

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650
(57-1) 700 4814
Fax in U.S.A.: (1-305) 675 7743

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-123223- -00011-0000

Fecha: 2012-07-04 12:32:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 16

Señor Director
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Trámite : 002
Evento : 001
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. **06.123.223**
Asunto : Solicitud de patente para: **TRAMPA DE VANADIO PARA EL PROCESO DE RUPTURA CATALÍTICA Y SU PREPARACIÓN**
Solicitante : ECOPETROL S.A.
Fecha solicitud : 06 de diciembre de 2006

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, me refiero al oficio No. **2657** notificado por fijación en lista del 23 de febrero de 2012.

2. Mediante memorial radicado el día 22 de mayo de 2012 solicité plazo de treinta (30) días para atender el oficio No. **2657**.

3. Mediante oficio No. **2657** se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Las observaciones realizadas en el oficio son las siguientes:

3.1 Nivel inventivo

El Examinador considera que la combinación de las enseñanzas de los documentos D1: US 6159887 y D2: US 5057205 afecta el nivel inventivo de las reivindicaciones 1 a 6. Igualmente considera que el documento D3 afecta el nivel inventivo de las reivindicaciones 7 a 11.

4. Respuesta a las objeciones

De este modo y con el objeto de atender las objeciones arriba mencionadas, se desea presentar las siguientes modificaciones, aclaraciones y argumentos:

3.1 Modificación de una 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 pliego reivindicatorio conformado por 9 reivindicaciones.

Así, con el ánimo de diferenciar mejor la materia reivindicada frente al arte previo se ha modificado el pliego reivindicatorio de la siguiente manera:

- Se ha modificado la reivindicación 1 para incluir los rangos de porcentaje de cantidad de los pirofosfatos y del óxido de aluminio, de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 4, dentro de la reivindicación 1.
- Por lo anterior, se eliminan las reivindicaciones 2 y 4 y se reenumeran las reivindicaciones restantes y sus dependencias.

Solicitamos atentamente tener en cuenta este nuevo pliego reivindicatorio para realizar el examen de patentabilidad, el cual resulta inventivo sobre el estado de la técnica como se demostrará a continuación:

3.2 Argumentos a favor del nivel inventivo de la presente solicitud

Teniendo en cuenta los lineamientos de la Decisión 486, se desea manifestar que en vista de las modificaciones introducidas a la reivindicación 1, es posible establecer que la presente solicitud cumple con el requerimiento de nivel inventivo a la luz de las enseñanzas de los documentos citados por el Examinador.

Específicamente, tal como se indicó arriba, la nueva reivindicación 1 incluye los rangos de porcentaje de cantidad de los pirofosfatos y del óxido de aluminio. El Examinador ha reconocido en el oficio que dichas proporciones no se encuentran reveladas en los documentos D1 y D2 (ver tabla del folio 109), por lo que resultan diferencias técnicas adicionales a las ya establecidas, que demuestran el nivel inventivo de la presente solicitud.

Adicionalmente, tal como se ha demostrado anteriormente, los documentos D1 y D2 no resultan anterioridades válidas capaces de afectar el nivel inventivo de la presente solicitud.

Específicamente, la persona medianamente versada en la materia puede establecer que en la composición reivindicada, los pirofosfatos $M_2P_2O_7$ constituyen las fases activas para atrapar el vanadio y que éstos se descomponen fácilmente en M_3PO_4 , $M(PO_3)_2$ y $AlPO_4$ cuando son soportados sobre materiales ácidos tales como la alúmina. Las vacancias presentes en la superficie de la alúmina son altamente reactivas e interactúan fuertemente con los pirofosfatos provocando su descomposición.

De otra parte, la alúmina constituye el soporte universal de catalizadores debido a su área superficial, resistencia mecánica y buena disponibilidad.

Por lo tanto, para obtener trampas de vanadio basadas en pirofosfato de bario o calcio soportadas en alúmina para aplicación industrial se requiere controlar la alta reactividad de las vacancias conservando la integridad de los componentes activos. Este objetivo se logra con la adición de magnesio o calcio en forma de sales solubles en medio acuoso tal como $Mg(NO_3)_2$ o $Ca(NO_3)_2$ a la alúmina peptizada antes de la incorporación del pirofosfato de bario o calcio. De este modo se obtienen sólidos con alta afinidad por el vanadio para condiciones FCC.

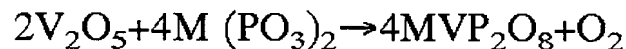
Lo anterior permite que durante la preparación del soporte el MgO y el $Mg(NO_3)_2$ reaccionen completamente con la alúmina para formar el aluminato de magnesio (en fase espinela) y esto sólo puede asegurarse con relaciones Mg/Al inferiores a 0,17.

Tal como se indicó anteriormente la presencia de MgO libre en el soporte afecta la efectividad de las trampas de vanadio. Por otro lado, el MgO también favorece la descomposición del pirofosfato provocando la formación de compuestos tales como el $M_2Mg(PO_4)_2$ o $Mg_3(PO_4)_2$, fases inactivas para atrapar el vanadio.

El soporte de la presente invención está entonces compuesto por una mezcla de alúmina Al_2O_3 libre y $MgAl_2O_4$ (fase espinela), en el cual la relación atómica Mg/Al es inferior a 0,17 para asegurar de una parte la neutralización de la reactividad de las vacancias de la alúmina previamente peptizada y de otra parte, la limitación de la cantidad de Mg en el sólido final con el fin de evitar la formación de MgO libre.

El problema técnico mencionado no ha sido enseñado ni resuelto por las anterioridades D1, D2 o su combinación. Específicamente D1 está dirigido a una composición

catalítica que comprende una matriz de zeolita y un agente que causa la desactivación del vanadio como contaminante, basado en la reacción



En donde M es un metal divalente seleccionado del grupo que consiste de Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd y Pb. De conformidad con D1, los compuestos fosforosos que mostraron los mejores resultados, es decir los compuestos que mejor desactivaron el vanadio son aquellos en donde el fósforo se encuentra en su condición pentavalente y el metal es Bario, tal como en $Ba(PO_3)_2$, $Ba_2P_2O_7$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Ba_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ y mezclas de éstos (ver documento D1, columna 4, línea 49 a columna 5, línea 14). Sin embargo, D1 no menciona o sugiere que la presencia de MgO libre en la matriz y la neutralización de la reactividad de las vacancias de la alúmina se pueden solucionar limitando la proporción de Mg/Al a un valor inferior a 0,17.

Por su parte, el documento D2 va en contravía de la presente solicitud al mencionar en el resumen de la invención:

“Nosotros hemos encontrado una composición sólida de aditivo que es altamente efectiva para la desactivación de ambos metales [níquel y vanadio] y para la remoción de SOx durante las operaciones de craqueo catalítico. Hemos encontrado que una composición que comprende una espinela de aluminato de magnesio junto con óxido de magnesio es efectiva no sólo para remover SOx sino también para atrapar vanadio; la composición puede por lo tanto servir como un aditivo funcional dual para remover metales y SOx.
[subrayado fuera del texto]

Lo anterior motivaría a la persona medianamente versada en la materia a emplear la espinela de aluminato de magnesio junto con óxido de magnesio, lo que va en contravía de la presente invención en donde la concentración de MgO libre en el soporte es cero. Adicionalmente y al igual que D1, D2 no menciona que la neutralización de la reactividad de las vacancias de la alúmina se pueden solucionar limitando la proporción de Mg/Al a un valor inferior a 0,17.

Consecuentemente, estas enseñanzas (individuales o en combinación) claramente no llevarían a la persona medianamente versada en la materia a obtener de manera obvia una composición una trampa de vanadio que comprende una fase activa compuesta por diferentes pirofosfatos: $M_2P_2O_7$ (en donde M es bario o calcio), soportada sobre una mezcla de óxido de

aluminio Al_2O_3 y MgAl_2O_4 (fase espinela) en donde la relación atómica global Mg/Al en el soporte es inferior o igual a 0,17 y en donde la concentración de MgO libre, formado durante la preparación del soporte, en el soporte es cero.

La persona medianamente versada en la materia no encuentra ni en D1 ni en D2 enseñanzas claras y directas (obvias) que le lleven a considerarlas y a obtener la composición reivindicada.

Por lo tanto, consideramos que la invención tal como se reivindica no resulta obvia a la luz de las enseñanzas de D1 y D2 y que por lo tanto goza de nivel inventivo, de conformidad con las disposiciones de la Decisión 486 y las directrices del Tribunal Superior de la Comunidad Andina.

Ahora bien, el Examinador ha expresado en el oficio: *“Se aclara que esta oficina entiende el principio fisicoquímico por el cual se rige la mezcla catalizadora objeto de la invención, pero no se presentó en el capítulo descriptivo ejemplos de ensayos que demuestren los hechos mencionados y sobretodo que presenten un efecto mejorado con respecto a las mezclas catalizadoras propuestas en las anterioridades D1 y D2”*.

En vista de lo anterior, se solicita atentamente tener en cuenta la siguiente información y resultados experimentales:

Los ejemplos 1 y 4 de la descripción de la invención ejemplifican un porcentaje concentración de MgO igual a cero.

La Tabla 1 de la descripción debe dividirse en dos partes para mayor claridad. En la primera parte de la tabla 1 (preparación, ver tablas más abajo), se muestran los porcentajes de materias primas empleadas en la preparación de las trampas. En la tabla 1 (caracterización) se indican las diferentes fases presentes en las trampas preparadas luego de secado y calcinación. El MgO libre se detecta mediante los espectros DRX de las trampas preparadas. Se emplea MgO como materia prima y éste reacciona por completo con la alúmina para formar la espinela evitando la presencia de MgO libre.

En el ejemplo 1 y 2 se desea mostrar la bondad de la espinela de manera individual para proteger el catalizador del vanadio. Mientras la alúmina sola protege un 16% la espinela lo hace en un 69,1%. Ahora bien cuando la cantidad de MgO se incrementa en la preparación de 21,5 (Mg/Al=0.34) (ejemplo 2) a 40% (Mg/Al=0.96) (ejemplo 3) la protección de la espinela se

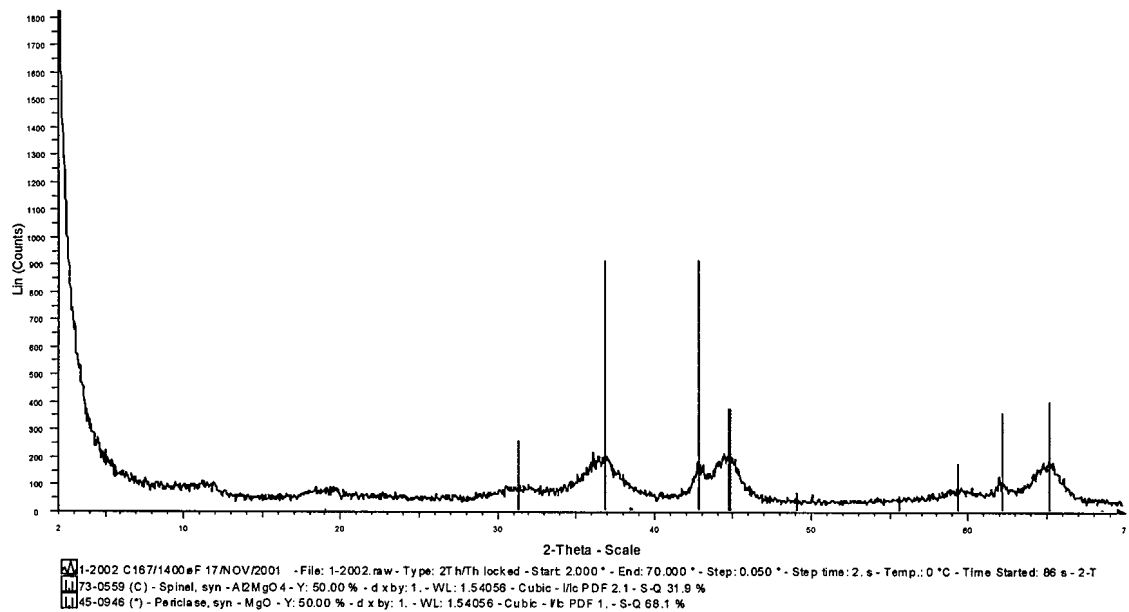
disminuye al 10%. Esto se explica por los resultados del DRX que muestran presencia de MgO libre en el sólido en el ejemplo 3 (ver espectros DRX adjuntos figuras 1 y 2).

TABLA 1
PREPARACIÓN TRAMPAS

COMPUESTO	EJEMPLO				
	1	2	3	4	5
%Hidróxido de aluminio	100	78.5	57	70	55
%PBA	0	0	0	30	30
%MgO	0	21.5	43	0	15
Mg/Al	0	0.35	0.95	0	0.35

CARACTERIZACIÓN TRAMPAS (Después de secado y calcinación)

Adsorción de N ₂					
Area BET m ² /g	183	219.9	187	160.4	158
Volumen de poro cc/g	0.74	0.71	0.6		0.44
Dp A°	120	98	104		67.5
DRX (difracción rayos X)					
%PBA **				0	18
Fases presentes	Al ₂ O ₃	Espinela MgAl ₂ O ₄	Espinela MgAl ₂ O ₄ , MgO libre	AlPO ₄ BaHPO ₄ Ba(PO ₃) ₂	PBA Ba ₃ (PO ₄) ₂ Ba ₂ Mg(PO ₄) ₂



1-2002 C167/1400eF 17/NOV/2001
Figura 1. Espectro DRX ejemplo 3 (Mg/Al=0.95)(rayas azules corresponden a la espinela (Al₂MgO₄) y las rojas al MgO libre.

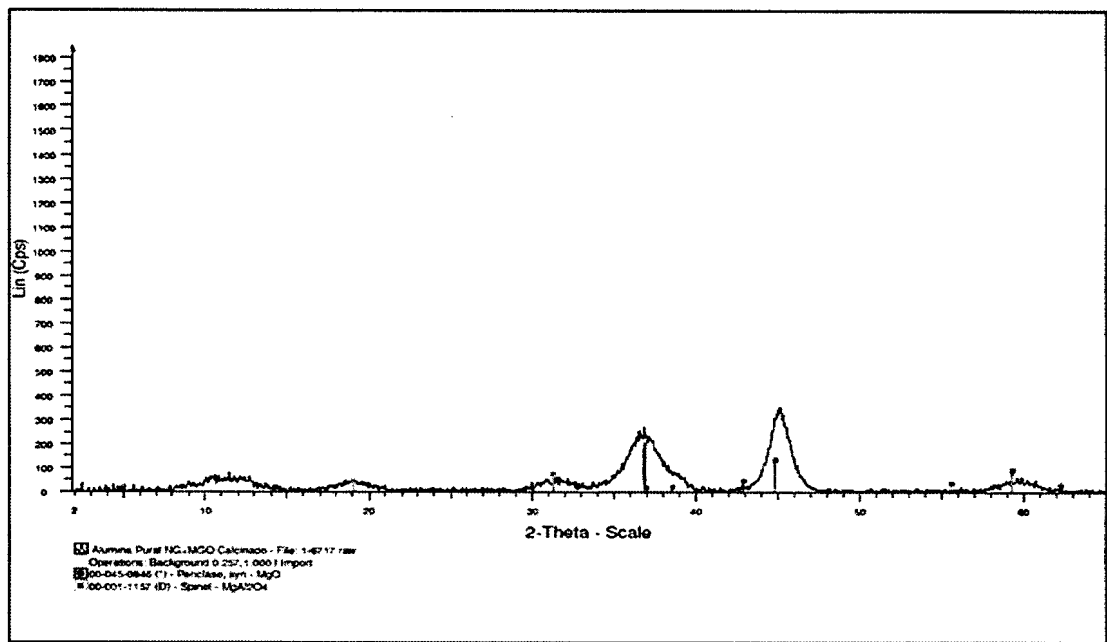


Figura 2. Espectro DRX ejemplo 2 (Mg/Al=0.35) (rayas naranja corresponden a la espinela (Al₂MgO₄), las rayas verdes al MgO libre (rayas 43 y 63 en la escala de 2 theta) no se observan.

Es claro que la única diferencia apreciable entre las figuras es que en el ejemplo 3 la señal del MgO libre es mucho más grande y apreciable que en el ejemplo 2, lo cual es prueba del efecto nocivo que tiene el MgO sobre la eficiencia de la espinela como trampa de vanadio.

Para espinelas con relaciones $Mg/Al < 0.35$ es muy difícil detectar la fase MgO libre a través de la técnica de análisis DRX quizás debido a su alto grado de dispersión, sin embargo la eficiencia de las trampas se incrementa a medida que la relación Mg/Al disminuye, como lo demuestran los resultados de eficiencia presentados en las tablas A y B. Las muestras de la tabla A corresponden a trampas con 30% de PBA ($Ba_2P_2O_7$) sobre dos diferentes espinelas. Estas muestras se analizan luego de un proceso cíclico de desactivación hidrotérmico que simula las condiciones en un regenerador industrial.

La mayor capacidad de protección de la trampa PBA/espinela ($Mg/Al=0.17$) puede ser atribuida a la menor interacción soporte-PBA cuando el MgO libre en el soporte se ha limitado al máximo. Esto último se soporta en la detección por DRX de la fase $BaMgP_2O_8$, producto de esta interacción, en la espinela $Mg/Al=0.2$.

La tabla B muestra la medición de eficiencia de las trampas medida por microscopía electrónica SEM-EDX. Esta técnica permite de manera semi cuantitativa determinar la relación contenido de vanadio en partículas de trampa sobre contenido de vanadio en partículas de catalizador luego del tratamiento hidrotérmico.

De esta información se ve claramente la mayor eficiencia de las trampas de vanadio preparadas con espinelas de relación $Mg/Al=0.17$. La mayor eficiencia es debida a su mayor capacidad de capturar vanadio.

Tabla A. Resultados pruebas de actividad catalítica para evaluar capacidad de protección de trampas de vanadio PBA/Espinela, en donde la espinela tiene relaciones Mg/Al 0.17 y 0.2.

	CAT Sin V	CAT con 0.8% V	CAT + TV ($Mg/Al=0.17$) + 0.8%V	CAT + TV ($Mg/Al=0.2$) + 0.8%V
gasolina	44.412	36.155	43.24	35.51
GLP	14.223	9.825	9.93	7.91
Gasolina + GLP	58.634	45.98	53.17	43.42
%Protección gasolina			85.8	0
% Protección Gasolina + GLP			56.8	0
%PBA por DRX			31	21
% $BaMgP_2O_8$ por DRX			0	3

Tabla B. %V Sobre trampa/%V sobre catalizador (Análisis Microscopía SEM EDX)

Muestra	CAT + TV (Mg/Al=0.17) + 0.8%V	CAT + TV (Mg/Al=0.2) + 0.8%V
1	5.87	1.54
2	9.71	0.85
3	6.31	0.72
4	7.00	1.41
5	5.22	1.01
6	6.21	0.00
7	4.59	1.64
8	4.85	0.99
Promedio	6.22	1.02

Estos resultados permiten concluir que con menores relaciones Mg/Al en el soporte espinela, la formación de MgO libre es limitada disminuyendo la interacción PBA-espinela, proporcionando una mayor disponibilidad y capacidad del PBA a la captura del vanadio.

De otro lado, en relación con el documento D3 es posible establecer que éste no resulta una anterioridad válida capaz de afectar el nivel inventivo del proceso de la presente solicitud, por cuanto es una enseñanza general sobre la preparación de pirofosfatos de metales alcalinotérreos, sin proveer indicación alguna sobre la preparación de una composición química como la reivindicada. Igualmente la comparación técnica realizada por el Examinador demuestra que el documento D3 no provee enseñanzas específicas que hagan obvio el proceso. Particularmente, de acuerdo con D3, el pH del medio de preparación debe estar entre 1 y 6, mientras que en el proceso de la presente solicitud el pH es superior a 7,5 y D3 no da indicaciones específicas sobre el paso de calcinación y las temperaturas correspondientes.

D3 además no provee guía sobre la forma de preparar un soporte con dichos pirofosfatos. Finalmente, es relevante mencionar que debido a que la composición química resulta inventiva, también lo es su proceso de preparación.

En consecuencia, se puede establecer que ninguno de los documentos del arte previo revela o sugiere las composiciones específicamente reivindicadas en la presente solicitud y que el efecto inesperado de las mismas, ampliamente demostrado en los ejemplos de la solicitud, tampoco fue revelado por el arte previo, lo que le otorga nivel inventivo a la presente solicitud.

4. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de patente. En este sentido, respetuosamente recordamos al Examinador que la patente no podrá ser negada con base en objeciones diferentes a las expuestas en la acción oficial No. 2657, toda vez que al no haber sido trasladadas a mi representada, dicha decisión violaría tanto el tenor literal del artículo 45 de la Decisión 486 como el derecho constitucional al debido proceso. En este evento, y con base en el inciso 2 del artículo 45, respetuosamente solicitamos al Examinador expedir una nueva acción oficial que permita a mi representada contra argumentar las mismas o modificar la solicitud con el fin de cumplir los requisitos de patentabilidad.

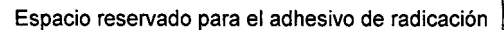
5. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 9 reivindicaciones para la solicitud madre
- Formulario de modificaciones en solicitud pendiente

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquéen
T.P.A. No. 23.555

COLO-15601-801-002-5
JMS\JMS\ID-220820\WPC15601
No. M-2012-220820\JMS



1. Identificación del Tramite

- ## 2. Datos del solicitante

ECOPETROL S.A.

Nombre o denominación / Nombre o razón social completa

Nombre representante legal

Tipo de empresa Micro ☐ Pequeña ☐ Mediana ☐ Otra ☐

Documento de identificación: ☐ C.C. ☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro Número



Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:

Tarjeta profesional

T.P.A. 23.555

Dirección y domicilio		Ciudad
Carrera 4ª No. 72 -35		Bogotá
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
clientes@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11
En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general		

4. Datos del trámite

Corrección:

Expediente No 06.123.223

Aparece

Debe ser

Modificación:**Modificación al capítulo reivindicatorio.**

Presento nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 9 reivindicaciones y pido respetuosamente que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas nuevas reivindicaciones presentadas.

Respetuosamente manifiesto que a pesar de eliminar materia del pliego reivindicatorio originalmente presentado, mi representada no renuncia a la protección que pueda obtener sobre dicha materia y se reserva el derecho de presentar una solicitud divisional que la contenga durante el trámite de la presente solicitud, beneficiándose de la fecha de prioridad inicialmente reivindicada.

**Modificación al capítulo descriptivo.****Modificación al resumen.****Modificación a los dibujos.****Modificación al solicitante.****5. Anexos**

Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la corrección y/o modificación



Poder, si fuere el caso.



Documento que contiene las modificaciones o correcciones.



Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético.

6. Firma	
Nómbrey apellidos	Firma
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
C.C. 35.456.344 DE Usaquén	Tarjeta Profesional 23.555

 JMS\NCAWPC15601\ID-220832

REIVINDICACIONES

1. Composición química caracterizada porque comprende:
 - entre 5% y 60% en peso de pirofosfatos $M_2P_2O_7$, en donde M es Ba o Ca, y
 - un soporte compuesto por una mezcla de óxido de aluminio (alúmina) Al_2O_3 libre en una proporción entre 40% y 90% en peso y aluminato de magnesio $MgAl_2O_4$, este último en fase espinela, en donde la relación atómica global Mg/Al en el soporte es inferior o igual a 0,17 y en donde la concentración de MgO libre, formado durante la preparación del soporte, en el soporte es cero.
2. Una composición química según la reivindicación 2, caracterizada porque la cantidad de pirofosfatos de bario o calcio preferiblemente es de 30% en peso.
3. Una composición química según la reivindicación 4 caracterizada porque la cantidad de óxido de aluminio preferiblemente está entre 60 y 65% en peso.
4. Una composición química según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la relación atómica Mg/Al en el soporte es 0,17.
5. Procedimiento para producir la composición química según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - a) Preparar el pirofosfato por co-precipitación y calcinación de $BaHPO_4$ o $CaHPO_4$, los pasos para ello son:

- i) Mezclar una solución con una fuente de fósforo, tal como $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ o H_3PO_4 , y una solución con una fuente de Ba o Ca del tipo nitrato o cloruro, tal como $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y BaCl_2 .
 - ii) Co-precipitar la solución anterior adicionando una solución de NH_4OH hasta alcanzar un pH superior a 7,5 y una alta velocidad de agitación. El resultado es BaHPO_4 o CaHPO_4 con un tamaño de partícula inferior a $1\ \mu\text{m}$.
 - iii) Calcinar los sólidos del paso anterior entre 750°C y 820°C para conseguir el pirofosfato de bario (PBA) y el pirofosfato de calcio (PCA) con tamaño de partícula cercano a $1\ \mu\text{m}$.
- b) Preparar el soporte siguiendo los siguientes pasos:
- i) Disolver parcialmente del oxido de aluminio, preferiblemente alúmina, en presencia de un ácido inorgánico tal como HNO_3 o HCl , u orgánico del tipo ácido acético, fórmico, entre otros.
 - ii) Añadir a la suspensión de alúmina una suspensión de MgO o de hidróxido de magnesio.
 - iii) Ajustar el pH por encima de 4.0, preferiblemente por encima de 4.5 mediante la adición de una solución de NH_4OH .
- c) Agregar al soporte una suspensión de PBA o PCA y secar por aspersión.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el ácido empleado en el primer paso de la etapa b) es preferiblemente ácido fórmico.
7. Un procedimiento según las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque el primer paso de la etapa b) comprende la adición de un agente dispersante.

8. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el primer paso de la etapa b) comprende la adición de $(\text{NaPO}_4)_6$ en una concentración entre 0,1 y 2% como agente dispersante.
9. Una composición química según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizada porque fue obtenida mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.