = $100 \times \frac{\text{etileno en producto (g/min)}}{\text{etano en alimentación (g/min)}}$
(g por 100 g de etano
alimentado)

Los resultados se ofrecen en la Tabla 1

La Tabla 1 demuestra claramente que la disminución de la conversión a olefina tras aumentar la velocidad de alimentación superficial es de alrededor de 200 a 670 cms⁻¹ es relativamente pequeña.

~~3~~

44

Experimento 9- Preparación del catalizador I (3% en peso Pt)

El catalizador se preparó impregnando esferas de alumina (1,8 mm de diámetro, de Condea) con una solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. Antes de la impregnación, las esferas se calcinaron en aire a 1 200°C durante 6 horas para eliminar cualquier porosidad residual.

La solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ en agua desionizada se preparó con sal suficiente para conseguir una carga nominal de Pt de 3% en peso. La cantidad de sal disuelta fue equivalente a la necesaria para conseguir la carga diana final de platino en el caso de que se recuperara el 100% del platino en el catalizador final. El volumen de agua desionizada usado para la solución fue igual al volumen aparente del material de soporte.

El soporte se impregnó con la solución de platino, se secó en aire a 120°C durante alrededor de 30 minutos, se calcinó luego en aire a 450°C durante 30 minutos más y se enfrió entonces a temperatura ambiente. Se repitió el ciclo de impregnación-secado-calcinación hasta que se absorbió la totalidad de la solución de platino en el soporte (se necesitaron 1-2 ciclos). Después de la calcinación final a 450°C, el catalizador se calcinó de nuevo en aire a 1 200°C durante 6 horas (aumentándose la temperatura desde 450°C a 1 200°C a una velocidad de 5°C/min) y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Experimento 10- Preparación del catalizador J (3% en peso Pt, 1% en peso de Cu)

El catalizador se preparó impregnando esferas de alúmina (1,8 mm de diámetro, de Condea) con soluciones de 1) $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y 2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Antes de la impregnación, las esferas se calcinaron en aire a 1 200°C durante 6 horas para eliminar cualquier porosidad residual.

Las soluciones de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada se

prepararon con sal suficiente para conseguir cargas nominales de Pt y Cu de 3% en peso y 1% en peso, respectivamente. La cantidad de sal disuelta fue equivalente a la necesaria para conseguir la carga diana final de platino y cobre en el caso de que se recuperara el 100% del platino y cobre en el catalizador final. Los volúmenes de agua desionizada usados para las soluciones fueron iguales al volumen aparente del material de soporte.

El soporte se impregnó alternativamente con las soluciones de platino y cobre. Entre cada impregnación, se secó el soporte en aire a 120°C durante alrededor de 30 minutos, se calcinó en aire a 450°C durante 30 minutos más y luego se enfrió a temperatura ambiente para la posterior impregnación. Se repitieron los ciclos de impregnación-secado-calcinación hasta que se absorbieron todas las soluciones de impregnación sobre el soporte.

Después de la calcinación final a 450°C, el catalizador se calcinó de nuevo en aire a 600°C durante 6 horas (aumentándose la temperatura desde 450°C a 5°C/min) y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Antes de utilizarse en la reacción de cracking auto-térmico, el catalizador se redujo empleando alrededor de 2 nl/min de hidrógeno y 2 nl/min de nitrógeno y a una temperatura de 750°C. Esta temperatura de reducción se mantuvo durante 1 hora, tras lo cual el catalizador se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo nitrógeno y luego fue transferido al reactor.

Experimento 11- Preparación del catalizador K (1% en peso Pt, 4% en peso de Sn)

Se repitió el procedimiento de Experimento 10 empleando una solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ de concentración suficiente para proporcionar una carga nominal de Pt de 1% en peso y una solución de SnCl_2/HCl dil de concentración suficiente para proporcionar una carga nominal de Sn de 4% en peso.

Experimento 12- Preparación del catalizador L (3% en peso Pt)

El catalizador se preparo por el procedimiento de Ejemplo 9 excepto que se utilizó un soporte de espuma de silicato de litio/aluminio (12 poros por centímetro, de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) en lugar de la alúmina y el $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ se disolvió en un volumen de agua desionizada equivalente a tres veces el volumen aparente del material de soporte

Experimento 13- Preparación del catalizador M (3% en peso Pt, 1% en peso de Cu)

Se repitió el procedimiento de Experimento 10 empleando una solución de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ de concentración suficiente para proporcionar una carga nominal de Pt de 3% en peso y una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de concentración suficiente para proporcionar una carga nominal de Cu de 1% en peso. Además, las esferas de alúmina fueron sustituidas por una espuma de silicato de litio-aluminio (12 poros por centímetro, de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) y los volúmenes de agua desionizada utilizados para las soluciones de platino y cobre fueron equivalentes a tres veces el volumen aparente del material de soporte

Ejemplo 2 – cracking auto-térmico de etano en presencia de hidrógeno a presión elevada

Los catalizadores I a K preparados en los Experimentos 9 a 11 anteriores y que tienen dimensiones de 15 mm de diámetro por 60 mm de profundidad y un volumen de $10,60 \text{ cm}^3$, se colocaron en un reactor metálico (diámetro interno 15 mm) con un revestimiento de cuarzo y provisto de una camisa de presión. Los catalizadores I a K se ensayaron como lechos empacados de esferas soportados 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 catalizador L, preparado como en el Experimento 12 anterior, se ensayó en un lecho de espuma cerámica dentro de un reactor metálico provisto de una camisa de presión (diámetro del lecho 18 mm, profundidad del lecho 60 mm, volumen del lecho 15,27 cm)

El catalizador M, preparado como en el Ejemplo 13 anterior, se ensayó como un lecho de espuma cerámica en un reactor metálico revestido con cuarzo y provisto de una camisa de presión (diámetro del lecho 15 mm, profundidad del lecho 60 mm, volumen del lecho 10,60 cm³)

La camisa de presión no estaba calentada exteriormente

Los catalizadores (I-M) se calentaron a 200°C aproximadamente bajo nitrógeno a la presión de reacción. Se pusieron entonces en contacto oxígeno, etano, hidrógeno y nitrógeno como diluyente (10% en volumen) precalentados a 180-200°C con el catalizador bajo las condiciones indicadas en la siguiente Tabla 2. La relación de hidrógeno a oxígeno fue de 2:1 (v/v), la relación de oxígeno etano alimentado para los catalizadores I-K y M fue de 1:1,77 v/v, la relación de oxígeno etano alimentado para el catalizador K fue de 1:2,34 v/v. Las presiones de reacción se ofrecen en la Tabla 2.

La composición de producto fue analizada mediante un aparato de cromatografía de gases equipado con detectores de la conductividad térmica y de la ionización a la llama. Las velocidades de alimentación de los gases se controlaron mediante controladores térmicos del flujo másico (de Bronkhorst Hi Tec BV).

A partir del análisis de las velocidades de flujo y composiciones de la alimentación y del producto, se calcularon las conversiones de etano y oxígeno,

la selectividad a etileno y el rendimiento en etileno, empleando las ecuaciones ofrecidas en el Ejemplo 1

Los resultados se indican en la tabla 2

Tabla 2

	Catalizador I (3 % en peso Pt)		Catalizador J (3 % en peso Pt, 1% en peso Cu)		Catalizador K (1 % en peso Pt, 4% en peso Sn)		Catalizador L (3 % en peso Pt)		Catalizador M (3 % en peso Pt, 1% en peso Cu)	
Temperatura precalentamiento (°C)	186	191	191	194	178	195	217	257	164	186
Temperatura cara catalizador (°C)	925	900	1041	1045	1054	1045	298	300	340	265
Temperatura salida catalizador (°C)	898	944	944	990	886	1019	911	897	850	969
Cambio temperatura parte frontal		-25		4		-9		2		-75
Cambio temperatura base		46		46		133		-14		119
Temperatura adiabática	717	799	794	820	766	854	738	770	707	804
Pérdida calor %	39 47	18 58	24 50	16 10	33 74	10 14	15 50	16 14	42 03	23 16
Presión (bares absolutos)	1,3	1,3	1,3	1 44	13	1 3	1,8	1,8	1,3	1,3
Velocidades alimentación										
Total (nl/mm)	40 00	109 74	94 68	147 81	38 46	144,16	104 59	257 02	35 61	123 62
GSHV (h)	226354	621001	535779	836433	217639	815779	411013	1010025	201511	699546
Velocidad gas superficial * (cm/s)	290	796	687	968	279	1046	381	935	258	897
Conversiones										
Etano (%)	56 14	79,98	77,78	84,7	69 44	92 68	65,7	67,56	52,99	80,75
Oxígeno (%)	95 86	94,52	97 02	96 82	98,41	98 06	96,98	95,97	95,98	95,19
Rendimiento etileno (g por 100 g etano alimentado)	41 36	52,39	54,07	55 13	52 11	55 91	44,21	44,03	38 84	49 27
Selectividad a etileno (g por 100 g etano convertido)	73 68	65,84	69,51	65,09	75 04	60,33	67,30	65,16	73,30	61,01

*a temperatura y presión operativa normales

A partir de la Tabla 2 es evidente que el uso de velocidades de alimentación superficiales por encima de 250 cm/s con catalizadores soportados produce conversiones a etileno y rendimientos en etileno aceptables Puede

apreciarse que en estos ejemplos la pérdida de calor a las velocidades de alimentación superficiales más bajas es grande (sin calentamiento externo para compensar las pérdidas al entorno inmediato del catalizador) A medida que se aumenta la velocidad de alimentación superficial, las pérdidas de calor disminuyen y las pérdidas al entorno inmediato llegan a ser menos importantes como una fracción de la entalpía de los productos Como consecuencia, se observa que la conversión de etano sube y los rendimientos en etileno se mantienen

Experimentos 14-15-Preparación de catalizadores N y P

Los catalizadores N y P se prepararon cada uno de ellos por el procedimiento del Experimento 10 excepto que (i) se emplearon soluciones de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ y $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ de concentración suficiente para conseguir cargas nominales de Pt y Pd para cada catalizador como las indicadas en la Tabla 3, (ii) se utilizó un soporte de espuma de silicato de litio-aluminio (12 poros por centímetro de Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) en lugar de las esferas de alúmina, (iii) los volúmenes de agua desionizada usados para las soluciones de platino y paladio fueron iguales a tres veces el volumen aparente del material de soporte y (iv) no existió tratamiento de reducción con hidrógeno

Ejemplo 3 – Cracking auto-térmico de etano en ausencia de hidrógeno a presión atmosférica

Los catalizadores N y P preparados en los experimentos 14 y 15 anteriores y que tienen las dimensiones y el volumen que se indican en la Tabla 3, se colocaron en un reactor metálico (diámetro interno 15 mm) provisto de un revestimiento de cuarzo Se pusieron entonces en contacto oxígeno, etano y nitrógeno con el catalizador en las condiciones indicadas en la siguiente Tabla 3 La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica

La composición del producto fue analizada por un aparato de cromatografía de gases equipado con detectores de la conductividad térmica y de la ionización a la llama. Las velocidades de alimentación de los gases se controlaron mediante controladores térmicos del flujo másico (de Bronkhorst Hi Tec BV).

A partir del análisis de las velocidades de flujo y de las composiciones de la alimentación y del producto, se calcularon las conversiones de etano y oxígeno, la selectividad a etileno y el rendimiento en etileno, empleando las ecuaciones indicadas en el Ejemplo 1.

Tabla 3

	Catalizador N		Catalizador P	
Pt (% en peso)	0,23	0,23	2,06	2,06
Pd (% en peso)	0,11	0,11	0,38	0,38
Volumen catalizador (cm ³)	5,30	5,30	5,30	5,30
Profundidad catalizador (mm)	30	30	30	30
Diámetro catalizador (mm)	15	15	15	15
Temperatura precalentamiento (°C)	150	150	150	150
Temperatura cara catalizador (°C)	562	409	544	531
Temperatura salida catalizador (°C)	853	886	828	996
Cambio temperatura parte frontal (°C)		-153		-13
Cambio temperatura base (°C)		33		168
Temperatura adiabática (°C)	712	786	701	894
Perdida calor (%)	29,86	10,41	31,72	10,35
Etano oxígeno (v/v)	1,93	1,96	1,93	1,59
Nitrógeno oxígeno (v/v)	0,42	0,43	0,42	0,15
Velocidad alimentación total (nl/min)	13,63	38,99	13,63	38,98
GHSV (/h)	154260	441277	154260	441163
Velocidad gas superficial * (cm/s)	129	368	129	368
Conversion de etano (%)	67 68	83 28	61,02	98 61
Conversión de oxígeno (%)	98,62	98,54	98,8	99,66
Rendimiento etileno (g por 100 g etano alimentado)	39,26	47,84	37,44	35,71
Selectividad a etileno (g por 100 g etano convertido)	58,15	57,32	60,17	36,17

* a temperatura y presión operativa normales

27

REIVINDICACIONES

1 - Procedimiento para la producción de una olefina, cuyo procedimiento comprende quemar parcialmente, en una zona de reacción, una mezcla de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno en presencia de un catalizador que (es) capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad ^{sea} rico en combustible para producir la olefina, caracterizado porque la velocidad de alimentación superficial de dicha mezcla es de por lo menos 250 cm s^{-1} a temperatura y presión operativa normales, con la condición de que cuando el catalizador es un catalizador no soportado la velocidad de alimentación superficial de dicha mezcla es de por lo menos 300 cm s^{-1} a temperatura y presión operativa normales

→ Mala Traducción

2 - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la velocidad de alimentación superficial de la mezcla de hidrocarburo y gas conteniendo oxígeno es de 300 a 5000 cm/s

3 - Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el hidrocarburo es una alimentación hidrocarbonada que contiene parafinas con al menos dos átomos de carbono

4 - Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el hidrocarburo se elige del grupo consistente en etano, propano, butano, nafta, gasóleo, gasóleo de vacío y mezclas de los mismos

5 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 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

6 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,



caracterizado porque se co-alimenta hidrógeno en la zona de reacción

7 - Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación de hidrógeno a gas conteniendo oxígeno es de 0,2 a 4

8 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se efectúa a una velocidad espacial horaria de los gases mayor de 10 000 /h /

9 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador comprende un metal del Grupo VIII

10 - Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal del Grupo VIII se elige entre rodio, platino, paladio y mezclas de los mismos

11 - Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque el catalizador del metal del Grupo VIII comprende al menos un promotor

12 - Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el promotor o los promotores se eligen del grupo consistente en elementos de los Grupos IIIA, IVA, VA de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos y un metal de transición que es diferente del metal del Grupo VIII empleado como catalizador

13 - Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el promotor se elige entre estaño y cobre

14 - Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el metal del Grupo VIII es platino y el promotor se elige entre estaño y cobre

15 - Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación atómica del metal del Grupo VIII al promotor es de 1 0,1-50

16 - Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el catalizador está soportado

17 - Procedimiento segun la reivindicacion 16 caracterizado porque el soporte es un soporte cerámico

18 - Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el soporte se encuentra en forma de un monolito o particulas

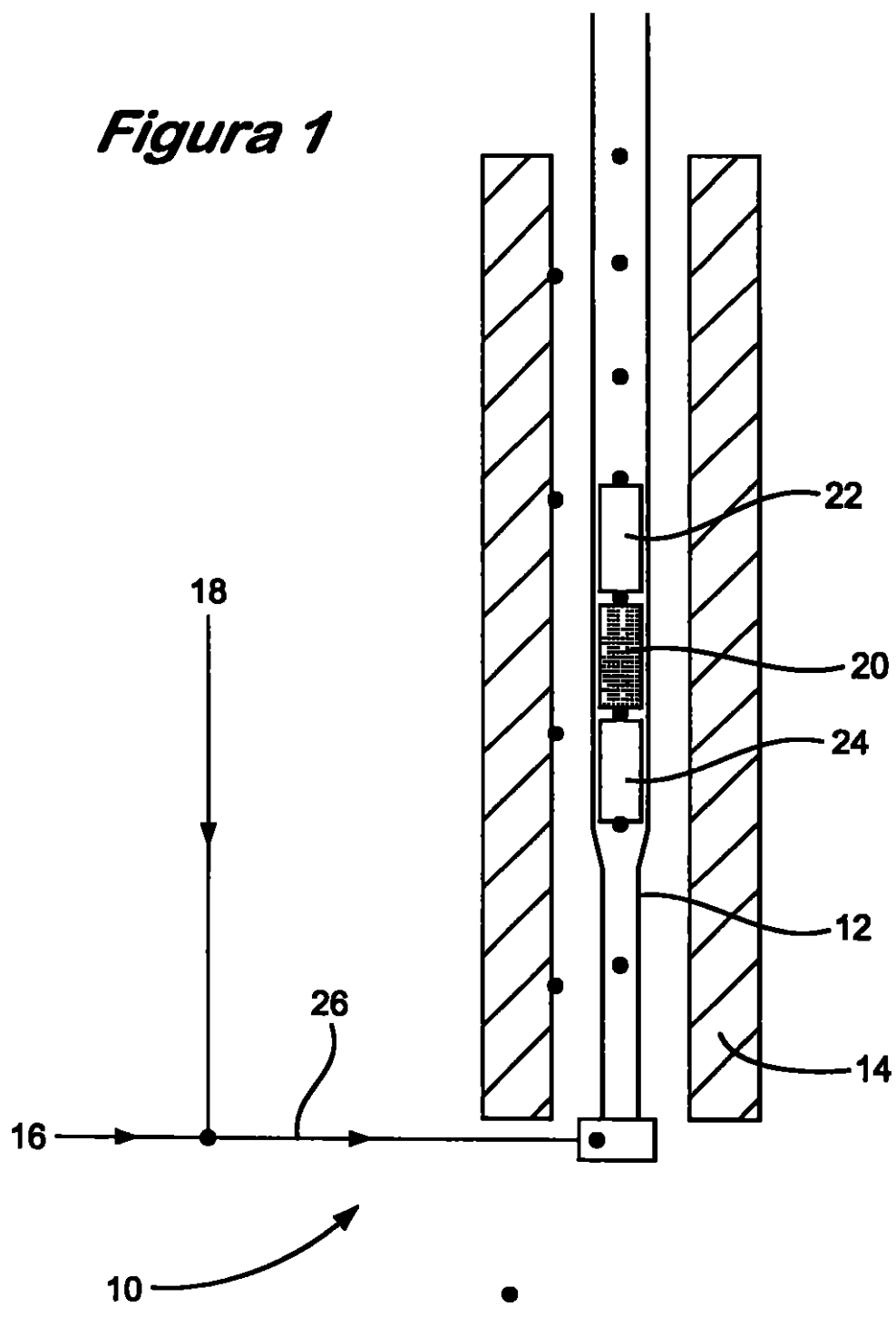
19 - Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el monolito es una espuma o una fibra

20 - Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la mezcla de hidrocarburo y gas conteniendo oxigeno se precalienta a una temperatura por debajo de la temperatura de auto-ignición de la mezcla

RESUMEN

Un procedimiento para la producción de una olefina que comprende quemar parcialmente, en una zona de reacción, una mezcla de un hidrocarburo y un gas conteniendo oxígeno en presencia de un catalizador que es capaz de soportar la combustión más allá del límite de inflamabilidad rico en combustible para producir la olefina, en donde la velocidad de alimentación superficial de dicha mezcla es de por lo menos 250 cm s^{-1} a temperatura y presión operativa normales, con la condición de que cuando el catalizador es un catalizador no soportado, la velocidad de alimentación superficial de dicha mezcla es de por lo menos 300 cm s^{-1} a temperatura y presión operativa normales

Figura 1



PATENT COOPERATION TREATY

40

20

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

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

(PCT Rule 47 1(c), first sentence)

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

Date of mailing (day/month/year) 17 January 2002 (17 01 02)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference 9371			
International application No. PCT/GB01/03005	International filing date (day/month/year) 04 July 2001 (04 07 01)	Priority date (day/month/year) 11 July 2000 (11 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, 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, VN

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 02/04388

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 91 11

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 January 2002 (17 01 2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/04388 A1

(51) International Patent Classification⁷ C07C 5/48

(21) International Application Number PC7/K/801/03005

(22) International Filing Date 4 July 2001 (04.07 2001)

(25) Filing Language English

(26) Publication Language English

(30) Priority Data
0017075 3 11 July 2000 (11 07 2000) GB

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

(72) Inventors, and

(75) Inventors/Applicants (for US only) GRIFFITHS,

David, Charles [GB/GB] 75 Common Road Claygate
Essex Surrey KT10 0HU (GB) LITTLE, Ian, Raymond
[GB/GB] 188 Manor Road North Thames Ditton Sur
rey KT7 0BQ (GB) MESSENGER, Brian, Edward
[GB/GB] Honeysuckle Cottage 32 Middle Hill Engle
field Green, Surrey TW20 0JQ (GB) REID, Ian, Allan,
Beattie [GB/GB] 12 Crowthorne Close, Southfields
London SW18 5RX (GB).

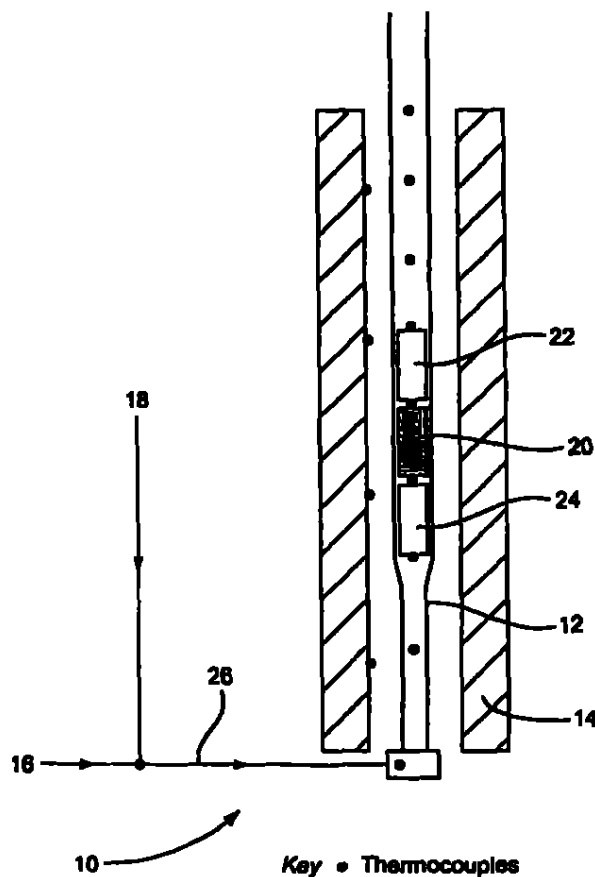
(74) Agent BROOKE, Caron BP International Lim
ited Patents & Agreements, Chertsey Road, Sun
bury-on-Thames, Middlesex TW16 7LN (GB).

(81) Designated States (national) AE, AG, AL, AM, AI, 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, GR, GH,
GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MN, MW, 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

[Continued on next page]

(54) Title PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFINS

(57) Abstract A process for the production of an olefin com
prising partially combusting in a reaction zone a mixture of a
hydrocarbon and an oxygen-containing gas in the presence of a
catalyst which is capable of supporting combustion beyond the
fuel rich limit of flammability to produce the olefin wherein
the superficial feed velocity of said mixture is at least 350 cm
s⁻¹ at standard temperature and operating pressure with the
proviso that where the catalyst is an unsupported catalyst, the
superficial feed velocity of said mixture is at least 300 cm s⁻¹
at standard temperature and operating pressure



WO 02/04388 A1

42

~~42~~
/

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFINS

The present invention relates to a process for the production of olefins from a hydrocarbon feed and, in particular, to a process for the production of olefins by the partial combustion of a hydrocarbon feed.

Olefins such as ethylene and propylene may be produced by the catalytic
5 dehydrogenation of a hydrocarbon feed or the cracking of a hydrocarbon feed. The term "cracking" will be used throughout this specification 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. Auto-thermal cracking is a known process for
10 the production of olefins from a reactant mixture comprising a hydrocarbon feed and an oxygen-containing gas. An example of an auto-thermal cracking process is described in EP- A-0 332 289

In an auto-thermal cracking process, the heat required for cracking is generated by combusting a portion of the original hydrocarbon feed. This is achieved by passing a
15 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 into olefins. Optionally, a hydrogen co-feed is also burned, and the heat produced by this combustion reaction is also used to
20 drive the cracking of the hydrocarbon

In an auto-thermal cracking process, the time for which the reaction mixture (hydrocarbon and an oxygen-containing gas) is in contact with the catalyst (the contact time) is believed to have an impact on the olefin yield of the overall process. Olefin

43

temperature and operating pressure. A small fall in ethylene yield was reported on raising the gas flow to the higher figure.

5 Holmen et al, Studies in Surf Sci and Catal, 119, 641-646 (1998) disclose the use of Pt and Pt/Rh gauze catalysts for oxidative ethane dehydrogenation. Experiments were conducted at a total gas feed rate of 2 standard litres per minute over a Pt/Rh gauze (which corresponds to superficial velocities up to $\sim 265 \text{ cm s}^{-1}$ at standard temperature and operating pressure). Although they report that the formation of olefins (selectivity) is favoured by short contact times, they also note that conversion was reduced at high velocities when compared with results at $\sim 19 \text{ cm s}^{-1}$ unless more heat was applied to the reactor externally.

10 WO 00/14035 discloses a process for the partial oxidation of paraffinic hydrocarbons to form olefins. The process is carried out in the presence of hydrogen and the use of gas hourly space velocities of greater than $50,000 \text{ h}^{-1}$ to generally less than $6,000,000 \text{ h}^{-1}$ is disclosed. In one example there is disclosed the partial oxidation of ethane in the presence hydrogen and a ceramic supported Pt/Cu catalyst at gas feed rates of up to 42 standard litres per minute and at a pressure of 1.68 bara. This corresponds to superficial feed velocities up to $\sim 164 \text{ cm s}^{-1}$ at standard temperature and operating pressure.

20 US 4,940,826 discloses a catalytic oxidative dehydrogenation process with a hydrocarbon stream consisting of ethane, propane or butane or mixtures thereof over platinum supported on cordierite monolith or over a bed of platinum on alumina spheres. The total feed flow rates range from 16.0 to 55.0 standard litres per minute corresponding to superficial feed velocities of ~ 45 to $\sim 180 \text{ cm s}^{-1}$ at standard temperature and operating pressure.

25 US 5,382,741 discloses a catalytic oxidative dehydrogenation process carried out at elevated pressures (10 barg) over platinum and palladium supported on a foam monolith or on a bed of alumina spheres. The hydrocarbon feeds exemplified are propane and naphtha. The total feed flow rates range from 2.1 SLPM at 1 bara to 280 SLPM at 11 bara, corresponding to superficial feed velocities of ~ 44 to $\sim 240 \text{ cm s}^{-1}$ at standard temperature and operating pressure.

30 The use of higher superficial feed velocities provides the advantages that the auto-thermal cracking process may be carried out using a reduced number of reactors and also at a reduced risk of flashback.

26

44

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.

5 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
10 stoichiometric ratio of hydrocarbon to oxygen-containing gas is 5 to 16, preferably, 5 to 13.5 times, preferably, 6 to 10 times the stoichiometric ratio of hydrocarbon to oxygen-containing gas required for complete combustion of the hydrocarbon to carbon dioxide and water.

The hydrocarbon is passed over the catalyst at a gas hourly space velocity of
15 greater than $10,000 \text{ h}^{-1}$, preferably above $20,000 \text{ h}^{-1}$ and most preferably, greater than $100,000 \text{ h}^{-1}$. It will be understood, however, that the optimum gas hourly space velocity will depend upon the pressure and nature of the feed composition.

Additionally, the use of a high superficial feed velocity in combination with a high gas hourly space velocity provides the advantage that the amount of catalyst and/or
20 size of reactor(s) required to carry out the auto-thermal cracking process is minimised. Suitably, therefore, where the superficial feed velocity is above 300 cm/s , the gas hourly space velocity is preferably above $200,000 / \text{h}$.

In a preferred embodiment of the present invention, hydrogen is co-fed with the hydrocarbon and oxygen-containing gas into the reaction zone. The molar ratio of
25 hydrogen to oxygen-containing gas can vary over any operable range provided that the desired olefin product is produced. Suitably, the molar ratio of hydrogen to oxygen-containing gas is in the range 0.2 to 4, preferably, in the range 1 to 3.

Advantageously, it has been found that the use of a hydrogen co-feed allows, for a given feed throughput, the use of higher superficial feed velocities than when the
30 process is carried out in the absence of hydrogen.

Hydrogen co-feeds are also advantageous because, in the presence of the catalyst, the hydrogen combusts preferentially relative to the hydrocarbon, thereby increasing the olefin selectivity of the overall process.

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 VIIIB of the Periodic Table are preferred. Examples of such metals 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. 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

In one embodiment of the present invention, the catalyst comprises a single promoter metal selected from Group IIIA, Group IVA, Group VB and the transition metal series. For example, the catalyst may comprise as the catalytic component, rhodium, platinum or palladium and as a promoter a metal selected from the group consisting of Ga, In, Sn, Ge, Ag, Au or Cu. Preferred examples of such catalysts include Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu and Rh/Sn. Of these Pt/Cu and Pt/Sn are most preferred.

Where promoted Rh, Pd or Pt catalysts are employed, the Rh, Pt or Pd may form between 0.01 and 5.0 wt %, preferably, between 0.01 and 2.0 wt %, and more preferably, between 0.05 and 1.5 wt % of the total weight of the catalyst. The atomic ratio of Rh, Pt or Pd to the Group IIIA, IVA 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 - 4.0 and most preferably, 1 : 0.5 - 2.0. Atomic ratios of Pt or Pd to Ge, on the other hand, 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 : 0.3 - 1.5

In another embodiment of the present invention, the promoter comprises at least two metals selected from Group IIIA, Group IVA and the transition metal series. For example, where the catalyst comprises platinum, it may be promoted with two metals from the transition metal series, for example, palladium and copper. Such Pt/Pd/Cu catalysts may comprise palladium in an amount of 0.01 to 5 wt %, preferably, 0.01 to 2 wt %, and more preferably, 0.01 to 1 wt %. The atomic ratio of Pt to Pd may be 1 : 0.1 - 10.0, preferably, 1 : 0.5 - 8.0, and more preferably, 1 : 1.0 - 5.0. The atomic ratio of platinum to copper is preferably 1 : 0.1 - 3.0, more preferably, 1 : 0.2 - 2.0, and most

Folio 18

Hopa en blancas



reactants and products to and from the catalyst surface, thereby affecting the activity of the catalyst. Typically, the support material may be in the form of particles, such as spheres or other granular shapes or it may be in the form of a foam or fibre such as a fibrous pad or mat. Preferably, the form of the support is a monolith which is a continuous multi-channel ceramic structure. Such monoliths include honeycomb structures, foams, or fibrous pads. The pores of foam monolith structures tend to provide tortuous paths for reactants and products. Such foam monolith supports may have 20 to 80, preferably, 30 to 50 pores per inch. Channel monoliths generally have straighter, channel-like pores. These pores are generally smaller, and there may be 80 or more pores per linear inch of catalyst.

Preferred ceramic foams include lithium aluminium silicate.

Alternatively, the support may be present as a thin layer or wash coat on another substrate.

Preferred supports include gamma-alumina wash-coated lithium aluminium silicate foam and alumina spheres.

The catalyst employed in the present invention may be prepared by any method known in the art. For example, gel methods and wet-impregnation techniques may be employed. Typically, the support is impregnated with one or more solutions comprising the metals, dried and then calcined in air. The support may be impregnated in one or more steps. Preferably, multiple impregnation steps are employed. The support is preferably dried and calcined between each impregnation, and then subjected to a final calcination, preferably, in air. The calcined support may then be reduced, for example, by heat treatment in a hydrogen atmosphere.

The catalyst may be in the form of a fluidised or fixed bed. Preferably, a fixed bed catalyst is employed.

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.

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.

Where the process of the present invention is carried out at elevated pressure, the

Folio 29
L990 en blanc

511

hydrocarbon feed combusts to produce water and carbon oxides. The optional hydrogen co-feed also combusts to produce water. Both of these combustion reactions are exothermic, and the heat produced therefrom is used to drive the cracking of the hydrocarbon to produce olefin.

5

Catalyst Preparation Experiments

Experiment 1 – Preparation of Catalyst A (0.7 wt % Pt)

The catalyst was prepared by impregnating a lithium aluminium silicate foam support (30 pores per inch, ex Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) having a high porosity alumina (HPA) wash-coat in a solution of $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. The $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ solution was prepared with sufficient salt to achieve a nominal Pt loading of 0.7 wt%. The quantity of salt employed was that which would achieve the final target loading if 100% of the platinum metal in the salt was taken up by the support material. The $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ was dissolved in a volume of de-ionised water equivalent to three times the bulk volume of the support material. The support was impregnated with the platinum solution, dried in air at 120°C for ca. 30 minutes, then calcined in air at 450°C for a further 30 minutes. The support was then allowed to cool to room temperature and the impregnation-drying-calcination cycle was repeated until all of the platinum solution had been absorbed on to the support (3-4 cycles were required). The catalyst was then calcined in air at 1200°C for 6 hours (the temperature being increased from 450°C to 1200°C at 2°C/min).

Experiment 2 – Preparation of Catalyst B (3 wt % Pt)

The procedure of Experiment 1 was repeated using a $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ solution of sufficient concentration to achieve a nominal Pt loading of 3 wt%.

Experiment 3 – Preparation of Catalyst C (5 wt % Pt)

The procedure of Experiment 1 was repeated using a $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ solution of sufficient concentration to achieve a nominal Pt loading of 5 wt%.

Experiment 4 – Preparation of Catalyst D (3wt % Pt, 1 wt % Cu)

The catalyst was prepared by impregnating a lithium aluminium silicate foam support (30 pores per inch, ex Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) having an HPA wash-coat with a solution of 1) $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, and 2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Prior to the impregnation

52

sufficient concentration to give a nominal Pt loading of 4 wt % and a SnCl_2 /dil HCl solution of sufficient concentration to give a nominal Sn loading of 4 wt %

48

Example 1 – Auto-thermal cracking of ethane in the presence of hydrogen at atmospheric pressure

The catalysts A to H as prepared in Experiments 1 to 8 above and having dimensions 15mm diameter by 30mm depth, a porosity of 30 pores per inch and a volume of 5.30 cm^3 were placed in an apparatus as described for Figure 1. The reactor had an internal diameter of 15 mm. Oxygen, ethane, hydrogen and nitrogen as diluent (10 vol%) were contacted with the catalyst under the conditions shown in Table 1 below. The ratio of hydrogen to oxygen was 2:1 (v/v), the oxygen:ethane feed ratio was 0.65 (wt/wt) (1.00:2.04 v/v). The reaction was carried out at atmospheric pressure.

The product composition was analysed by gas chromatography fitted with thermal conductivity and flame ionization detectors. Gas feed rates were controlled by thermal mass flow controllers (ex Bronkhorst HiTec).

The electrically-heated furnace surrounding the reactor and catalyst was set to 850°C to minimise heat losses from the catalyst/reaction zone.

From analysis of the feed and product flow rates and compositions the following parameters were calculated:

Conversion

Ethane conversion % = $\frac{\text{ethane feed (g/min)} - \text{ethane in effluent (g/min)}}{\text{ethane feed (g/min)}} \times 100$

Oxygen conversion % = $\frac{\text{oxygen feed (g/min)} - \text{oxygen in effluent (g/min)}}{\text{oxygen feed (g/min)}} \times 100$

Change in ethane conversion (%/(cm/s)) = $\frac{(\text{ethane conversion @ higher velocity}) - (\text{ethane conversion @ lower velocity})}{\text{higher velocity (cm/s)} - \text{lower velocity (cm/s)}}$

Change in oxygen conversion (%/(cm/s)) = $\frac{(\text{oxygen conversion @ higher velocity}) - (\text{oxygen conversion @ lower velocity})}{\text{higher velocity (cm/s)} - \text{lower velocity (cm/s)}}$

15

Table 1

	Catalyst A (0.7 wt% Pt)		Catalyst B (3 wt% Pt)		Catalyst C (5 wt% Pt)		Catalyst D (3 wt% Pt, 1 wt% Cu)		Catalyst E (3 wt% Pt, 1 wt% Cu)		Catalyst F (3 wt% Pt, 1 wt% Cu)		Catalyst G (2 wt% Pt, 4 wt% Sn)		Catalyst H (4 wt% Pt, 4 wt% Sn)	
feed temperature °C	195	119	208	133	186	132	222	136	232	119	188	121	181	138	208	127
cat face temp °C	548	233	663	408	882	631	1034	746	1033	776	971	621	901	350	1032	690
cat exit temp °C	940	785	921	837	903	880	955	966	950	901	950	930	937	966	987	958
adiabatic temp °C	780	664	799	690	763	667	811	749	814	748	809	742	807	778	810	741
cat face temp change °C		-313		-255		-251		-288		-255		-350		-551		-342
cat exit temp change °C		-145		-84		-43		11		-49		-20		32		-9
heat loss %	13.08	31.03	10.26	24.83	11.09	24.25	10.29	19.55	9.44	17.07	7.96	19.36	9.75	11.62	9.94	18.65
feed rates																
Total feed rate ml/min	22.03	71.67	22.20	71.23	22.30	70.89	22.18	70.82	22.18	70.78	22.16	71.15	17.72	68.41	22.15	70.84
GSHV /h	249329	811138	251253	808159	252364	802311	251026	801518	251026	800639	250800	805253	200549	765561	250687	801745
Superficial gas velocity at standard temperature and operating pressure cm/s	206	676	209	672	210	669	209	666	209	667	208	671	187	655	208	666
conversions																
ethane %	76.06	35.5	76.39	44.24	74.25	43.12	81.24	63.45	82.23	62.96	80.77	60.94	79.66	71.31	80.76	60.59
oxygen %	98.3	84.93	96.53	83.19	95.66	81.32	98.31	94.85	97.88	92.88	97.81	93.23	98.88	94.92	98.08	91.5
change in conversion																
ethane % per cm/s	6.67		7.39		6.79		3.88		4.21		4.29		1.71		4.39	
oxygen % per cm/s	2.88		2.88		3.20		0.75		1.09		0.99		0.89		1.43	
Ethylene yield (g/100g ethane feed)	52.80	24.98	53.73	31.75	51.27	31.86	56.64	47.34	56.64	47.06	56.46	45.65	57.15	52.16	56.14	45.24
Ethylene selectivity (g/100g ethane converted)	68.13	70.37	68.55	71.84	69.05	73.42	86.73	74.80	86.12	74.78	86.94	74.91	71.74	73.15	89.82	74.86

54

50

600°C for 6 hours (the temperature being increased from 450°C to 600°C at 5°C/min) and then allowed to cool to room temperature.

Prior to use in the auto-thermal cracking reaction the catalyst was reduced using ca. 2 nl/min of hydrogen and 2 nl/min of nitrogen and at a temperature of 750° C This reduction temperature was maintained for 1 hour after which the catalyst was allowed to cool to room temperature under nitrogen and then transferred to the reactor

Experiment 11 – Preparation of Catalyst K (1 wt% Pt, 4 wt% Sn)

The procedure of Experiment 10 was repeated using a $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ solution of sufficient concentration to give a nominal Pt loading of 1 wt % and a $\text{SnCl}_2/\text{dil HCl}$ solution of sufficient concentration to give a nominal Sn loading of 4 wt %

Experiment 12 – Preparation of Catalyst L (3 wt% Pt)

The catalyst was prepared by the procedure of Experiment 9 except that a lithium aluminium silicate foam support (30 pores per inch, ex Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) was used in place of the alumina and the $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ was dissolved in a volume of de-ionised water equivalent to three times the bulk volume of the support material

Experiment 13 – Preparation of Catalyst M (3 wt% Pt, 1 wt% Cu)

The procedure of Experiment 10 was repeated using a $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ solution of sufficient concentration to give a nominal loading of 3 wt% Pt and a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution of sufficient concentration to give a nominal loading of 1 wt% Cu In addition the alumina spheres were replaced by a lithium aluminium silicate foam (30 pores per inch, ex Vesuvius Hi-Tech Ceramics Inc) and the volumes of de-ionised water used for the platinum and copper solutions were equivalent to three times the bulk volume of the support material

Example 2 – Auto-thermal cracking of ethane in the presence of hydrogen at elevated pressure

The catalysts I to K as prepared in Experiments 9 to 11 above and having dimensions 15mm diameter by 60mm depth, and a volume of 10 60 cm³ were placed in a metallic reactor (internal diameter 15 mm) with a quartz lining and fitted with a pressure jacket. Catalysts I to K were tested as packed beds of spheres supported on an

Table 2

	Catalyst I (3 wt% Pt)		Catalyst J (3 wt% Pt, 1 wt% Cu)		Catalyst K (1 wt% Pt, 4 wt% Sn)		Catalyst L (3 wt% Pt)		Catalyst M (3 wt % Pt, 1 wt% Cu)	
preheat temperature (°C)	186	191	191	184	178	185	217	257	184	188
cat face temp (°C)	825	800	1041	1045	1054	1045	298	300	340	285
cat exit temp (°C)	898	944	944	990	888	1019	911	897	850	989
temp change front		-25		4		-8		2		75
temp change base		46		46		133		-14		119
adiabatic temp	717	799	794	820	786	854	738	770	707	804
heat loss %	39.47	18.58	24.50	16.10	33.74	10.14	15.80	16.14	42.03	23.18
pressure (bara)	1.3	1.3	1.3	1.44	1.3	1.3	1.8	1.8	1.3	1.3
feed rates										
total (nl/min)	40.00	109.74	94.88	147.81	38.48	144.16	104.59	257.02	35.81	123.62
GSHV (h)	228354	821001	535779	838433	217638	816779	411013	1010025	201611	698548
superficial gas velocity (cm/s)	290	798	687	988	279	1048	381	935	258	887
conversions										
ethane (%)	58.14	78.98	77.78	84.7	68.44	92.88	85.7	87.58	82.89	80.75
oxygen (%)	95.86	94.62	97.02	96.82	98.41	98.08	98.88	95.97	95.98	95.19
ethylene yield (g per 100g ethane feed)	41.38	52.39	54.07	55.13	52.11	55.91	44.21	44.03	38.84	49.27
ethylene selectivity (g per 100g ethane converted)	73.88	65.84	68.51	65.08	76.04	80.33	67.30	65.16	73.30	61.01

* at standard temperature and operating pressure

From Table 2 it is evident that the use of superficial feed velocities above 250 cm/s with supported catalysts produces acceptable ethylene conversions and yields. It can be seen, that in these examples the heat loss at the lower superficial feed velocities is large (no external heating to compensate for losses to the immediate environment of the catalyst). As the superficial feed velocity is increased the heat losses decline and the losses to the environment become less significant as a fraction of the enthalpy of the products. As a consequence ethane conversion is seen to rise and ethylene yields are maintained.

Experiments 14-15 – Preparation of Catalysts N and P

Catalysts N and P were each prepared by the procedure of Experiment 10 except

52 56

Table 3

	Catalyst N		Catalyst P	
Pt (wt%)	0 23	0 23	2 06	2 06
Pd (wt%)	0 11	0 11	0 38	0 38
Catalyst volume (cm ³)	5 30	5 30	5 30	5 30
Catalyst depth (mm)	30	30	30	30
Catalyst diameter (mm)	15	15	15	15
Preheat temperature (°C)	150	150	150	150
Cat face temp (°C)	562	409	544	531
Cat exit temp (°C)	853	886	828	996
Temp change front (°C)		-153		-13
Temp change exit (°C)		33		168
Adiabatic temp (°C)	712	786	701	894
Heat loss (%)	29 86	10 41	31 72	10 35
Ethane oxygen (v/v)	1 93	1 96	1 93	1 59
Nitrogen oxygen (v/v)	0 42	0 43	0 42	0 15
Total feed rate (nl/min)	13 63	38 99	13 63	38 98
GHSV (/h)	154260	441277	154260	441163
Superficial gas velocity* (cm/s)	129	368	129	368
Ethane conversion (%)	67 68	83 28	61 02	98 61
Oxygen conversion (%)	98 62	98 54	98 8	99 66
Ethylene yield (g per 100g ethane feed)	39 26	47 84	37 44	35 71
Ethylene selectivity (g per 100g ethane converted)	58 15	57 32	60 17	36 17

* at standard temperature and operating pressure

57

53

8 A process according to any one of claims 1 to 7 wherein the process is conducted at a gas hourly space velocity of greater than 10,000 /h.

9 A process according to any one of claims 1 to 8 in which the catalyst comprises a Group VIII metal

5 10 A process according to claim 9 wherein the Group VIII metal is selected from rhodium, platinum, palladium and mixtures thereof.

11 A process according to claim 9 or claim 10 in which the Group VIII metal catalyst comprises at least one promoter

12 A process according to claim 11 wherein the at least one promoter is selected from the group consisting of elements of Groups IIIA, IVA, VA of the Periodic Table and mixtures thereof and a transition metal which is a different metal to the Group VIII metal employed as catalyst

13 A process according to claim 12 wherein the promoter is selected from tin and copper

15 14 A process according to claim 11 wherein the Group VIII metal is platinum and the promoter is selected from tin and copper

15 A process according to claim 11 wherein the atomic ratio of Group VIII metal to promoter is in the range 1 : 0.1 – 50 : 0

20 16 A process according to any one of claims 1 to 14 wherein the catalyst is supported

17 A process according to claim 16 wherein the support is a ceramic support

18 A process according to claim 17 wherein the support is in the form of a monolith or particles

19 A process according to claim 18 wherein the monolith is a foam or a fibre

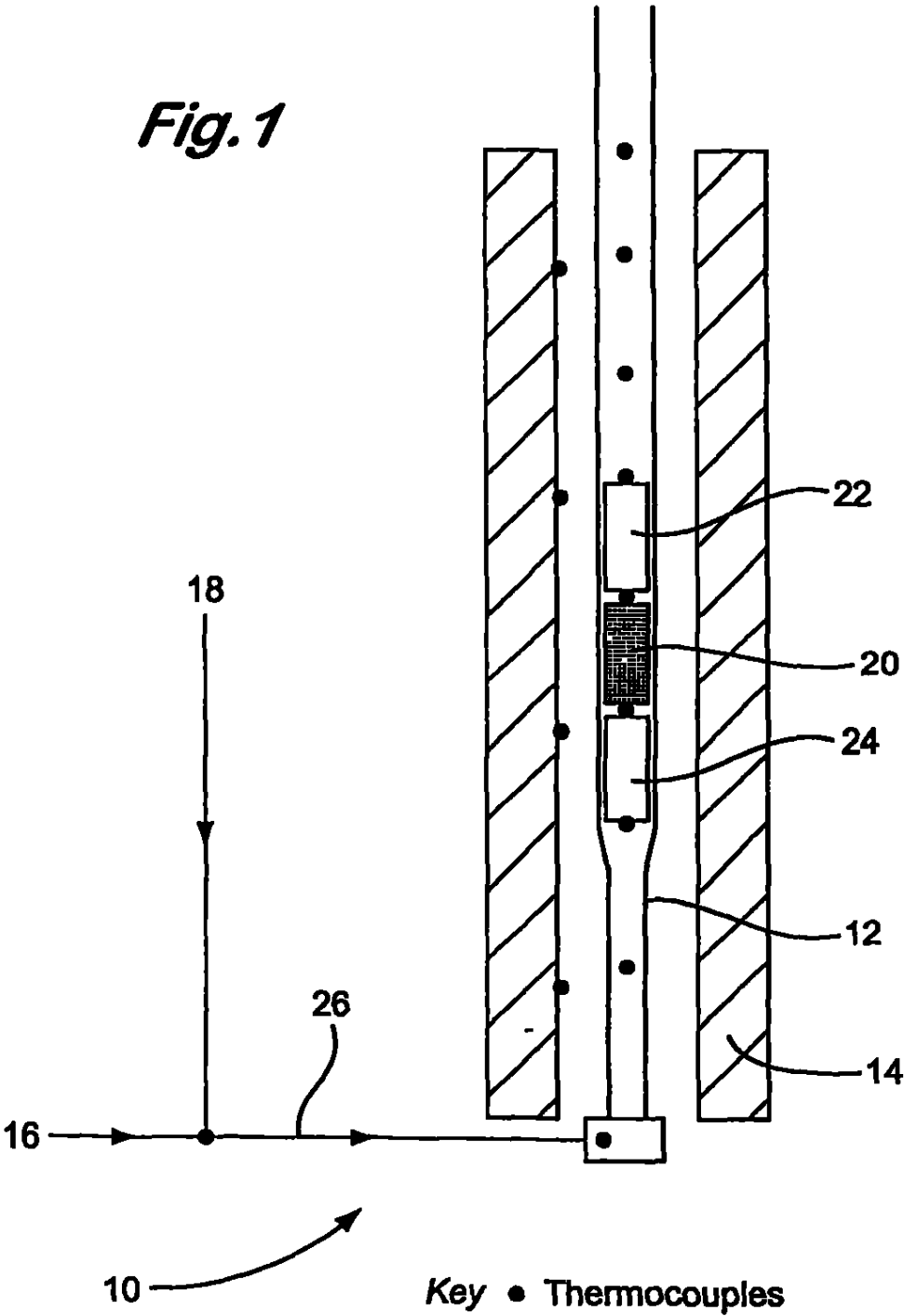
25 20 A process according to any one of claims 1 to 19 in which the hydrocarbon and oxygen-containing gas mixture is preheated to a temperature below the auto-ignition temperature of the mixture

30

58

54

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No
PC , -B 01/03005A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C5/48

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

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 332 289 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 13 September 1989 (1989-09-13) cited in the application claims	1-10, 16-19
A	WO 94 04632 A (BP CHEM INT LTD) 3 March 1994 (1994-03-03) page 6, line 2-14, claims	1
A	WO 00 37399 A (GRIFFITHS DAVID CHARLES ,BP CHEM INT LTD (GB), BURNS ANDREW LINDSA) 29 June 2000 (2000-06-29) page 3, line 17-19	1
A	US 5 654 491 A (GOETSCH DUANE A ET AL) 5 August 1997 (1997-08-05) column 7, line 26-30, claims	1

☐ 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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2001

Date of mailing of the international search report

26/10/2001

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Bedel, C

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) 9371

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 KING

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.)

GRIFFITHS, David Charles
75 Common Road
Claygate
Esher
Surrey KT10 0HU
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

658
57

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request</i>	
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.) LITTLE, Ian Raymond 188 Manor Road North Thames Ditton Surrey KT7 0BQ 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	
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	
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.) REID, Ian Allan Beattie 12 Crowthorne Close Southfields London SW18 5RX 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	
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.)	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	State (that is, country) of residence
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 another continuation sheet	

582
/.
58

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 | | ☒ YU Yugoslavia |
| ☒ GD Grenada | ☒ MN Mongolia | ☒ ZA South Africa |
| | | ☒ ZW Zimbabwe |

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

- | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|
| ☒ EC 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.)

59

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) (11 07 2000) 11th July 2000	0017075 3 /	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 Organisation 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	1
☐ 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)	2
☐ Box No. VIII (v)	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	

60 ~~61~~

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 to be granted a patent by virtue of the following

BP CHEMICALS LIMITED is entitled as employer of the inventor GRIFFITHS, David Charles, LITTLE, Ian Raymond, MESSENGER, Brian Edward and REID, Ian Allan Beattie

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)"

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 (v) (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/
 to Rule 26ter)

(if furnishing declaration pursuant

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 0017075.3 filed in Great Britain on 11th 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 GRIFFITHS, David Charles

Residence Esher, Surrey, United Kingdom
 (city and either US state, if applicable, or country)

Mailing Address 75 Common Road Claygate, Esher
 Surrey, KT10 0HU UNITED KINGDOM

Citizenship BRITISH

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)

Name LITTLE, Ian Raymond

Residence Thames Ditton Surrey, UNITED KINGDOM
 (city and either US state, if applicable, or country)

Mailing Address 188 Manor Road North, Thames Ditton
 Surrey KT7 0BQ UNITED KINGDOM

Citizenship BRITISH

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)"

Continuation of Box No. VIII (i) to (v) **DECLARATION**

If the space is insufficient in any of Boxes Nos VIII (i) to (v) to furnish all the information, including in the case where more than two inventors are to be named in Box No. VIII (iv) in such case write "Continuation of Box No. VIII" (Indicate the item number of the Box) and furnish the information in the same manner as required for the purposes of the Box in which the space was insufficient. If additional space is needed in respect of two or more declarations, a separate continuation box must be used for each such declaration. If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Name **MESSENGER, Brian Edward**Residence **Englefield Green Surrey, UNITED KINGDOM**
(city and either US state, if applicable, or country)Mailing Address **Honeysuckle Cottage, 32 Middle Hill**
Englefield Green Surrey, TW20 OJQ, UNITED KINGDOMCitizenship **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: *5th July 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)

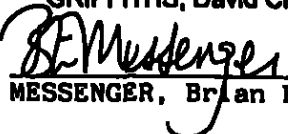
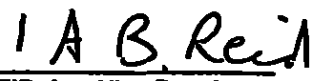
Name **REID, Ian Allan Beattie**Residence **Southfields, London, UNITED KINGDOM**
(city and either US state, if applicable or country)Mailing Address **12 Crowthorne Close, Southfields**
London, SW18 5RX, UNITED KINGDOMCitizenship **BRITISH**Inventor's Signature: *IAB Reid*

(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: *5th July 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)

63 67

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) 8 description (excluding sequence listing part) 21 claims 2 abstract 1 drawings 1 Sub-total number of sheets 33 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) Total number of sheets 33 (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) 23/77 1	Number of items
Figure of the drawings which should accompany the abstract 1	Language of filing of the international application ENGLISH	
Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE <i>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).</i>		
for BP Chemicals Limited  <u>DAY, Susan Janet</u>  <u>GRIFFITHS, David Charles</u>  <u>MESSENGER, Brian Edward</u>  <u>LITTLE Ian Raymond</u>  <u>REID Ian Allan Beattie</u>		

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

64 88
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/EP

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 IPI A		Date of receipt of DEMAND	
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION		Applicant's or agent's file reference 9371	
International application No. PCT/GB01/03005	International filing date (day/month/year) 4th July 2001	(Earliest) Priority date (day/month/year) 11th July 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.) GRIFFITHS, David Charles 75 Common Road Claygate Esher Surrey, KT10 0HU 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.) LITTLE, Ian Raymond 188 Manor Road North Thames Ditton Surrey KT7 0BQ UNITED KINGDOM			
State (that is country) of nationality GB		State (that is country) of residence GB	
☒ Further applicants are indicated on a continuation sheet			

65 68

Sheet No 2

International application No.
PCT/GB01/03005

Continuation of Box No II APPLICANT(S)

If none of the following sub-bases is used, this sheet should not be included in the demand.

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.)

REID, Ian Allan Beattie
12 Crowthorne Close
Southfields
London SW18 5RX
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

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 another continuation sheet.

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE, OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The 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 earlierName 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. 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

Foto 71
hoja en blanco

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 accordingly4 ☐ 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 55 ☐ 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

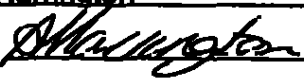
Demand received from IPEA on

PCT

CHAPTER II

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Demand

International application No	PCT/GB01/03005	For International Preliminary Examining Authority use only	
Applicant's or agent's file reference	9371	Date stamp of the IPEA	
Applicant BP CHEMICALS LIMITED et al			
CALCULATION OF PRESCRIBED FEES			
1 Preliminary examination fee	1533 00	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.)	147 00	H	
3 Total of prescribed fees Add the amounts entered at P and H and enter total in the TOTAL box	1680 00		
		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.	II 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 23/1/02		
	Name A Harrington		
	Signature 		

PATENT COOPERATION TREATY

ADH/MV

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

69

To:

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

Received in PAT
- 4 MAR 2002

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year) 01/03/2002Applicant's or agent's file reference
9371

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/GB 01/03005

International filing date (day/month/year)

04/07/2001

Priority date (day/month/year)

11/07/2000

Applicant

BP CHEMICALS LIMITED et al

1 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

2 A copy of the report and its annexes if any is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices

3 Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (and not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4 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/

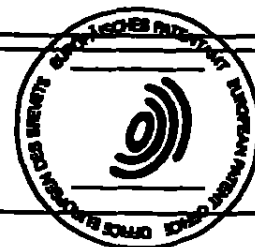


European Patent Office
D 80298 Munich
Tel (+49-89) 2399-0 Tx 523656 epmu d
Fax (+49-89) 2399-4465

Authorized officer

KENNEDY M B

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)

70

Applicant's or agent's file reference 9371	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/GB 01/ 03005	International filing date (day/month/year) 04/07/2001	Priority date (day/month/year) 11/07/2000
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C5/48		
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 25/01/2002	Date of completion of this report 26/02/2002
Name and mailing address of the IPEA/  European Patent Office D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx 523656 epmu d Fax. (+49-89) 2399-4465	Authorized officer JONES M H Tel. (+49-89) 2399 2828



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

26
71

I Basis of report

- 1** The basis of international preliminary examination report 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)

V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement

- 3** To the extent that the international preliminary examination has been carried out (see item III above), the following is pointed out (Article 35 (2) and (3) (b) and Rule 70 7 and 70 8 (ii) PCT)

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as claimed in the independent claims meets the criteria mentioned in Article 33 (1) PCT, i.e. it appears to be novel, to involve an inventive step and to be industrially applicable

SAVILLE & CO

NOTARIES PUBLIC

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

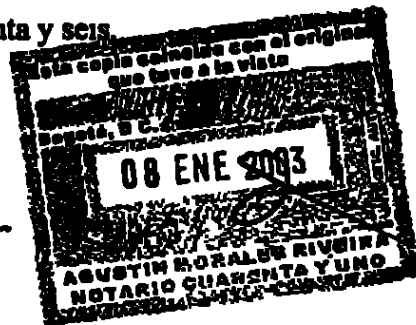
Richard Saville
Ian Campbell

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 SA VETTI
TRADUCTORA E INTERPRETE DE OFICIAL
INGLES - ITALIANO & PAFOL
REL. No 188 MINJUSTICIA

73-70

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. 38448, con domicilio en Santa Fé de Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante lo (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 asuntos suscritos.

- 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 ensayes 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, cancelación 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, 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 hicieran.

Dado y firmado en

a los días de de

Recpto
C C 41654-62 Hija
T P. 20824 HINTOST
Recpto
Auditoria

DENBIGH, Keith Warwick - by Power

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned

DENBIGH, Keith Warwick

legal representative(s) of

BP CHEMICALS LIMITED

an organization existing under the laws of

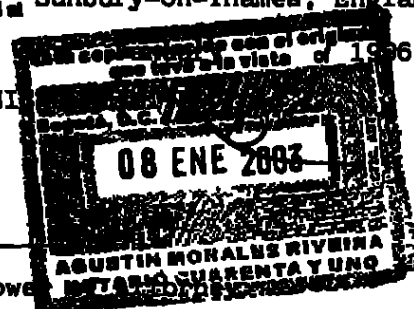
UNITED KINGDOM

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. 38448, 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 specially before those Administrative Administrative-Contentious, Judicial arbitration courts, and/or any other in all matters concerning the following.

- 1) To apply process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property such as: Patents of Invention Utility Modeler 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 Sunbury-On-Thames, England
on this 23rd of 1996
for BP CHEMICALS LIMITED



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
carácter de _____

de la persona jurídica _____

4 La citada persona jurídica con sede en _____

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

5 El otorgante tiene efectivamente la representación que
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 del mismo de que tuvo a la vista las
pruebas que acreditan 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

79
74

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.

Dado en Londres, Gran Bretaña, a los diecinueve (20) días del mes de febrero de mil novecientos noventa y seis (1.996).

Certificación No.02/0173.

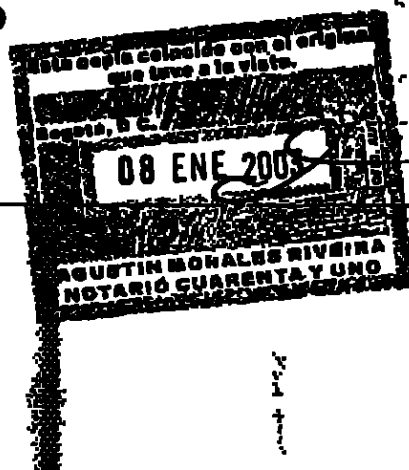
Derechos: US\$ 106,00 CANCELADOS

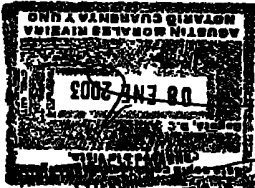
1996 FEB 20
140 PARK LANE
LONDON W1Y 3DF

OSCAR LOPEZ PULECIO
Cónsul General



PATRICIA CASTAÑO
Segundo Cónsul





NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
SECRETARIA DE ASUNTOS CONSULARES
LA 134
ANULADO
DEPARTAMENTO DE REGISTRACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

NOVA FIRMA APOSCA EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

1 JUL 2003

96506
ANA MARIA SA VITI
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
1900ES - ITALIANO - ESPAÑOL
BOL. No 188 MINJUSTICIA

JEFE DE REGISTRACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.
10 JUL 27 19 01
LIXO

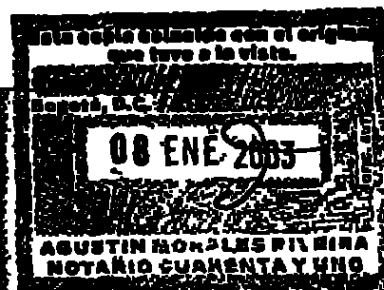
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
SECRETARIA DE ASUNTOS CONSULARES
LA 134
ANULADO
DEPARTAMENTO DE REGISTRACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Traducción Oficial No 88508 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 83-53, 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,



81
76

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)

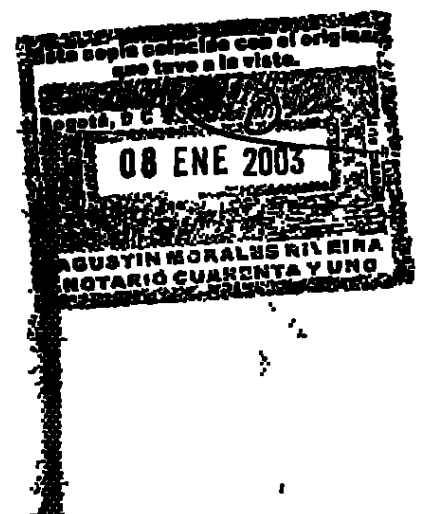
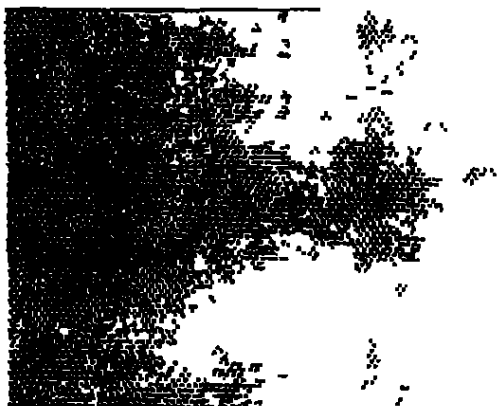
5) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos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

6) Ratificar o no la agencia oficiosa

7) Así mismo faculta (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 Adhendo sobre cinta azul rey se encuentra sello notarial de oblea roja



83

77

(Firmado), ilegible

(en español) Certificación No 02/0173 del 20 de febrero de 1998 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 trita Legalización No 027938 del 13 de marzo de 1998 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 1998

ams/

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

98 OCT 9 AM 9:14

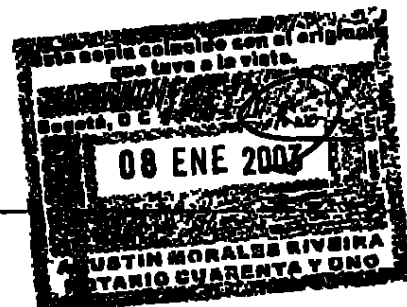
Jefe de Legalizaciones
SANTA FE DE BOGOTÁ D.C.

Ana Maria Saiveti
ANA MARIA SAIVETTI
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
INGLES - ITALIANO - ESPAÑOL
REG. No 158 MINJUSTICIA

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

085767

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS





CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

3RD FLOOR, 15-19 GREAT TITCHFIELD STREET LONDON W1P 7FB
TELEPHONE 020-7637 9893 TELEFAX 020-7637 5604
E-MAIL: consulco@consulco.demon.co.uk

88

78

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

CERTIFICA

Que, **RICHARD JOHN SAVILLE**, Notario Publico 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.

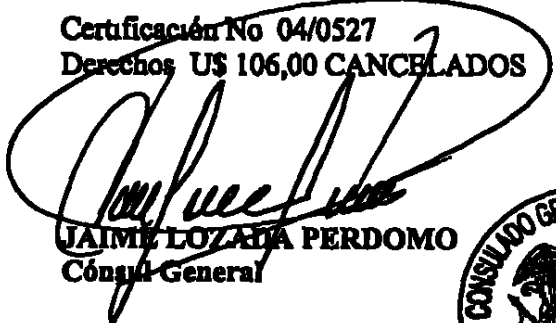
Que, **BP CHEMICALS LIMITED**, es una Sociedad constituida, organizada y existente en Londres, Inglaterra, y que cumple con su objeto social de acuerdo con las leyes de este país

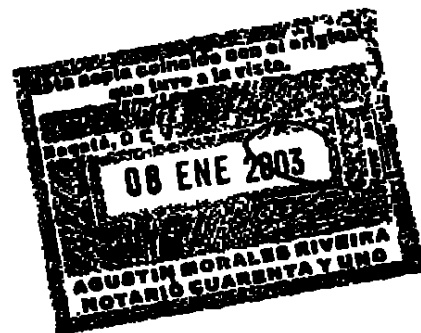
Que, **SUSAN JANET DAY**, en su calidad de Apoderada de la mencionada Sociedad debidamente autorizada, otorga el Documento precedente, y su firma se encuentra autenticada por **RICHARD JOHN SAVILLE**, Notario Público de Londres, Inglaterra, Gran Bretaña.

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 LOZADA PERDOMO
Cónsul General



Expediente No			No de Folio
Item		No de unidades	✓
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIÓDICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA ✕	1	✓
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS.		
Observaciones			
Contiene 1 de 7 pág.			

79

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 JOSE

Fecha



2020
Bogotá, D.C.,

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

Oficio N° 06384

ASUNTO:	Radicación N°	03-00678
	Solicitud Internacional	PCT/GB2001/03005
	Fecha inicio fase nacional	11/02/2003
	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. 28-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 CESPÉDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

08 AGO 2003

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