

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SI
CARRERA 4 No.
BOGOTÁ 8, COL

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-095517- -00004-0000

Fecha: 2008-05-19 16:53:16 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 24

11
50
30
50

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Trámite : 011
Evento : 379
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 03095517
Asunto : Solicitud patente para: **CATALIZADOR PARA
LA DESHIDROGENACIÓN DEL CICLOHEXANOL Y
MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DEL MISMO**
Solicitante : SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.
Fecha solicitud: 2003-10-27

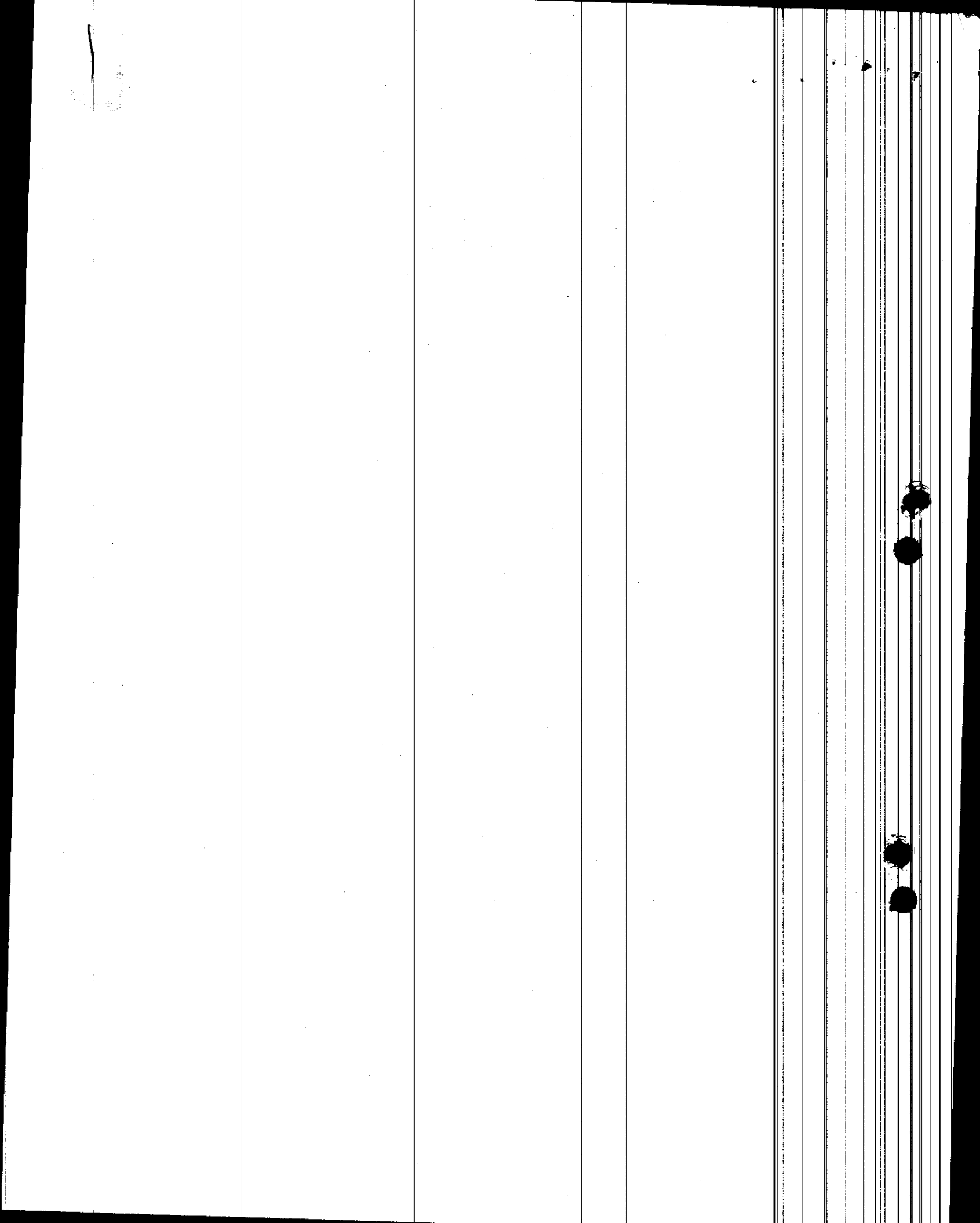
1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado me refiero al oficio No. 344 notificado por fijación en lista del 11 de Enero de 2008.

2. Mediante memorial radicado el día 02 de abril de 2008, solicité plazo de treinta (30) días para atender el oficio No. 344.

3. Mediante oficio No. 344 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

3.1 Descripción

El Examinador solicitó la presentación de un capítulo descriptivo debidamente traducido, debido a que la redacción es poco clara y da lugar a confusiones.



3.2 Reivindicaciones

De la misma manera que para la descripción, se solicitó presentar un nuevo capítulo reivindicatorio claro y conciso por problemas en la traducción.

El Examinador menciona además que existen algunos términos imprecisos como "por lo menos, componente de adición opcional, ó, u otros procesos" que no definen la materia ni el alcance de la invención.

Para la reivindicación 1 se observa que la frase "... que incluye componentes esenciales de óxido de cobre y n metal noble..." no es clara y no se entiende cuáles son los componentes esenciales. También para la reivindicación 3 se cita la frase "... con base en la conversión del componente catalizador de óxido, un contenido de Cu estas entre".

Para las reivindicaciones 4 a 8 se señalan los problemas de confusión relacionados con la redacción. Se citan las frases "... y sea un componente soluble en agua ó un óxido-sol de por lo menos..." y "de modo que dicha solución, según se rosea está soportada sobre dicho producto intermedio".

Lo mismo sucede con las reivindicaciones 5 y 6, porque no se entiende si presentan etapas adicionales al método de la reivindicación 4 ó variaciones a las etapas ya presentadas. Además no es claro si la solución que es rociada es una solución que contiene sales de metal noble ó una solución con un compuesto de Na y Ca o ambas.

Las reivindicaciones 7 y 8 también presentan problemas en su redacción. El Examinador señala que presenta etapas de forma muy superficial y no define las condiciones de ejecución.

3.3 Novedad

Para este requisito, el Examinador considera que el documento D1: US4257920 es el que afecta la presente solicitud por cuanto éste ya había divulgado un catalizador que incluye: óxido de cobre, óxido de zinc, aluminio y/o silicio y metal noble, Pd y Pt y además un componente de Na y Ca.

3.4 Nivel inventivo

De acuerdo con el Examinador, el documento D1 y el documento D2:US4107089 afectan el nivel inventivo porque "se observa que las etapas son las mismas".

Se afirma que la única diferencia de la solicitud en estudio con el documento D2 radica en la etapa de rociado y que sin embargo, esta diferencia no parece conceder un efecto técnico inesperado con relación al arte previo.

Paralelamente, al D1 divulgar catalizadores que "contienen los mismos componentes" que los de la presente solicitud, harían que un técnico versado en la materia llegara por combinación de D1 y D2 a la presente invención.

4. Con el fin de subsanar las objeciones presentadas, se presentan las siguientes modificaciones, aclaraciones y comentarios:

4.1 Descripción

Junto con este memorial se presenta una nueva memoria descriptiva corregida, en la cual se mejoró la redacción y algunos términos que podían generar confusiones. De esta manera se supera la objeción presentada para este capítulo.

W

4.2 Modificación de la solicitud en trámite

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, me permito presentar un nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 6 reivindicaciones.

Respecto al pliego reivindicatorio originalmente presentado, las modificaciones son las siguientes:

- Para el pliego en general se revisó la redacción para que no diera lugar a confusiones.
- En la reivindicación 3 se especifican con mayor claridad los pasos que hacen parte del método de la preparación del catalizador.
- Las reivindicaciones 4, 5 y 6 especifican con mayor claridad las particularidades del método de la reivindicación 3.
- Las reivindicaciones 7 y 8 fueron eliminadas.

Aclaraciones sobre las reivindicaciones

Con las modificaciones realizadas para el capítulo reivindicatorio se superan las objeciones de claridad presentadas por el Examinador.

Respecto al término "por lo menos" que se ha mantenido en el nuevo capítulo reivindicatorio, se desea hacer notar que el mismo no genera imprecisión con respecto al alcance de la protección solicitada. Lo anterior, por cuanto la frase "por lo menos uno de los elementos seleccionados entre Pd, Pt y Ru...", claramente permite deducir que lo que este término quiere decir es que el(los) elemento(s) puede ser Pd ó Pt ó Ru ó Pd y Pt ó Pd y Ru ó Pt y Ru o Pd y Pt y Ru. Lo mismo se aplica para el caso de un componente de adición opcional. De esta manera, los elementos no solamente son identificables sino que no

4

151 / 8

·CAVELIER·

ABOGADOS

constituyen un conjunto extenso frente al cual resulte muy difícil efectuar su comparación con el estado del arte.

Por su parte, el término "u otros procesos" fue cambiado por el de "otros procesos secuenciales". Se hace notar que para un técnico versado en la materia, este término no solamente es conocido sino que hace parte de la misma naturaleza de los métodos enunciados con lo cual le resulta posible determinar su objeto.

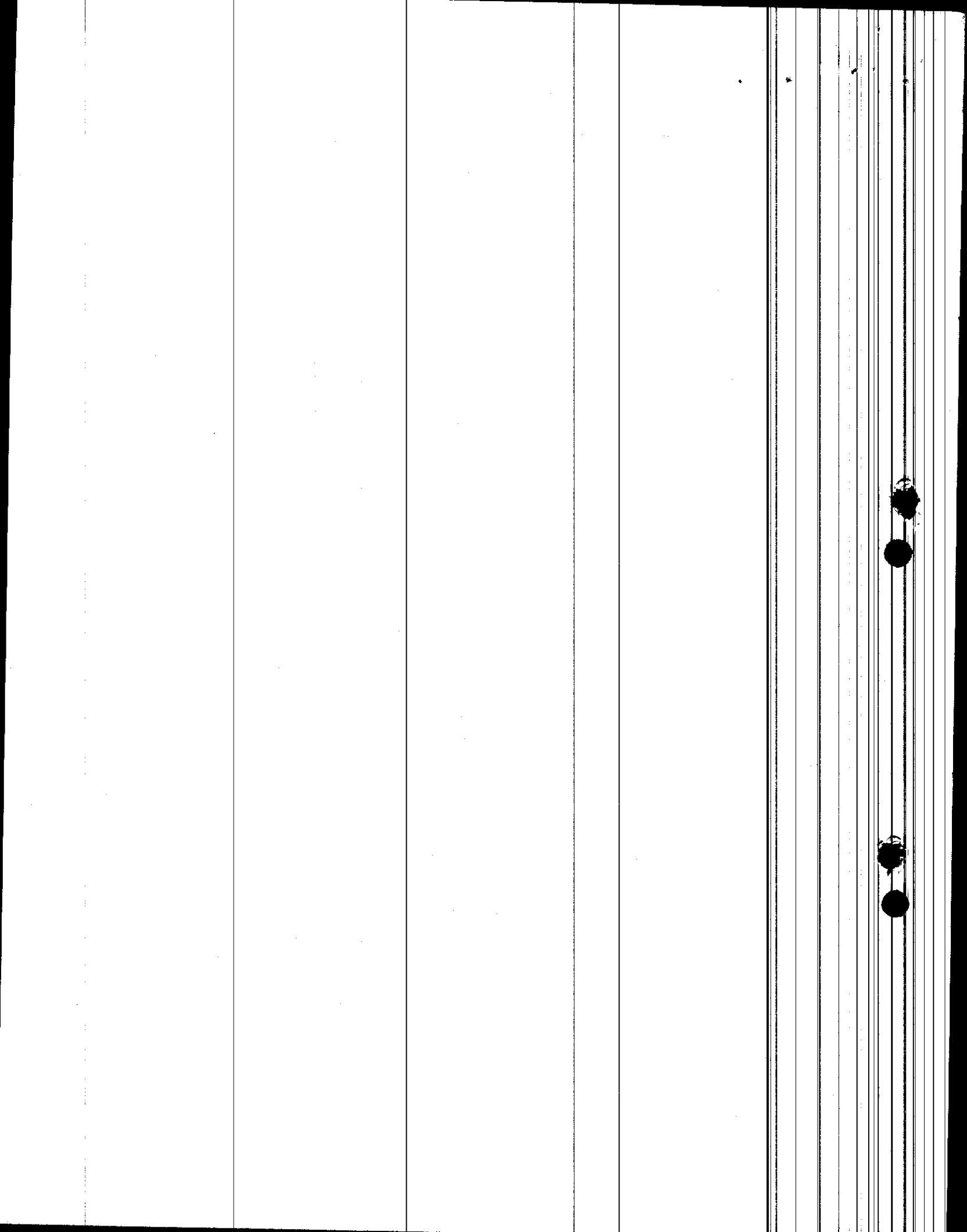
4.3 Novedad

Con el fin de superar esta objeción, a continuación se procederá a estudiar las características técnicas descritas en D1 y a compararlas frente a la presente invención.

El documento D1 hace referencia a un catalizador utilizado en reacciones para la producción de H_2 ó CH_3OH . Dicho catalizador comprende como componentes esenciales, 10-60% de óxido de cobre, 5-40% de óxido de zinc, 1-20% de al menos un óxido de metal de tierras raras (actínidos y lantánidos), 30-70% de cemento de aluminio (CaO ó BaO y Al_2O_3) y 0,01-1% de un metal noble del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Uno y Une).

La presente invención se relaciona con un catalizador utilizado en reacciones para la producción de ciclohexanol. Dicho catalizador comprende, como componentes esenciales, 0,002-0,04% (20-400 ppm) de por lo menos uno de los elementos Pd, Pt y Ru (grupo VIIIB), óxido de cobre y por lo menos un óxido seleccionado de Al, Zn y Si.

Para superar esta objeción se ha incluido un componente de adición (reivindicación 2) en la reivindicación 1. Los componentes Na_2O y CaO son ahora componentes esenciales y consecuentemente, el catalizador de la presente invención cumple con el requisito de novedad.



152 184

Con respecto a esta objeción se desea hacer notar que para producir el catalizador que contiene los componentes esenciales ahora especificados (tal como explicado arriba), un paso adicional ha sido incluido en la reivindicación de método, de manera que la materia de la reivindicación 5 fue incorporada a la reivindicación 4.

El nuevo paso es "agregar por lo menos un óxido de Na y Ca" después del paso de "lavar el producto". De acuerdo con esto, el producto denominado intermedio es de hecho nuevo.

El nivel inventivo de la presente invención sobre los documentos D1 y D2 se da por un paso adicional y por la presencia de un catalizador con una mejora practicable.

De las enseñanzas de D1 y D2 un técnico versado en la materia no hubiese añadido por lo menos un óxido de Na y Ca después de lavar el precipitado y consecuentemente, no hubiese llegado al mejoramiento práctico del catalizador tal como es definido en la presente solicitud.

Un experto en la materia, a partir de las enseñanzas de D2, no hubiese utilizado una cantidad de 0,1 a 5% de Na_2O en el método para producir el catalizador, tal como es definido en la presente solicitud (Ver columna 1, líneas 55-58 de D2).

Adicionalmente, de las enseñanzas de D1 el uso de cemento de aluminio (CaO and/or BaO y Al_2O_3) es un componente esencial del catalizador. Si un técnico versado en la materia, basado en las enseñanzas de este documento utiliza CaO en vez de cemento de aluminio, es de por sí un indicio de nivel inventivo.

El método de la presente invención es más rápido y más económico comparado con los métodos que utilizan cemento de aluminio.

12
5

153/B

De acuerdo con esto, D1, D2 o la combinación de los mismos no permitirían llegar al catalizador, así como al método para producirlo tal como ha sido definido para esta solicitud.

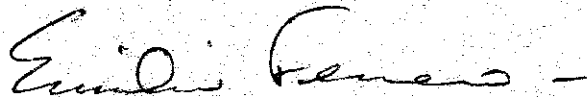
Por lo tanto queda demostrado que esta invención sí tiene altura inventiva y que no se ve afectada por los documentos D1 y D2.

5. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

6. ANEXOS

- Nueva memoria descriptiva.
- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 6 reivindicaciones.
- Formulario para modificaciones.
- Recibo por concepto de modificaciones en solicitud pendiente.

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

COLO-13958-841-001-5
JMS\JMS\ID-126188\WPC13958
No. M-2008-126188\JMS

x

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1		SOLICITUD DE:	
☐ Corrección de Error Material		☒ Modificación a una solicitud	
2 SOLICITANTE	Nombre: SUEO-CHEMIE CATALYSTS JAPAN INC. Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Japón		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
	Dirección: 1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokyo 151-0053, Japón Domicilio: Tokyo, Japón Teléfono: 546 09 70 Fax: 249 40 70 E-mail: clientes@cavelier.com		
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 217 92 11 E-mail: cavelier@cavelier.com		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: 438.019 TP 31.929
4 Número de expediente: <u>03.095.517</u>			
5 Descripción de la corrección o modificación solicitada: <u>Presento nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 6 reivindicaciones con el fin de superar las objeciones hechas a esta Solicitud de patente y pido que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas nuevas reivindicaciones presentadas.</u>			
6 Comprobante de pago No. <u>08-35,700</u> Fecha: <u>6 de mayo de 2008</u>			
7 Anexos ☒ Comprobante de pago de la tasa por \$103.000.00 por concepto de modificaciones. ☐ Poderes, si fuere el caso ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.			
8 NOMBRE: EMILIO FERRERO FIRMA: 			
C.C. 438.019 de Usaquén T.P.A. 31.929			

JMS

8

155 / 8

ESPECIFICACIÓN

**CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL Y MÉTODO
PARA SU PREPARACIÓN**

5

Campo técnico

Esta invención se relaciona con un catalizador para preparar ciclohexanona por medio de la deshidrogenación de ciclohexanol a una baja temperatura de 220°C a 260°C y un método para preparar el catalizador.

10

Antecedentes de la técnica

Usualmente, la ciclohexanona se produce industrialmente por un método de deshidrogenación de ciclohexanol, que incluye un método de deshidrogenación a una baja temperatura de 220°C a 260°C y un método de deshidrogenación a una temperatura alta entre 350°C a 450°C. Para la deshidrogenación de ciclohexanol a una temperatura baja, usualmente se usa un catalizador con base en óxido de cobre el catalizador conocido previamente se compone principalmente de óxido de cobre, a los que se agrega metales tales como Zn, Cr, Fe, Ni, metales alcali, metales alcalinotérreos, y óxidos de metal térmicamente estable tales como Al, Si, Ti.

15

20

25

Adicionalmente, los catalizadores con base en óxido de cobre agregados con metales nobles pueden ser descritos en menor número de patentes. Por ejemplo, el catalizador al que se le ha agregado Pd se describe en la patente estadounidense US 5227530 y la SU 891145. El catalizador agregado con Ru que se describe en la SU 978909.

30

35

El catalizador descrito en la US 5227530 contiene Cu, Al, Cr, y B como componentes esenciales. Este catalizador se prepara como sigue. Un precursor de catalizador, que comprende los anteriores cuatro componentes, se somete a un tratamiento térmico a alta temperatura entre 600°C a 1500°C, preparando así una estructura que muestra una difracción de rayos X única. Posteriormente, se puede agregar a ella 0,05 a 50% de Pd o K. El catalizador descrito en la Su 891145 se prepara al agregar una solución de hipofosfito de sodio alcali a una solución acuosa mezclada que contiene cloruros de Cu, Co y Pd para formar un precipitado de fosfatos, en donde el Cu y el Co en el producto final del catalizador están presentes en la forma de fosfatos.

9

156
156

Adicionalmente, el catalizador descrito en la SU 978909 contiene Cu y Zn como componentes principales y se agrega Ru y BaO como promotores. Una cantidad de estas mezclas es 0,3 a 10% en peso, y una proporción de mezcla de BaO a Ru es de 2:1 (proporción en peso), de modo que el catalizador contiene Ru como el metal noble en un rango entre 0,1 a 3,3%.

En el caso en que la ciclohexanona se ha producido industrialmente por la deshidrogenación de ciclohexanol, la reacción es usualmente llevada a cabo con el mantenimiento de una velocidad de conversión del ciclohexanol en un nivel prácticamente disponible. De acuerdo con lo anterior, en respuesta a la disminución de la actividad catalizadora, es necesario incrementar la temperatura de la reacción para poder mantener el nivel de velocidad de conversión. Como resultado, no hay una elección adicional para que un catalizador con base en óxido de metal con una baja estabilidad térmica se deba emplear a una temperatura no deseada, afectando por lo tanto el tiempo de vida del catalizador y haciendo difícil mantener la estabilidad en uso del catalizador.

Las operaciones anteriormente descritas para incrementar la temperatura de reacción son esenciales e inevitables de modo que la actividad del catalizador varía con el tiempo. Sin embargo, si se puede desarrollar cualquier catalizador altamente activo que muestra una velocidad de conversión mucho más alta que el nivel prácticamente disponible, entonces se debe establecer una temperatura baja de las operaciones de partida, permitiendo el uso del catalizador bajo condiciones de temperaturas suaves y evitando la reducción del desempeño debido a los efectos de la carga de calor. Adicionalmente, el uso del catalizador altamente activo toma un periodo de tiempo largo para alcanzar el incremento en temperatura necesario, debido a un rango de reducción de proporción de conversión mayor aceptable para el deterioro de la actividad con el tiempo lo que necesariamente ocurre durante el uso. Como resultado, el catalizador altamente activo permite el uso estable durante un largo periodo de tiempo y un tiempo de vida del catalizador extendido. De acuerdo a lo anterior, se desea un desarrollo de un catalizador altamente activo.

Resumen de la Invención

Los inventores han investigado diligentemente y han encontrado que la adición de metales nobles en una cantidad pequeña al óxido de cobre como un componente principal resulta en una mejora significativa en el desempeño del catalizador, especialmente se puede obtener la excelencia del mismo agregando Pd, pt y Ru. Estudios adicionales en detalles han completado la presente invención.

60

157 157

A propósito, solamente la alta actividad no es suficiente para las propiedades practicable necesarias para el catalizador industrial. Pero también se requiere una alta selectividad para incrementar la producción del producto propuesto, o una resistencia mecánica suficientemente alta para durar un largo tiempo de uso sin la pulverización por medio del manejo del catalizador. Aquellas propiedades no solo no son realizables combinando Oxido de cobre con los metales nobles solamente, y tal catalizador no está disponible industrialmente. Por lo tanto, los inventores han investigado además sobre la adición de cada una de una variedad de componentes de adición para poder suministrar las propiedades disponibles en la práctica y mejorar el comportamiento del catalizador.

10

Como un resultado de la investigación, se hace la invención para un catalizador para la deshidrogenación de ciclohexanol. El catalizador es un catalizador con base en óxido de cobre que incluye óxido de cobre y un metal noble como componentes esenciales, en donde el catalizador contiene entre 20 a 400 ppm de por lo menos cualquiera de un elemento seleccionado de Pd, pt y Ru, como componente de metal noble, y también por lo menos cualquiera de un óxido de un metal seleccionado a partir de Al, Zn y Si como un componente de adición para mejorar sustancialmente las propiedades catalíticas prácticas así como también contiene opcionalmente por lo menos uno cualquiera seleccionado de Na y Ca como componente de adición opcional para un mejoramiento adicional de la capacidad de práctica. Debe notarse que el componente aditivo puede ser agregado solo, mientras que el componente de adición opcional debe ser agregado en combinación con el componente de adición.

15

20

25

30

35

El método de preparación de lo anterior se caracteriza porque se utiliza un licor madre de precipitación, el cual contiene un compuesto soluble en agua o un óxido-sol de un componente de cobre como un componente catalítico en por lo menos un metal seleccionado entre Al, Zn y Si como un componente de adición, de modo que se forme un precipitado por medio de una reacción de neutralización con un álcali y entonces se lava con agua antes que un hidróxido de por lo menos un componente seleccionado de Na y Ca o un compuesto soluble en agua del mismo se agregue adicionalmente como el componente de adición opcional, seguido por procesos secuenciales de filtración, tratamiento térmico y formación, suministrando así un producto intermedio formado. Alternativamente, el licor madre de precipitación del componente de cobre y el componente de adición se someten a una reacción de neutralización para formar un precipitado, seguido por procesos secuenciales de lavado con agua, filtración, tratamiento térmico y formación, obteniendo así un producto formado antes de que el producto formado sea soportado adicionalmente con una solución rociada en el, en donde la solución incluye un componente soluble en agua seleccionado de nitratos, sulfatos, cloruros y carbonatos de por lo menos un componente de Na y Ca, obteniendo así un

9

producto intermedio formado, y luego el producto formado intermedio resultante es soportado adicionalmente con una solución acuosa que contiene sales del componente de metal noble, el cual es rociado sobre ella.

- 5 Un método adicional de preparación del catalizador anterior está caracterizado en que por lo menos un componente de cobre seleccionado a partir de óxido de cobre, hidróxido de cobre y carbonato de cobre básico es utilizado como el componente catalítico, mientras que un compuesto de por lo menos un metal seleccionado de Al, Zn y Si se utilizan como el componente de adición, y opcionalmente, un compuesto adicional
- 10 de por lo menos un componente seleccionado de Na y Ca se utiliza como un componente de adición opcional. Aquellos se someten a procesos secuenciales de amasado, tratamiento térmico y formado u otros procesos secuenciales como amasadura, formado, y tratamiento térmico, obteniéndose así un producto formado intermedio y luego el producto formado intermedio resultante es soportado por una solución acuosa de sales
- 15 del componente de metal noble, el cual es rociado sobre ella.

Mejores Modos para Practicar la Invención

- En caso de convertir cada componente en su óxido en porcentaje el catalizador de la presente invención incluye 20% a 97% de óxido de cobre como componente esencial, y 20 ppm a 400 ppm (0,002% a 0,04%) del metal noble, 3% a 80% de un componente de adición agregado al catalizador para suministrar propiedades prácticas, y 0,1 a 5% de un componente aditivo opcionalmente agregado al catalizador en combinación con el componente de adición.

- 25 Si el contenido de óxido de cobre es inferior a 20%, entonces la actividad catalítica no es suficiente. Si el contenido de óxido de cobre es mayor a 97%, entonces una resistencia mecánica o una resistencia térmica o una estabilidad térmica se reduce para causar un problema práctico. Si el contenido del metal noble es menor a 20% ppm, entonces una actividad de mejora por efecto es insuficiente. Si el contenido del metal noble es más de 400 ppm, entonces el efecto de adición es saturado, de un incremento adicional en la cantidad de aditivo causa no solamente una disminución en la actividad de mejora por efecto sino también una disminución en la selectividad, que es un efecto significativamente negativo. Si los contenidos del componente de adición y el componente
- 30 de adición opcional están por fuera de los rangos de 3 a 80 % y al otro rango de 0,1 a 5% respectivamente, entonces el catalizador se vuelve problemático para usarse en términos de las propiedades como catalizador industrial, especialmente cualquiera de la resistencia mecánica, la resistencia térmica o la estabilidad y la selectividad.
- 35

12

1

Adicionalmente, el catalizador de la presente invención puede ser preparado por medio de una combinación de un proceso de co-precipitación con un proceso de rociado, en donde el componente de cobre y el componente de adición se hacen reaccionar con álcali en la co-presencia de un compuesto soluble en agua o un óxido-sol, por lo tanto se obtiene un precipitado, y adicionalmente un hidróxido o un compuesto soluble en agua de un componente de adición opcional es agregado a la misma, antes de que un componente de metal noble sea rociado sobre ella. Alternativamente, el catalizador puede también ser preparado por otra combinación de un proceso de amasado con un proceso de rociado, en donde todos los compuestos excepto para el metal noble se someten al proceso de amasado, tratamiento térmico y el proceso de formación o alternativamente se someten al proceso de amasado, el proceso de formación y el tratamiento térmico, obteniéndose así un producto intermedio según se forma, y posteriormente el componente de metal noble es rociado sobre este. Se seleccionan los materiales de fuente ajustados con cada uno de estos métodos.

En caso de que el catalizador sea preparado por medio de la operación de co-precipitación, está disponible cualquier componente de cobre soluble en agua. Sin embargo, el sulfato, nitrato, y cloruro y similares son preferidos por economía. En otro caso en que el catalizador se prepara por medio de la operación de amasado, es necesario que el compuesto de cobre esté libre de cualquier veneno catalítico. Prácticamente, el carbonato de cobre básico, el hidróxido de cobre y el óxido de cobre y similares son los preferidos.

Ya que el componente de metal noble se agrega por el proceso de rociado, es necesario que el componente sea soluble en agua. El cloruro de paladio, el cloruro de sodio paladio, el nitrato de paladio, el sulfato de paladio, las sales de tetracloro paladio, dicloroaminopaladio, y dinitro-poliaminopaladio son preferidos para el ingrediente de paladio. El cloruro de platino, el nitrato de platino, y dinitrodiaminoplatinum y similares son los preferidos para el ingrediente de platino. El cloruro de rutenio y el nitrato de rutenio son los preferidos para el ingrediente de rutenio.

En el caso en que el catalizador se prepara por medio de la operación de co-precipitación, el compuesto soluble en agua o el óxido-sol se utiliza como un material fuente para el componente de adición. Es prácticamente preferible que este compuesto soluble en agua sea seleccionado de nitrato, sulfato, y cloruro de por lo menos un metal seleccionado entre Al, Zn y Si. El hidróxido o el compuesto soluble en agua pueden ser usados como un material fuente para el compuesto de adición opcional. Es prácticamente preferible que estos compuestos sean hidróxido, carbonato, nitrato, sulfato o cloruro de por lo menos un componente seleccionado de Na y Ca. Un precipitado del componente de

13

160/16

cobre y el componente de adición se forman, luego por lavado y adición sobre una suspensión del precipitado, o por rociado del mismo antes de rociar el componente de metal noble o por rociado del mismo junto con el componente de metal noble.

- 5 En caso de que el catalizador sea preparado por la operación de amasado, es preferible que los materiales fuente del componente de adición y el componente de adición opcional sean compuestos libres de cualesquier veneno catalítico. Es prácticamente preferible que el componente de adición sea carbonato, hidróxido u óxido de por lo menos un metal seleccionado de Al, Zn y Si. Es también preferible que el
- 10 componente de adición opcional sea carbonato, hidróxido u óxido de por lo menos un elemento seleccionado de Na y Ca.

- 15 En caso de que el catalizador se prepare por medio de la operación de co-precipitación, se prepara un licor madre de precipitación que contiene un compuesto soluble en agua disuelto del componente de cobre y el componente de adición. Si el óxido-sol se utiliza como el componente de adición, se prepara otro licor madre de precipitación que contiene un óxido-sol suspendido. Luego se forma un precipitado por una reacción de neutralización con álcali, seguido por procesos de lavado, de adición de un componente de aditivo opcional, secado y calcinación, y luego es extruido o formado
- 20 en comprimidos para obtener un producto intermedio tal como se ha formado. Alternativamente, el precipitado es lavado con agua, secado, calcinado y formado antes de que una solución acuosa que contiene el componente de adición opcional sea rociada sobre este antes del proceso de calcinación, obteniéndose así un producto intermedio según se forma. Adicionalmente, una solución del componente de metal noble es
- 25 entonces rociada sobre el producto intermedio obtenido como formado, seguido por el proceso de calcinación para obtener un producto final del catalizador.

- 30 En caso de que el catalizador sea preparado por medio de la operación de amasado, se agrega agua a los compuestos como materiales fuente diferente del componente de metal noble para el amasado del mismo, seguido por procesos de secado y de calcinación antes del proceso de formación. En caso de formación por extrusión, después del proceso de amasado, el proceso de formación puede tener lugar, seguido por los procesos de secado y calcinación. Una solución acuosa del compuesto de metal noble, que ya ha sido preparado, se rocía sobre el producto intermedio obtenido como
- 35 formado antes del proceso de calcinación para obtener un producto final del catalizador.

Un tratamiento térmico en el proceso para preparar el catalizador se lleva a cabo para poder suministrar una estabilidad mecánica para el catalizador formado. Una temperatura de calcinación del tratamiento térmico está preferiblemente en el rango entre

24

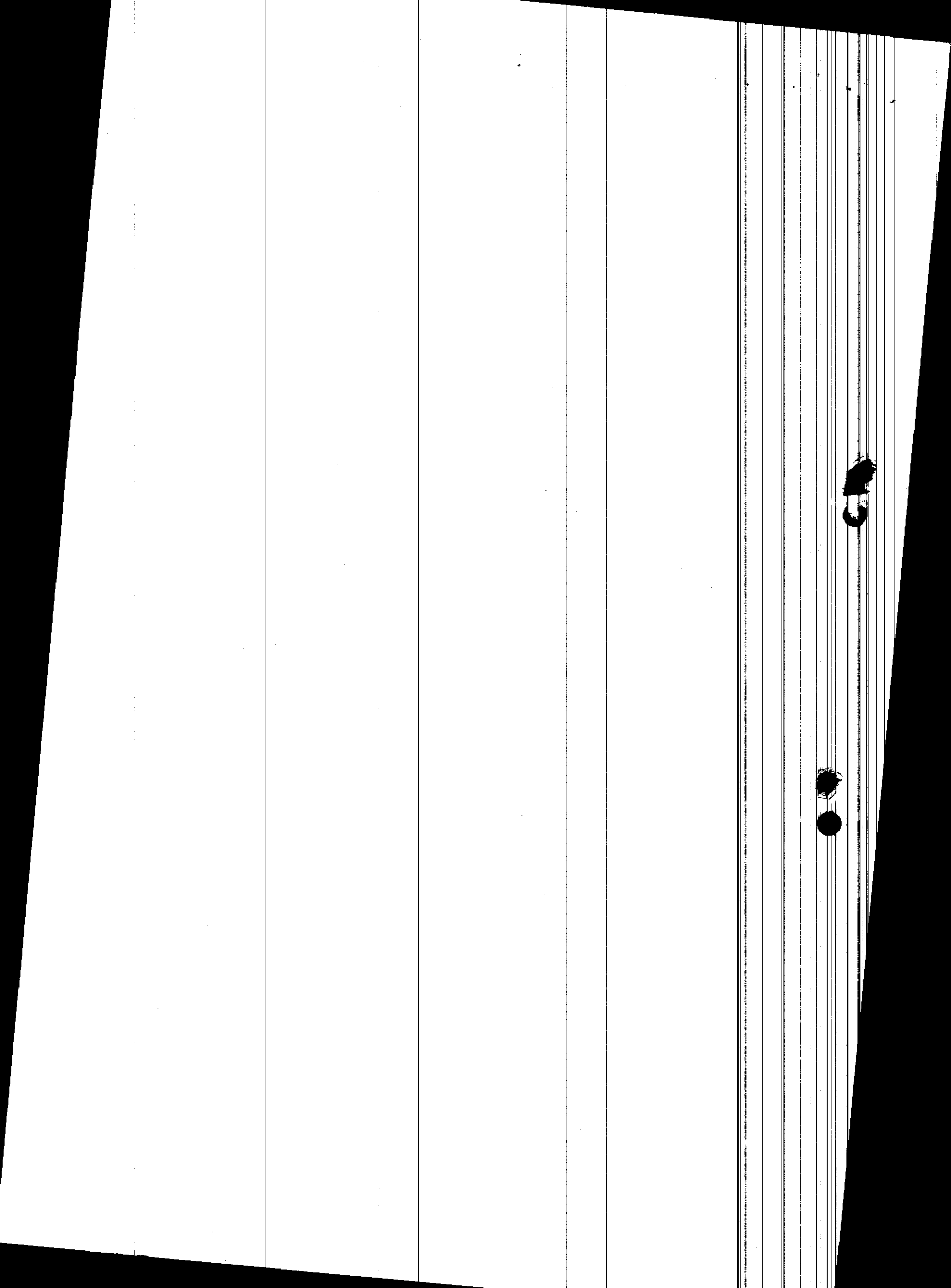
300°C a 500°C. Si la temperatura de calcinación es menor a 300°C, entonces la resistencia mecánica en uso para la reacción no es suficiente. Si la temperatura de calcinación es mayor a 500°C entonces se origina el crecimiento de cristales de óxido de cobre, haciendo así difícil obtener un catalizador que exhiba alto comportamiento. De acuerdo con lo anterior, el catalizador de la presente invención es significativamente diferente del catalizador que contiene metal noble calcinado entre 600°C a 1500°C, el cual se ha descrito en la patente US 5,227,530. La calcinación a tal temperatura tan alta causa que el catalizador de la presente invención pierda su actividad superior.

Es importante para los catalizadores de la presente invención que el contenido de metal del componente de metal noble que se agrega al catalizador sea de entre 20 a 400 ppm (0,002 a 0,04%). Si el contenido del metal noble es 0,05 a 50% o 0,1 a 3,3% como se describió en la patente estadounidense 5227530 y la patente SU 978909, entonces la selectividad catalítica se reduce de modo que no está disponible en la práctica. De acuerdo con lo anterior, el catalizador de la presente invención es sustancialmente diferente de aquellos catalizadores conocidos, y por lo tanto no es fácilmente presumible del conocimiento anterior o del conocimiento del estado de la técnica.

Todavía otro catalizador con base en metal noble se ha descrito en la patente SU 891145. Ya que una solución mezclada de hipofosfito de álcali con hidróxido de potasio se utiliza como agente de precipitación, el componente catalítico se precipita y está presente en la forma de fosfatos en el catalizador, Este catalizador conocido es diferente del catalizador de la presente invención, en donde el componente catalítico está presente en la forma de óxido. Adicionalmente, el contenido del metal noble en este catalizador conocido es alto, por ejemplo, entre 0,1 a 3,3%, a la luz de lo cual el catalizador conocido es significativamente diferente del catalizador de la presente invención.

Ejemplos

La presente invención será ahora descrita en detalle con referencia a los ejemplos. El comportamiento del catalizador de la presente invención fue confirmado por la reducción del catalizador con hidrógeno y posteriormente la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol. Las condiciones para la reducción y examen del catalizador, y métodos para calcular la actividad y selectividad como el desempeño del catalizador son los siguientes:



1. Condiciones para la reducción y pruebas del catalizador

	Cantidad de catalizador	5 ml
	Condiciones para la reducción	
5	Velocidad de flujo de gas	1,6 L/min
	Temperatura	200°C
	Tiempo	17h.
	Composición de gas	hidrógeno al 2% y nitrógeno 98%
	Cantidad de catalizador	5 ml
10	Condiciones para el ensayo	
	LHSV	5 h ⁻¹
	Presión	Presión normal
	Temperaturas de reacción	220°C, 240°C y 160°C
	Tiempo de reacción	30 h
15	Composición de los materiales fuente	
	Ciclohexanol	98%
	Agua	2%

2. Método de cálculo de la actividad y la selectividad

20

La actividad y la selectividad como comportamiento de catalizador fueron calculadas como sigue:

25

Actividad: contenido respectivo de ciclohexanol en los reactivos y en los productos de cada una de las temperaturas de la reacción fueron determinados por una cromatografía de gas. Las velocidades de conversión fueron obtenidas con base en la siguiente ecuación, y las velocidades de conversión obtenidas fueron entonces promediadas para determinar el comportamiento del catalizador.

30

$$\text{Velocidad de conversión (\%)} = (A-B)/(A) \times 100$$

35

Selectividad: Los contenidos respectivos de ciclohexanol en el reactivo y en el producto lo mismo que un contenido de ciclohexanona en el producto fueron determinados por la cromatografía de gas. La selectividad fue determinada de acuerdo con la siguiente ecuación para mostrar una relación entre la selectividad y la velocidad de conversión en el dibujo. La velocidad de selectividad en la velocidad de conversión de ciclohexanol de 50% se encontró por interpolación, por lo tanto se define la selectividad.

$$\text{Selectividad (\%)} = (C)/(A) \times 100$$

16

16/10/07

En donde A: concentración de ciclohexano en el reactivo (%)

B: concentración de ciclohexanol en el producto (%)

C: concentración de ciclohexanona en el producto (%).

5

Ejemplo 1

0,95 kg de sulfato de cobre y 2,31 kg de sulfato de zinc fueron pesados y 10 l de agua pura fue agregada con agitación/disolución para formar una solución A. Separadamente, 1,27 kg de carbonato de sodio fue pesado y 10 L de agua pura fue agregada y disuelta para preparar una solución B. La solución B fue vertida gota a gota lentamente durante 100 minutos dentro de la solución A, que ya había sido agitada intensamente, por lo cual para forma un precipitado. Una suspensión del precipitado fue filtrada y calcinada en el aire a 350°C durante 2 horas. El producto calcinado fue entonces lavado con agua y secado a 110°C durante 20 horas. Posteriormente, el producto seco se granula y forma en comprimidos.

100 g de los comprimidos obtenidos fueron transferidos dentro de un beaker. El beaker fue colocado sobre un dispositivo de rociado giratorio para poder hacer girar el beaker de modo que 100 ml de una solución acuosa que contenía 0,1 de nitrato de paladio fue rociada sobre los comprimidos. Después del rociado, un proceso de calcinación tuvo lugar al aire a 350°C durante 2 horas, obteniéndose así un catalizador del ejemplo 1. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo del comportamiento se muestran en la tabla 1 y la tabla 2, respectivamente.

25

Ejemplo 2

Un catalizador del ejemplo 2 fue preparado con los mismos procesos del ejemplo 1, excepto que las cantidades de sulfato de cobre y sulfato de zinc fueron de 1,58 kg Y 8 1,60 kg respectivamente. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en las tablas 1 y tabla 2, respectivamente.

35

Ejemplo 3

Un catalizador del ejemplo 3 fue preparado con los mismos procesos del ejemplo 1, excepto que las cantidades de sulfato de cobre y sulfato de zinc fueron de 2,53 kg Y 0,53 kg respectivamente. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 la tabla 2, respectivamente.

8

165 X

de nitrato de paladio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 4. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

5

Ejemplo 6

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 4 para preparar un catalizador de ejemplo 6 excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,4% de nitrato de paladio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 4. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamientos se dan en la tabla 1 y en la tabla 2, respectivamente.

15

Ejemplo comparativo 2

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 4 para preparar un catalizador de ejemplo comparativo 2, excepto que los procesos para rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre los comprimidos y la calcinación subsecuente a 350°C en el ejemplo 4 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

25

Ejemplo comparativo 3

Los mismos procesos que tuvieron lugar en el ejemplo 4 para preparar un catalizador de ejemplo comparativo 3, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,5% de nitrato de paladio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 4. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2 respectivamente.

35

Ejemplo 7

0,98 kg de carbonato de cobre básico, 0,28 kg de sílice-sol y 0,035 kg de carbonato de calcio fueron pesados y se les agregó con 200 ml de un agua pura y adicionalmente se agitó el pozo, seguido por la calcinación del mismo a 600°C durante 3 horas y convertir la misma en comprimidos. Luego, 100 g de estas comprimidos fueron colocados en un beaker, el cual fue colocado en un dispositivo de rociado giratorio para

19

166 168

hacer girar: el beaker, y los comprimidos fueron rociados con 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio. Después de rociado, los comprimidos fueron calcinados al aire a 350°C durante 4 horas, preparando así un catalizador del ejemplo 7. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 4

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 7 para preparar un catalizador de ejemplo comparativo 4, excepto que los procesos para rociado de 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre los comprimidos y la calcinación subsecuente a 350°C en el ejemplo 7 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 8

2,20 kg de sulfato de cobre, 0,65 kg de sulfato de 8 zinc, 0,26 kg de sulfato de aluminio y 0,1 kg de una solución de sílice-coloidal al 20% fue pesada, y se le agregó con 10 L de un agua pura, y adicionalmente se agitó para su disolución y se obtuvo una solución A, en donde los coloides de sílice estaban dispersos en la solución acuosa de sales. Separadamente a esta solución, 1,59 kg de carbonato de sodio fue pesado y se le agregó con 10 l de otra agua pura para su disolución, obteniéndose así una solución B. La solución B fue vertida gota a gota gradualmente durante 100 minutos dentro de la solución A que había sido agitada intensamente, obteniéndose así un precipitado. El lodo de precipitado fue filtrado y calcinado al aire a 350°C durante 2 horas, seguido por un lavado del producto calcinado con agua y un secado del mismo a 110°C durante 20 horas. El producto secado fue entonces granulado y formado en comprimidos.

100 g de los comprimidos obtenidos fueron transferidos a un beaker el cual fue entonces colocado en un dispositivo de rociado giratorio de modo que se hizo girar el beaker. 10 ml de de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio fue rociado sobre los comprimidos. Después del rociado, los comprimidos fueron calcinados al aire a 350°C durante 2 horas, para obtener un catalizador del ejemplo 8. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se muestran en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

20

16⁹ 16

Ejemplo 9

Los mismos procesos que tuvieron lugar en el ejemplo 8 se hicieron para preparar un catalizador de ejemplo 9, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de platino fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 8. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados del ensayo de comportamiento se muestran en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

10 Ejemplo comparativo 5

Los mismos procesos que se hicieron para el ejemplo 8 se usaron para preparar un catalizador de ejemplo comparativo 5, excepto que los procesos para rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre los comprimidos y la calcinación subsecuente a 350°C en el ejemplo 8 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se muestran en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 10

20 1,01 kg de sulfato de cobre fue pesado y se le agregó con 3,7 L de un agua pura y se disolvió para preparar una solución A. Separadamente a esta solución, 0,410 kg de carbonato de sodio y 0,244 kg de un vaso de agua que contenía 29% de óxido de silicio fueron pesados y se le agregó con 10 L de un agua pura, seguido por agitación y disolución de la misma, obteniéndose así la preparación de una solución B. La solución A fue gradualmente y gota a gota vertida durante 120 minutos dentro de la solución B con agitación intensa, por lo tanto obteniéndose un precipitado seguido por una agitación continua adicional del mismo durante 60 minutos, de esa manera se envejeció el precipitado. El precipitado fue lavado con agua y luego agregado con 0,014 kg de hidróxido de calcio, y adicionalmente filtrado y calcinado al aire a 350°C durante 2 horas. El producto calcinado resultante fue granulado y formado en comprimidos.

35 100 g de los comprimidos obtenidos fueron transferidos dentro de un beaker que fue entonces colocado en un dispositivo de rociado giratorio, para poder hacer girar el beaker. 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio fue rociada sobre los comprimidos. Después del rociado, el producto fue calcinado al aire a 350°C durante 2 horas, obteniéndose así un catalizador del ejemplo 10. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

12

168 108

Ejemplo 11

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 10 para preparar un catalizador del ejemplo 11, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 10. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados del ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

10 Ejemplo 12

Los mismos procesos que tuvieron lugar en el ejemplo 10 para preparar un catalizador de ejemplo 12, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,05% de nitrato de rutenio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1 % de nitrato de paladio en el ejemplo 10. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados del ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 6

20

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 10 se usaron para preparar un catalizador del ejemplo comparativo 6, excepto que los procesos para el rociado de 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre los comprimidos y la calcinación subsecuente 350°C en el ejemplo 10 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados del ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

25

Ejemplo 13

30 2,20 KG de sulfato de cobre fue pesado y se le agregó 7,4 L de agua pura, seguido por agitación y disolución del mismo, formando así una solución A. Separadamente a esta solución, 0,466 kg de carbonato de sodio y 0,127 kg de un vaso de agua que contenía 29% de óxido de silicio fuero pesados y se le agregó con 10 L de otra agua pura para agitación y disolución del mismo, preparándose así una solución B. La
35 solución A fue vertida gradualmente gota a gota durante 120 minutos dentro de la solución B bajo agitación intensa, produciéndose un precipitado. Adicionalmente, una agitación continua adicional del mismo tuvo lugar durante 60 minutos, envejeciéndose así el precipitado. El precipitado fue lavado con agua, seguido por filtrado el lodo de precipitado

22

169 18

y calcinado el mismo al aire a 350°C durante 2 horas. El producto calcinado resultante fue granulado y formado en comprimidos.

100 g de los comprimidos obtenidos fueron transferidos en un beaker que es luego
5 colocado sobre un dispositivo de rociad giratorio para hacer girar el beaker, y 5 ml de una
solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio fue rociada sobre los
comprimidos. Después del rociado, el producto fue calcinado en el aire a 350°C durante 2
horas, obteniéndose así un catalizador del ejemplo 13. Los componentes y composiciones
de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y
10 tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 14

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 13 para preparar un
15 catalizador del ejemplo comparativo 14, excepto que 0,076 kg del vaso de agua que
contenía 2% de óxido de silicio fue agregado en lugar de 0,127 kg del mismo en el
ejemplo 13, preparándose así un precipitado seguido por lavado del mismo con agua,
0,025 kg de hidróxido de calcio fue adicionalmente agregado a este, y un lodo de
precipitado fue filtrado, calcinado y formado y luego se le agregó 3 ml de una solución
20 acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio en lugar de 5 ml de la solución acuosa
que contenía 0,1% de nitrato de rutenio. Los componentes y composiciones de este
catalizador y los resultados de -ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2
respectivamente.

25 Ejemplo comparativo 7

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 13 para preparar un
catalizador del ejemplo comparativo 7, excepto que los procesos para ociar 210 ml de la
solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio sobre los comprimidos y
30 subsecuente calcinación a 350°C en el ejemplo 13 no se llevaron a cabo. Los
componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de
comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

N
W

170

Tabla 1

Componentes y composiciones de los catalizadores

	CuO (%)	Metal (ppm) noble			Componente adición (%) de			Componente de adición opcional (%)	
		Pd	Pt	Ru	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
Ej.1	32	100			68				
Comp.-1	32	0			68				
Ej.-2	53	100			47				
Ej.-3	84	100			16				
Ej.-4	30	100			65	4,7		0,3	
Ej.-5	30	200			65	4,7		0,3	
Ej.-6	30	400			65	4,7		0,3	
Comp.-2	30	0			65	4,7		0,3	
Comp.-3	30	1000			65	4,7		0,3	
Ej.-7	71	100					29		
Comp.-4	71	0					29		
Ej.-8	75	100	0		19	4,0	2,0		
Ej.-9	75	0	100		19	4,0	2,0		
Comp.-5	75	0	0		19	4,0	2,0		
Ej.-10	80	100	0				18		2,0
Ej.-11	80	0	100%				18		2,0
Ej.-12	80	0	50%				18		2,0
Comp.-6	80	0	0				18		2,0
Ej.-13	95		50				5,0		0
Ej.-14	95		30				3,0		2,0
Comp.-7	95		0				5,0		0

28

12/18

Tabla 2

Comportamiento del catalizador para la deshidrogenación de ciclohexanol

	Resultados de ensayo de comportamiento	
	Velocidad de conversión (%)	Selectividad (%)
Ej.-1	55,2	99,5
Comp.-1 φ	49,5	98,2
Ej.-2	57,6	99,4
Ej.-3	59,7	99,6
Ej.-4	54,3	99,5
Ej.-5	56,0	99,6
Ej.-6	57,8	99,3
Comp.-2 $\star$	48,4	98,3
Comp.-3	57,1	96,8
Ej.-7	56,9	99,8
Comp.-4 Δ	50,0	98,8
Ej.-8	59,5	99,1
Ej.-9	58,2	99,4
Comp.-5	51,7	98,7
Ej.-10	59,8	99,6
Ej.-11	58,3	99,8
Ej.-12	55,0	99,7
Comp.-6	52,4	98,6
EJ.-13	58,8	99,7
Ej.-14	57,1	99,8
Comp.-7	53,9	99,2

5

Resultados de ensayo de comportamiento Velocidad de Selectividad (%)
 conversión (%) Exp.-1 55,2 99,5 Comp.-1 49,5 98,2 Ex.-2 57,6 99,4 Ex.-3 59,7 99,6
 Ex.-4 54,3 99,5 Ex.-5 56,0 99,6 Ex.-6 57,8 99,3 Comp.-2 48,4 98,3 - Comp.-3 57,1
 10 96,8 Ex.-7 56,9 99,8 Comp.-4 50,0 98,8 Ex.-8 59,5 99,1 Ex.-9 58,2 99,4 Comp.-6
 51,7 98,7 Ex.-10 59,8 99,6 Ex.-11 58,3 99,8 Ex.-12 55,0 99,7 Comp.-6 52,4 98,6 - EX.-
 13 58,8 99,7 Ex.-14 57,1 99,8 Comp.-7 53,9 99,2

25

172/77

Nota) Velocidad de conversión: valor promediado de las velocidades de conversión respectivas a las temperaturas de reacción respectivas (220°C, 240°C Y 260°C).

Selectividad: selectividad al 50% de la velocidad de conversión.

5

Aplicabilidad Industrial

Como se describió anteriormente se confirmó que el catalizador de la presente invención tiene una actividad extremadamente alta y una selectividad extremadamente alta para permitir una producción de ciclohexanona a alta producción y el comportamiento de este catalizador es notablemente excelente en comparación con los catalizadores convencionales.

El catalizador de la presente invención tiene un comportamiento muy alto, y asegura, en el uso práctico, la velocidad de conversión más práctica del ciclohexanol a una temperatura de reacción más baja que aquella obtenida por los catalizadores convencionales. Por otro lado, el catalizador de la presente invención permite el uso bajo condiciones térmicas y de carga baja y en comparación con los catalizadores convencionales y la mejora en las propiedades prácticas del catalizador, obteniéndose de esa manera la estabilidad del comportamiento durante un periodo de tiempo largo.

20

2

183 20

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la deshidrogenación de ciclohexanol, dicho catalizador basado en óxido de cobre incluyendo componentes esenciales de óxido de cobre y un
5 metal noble, en donde dicho catalizador contiene entre 20 y 400 ppm de por lo menos un elemento cualquiera seleccionado entre Pd, Pt y Ru como un componente de dicho metal noble, un óxido de por lo menos un metal seleccionado de Al, Zn y Si como componente de adición y por lo menos un óxido de Na y Ca como otro componente de adición.

10 2. El catalizador para la deshidrogenación de ciclohexanol según la reivindicación 1, que de acuerdo a la conversión a óxido del componente del catalizador, el contenido de Cu es 20 a 97%, el contenido de dicho componente de adición es 3 a 80% y el contenido del aditivo opcional es 0.1 a 5%.

15 3. Un método para preparar el catalizador para la deshidrogenación de ciclohexanol según reivindicaciones 1 o 2, en donde dicho método comprende los siguientes pasos:

Preparar un licor madre de precipitación que contiene un componente de cobre y
20 un componente soluble en agua o un óxido-sol de por lo menos un metal seleccionado de Al, Zn y Si como componente de adición;

Producir un precipitado por medio de una reacción de neutralización con álcali; someter el precipitado a lavado, tratamiento térmico, y formación, para obtener un producto intermedio;

25 Rociar una solución, que contiene sales de dicho componente de metal noble, sobre dicho producto intermedio obtenido, de modo que dicha solución rociada se soporta sobre dicho producto intermedio; y

30 Agregar óxido de por lo menos un componente seleccionado de Na y Ca siendo otro componente de adición, a una lechada que ha sido preparada por medio de la precipitación de dicho componente de cobre y dicho componente de adición, tras haberse completado dicho proceso de lavado.

4. El método para preparar el catalizador para deshidrogenación del ciclohexanol según la reivindicación 3, en donde la solución que contiene el componente soluble en
35 agua de al menos un componente seleccionado de Na y Ca como otro componente de adición, ha sido además rociada y soportada sobre dicho componente intermedio.

5. El método para preparar el catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol según las reivindicaciones 3 ó 4, en donde por lo menos un componente

23

(23)

(23)

176 776

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-095517-00004-0000

Fecha: 2008-05-19 16:53:16 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 24

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 909174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 33,700
FECHA : MAYO 6 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062734387	773183	06/05/2008	40,376,500.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE NOBILIDAD Y NOTIFICA	
		12 MARCAS Y LENAS COMERCIALES	103,000.00
		TOTAL :	103,000.00

SON: CIENTO TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :

Colo 13958-841-001-5

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

29

CONFIDENTIAL

THE

[illegible]

100-443887-100

1599 47

729 2004

100

10

7343

0250 0000

00-000-575-12

1990

704-200 704-200 704-200

CONCLUSIONS

[illegible]

7000000

1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 26

1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040	2041	2042	2043	2044	2045	2046	2047	2048	2049	2050	2051	2052	2053	2054	2055	2056	2057	2058	2059	2060	2061	2062	2063	2064	2065	2066	2067	2068	2069	2070	2071	2072	2073	2074	2075	2076	2077	2078	2079	2080	2081	2082	2083	2084	2085	2086	2087	2088	2089	2090	2091	2092	2093	2094	2095	2096	2097	2098	2099	2100	2101	2102	2103	2104	2105	2106	2107	2108	2109	2110	2111	2112	2113	2114	2115	2116	2117	2118	2119	2120	2121	2122	2123	2124	2125	2126	2127	2128	2129	2130	2131	2132	2133	2134	2135	2136	2137	2138	2139	2140	2141	2142	2143	2144	2145	2146	2147	2148	2149	2150	2151	2152	2153	2154	2155	2156	2157	2158	2159	2160	2161	2162	2163	2164	2165	2166	2167	2168	2169	2170	2171	2172	2173	2174	2175	2176	2177	2178	2179	2180	2181	2182	2183	2184	2185	2186	2187	2188	2189	2190	2191	2192	2193	2194	2195	2196	2197	2198	2199	2200	2201	2202	2203	2204	2205	2206	2207	2208	2209	2210	2211	2212	2213	2214	2215	2216	2217	2218	2219	2220	2221	2222	2223	2224	2225	2226	2227	2228	2229	2230	2231	2232	2233	2234	2235	2236	2237	2238	2239	2240	2241	2242	2243	2244	2245	2246	2247	2248	2249	2250	2251	2252	2253	2254	2255	2256	2257	2258	2259	2260	2261	2262	2263	2264	2265	2266	2267	2268	2269	2270	2271	2272	2273	2274	2275	2276	2277	2278	2279	2280	2281	2282	2283	2284	2285	2286	2287	2288	2289	2290	2291	2292	2293	2294	2295	2296	2297	2298	2299	2300	2301	2302	2303	2304	2305	2306	2307	2308	2309	2310	2311	2312	2313	2314	2315	2316	2317	2318	2319	2320	2321	2322	2323	2324	2325	2326	2327	2328	2329	2330	2331	2332	2333	2334	2335	2336	2337	2338	2339	2340	2341	2342	2343	2344	2345	2346	2347	2348	2349	2350	2351	2352	2353	2354	2355	2356	2357	2358	2359	2360	2361	2362	2363	2364	2365	2366	2367	2368	2369	2370	2371	2372	2373	2374	2375	2376	2377	2378	2379	2380	2381	2382	2383	2384	2385	2386	2387	2388	2389	2390	2391	2392	2393	2394	2395	2396	2397	2398</
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--------

100-443887-1

The map shows the northern Adriatic coastline, with Italy to the west and Slovenia to the east. Sampling stations are marked with numbers 1 through 10. Station 1 is located near the Italian coast, while stations 2 through 10 are further east, closer to the Slovenian coast. The map includes latitude coordinates (45° 30' N, 46° 00' N, 46° 30' N) and longitude coordinates (13° 30' E, 14° 00' E, 14° 30' E).

DATE: 11-11-60

60234 JUN 1967 3741