



DEPARTAMENTO DE GESTIÓN DE TECNOLOGIA

Bogotá D.C., 12 de octubre de 2017

Doctor
JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Referencia: Expediente No. **NC2017/0007866**

Asunto: Respuesta al requerimiento de forma expedido dentro del trámite de la solicitud de patente titulada: **"CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE LOS MISMOS"**

Solicitante: **ECOPETROL S.A.**

RESPUESTA OFICIO No. **11897**

Respetado señor Director:

ILBA LUCIA GONZALEZ ZABALA obrando como Apoderada General de la sociedad **ECOPETROL S.A.**, para el trámite de la solicitud de patente de la referencia, doy respuesta al requerimiento emitido con ocasión del examen de forma, contenido en el oficio No. **11897**, por el Superintendente de Industria y Comercio.

En primero lugar, consideramos que el requerimiento emitido por la entidad no es producto de un examen de forma sino fondo, lo cual no corresponde con la etapa del trámite de solicitud para solicitar ajustes a las reivindicaciones; con ello se estaría vulnerando el derecho al debido proceso, como quiera que con ello se están disminuyendo los términos de respuesta el cual es más amplio tratándose de un requerimiento de fondo. No obstante, damos respuesta al mismo, con el fin de asegurar la consecución de la patente solicitada.

1. Reivindicaciones (Art. 30 D486)

Plantilla 035 – V. 1 - 21/05/2014

Todos los derechos reservados para Ecopetrol S.A. Ninguna reproducción externa copia o transmisión digital de esta publicación puede ser hecha sin permiso escrito. Ningún párrafo de esta publicación puede ser reproducido, copiado o transmitido digitalmente sin un consentimiento escrito o de acuerdo con las leyes que regulan los derechos de autor y con base en la regulación vigente.

1.1 Según el Despacho en el presente oficio indica que... **Las reivindicaciones 3 y 4 no son claras porque presentan términos generales tales como: "activar", "catalizador in situ" (Reiv. 3), "método de sol-gel", "medio básico" (Reiv. 4)..."**

Respuesta:

Con respecto al término "activar" presente en la reivindicación 3, se da claridad en la reivindicación 6 las condiciones operacionales en las que se lleva a cabo la etapa de activación del catalizador, que consiste en utilizar una mezcla de nafta virgen con un compuesto azufrado como di-metil disulfuro, di-butil disulfuro, azufre elemental, entre otros; usando una concentración de 1 a 3 % peso de S. La mezcla anterior se alimenta al reactor junto con H₂ usando una relación de entre 100 a 500 NL/L a una temperatura entre 300 y 400 °C y presión atmosférica.

Con respecto al término "*in situ*" presente en la reivindicación 3, se cambió este término por "en el mismo sistema", al igual que en la reivindicación 8, se modificó el término "*in situ*" por el término "en el mismo sistema".

Con respecto al término "*método de sol-gel*", en el capítulo descriptivo se referencia la bibliografía en que se describe en detalle "*el método de sol-gel*": *La Parola et al. (J. Solid State Chem. 174 (2003) 482-488)*. Por lo tanto, no se detalla en el capítulo descriptivo ni en las reivindicaciones por lo que es un método descrito en la literatura.

En la literatura se describe de manera detallada en qué consiste el método de sol-gel, el cual se transcribe a continuación, de manera textual:

"El método sol-gel está comprendido dentro de los métodos de química suave para la obtención de materiales inorgánicos avanzados de alta tecnología que incluyen películas delgadas, fibras, partículas, etc. Gracias a que el método permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de una reacción sol-gel, es posible sintetizar nuevos materiales de alta pureza controlando las características de la microestructura.

El método permite además el control de las superficies y las interfaces del material durante las últimas etapas del proceso de producción, por ejemplo, creando adecuados gradientes composicionales en la superficie. En particular, es uno de los métodos que ofrecen mayores ventajas cuando se trata de producir estructuras homogéneas a escalas extremadamente finas, es decir, del orden de nanómetros.

Plantilla 035 – V. 1 - 21/05/2014

Todos los derechos reservados para Ecopetrol S.A. Ninguna reproducción externa copia o transmisión digital de esta publicación puede ser hecha sin permiso escrito. Ningún párrafo de esta publicación puede ser reproducido, copiado o transmitido digitalmente sin un consentimiento escrito o de acuerdo con las leyes que regulan los derechos de autor y con base en la regulación vigente.

DEPARTAMENTO DE GESTIÓN DE TECNOLOGIA

Esta técnica permite de realizar investigaciones a escala nanométrica de los procesos químicos de hidrólisis, condensación, sinéresis, deshidratación y densificación de los materiales.

De manera general, el método sol-gel comprende dos etapas principales que son: la dispersión de partículas sólidas de tamaño coloidal (1-100 nm) en una fase líquida (formación de un sol) y la gelificación del sol; aunque se utilizan también otras variantes como son: a) hidrólisis y condensación de un alcóxido, o bien, de los nitratos precursores, seguidos por un secado hiper crítico del gel, b) hidrólisis y policondensación de los alcóxidos precursores, seguidos por un envejecimiento del gel y un secado en condiciones ambientales. Esta última es la que será utilizada en nuestro caso particular” www.mundonano.unam.mx | Vol. 4, No. 1, enero-junio, 2011. Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂. M. P. Gutiérrez y M. A. Castellanos.*

En cuanto al término medio básico se precisó el rango de pH que se debe usar, el cual se encuentra entre un pH 8 a 10. Se hizo el ajuste en la reivindicación 4.

Reivindicación 4 (ajustada):

El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde en el paso a) el soporte de ASA se obtiene mediante un método sol-gel con hidrólisis en medio básico (pH entre 8 y 10, ajustado con NH₄OH), de tal manera que se obtenga un sólido mesoporoso con área superficial mayor a 350 m²g⁻¹ de soporte, volumen de poro superior a 1 cm³g⁻¹ y diámetro promedio de poro superior a 80 Å.

1.2 Según el Despacho: “La **reivindicación 9** no es clara porque presenta término relativo y/o imprecisos tal como: “tiempo suficiente” utilizados para definir el rango de varias características del producto deben eliminarse.”

Respuesta:

Inicialmente nos permitimos aclarar que la reivindicación en la que se menciona el término “tiempo suficiente” es en la reivindicación 8 y no en la reivindicación 9. El término “tiempo suficiente” se retira de la reivindicación 8.

Reivindicación 8 (ajustada)

8. *El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde los catalizadores se activan en el mismo sistema, previo a la etapa de reacción. La activación de los*

Plantilla 035 – V. 1 - 21/05/2014

Todos los derechos reservados para Ecopetrol S.A. Ninguna reproducción externa copia o transmisión digital de esta publicación puede ser hecha sin permiso escrito. Ningún párrafo de esta publicación puede ser reproducido, copiado o transmitido digitalmente sin un consentimiento escrito o de acuerdo con las leyes que regulan los derechos de autor y con base en la regulación vigente.

DEPARTAMENTO DE GESTIÓN DE TECNOLOGIA

catalizadores se lleva a cabo utilizando una mezcla de nafta virgen con un compuesto azufrado como di-metil disulfuro, di-butil disulfuro, azufre elemental, entre otros; usando una concentración de 1 a 3 % peso de S. La mezcla anterior se alimenta al reactor junto con H_2 usando una relación de entre 100 a 500 NL/L a una temperatura entre 300 y 400 °C y presión atmosférica, para la sulfuración total de los metales activos del catalizador.

1.3 Según el Despacho que... "en la **reivindicación 4** hace referencia a resultados a obtener como lo es: "se obtenga un sólido mayoritariamente mesoporoso".

Respuesta:

Se ajusta la reivindicación 4, en la que se incluye las características fisicoquímicas del material mesoporoso, como son el área del soporte, volumen de poro y el diámetro promedio de poro. Se retiró el término "mayoritariamente".

Reivindicación 4. (Ajustada)

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde en el paso a) el soporte de ASA se obtiene mediante un método sol-gel con hidrólisis en medio básico (pH entre 8 y 10, ajustado con NH_4OH), de tal manera que se obtenga un sólido mesoporoso con área superficial mayor a $350\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de soporte, volumen de poro superior a $1\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y diámetros promedio de poro superior a 80 Å.

1.4 Indica la Superintendencia que: "La **reivindicación 3** tiene por objeto un método, sin embargo, aunque muestra la secuencia de etapas técnicas no enseña sus condiciones técnicas (temperatura, etc.), por todo lo anterior estas reivindicaciones no son claras..."

Respuesta:

Con respecto a lo solicitado por el despacho en relación con la reivindicación 3, se da claridad que los pasos descritos en esta reivindicación se mencionan con mayor detalle en las subsiguientes reivindicaciones 4 a 8 en las que se mencionan las condiciones operacionales en las que se lleva a cabo cada una de las etapas. Adicionalmente la presente solicitud de patente no esboza modalidades preferenciales.

Plantilla 035 - V. 1 - 21/05/2014

Todos los derechos reservados para Ecopetrol S.A. Ninguna reproducción externa copia o transmisión digital de esta publicación puede ser hecha sin permiso escrito. Ningún párrafo de esta publicación puede ser reproducido, copiado o transmitido digitalmente sin un consentimiento escrito o de acuerdo con las leyes que regulan los derechos de autor y con base en la regulación vigente.



DEPARTAMENTO DE GESTIÓN DE TECNOLOGIA

1.5 Considera la Superintendencia que: " La **reivindicación 3** que tiene por objeto un método, presentan una falsa dependencia ya que dependen de la reivindicación 1 que tiene por objeto un producto..."

Respuesta:

Se procede a ajustar el preámbulo de la reivindicación 3, en el que se retira la dependencia con la reivindicación 1 y se establece como una reivindicación independiente de proceso.

Reivindicación 3 (ajustada)

Un método para producir un catalizador para la remoción selectiva de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado porque comprende las etapas de...

Teniendo en cuenta que se encuentran cumplidos en su totalidad los requisitos formales contenidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina de conformidad con lo previsto en el artículo 38 de la misma Decisión, atentamente solicito se continúe con el trámite de la presente solicitud.

ANEXOS

- Capitulo Reivindicatorio modificado.

Atentamente Señor Superintendente,


ILBA LUCIA GONZÁLEZ ZABALA
G.C. No. ~~63.310.825~~ de Bucaramanga
T.P. 67499 del C. S. de la J.

Plantilla 035 – V. 1 - 21/05/2014

Todos los derechos reservados para Ecopetrol S.A. Ninguna reproducción externa copia o transmisión digital de esta publicación puede ser hecha sin permiso escrito. Ningún párrafo de esta publicación puede ser reproducido, copiado o transmitido digitalmente sin un consentimiento escrito o de acuerdo con las leyes que regulan los derechos de autor y con base en la regulación vigente.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la remoción selectiva de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado, caracterizado porque comprende:
 - a. Un soporte de γ -alúmina pura y/o aluminosilicato amorfo (ASA);
 - b. El soporte se modifica con la inclusión de 2 a 4% en peso de un metal del grupo IA, preferiblemente Na o K;
 - c. Óxido de molibdeno (MoO_3) en una cantidad de desde 10 a 20% en peso; y
 - d. Óxido de cobalto (CoO), para obtener una relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ entre 0.3 y 0.5.
2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el soporte de aluminosilicatos tiene una relación molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ de desde 0.15 a 0.25.
3. Un método para producir un catalizador para la remoción selectiva de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado porque comprende las etapas de:
 - a. Obtener el soporte de alúmina o de aluminosilicato amorfo (ASA);
 - b. Dopar los soportes con un metal del grupo IA de la tabla periódica;
 - c. Impregnar los soportes con sales de molibdeno y cobalto;
 - d. Secar los soportes impregnados utilizando un flujo de aire seco;
 - e. Calcinar los soportes impregnados; y
 - f. Activar el catalizador en el mismo sistema.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde en el paso a) el soporte de ASA se obtiene mediante un método sol-gel con hidrólisis en medio básico (pH entre 8 y 10, ajustado con NH_4OH), de tal manera que se obtenga un sólido mesoporoso con área superficial mayor a $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de soporte, volumen de poro superior a $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y diámetro promedio de poro superior a $80 \text{ \AA}$.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso b) el soporte obtenido en el paso A se modifica con 2 a 4% en peso de un metal alcalino del grupo IA, preferentemente Na o K. El dopaje se realiza mediante una impregnación húmeda incipiente con una solución de una sal inorgánica del mismo, soluble en agua. Entre las sales de Na que se pueden usar está el NaNO_3 y el KNO_3 . Luego de la impregnación se realiza un secado en flujo de aire a un flujo de 10 Nml/g de catalizador, a una temperatura de entre 70 y 120°C durante 2 a 12 h y una posterior calcinación bajo el mismo flujo de aire a una temperatura de entre 400 y 600°C durante 4 a 12 h.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el paso c) se lleva a cabo mediante la impregnación del soporte de manera secuencial con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y posteriormente con una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el paso d) y e) se llevan a cabo después de la impregnación de cada uno de los metales Mo y Co. El paso d) se lleva a cabo con flujo de aire seco de 10 Nml/g de catalizador, a una temperatura de 70 a 120°C y durante 2 a 12 horas. Luego del secado, en el paso e) los sólidos son calcinados a entre 400 y 600°C durante 4 a 12 h bajo el mismo flujo de aire.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el paso f) los catalizadores se activan en el mismo sistema- previo a la etapa de reacción. La activación de los catalizadores se lleva a cabo utilizando una mezcla de nafta virgen con un compuesto azufrado como di-metil disulfuro, di-butil disulfuro, azufre elemental,

entre otros; usando una concentración de 1 a 3 % peso de S. La mezcla anterior se alimenta al reactor junto con H_2 usando una relación de entre 100 a 500 NL/L a una temperatura entre 300 y 400 °C y presión atmosférica, para la sulfuración total de los metales activos del catalizador.