

OK

# Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

10-159779



SOLICITUD

## PATENTE DE INVENCION



21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO PROCESO PARA LA PRODUCCION DE PROPILENO Y ETILENO A PARTIR DE ETANOL EMPLEANDO UN CATALIZADOR ZEOLITICO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE ECOPETROL S.A.

DOMICILIO Bogotá, Colombia.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. 16 de diciembre de 2010

Padre, C~



No. 10-159779-00000-0000

Fecha: 2010-12-20 16:12:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 22

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE**

**SOLICITUD DE:**

1



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad

2

**SOLICITANTE**  
(71)

Nombre: **ECOPETROL S.A.**

Dirección: Carrera 13 No. 36-24 Piso 11,  
Bogotá, Colombia.

Nacionalidad o Domicilio: Bogotá, Colombia.

Lugar de Constitución: Bogotá, Colombia.

Teléfono :

Fax:

E-mail:

**IDENTIFICACIÓN**

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

3

**REPRESENTANTE**  
**O APODERADO**

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ**  
**D'ALEMAN**

Dirección: Cra. 11 No. 86-53 piso 6

Teléfono: 6 162051/61 Fax: 6 161889

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

**IDENTIFICACIÓN**

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número 41.654.882 T.P. 20824  
CSJ

4

**INVENTORES (ES)**  
(72)

Nombre: **VER HOJA ANEXA**

Dirección:

Nacionalidad o Domicilio:

**5 Título (54) PROCESO PARA LA PRODUCCION DE PROPILENO Y ETILENO A PARTIR DE ETANOL EMPLEANDO UN CATALIZADOR ZEOLITICO.**

**6 Clasificación Internacional (51)**

C07C1/00.

**7 Prioridad**

SI



NO



(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

**8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los:**

6 meses



12 meses



18 meses



otros



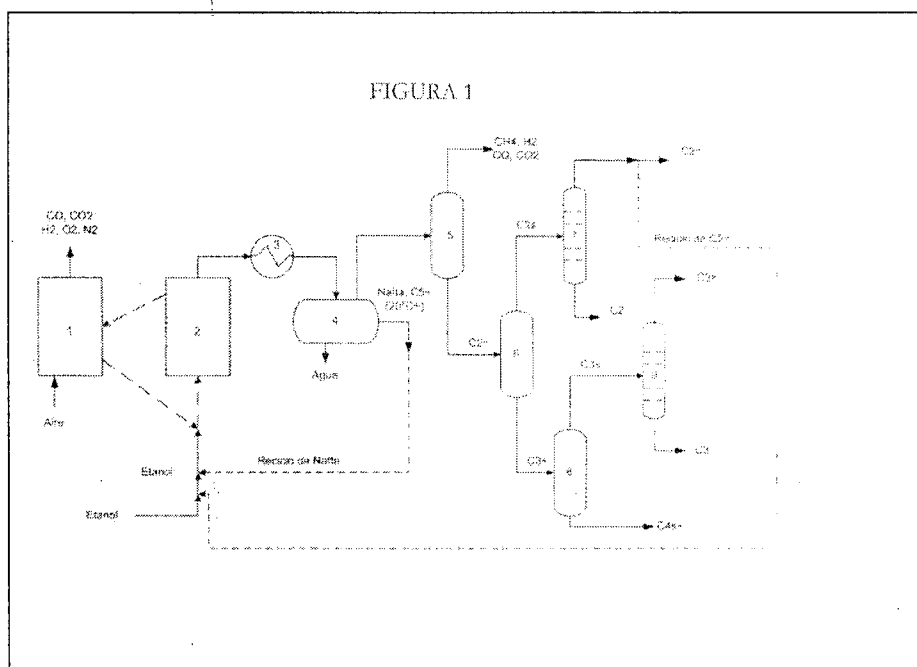
Cual

**9 Comprobante de pago No.** 10-101,026 // 10-90,280 // 10-104,835 // 10-101,200

**Fecha** 29 de noviembre de 2010 // 26 de octubre de 2010 // 09 de diciembre de 2010

- |                                     |                                                                                                                                                                                         |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud                                                                                                                          |
| <input type="checkbox"/>            | Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación                                                                                                  |
| <input type="checkbox"/>            | Comprobante de pago por la reivindicación de prioridad                                                                                                                                  |
| <input type="checkbox"/>            | Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica                                                                                  |
| <input type="checkbox"/>            | Poderes, si fuere el caso                                                                                                                                                               |
| <input type="checkbox"/>            | Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad |
| <input type="checkbox"/>            | Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad                                                                                                                   |
| <input type="checkbox"/>            | Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante                                                                                                                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Resumen                                                                                                                                                                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Descripción de la invención.                                                                                                                                                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Una o más reivindicaciones                                                                                                                                                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Dibujos y/o planos necesarios                                                                                                                                                           |
| <input type="checkbox"/>            | De ser el caso, copia del contrato de acceso                                                                                                                                            |
| <input type="checkbox"/>            | De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.                                                   |
| <input type="checkbox"/>            | De ser el caso, certificado de depósito del material biológico                                                                                                                          |
| <input type="checkbox"/>            | Arte final 12 X 12 .                                                                                                                                                                    |
| <input type="checkbox"/>            |                                                                                                                                                                                         |

## 11 FIGURA CARACTERÍSTICA



**NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN**

**FIRMA:**

**C.C. 41.654.882**

~~T.P.~~ 20824

## ANEXOS

### INVENTORES

- 1.) **ALMANZA, Luis Oswaldo**  
( Km. 7 via piedecuesta-Bucaramanga, Piedecuesta, Santander );
- 2.) **CHANAGA QUIROZ, Tania Mireya**  
( Km. 7 via piedecuesta-Bucaramanga, Piedecuesta, Santander );
- 3.) **RAMIREZ SILVA, Ingrid Bibiana**  
( Km. 7 via piedecuesta-Bucaramanga, Piedecuesta, Santander);

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-159779- -00000-0000

Fecha: 2010-12-20 16:12:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 22

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 101,026  
FECHA : NOVIEMBRE 29 DE 2010

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE  | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | Vr. PAGO      |
|--------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CLARKE MODET | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 353180914 | 26/11/2010 | 85,235,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. | CONCEPTO                          | TOTAL CONCEPTO |
|-------|-----------------------------------|----------------|
| 1     | 50095-01-01 SOLICITUDES           |                |
| 1     | TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN | 554,000.00     |
|       | TOTAL :                           | \$ 554,000.00  |

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

3  
P-2601

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 90,280  
FECHA : OCTUBRE 26 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-159779- -00000-0000

Fecha: 2010-12-20 16:12:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 22

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE  | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PGO  | Vr. PAGO      |
|--------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CLARKE MODET | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 389368663 | 25/10/2010 | 96,705,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT.   | RENTISTICO  | CONCEPTO    | TOTAL CONCEPTO                                   |
|---------|-------------|-------------|--------------------------------------------------|
| 1       | 50005-01-01 | SOLICITUDES | *** S.DISTINTIVO INSCRIPCION AFECTACI 280,000.00 |
| TOTAL : |             |             | \$ 280,000.00                                    |

SON: DOSCIENTOS OCHENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

4  
P-2601



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 104,835  
FECHA : DICIEMBRE 9 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-159779- -00000-0000

Fecha: 2010-12-20 16:12:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 22

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE  | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PGO  | Vr. PAGO      |
|--------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CLARKE MODET | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 343200094 | 07/12/2010 | 37,075,000.00 |

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

| CANT. | RENTISTICO  | CONCEPTO                              | TOTAL CONCEPTO |
|-------|-------------|---------------------------------------|----------------|
| 1     | 50005-01-08 | PRORROGA DE TERMINOS                  | 83,000.00      |
|       |             | *** N.CREACION PRORROGA DE TERMINOS 0 | 83,000.00      |
|       |             | TOTAL :                               | \$ 83,000.00   |

SON: OCHENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 101,200  
FECHA : NOVIEMBRE 29 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-159779- -00000-0000

Fecha: 2010-12-20 16:12:39  
Tra. 2 PATENTES  
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Eve: 1 REGDEPOSITO  
Folios: 22

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE  | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | Vr. PAGO      |
|--------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CLARKE NOBET | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 353190914 | 26/11/2010 | 85,235,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. | RENTISTICO  | CONCEPTO                           | TOTAL CONCEPTO |
|-------|-------------|------------------------------------|----------------|
| 1     | 50005-01-09 | OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I     |                |
|       |             | 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS | 1,000.00       |
|       |             | TOTAL :                            | \$ 1,000.00    |

SON: MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

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

## RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el proceso y nuevos catalizadores de zeolita para la obtención de olefinas livianas a partir de la conversión selectiva de etanol.

2

# PROCESO PARA LA PRODUCCION DE PROPILENO Y ETILENO A PARTIR DE ETANOL EMPLEANDO UN CATALIZADOR ZEOLITICO

## RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el proceso y nuevos catalizadores de zeolita para la obtención de olefinas livianas a partir de la conversión selectiva de etanol.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El propileno y el etileno son actualmente los petroquímicos básicos más importantes en la cadena de producción de polímeros. En el 2007 la producción mundial de propileno para usos químicos fue de 73.5 millones de toneladas y se espera que el consumo mundial crezca con un incremento anual de 4.5% entre el 2007 y el 2012. En los últimos 20 años este incremento ha sido determinado por la producción de polipropileno, aunque este también es usado para producir un amplio rango de polímeros e intermedios. Los principales derivados del propileno son el polipropileno, acrilonitrilo, óxido de propileno, oxo-químicos y cumeno, los cuales son usados para elaborar empaques, recubrimientos, textiles, automóviles, productos médicos, fibras y otros productos de consumo <sup>(1)</sup>.

El etileno y propileno provienen generalmente de dos tecnologías maduras, el FCC (Fluid Catalytic Cracking) y la pirolisis de hidrocarburos del tipo etano, propano, butano, naftas y gasóleos vírgenes, entre otros. Mientras que el etileno es producido preferencialmente en procesos puramente térmicos como la pirolisis de hidrocarburos, el propileno puede ser producido en procesos catalíticos más selectivos como el proceso FCC.

Aproximadamente el 30% de la producción mundial de propileno se obtiene en el proceso FCC, 65% proviene de la pirolisis de hidrocarburos, y un 5% es producido en otras tecnologías emergentes, como la metátesis de etileno-butileno, la deshidrogenación de propano, y la tecnología GTO (Olefinas a partir del gas natural, empleando como intermedio el metanol)<sup>(1)</sup>.

En la medida en que los requerimientos mundiales de olefinas han aumentado, ha incrementado la severidad en las unidades de pirolisis, lo cual ha traído como consecuencia una disminución de la relación propileno/etileno. Mientras esta relación ha disminuido en los últimos años de 0.39 a 0.35, el incremento en la demanda propileno/etileno ha pasado de 0.5 a 0.6, con lo cual se ha creado un déficit en propileno que ha disparado los precios de esta materia prima. El 90% de los costos de producción del polipropileno están asociados a los costos de la materia prima.

Adicional a la problemática de demanda, procesos de producción y materia prima, se suma la presión de la legislación ambiental por buscar alternativas Eco-eficientes, que mejoren el desempeño de los procesos y reduzcan los impactos medioambientales. Actualmente, existe información a cerca de la construcción de

una unidad de polietileno a partir de etileno producido mediante la deshidratación de etanol, tecnología a la que se le ha dado el nombre del polietileno verde <sup>(2)</sup>.

La deshidratación de etanol sobre catalizadores ácidos para producir etileno es un proceso ampliamente conocido desde hace décadas. El documento PEP 79-3 (Process Economics Reviews) de Diciembre de 1979 reporta la conversión de una mezcla etanol/agua (95/5) en un reactor de lecho fijo con una conversión cercana al 99.6% y una selectividad hacia etileno cercana al 99.3%, sobre una sílice-alúmina a 399 °C, WHSV 0.7h<sup>-1</sup>(en etanol) <sup>(3)</sup>. Diferentes documentos y patentes han reportado el mismo proceso sobre otros tipos de catalizadores como alúmina (US 4302357), zeolita ZSM-5 y ZSM-11 (EP 22640, US 4727214, US 4847223, US 4873392, US 4670620), sin embargo, es notablemente menor la cantidad de documentos que han reportado la conversión de etanol hacia propileno.

La obtención de propileno a partir de la conversión de etanol es una reacción mucho más compleja que el proceso simple de eliminación de una molécula de agua del etanol para producir etileno. La patente US 2010/222203, cuyo contenido se incorpora aquí en su totalidad a modo de referencia, propone un mecanismo de trimerización del etileno producto de la deshidratación del etanol, y el posterior craqueo del trímero a través del mecanismo de  $\beta$ -cisión sobre los sitios ácidos del catalizador. Esta hipótesis lleva a pensar que las propiedades del catalizador deben estar muy bien balanceadas para favorecer las reacciones de oligomerización que conlleven a la producción de propileno a expensas de su rompimiento catalítico, evitando al máximo la producción de compuestos de alto peso molecular.

Finalmente, se puede destacar que el uso de etanol para la maximización de rendimientos de propileno permite la operación Eco-eficiente del proceso, debido principalmente a la disminución del impacto medioambiental logrado mediante la sustitución de materias primas típicas provenientes del petróleo por un recurso renovable como el etanol; disminuyéndose de esta forma las emisiones de CO<sub>2</sub> durante toda la cadena de valor.

Entre las tecnologías relacionadas con la producción de propileno a partir de etanol tenemos, por ejemplo, la solicitud de patente JP2007290991 <sup>(4)</sup> la cual presenta un proceso para la producción de propileno a partir de etanol como carga mediante el uso de catalizadores modificados con Zirconio y fosforo. Estos catalizadores están compuestos de zeolitas tipo pentasil (ZSM-5 y ZSM-11) con una proporción de sílice/alúmina de 20-700. La producción de propileno es controlada mezclando dimetil éter y/o metanol con el etanol de la carga; la relación dimetil éter y/o metanol con etanol permite establecer si la reacción se inclina hacia propileno o etileno. X

Por su parte la solicitud de patente No. US 2010222203A1, <sup>(5)</sup> de Toyota Tsusho Corporation, presenta un proceso para producción de propileno usando etanol como carga en uno o varios reactores de lecho fijo, como catalizador se emplean diferentes zeolitas modificadas con fosforo del tipo silico alumino fosfatos. Otros catalizadores empleados corresponden a la zeolita ZSM-5 modificada por metales 9

de diferentes valencias como Pb, Ca, Zn, Ag, Na, In, Ga y Ta. El proceso se lleva a cabo a una temperatura de reacción entre 300 °C y 500 °C y una velocidad espacial (WHSV) entre 0.5 h<sup>-1</sup> - 20 h<sup>-1</sup>. Las selectividades de propileno alcanzadas con este proceso oscilan entre 30% y 40% dependiendo del metal con el cual se dopa el sólido.

De otro lado, la solicitud de patente No. US20080312485A1<sup>(6)</sup> de Mitsubishi Chemical Corporation presenta un método de producción de propileno a partir de etanol y/o etileno, mediante el uso de un catalizador de aluminosilicato con tamaño de poro menor a 0.5 nm. El proceso involucra dos catalizadores, en el primero se lleva a cabo la deshidratación de etanol, la corriente de producto es enviada a una fraccionadora para la obtención de una corriente de etileno y posteriormente este ingresa a un segundo reactor, donde se pone en contacto con 1-buteno para formar un componente intermedio que mediante la reacción de metátesis da lugar al propileno.

Así mismo, Total Petrochemicals presento en el 2008 la solicitud de patente No WO2009098269<sup>(7)</sup>, la cual divulga un proceso de conversión de etanol hacia etileno y propileno. Básicamente el proceso consiste de un primer reactor donde se lleva a cabo la reacción de deshidratación de etanol con el uso de un catalizador a baja temperatura de reacción 280-500°C, como producto principal se obtiene etileno. La corriente producto es fraccionada posteriormente para remover agua, etanol no convertido y productos inertes. El etileno obtenido es mezclado con una corriente de olefinas C<sup>4+</sup> y es alimentado a un reactor que opera a temperaturas de reacción altas 540°C - 815°C, este reactor contiene un catalizador que es selectivo hacia olefinas livianas, como producto final se obtiene etileno y propileno.

Exxon Mobil presenta en la solicitud de patente No. US20030018231A1<sup>(8)</sup> un método de conversión de oxigenados, metanol o etanol y/o dimetil-eter hacia etileno y propileno mediante la co-alimentación de un aromático, xileno o benceno o tolueno y el uso de un catalizador de zeolita ZSM-5 o ZSM-11 modificada con Galio, la relación molar Si/Ga de la zeolita es de 5-500. El rendimiento de etileno o propileno se controla mediante el flujo de la corriente de aromáticos a la entrada del reactor. Las condiciones operacionales propuestas son las siguientes: temperatura de reacción entre 100°C y 600°C, presión entre 6,9 kPa y 1.4 MPa y una WHSV de 0.1 h<sup>-1</sup>-500 h<sup>-1</sup>.

En vista de lo anterior, existe la necesidad de nuevos catalizadores para la producción de propileno, que no requieran el uso de sustancias adicionales dañinas para el medio ambiente y para la salud y que presenten un grado de selectividad aceptable hacia la formación de propileno.

## DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La figura 1 corresponde a un diagrama de flujo del proceso de la presente invención.

10

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo catalizador selectivo para la producción preferencial de propileno en reacciones de deshidratación de etanol y a un proceso que involucra dicho catalizador. El catalizador está compuesto por un componente amorfo del tipo alúmina, sílice ó sílice-alúmina, y un aluminio-silicato cristalino del tipo zeolita ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48, preferiblemente la ZSM-5 con una relación Si/Al estructural superior a 40. La zeolita es dopada con elementos del grupo VIB de la tabla periódica como el cromo, molibdeno o tungsteno.

La adición de un metal como el cromo o el tungsteno limita las reacciones de transferencia de hidrógeno incrementando la relación propileno/propano y etileno/etano, con lo cual se disminuyen substancialmente los costos de inversión de los splitters de etileno/etano y propileno/propano. La presencia del cromo, tungsteno o molibdeno en el catalizador limita también la formación de compuesto de alto peso molecular dando lugar a una alta selectividad hacia las olefinas de interés etileno y propileno.

La zeolita en su forma amoniacal debe ser previamente calcinada a 600 °C para ser transformada en su forma protonada, siguiendo los protocolo usados en el estado de arte de la literatura de activación de zeolitas.

Preferiblemente, se emplea una zeolita ZSM-5 de bajo contenido de aluminio estructural, con relación Si/Al por encima de 20 y preferiblemente por encima de 40. Las reacciones de oligomerización del etileno se pueden extender hasta formar compuestos no deseados de alto peso molecular. Con un adecuado ajuste del número y fortaleza ácida de los sitios activos del catalizador es posible limitar la formación de productos no deseados como la nafta, gasóleos y coque. Por otra parte, se debe tener un compromiso para limitar la formación por oligomerización de compuestos de alto peso molecular, manteniendo una muy buena capacidad de rompimiento para incrementar la selectividad hacia GLP, específicamente propileno.

La zeolita ZSM-5 calcinada previamente es impregnada con sales solubles de nitratos, cloruros, carbonatos o acetatos de metales como el cromo, o tungsteno, siguiendo el método descrito en la literatura de impregnación incipiente. El contenido de metal en la zeolita debe ser inferior al 1%, preferiblemente menor al 0.5%. La zeolita ZSM-5 es puesta en contacto con un volumen equivalente a su volumen de poro de una solución acuosa que contiene la sal de cromo o tungsteno disuelta.

La zeolita impregnada es secada a 150 °C durante 2h y calcinada a 550°C durante un período de tiempo de 6 h.

La zeolita impregnada y calcinada es puesta en contacto y mezclada mecánicamente con una alúmina tipo pseudo bohemita previamente peptizada con ácido fosfórico

11

al 1 %. La proporción de la zeolita en la mezcla puede estar entre un 5% y un 60%, preferiblemente debe ser superior al 30%.

La peptización de la alúmina se realiza mediante la mezcla mecánica de la alúmina con ácido fosfórico en una concentración en un rango entre 0,5% y 2%, el pH al cual se realiza la peptización debe estar por debajo de 5, con agitación moderada.

Finalmente, la mezcla zeolita – alúmina peptizada es enviada a la extrusora para la formación de cilindros de 1 mm de diámetro y 1 mm de largo o diluida con agua hasta un 35% de sólidos y enviada al secador por aspersión para formar microesferas con diámetros promedio de 70 micras.

Otro factor importante a maximizar es la relación  $C^{3+}/C^{4+}$ , por su alto impacto en el mejor aprovechamiento de la materia prima y en los costos de inversión y operación de la torre de fraccionamiento.

## PROCESO PARA PRODUCIR ETILENO Y PROPILENO A PARTIR DE ETANOL.

La conversión del etanol hacia etileno mediante la reacción de deshidratación ocurre a alta temperatura, en presencia de catalizadores ácidos.



Un mol de etanol que pesa 46 g/mol al descomponerse produce un mol de etileno 28 g/mol y un mol de agua 18 g/mol. De 100 g de etanol se producen 60.9 g de etileno y 39.1 g de agua.

La reacción de deshidratación de etanol es endotérmica, la deposición de coque ocurre durante la reacción, desactivando reversiblemente el catalizador. La actividad se recupera mediante regeneración por combustión con aire, sin embargo, el contenido de coque es insuficiente lo que requiere una fuente externa para completar el balance de energía del sistema.

El proceso de deshidratación puede ser llevado a cabo en reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado; en este último, el proceso presenta ventajas adicionales ya que se puede restablecer la actividad del catalizador sin parar el proceso y suministrando así la energía necesaria para la reacción.

Durante la conversión catalítica de etanol, el etileno producido a partir de la deshidratación del etanol es oligomerizado obteniéndose compuestos intermedios de cadena larga, los cuales se craquean hacia olefinas de bajo peso molecular como propileno y butilenos mediante mecanismos de escisión en los sitios ácidos. El mecanismo de las reacciones de deshidratación, oligomerización y ruptura ocurre mediante la formación de ión carbenium. El ión es generado por la adición de un protón a un doble enlace o la adición de un protón sobre una molécula saturada.

12

El ión carbenium puede actuar mediante un mecanismo monomolecular, dando lugar en el caso de la deshidratación de etanol hacia etileno, o de modo bimolecular, dando lugar a la oligomerización del etileno, es decir actúa como sitio activo para la reacción con otra molécula para formar compuestos de mayor tamaño.

En la reacción de oligomerización de etileno, el crecimiento de la molécula ocurre por condensación de dos olefinas para producir otra más pesada, finalmente, el ión carbenium puede desorber como una olefina o craquear hacia productos de  $\beta$ -cisión como el propileno y butilenos, para restaurar el sitio ácido inicial. El mecanismo de reacción requiere unas condiciones de reacción y un catalizador con una acidez moderada tales que se favorezca en primer lugar la deshidratación del etanol hacia etileno, las reacciones de oligomerización del etileno y una alta capacidad para romper los oligómeros preferiblemente hacia el propileno. Los productos de la reacción son una mezcla de etileno, propileno, butilenos, olefinas más pesadas, coque y otros compuestos saturados, como etano, propano, y parafinas.

El proceso está compuesto por una etapa de reacción-regeneración y una etapa de separación y fraccionamiento para la purificación de las diferentes corrientes, ver figura 1. El sistema de reacción está compuesto por un reactor de lecho fluidizado de flujo ascendente o elevador 2, en donde en la base del elevador el catalizador caliente y previamente regenerado es puesto en contacto con una corriente de etanol. A las condiciones de reacción el etanol es vaporizado y convertido en compuestos insaturados como etileno, propileno, butilenos, y compuestos saturados como el metano, etano, propano, butanos, junto con compuestos saturados e insaturados de más de cinco carbón  $C^{5+}$  con puntos de ebullición en el rango de una nafta liviana  $C^{5+}$ . También es posible obtener como productos de reacción hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Los productos de la reacción son enfriados en el intercambiador 3 y enviados a un tambor 4 en donde se separa una corriente gaseosa de hidrocarburos no condensables, una corriente líquida de hidrocarburos con rangos de ebullición superiores a  $20^{\circ}\text{C} +$  y una corriente de agua.

El catalizador gastado es enviado al regenerador 1 en donde su actividad es recuperada mediante la combustión del coque en lecho fluidizado con aire.

La corriente gaseosa es enviada a una torre demetanizadora 5, en donde por fraccionamiento son separados y retirados por la parte superior los compuestos más livianos como hidrógeno, metano,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , y por la parte inferior se obtiene una corriente de hidrocarburos con puntos de ebullición superiores  $C^{2+}$ . La corriente  $C^{2+}$  es enviada a una torre deetanizadora 6 en donde la mezcla etano-etileno es retirada por fraccionamiento en la parte superior y una corriente de hidrocarburos  $C^{3+}$  es retirada en la parte inferior. La corriente  $C^{3+}$  es enviada a una torre depropanizadora 8 en donde por la parte superior es obtenida una corriente de propano/propileno, y por la parte inferior una corriente correspondiente a una mezcla de butanos butileno  $C^{4+}$ .

Las corrientes etano/etileno, y propano/propileno son enviada a las separadoras 7 y 9, en donde por la parte superior de estas torres se obtiene etileno y propileno puro respectivamente. Por la parte inferior del separador 7 es recuperada una corriente de etano la cual puede ser enviada al sistema de gas combustible o a una unidad de pirolisis, y de la parte inferior del separador 9 se obtiene una corriente de propano que puede ser enviada también a una unidad de pirolisis o puede ser mezclada con la corriente de  $C^4$  y ser comercializada como GLP.

El reactor 2 opera con temperaturas entre  $450^{\circ}\text{C}$  y  $600^{\circ}\text{C}$ , presiones entre 137,9 KPa y 241,3 kPa, y una relación en peso catalizador/etanol (C/E) entre 3 y 25. Si el propósito es producir preferiblemente etileno se debe operar el reactor a temperaturas superiores a  $560^{\circ}\text{C}$ , y relaciones C/E mayores a 20. Si lo que se quiere producir es propileno el reactor debe operarse a temperaturas por debajo de  $540^{\circ}\text{C}$ , y relaciones C/E inferiores a 10, con reciclo de etileno para asegurar rendimientos de propileno superiores al 90%.

Cuando el proceso se opera para maximizar producción de propileno una parte del etileno puede ser recirculado hacia el reactor. Con el fin de incrementar los rendimientos en olefinas livianas se puede también recircular la nafta obtenida del separador 4.

### EJEMPLO 1

Se peptizó durante 30 minutos una mezcla de alúmina pseudo bohemita con una solución de ácido fosfórico al 1%. La alúmina peptizada se extrudo para formar cilindros de 1 mm. Los cilindros fueron secados a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 2 h y luego calcinados a  $550^{\circ}\text{C}$  durante 6 h.

Los sólidos calcinados fueron evaluados en el ensayo de micro actividad MAT de lecho fijo. El ensayo MAT fue realizado con 5 g de catalizador, etanol anhidro, relación catalizador/carga (etanol)=6, Temperatura de reacción  $\text{Trx}=540^{\circ}\text{C}$ , y  $\text{WHSV}=15.8 \text{ h}^{-1}$ . En la Tabla 1 se presentan los resultados de selectividad expresado como moles de etanol convertidas en cada producto.

Tabla 1

| Catalizador      | Alumina |
|------------------|---------|
| Metano           | 0.10    |
| Etano            | 0.35    |
| Etileno          | 91.39   |
| Propileno        | 0.00    |
| Propano          | 0.00    |
| Butano/butilenos | 0.96    |
| GLP              | 0.96    |
| NAFTA            | 0.00    |
| COQUE            | 2.50    |

14

|               |      |
|---------------|------|
| Conversión X% | 95.5 |
|---------------|------|

Resultados Selectividad y conversión MAT de etanol sobre un catalizador a base de alúmina.

Cuando se emplea como catalizador un sólido compuesto únicamente por material amorfo y acido como la alúmina, se observa que la reacción predominante es la deshidratación de etanol con una alta selectiva hacia etileno (>90%).

Ejemplo 2

Luego de la peptización de la alúmina del ejemplo 1, se adicionó una zeolita ZSM-5 de relación Si/Al 11.5 previamente activada mediante secado y calcinación de la zeolita de origen en su forma amoniacal. La proporción de zeolita/alúmina empleada fue del 40/60 en peso. En la Tabla 2 se presentan los resultados MAT del catalizador a base de alúmina y del catalizador ZSM5/Alúmina, C/O=6, Trx=540°C, y WHSV=15.8 h-1.

Tabla 2

| Catalizador      | Alumina | ZSM-5 |
|------------------|---------|-------|
| Metano           | 0.10    | 4.28  |
| Etano            | 0.35    | 5.44  |
| Etileno          | 91.39   | 8.97  |
| Propileno        | 0.00    | 7.89  |
| Propano          | 0.00    | 17.19 |
| Butano/butilenos | 0.96    | 10.85 |
| GLP              | 0.96    | 35.92 |
| NAFTA            | 0.00    | 41.07 |
| COQUE            | 2.50    | 4.32  |
| Conversión X%    | 95.5    | 100   |

Resultados Selectividad y conversión MAT de etanol sobre un catalizador a base de alúmina y un catalizador 40/60 ZSM-5/Alúmina.

Cuando se emplea como catalizador un sólido con 40% de ZSM-5 embebido en alúmina, la selectividad de la reacción cambia completamente con respecto a la alúmina pura, disminuyendo la selectividad hacia etileno del 91.39% a tan sólo el 9%, el GLP y la Nafta pasan de 0.96% y 0% a 36% y 41% respectivamente cuando el catalizador contiene ZSM-5, demostrando claramente que la presencia de este tipo de zeolita favorece la oligomerización del etileno producido a partir de la deshidratación del etanol. El incremento en la selectividad de GLP se acompaña de un incremento en la selectividad hacia propileno de 0% al 7.9% en presencia de la ZSM-5. Adicionalmente con la presencia de la ZSM-5 en el catalizador se consigue a estas condiciones la conversión total del etanol con un menor rendimiento de coque.

15

Ejemplo 3

Al igual que en el ejemplo 2 se prepara un segundo catalizador empleando un catalizador con una zeolita ZSM-5 de relación Si/Al=40. En la Tabla 3 se presenta la comparación en selectividad MAT de los catalizadores con estas dos zeolitas de diferente composición. Los resultados MAT fueron obtenidos a C/O=5, Trx=540°C, y WHSV=18.9 h-1.

Tabla 3

| Catalizador      | ZSM5<br>Si/Al=11.5 | ZSM5<br>Si/Al=40 |
|------------------|--------------------|------------------|
| Metano           | 4.28               | 0.46             |
| Etano            | 5.61               | 1.07             |
| Etileno          | 9.77               | 14.56            |
| Propileno        | 8.74               | 16.95            |
| Propano          | 17.29              | 7.69             |
| Butano/butilenos | 11.93              | 30.69            |
| GLP              | 37.21              | 55.29            |
| NAFTA            | 38.91              | 26.40            |
| COQUE            | 3.47               | 2.19             |
| Conversión X%    | 100                | 100              |

Resultados Selectividad y conversión MAT de etanol sobre catalizadores ZSM-5 de diferente composición (Si/Al).

En la Tabla 3 se observa como la modificación en la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 modifica substancialmente la selectividad de la reacción. A menor contenido de aluminio estructural en la zeolita mayores son los rendimientos de GLP y menores los rendimientos de Nafta y coque. Tanto el propileno como la relación propileno/propano se incrementan con el incremento de la relación Si/Al, demostrando una disminución de las reacciones de transferencia de hidrógeno por una disminución en el aluminio estructural de la ZSM-5.

Ejemplo 4

Al igual que en el ejemplo 2 se prepara un catalizador mediante la mezcla de la alúmina peptizada con una zeolita ZSM-5 impregnada y calcinada con 0.5% de cromo y un segundo catalizador con una ZSM-5 con 1% cromo. Las zeolitas de origen en su forma amoniacal son activadas mediante calcinación controlada a 350 °C en atmosfera de nitrógeno y luego a 550 °C en aire durante 6 h. Luego de la activación 20 g de las zeolita es impregnada mediante la técnica incipiente con una solución acuosa de nitrato de cromo hexahidratado a una concentración que corresponda a un 0.5% y 1% en peso de la zeolita final. Los sólidos luego de la impregnación son secados a 150 °C durante 2 h y finalmente calcinados hasta 600

16

°C durante 6 h. En la Tabla 4 se presenta los resultados MAT de los catalizadores con ZSM-5 con 0%, 0.5% y 1% en cromo. Las condiciones del MAT son C/O=5, Trx=540, y WHSV=18.9 h<sup>-1</sup>.

**Tabla 4**

| Catalizador      | ZSM5     | ZSM5     | ZSM5     |
|------------------|----------|----------|----------|
|                  | Si/Al=40 | Si/Al=40 | Si/Al=40 |
|                  | 0% Cr    | 0.5 % Cr | 1.0% Cr  |
| Metano           | 0.46     | 0.67     | 0.76     |
| Etano            | 1.07     | 1.10     | 1.02     |
| Etileno          | 14.56    | 41.52    | 46.55    |
| Propileno        | 16.95    | 21.87    | 18.69    |
| Propano          | 7.69     | 3.19     | 0.03     |
| Butano/butilenos | 30.69    | 12.51    | 10.66    |
| GLP              | 55.29    | 37.57    | 31.88    |
| NAFTA            | 26.40    | 17.54    | 18.31    |
| COQUE            | 2.19     | 1.60     | 1.48     |
| Conversión X%    | 100      | 100      | 100      |

Resultados Selectividad y conversión MAT de etanol sobre catalizadores ZSM-5 (Si/Al=40) con 0%, 0.5% y 1% de Cr.

El cromo sobre la zeolita ZSM-5 incrementa la selectividad hacia propileno y etileno disminuyendo la selectividad hacia GLP, nafta y coque. Mientras la relación C3=/GLP en la zeolita con 0% de Cr es 0.3 en los catalizadores con cromo esta cercana a 0.6, lo cual es prueba de que el cromo no sólo favorece la formación de propileno sino que desfavorece la formación de compuestos C4.

Estos resultados indican que la modificación con metales como el Cr, W, O Mo de la zeolita ZSM-5 incrementan la selectividad hacia propileno, disminuyendo la producción de butilenos, nafta y coque en la conversión de etanol.

## REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un catalizador para un proceso de conversión de etanol a propileno o etileno, caracterizado porque comprende:  
un componente amorfo seleccionado de alúmina, sílice ó sílice-alúmina, y un alumino-silicato cristalino del tipo zeolita seleccionado de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48 previamente calcinada  
caracterizado porque la zeolita es dopada con elementos del grupo VIB de la tabla periódica.
2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente cristalino es preferiblemente zeolita ZSM-5 previamente calcinada, con una relación Si/Al estructural superior a 20.
3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita es dopada con cromo, molibdeno o tungsteno.
4. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la zeolita ZSM-5 tiene un bajo contenido de aluminio estructural, con relación Si/Al preferiblemente por encima de 40.
5. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita ZSM-5 previamente calcinada es impregnada con sales solubles de nitratos, cloruros, carbonatos o acetatos de metales como el cromo, o wolframio.
6. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de metal en la zeolita debe ser inferior al 1%, preferiblemente inferior al 0.5%.
7. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita impregnada es secada a 150 °C durante 2 h y calcinada a 550 °C durante un período de tiempo de 6 h.
8. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita impregnada y calcinada es puesta en contacto y mezclada mecánicamente con una alúmina tipo pseudo bohemia previamente peptizada con ácido fosfórico al 1 %.
9. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque la proporción de la zeolita en la mezcla puede estar entre un 5% - 60%, preferiblemente debe ser superior al 30%.
10. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la peptización de la alúmina se realiza mediante la mezcla mecánica de la alúmina con

ácido fosfórico en una concentración en un rango entre 0,5% y 2% de ácido y a un pH por debajo de 5.

11. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla zeolita – alúmina es diluida con agua hasta un 25% y un 45% de sólidos y enviada al secador por aspersión para formar microesferas con diámetros promedio de 70 micras.

12. Un proceso para la producción de propileno o etileno a partir de etanol, caracterizado porque el catalizador es el catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque comprende una etapa de reacción-regeneración y una etapa de separación y fraccionamiento para la purificación de las diferentes corrientes.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la etapa de reacción-regeneración se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado de flujo ascendente, en donde en la base del flujo el catalizador caliente y previamente regenerado es puesto en contacto con una corriente de etanol.

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque los productos de la reacción son enfriados en el intercambiador (3) y enviados al tambor (4) en donde se separa una corriente gaseosa de hidrocarburos no condensables, una corriente líquida de hidrocarburos con rangos de ebullición superiores a 20°C y una corriente de agua.

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque el catalizador gastado es enviado al regenerador (1) en donde su actividad es recuperada mediante la combustión del coque en lecho fluidizado con aire.

17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque la corriente gaseosa es enviada a una torre demetanizadora (5), en donde por fraccionamiento son separados y retirados los compuestos más livianos como hidrógeno, metano, CO<sub>2</sub> y CO por la cabeza, y por el fondo se obtiene una corriente de hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a C2.

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la corriente de la parte inferior es enviada a una torre deetanizadora (6) en donde la mezcla etano-etileno es retirada por fraccionamiento en la parte superior y una corriente de hidrocarburos C<sup>3+</sup> es retirada en la parte inferior.

19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque la corriente de la parte inferior es enviada a una torre depropanizadora (8) en donde por la parte superior es obtenida una corriente de propano/propileno, y por la parte inferior una corriente correspondiente a una mezcla de butanos butileno C<sup>4+</sup>.

20. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado porque las corrientes etano/etileno, y propano/propileno son enviadas a las splitters (7) y (9), en donde por la parte superior de estas torres es obtenido etileno y propileno puro respectivamente.

21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque por la parte inferior del separador (7) es recuperada una corriente de etano la cual puede ser enviada al sistema de gas combustible o a una unidad de pirolisis, y por la parte inferior del separador (9) se obtiene una corriente de propano que puede ser enviada también a una unidad de pirolisis o puede ser mezclada con la corriente de  $C^4$  y ser comercializada como GLP.

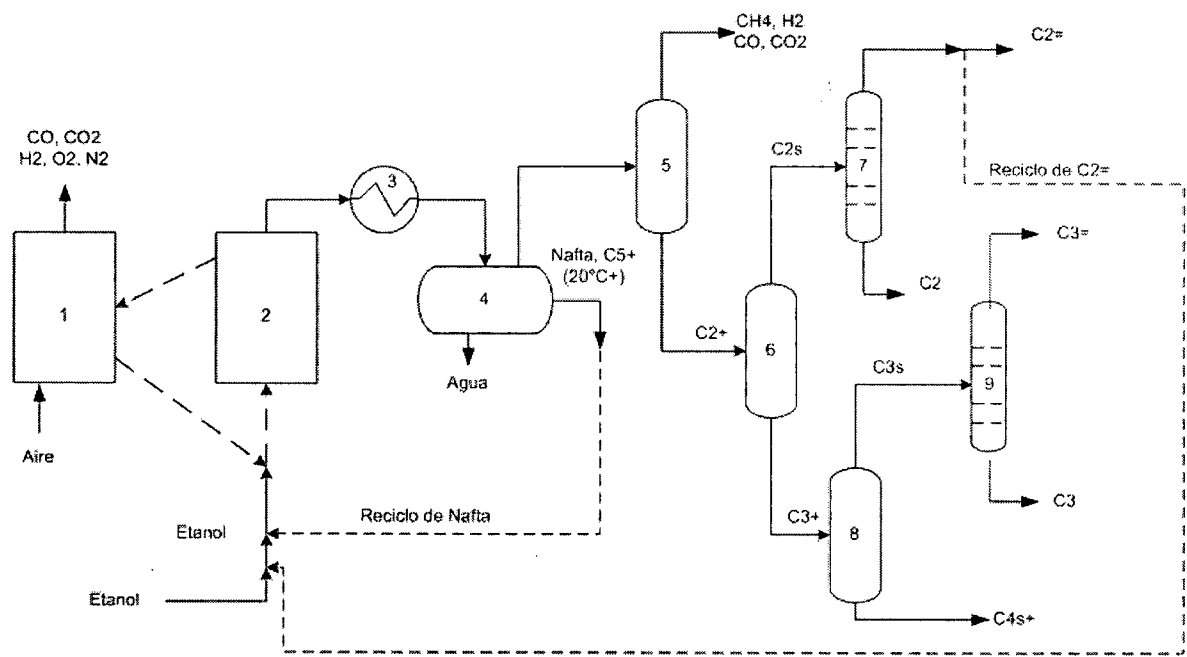
22. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21, caracterizado porque el reactor 2 opera con temperaturas entre  $450^{\circ}\text{C}$  y  $600^{\circ}\text{C}$ , presiones entre 137,9 KPa y 241,3 kPa, y una relación catalizador/etanol (C/E) entre 3 y 25 en peso.

23. El proceso de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque para producir preferencialmente etileno se debe operar el reactor a temperaturas superiores a  $560^{\circ}\text{C}$ , y relaciones C/E mayores a 20.

24. El proceso de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque para producir preferencialmente propileno el reactor debe operarse a temperaturas por debajo de  $540^{\circ}\text{C}$ , y relaciones C/E inferiores a 10, con reciclo de etileno para asegurar rendimientos de propileno superiores al 90%.

20

FIGURA 1



21

## Bibliografía.

1. Future Refinery Operations to Meet Fuel Supply, Security and Environmental Requirements. Published by Hydrocarbon Publishing Company 2007.
2. Quminet. Boletín de Prensa BRASKEM, julio 13 del 2007.
3. PEP 79-3 (Process Economics Reviews) de SRI, Diciembre 1979.
4. Kenichi, Wakui y Fumio, Kamakawa. Method for producing olefin from oxygen-containing compounds. JP2007290991. Noviembre 8 de 2007.
5. Baba, Toshihide; Ken, Kanagawa y Ono, Reiko. Production method for propylene, restoration method for catalyst, and solid acid catalyst. US 2010222203A1. Septiembre 2 de 2010.
6. Toshihiro, Takai; Daisuke, Mochizuki y Michiaki, Umeno. Method of producing propylene containing biomass-origin carbon. WO2007055361. Mayo 18 de 2007. US20080312485A1, Diciembre 18 de 2008.
7. Minoux, Delphin; Nesterenko, Nikolay y Vermeiren, walter. Method to make olefins from ethanol WO2009098269, Agosto 18 de 2009.
8. Xu, Teng; White, Jeffrey y Feng, Xiaobing. Production of light olefins from oxygenate using framework gallium-containing medium pore molecular sieve. US20030018231A1, enero 23 de 2003
9. Wu, Zhiguo; Xie Wenhua y Xie, Chaogang. Process for producing ethylene from ethanol combining the catalytic conversion of hydrocarbons. US2009/0281363 A1. 2009.
10. Pinho, Andrea; Cabral, Julio y Leite, Luiz. Process for converting ethanol and hydrocarbons in a fluidized catalytic cracking unit. EP1942089 A1. 2007.
11. Corma, A; Melo, F y Sauvanaud, L. Light cracked naphtha processing: controlling chemistry for maximum propylene production. Catalysis today 107-108, Pág. 699-706. 2005.
12. Santa, Alejandra. Oligomerización de olefinas livianas para la producción de Diesel usando catalizadores tipo zeolita. Trabajo de investigación-Maestría. Universidad de Antioquia. 2008.

23

Industria y Comercio  
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-159779-00000-0000

Fecha: 2010-12-20 16:12:39

Tra. 2 PATENTES

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 1 REGDEPOSITO

Folios: 22

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO D.

☒  
☒  
☒  
☒  
☒

Indicación que se solicita una patente.

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Descripción de la invención

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐  
☐  
☐  
☐

Indicación que se solicita una PCT

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐  
☐  
☐  
☐

Indicación que se solicita 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 ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐  
☐  
☐  
☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Representación gráfica de un esquema de trazado

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐



Bogotá D.C.,  
2020

Doctor(a)  
RODRIGUEZ D' ALEMAN DILIA MARIA  
Apoderado(a) y/o Representante de  
ECOPETROL S.A.

|            |                |                 |
|------------|----------------|-----------------|
| REFERENCIA | Radicación No. | 10 159779       |
|            | Trámite        | 2               |
|            | Evento         | 1               |
|            | Actuación      | 430             |
|            | Oficio No.     | <b>NO 02112</b> |

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

1. Debe allegar el poder otorgado al abogado que aparece en la solicitud como apoderado, con el lleno de los requisitos exigidos en el Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante.
2. Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el(los) inventor(s) al(los) solicitante(s) o a su(s) causante(s) (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) 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 Unica No.10 de 2001.

JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ  
Director de Nuevas Creaciones (E)

**10 FEB. 2011**

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha \_\_\_\_\_  
adpa11