

Bogotá D.C., 23 de junio de 2020.

Doctora

EDNA MARCELA RAMIREZ OROZCO

Directora de Nuevas Creaciones Superintendencia
de Industria y Comercio

E. S. D.

Referencia: Expediente No. **NC2017/0007866**
Asunto: Respuesta al requerimiento de fondo expedido dentro de la solicitud
de patente titulada: **"CATALIZADORES PARA
HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA Y METODOS DE
FABRICACION DE LOS MISMOS"**
Solicitante: **ECOPETROL S.A. y LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

RESPUESTA OFICIO No. **1011**

Respetado señora Directora:

LUZ MARA HERRERA HERRERA en mi condición de apoderada la sociedad **ECOPETROL S.A.**, solicitante de la patente de la referencia, encontrándome dentro de los términos legales previstos, doy repuesta al oficio No. **1011** relacionado en el asunto:

1. "(...) 3. De la solicitud de patente

3.1 Reivindicaciones (Art. 30 Decisión 486) (...)”

Observación 1.1.

El Despacho indica en el requerimiento de fondo que "(...) Las expresiones: "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 Å " (Reiv. 4), corresponde a un resultado a alcanzar y no a una característica técnica que defina el método. Se sugiere reemplazarlo por las características esenciales, que contribuyen a la obtención de dicho resultado, tal como tiempos, temperatura, proporción de reactivos, entre otras (...)"

Respuesta 1.1. Estamos de acuerdo con el señor examinador y por ende se ha retirado la expresión "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 Å " de la reivindicación anteriormente numerada como 4 y se incluye en la reivindicación 2 con el objetivo de no perder reivindicar las características del soporte usado para sintetizar el catalizador.

Reivindicación 2 (anterior 3) (ajustada).

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

a. Selección de un soporte aluminosilicato amorfo (ASA) con área superficial mayor a $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volumen de poro superior a $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y diámetro promedio de poro superior a 80 Å , con mayoría de sitios ácidos débiles y medios, y con mayoría de sitios Brönsted débiles.

Observación 1.2.

El Despacho señala que "(...) La reivindicación 3 tiene por objeto un método, sin embargo, muestra la secuencia de etapas técnicas de manera muy general, sin reivindicar condiciones técnicas (temperaturas, tiempos, proporciones, etc.) para llevarlo a cabo, las cuales definen la invención. Cabe mencionar que, aunque las

reivindicaciones dependientes señalan las condiciones técnicas, se sugiere incluir en la reivindicación independiente aquellas condiciones técnicas que hacen el método nuevo e inventivo. Tener en cuenta, realizar las aclaraciones respectivas o definir la invención por sus características esenciales, teniendo en cuenta de no modificar o ampliar la materia ya divulgada (...)"

Respuesta 1.2. Estamos de acuerdo con el señor examinador y se ha procedido a ajustar la reivindicación 3 (anterior) ahora reivindicación 2 incluyendo la información técnica contenida en las anteriores reivindicaciones 4 a 7 y otras condiciones técnicas mencionadas en el capítulo descriptivo sin incluir información adicional.

Reivindicación 2 (anterior 3). (Ajustada)

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

- a. Selección de un soporte aluminosilicato amorfo (ASA) con área superficial mayor a $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volumen de poro superior a $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y diámetro promedio de poro superior a $80 \text{ \AA}$, con mayoría de sitios ácidos débiles y medios, y con mayoría de sitios Brönsted débiles.*
- b. Dopar los soportes con un 2 a 4% en peso de un metal alcalino del grupo IA de la tabla periódica. El dopaje se realiza mediante una impregnación húmeda incipiente con una solución de una sal inorgánica del mismo, soluble en agua. 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 500°C durante 4 a 12 h.;*

- c. *Impregnar los soportes secuencialmente con sales de molibdeno y cobalto usando la impregnación húmeda secuencial, primero 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 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;*
- d. *Secar los soportes impregnados utilizando un flujo de aire seco después de la impregnación de cada uno de los metales Mo y Co. El secado 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 ;*
- e. *Calcinar los soportes después de cada impregnación y su respectivo secado entre 400 y 600°C durante 4 a 12 h bajo el mismo flujo de aire utilizado en el paso d; y*
- f. *Activar el catalizador en el mismo sistema de reacción y previo a ponerlo en operación. 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 azufre.*
- g. *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.*

2. "(...) 5. Examen de Patentabilidad

5.1 Novedad (Art 16 Decisión 486) (...)"

Observación 2.1

El Despacho indica en el requerimiento de fondo que "(...) La reivindicación 3 consiste en: "Un método para producir un catalizador para la remoción selectiva de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado (...)" (Radicado N° NC2017/0007866 del 17 de octubre de 2017)

Tabla 1. Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1
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:	Método de preparación de un catalizador e CoMo soportado en alúmina (Al_2O_3) modificada con potasio (K) que comprende: (Resumen, sección Materiales y Métodos).
a. Obtener el soporte de alúmina o de aluminosilicatos amorfo (ASA);	Obtener el soporte de alúmina a partir de alúmina comercial (Procatalyse). (Sección Materiales y Métodos).
b. Dopar los soportes con un metal del grupo IA de la tabla periódica;	Impregnación en húmedo de dicho soporte con un metal mediante una solución KNO_3 . (Sección Materiales y Métodos).
c. Impregnar los soportes con sales de molibdeno y cobalto;	Impregnación secuencial con solución de Mo solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merk, 99%) y por último una impregnación con una solución acuosa de Co $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99.5%). (Sección Materiales y Métodos).
d. Secar los soportes impregnados utilizando un flujo de aire seco;	Después de cada impregnación secar a 120°C durante 12 Horas. (Sección Materiales y Métodos).
e. Calcinar los soportes impregnados; y	Calcinar durante 4 horas bajo flujo de aire seco. (sección Materiales y Métodos).
f. Activar el catalizador en el mismo sistema.	Activar por 3 horas a 400°C , con 100 ml/min de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15/865 v/v). (Sección Evaluación de los catalizadores).

*De acuerdo con la tabla anterior, las características esenciales del método de la reivindicación 3 habían sido divulgadas previamente en el documento **D1**, por lo tanto, la materia reivindicada no es nueva (...)"*

Respuesta 2.1. Le asiste razón al señor examinador en relación a que el **soporte de alúmina** se presenta también en la anterioridad **D1**, por lo que se retira de todo el capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente la reclamación del soporte de "Alúmina" y sólo se reclama el "soporte de aluminosilicato amorfo (ASA) modificado con un metal del grupo IA", por consiguiente al realizar esta modificación en las

reivindicaciones consideramos que no queda afectada la novedad por esta anterioridad **D1**, una vez se ha retirado el soporte de “alúmina”.

A continuación algunos comentarios que refuerzan la anterior afirmación.

- Aunque las aplicaciones no son reivindicables en la presente solicitud de patente se reivindica un catalizador con propiedades físico-químicas propias para la remoción selectiva de azufre en naftas de FCC. Nótese la palabra selectivo que se usa en la frase anterior. Esto indica que no todos los catalizadores CoMo que usualmente son buenos para otros procesos de hidrotratamiento (HDT), son los adecuados para el proceso en mención.
- Por otro lado, la anterioridad **D1** se trataba meramente de un estudio exploratorio en el que se hicieron evaluaciones con moléculas modelo y nunca con cargas reales de nafta de FCC. Existen diferencias notables entre la funcionalidad que exhibe un catalizador con cargas reales y con moléculas modelo. Es decir, muchos catalizadores que habían probado ser buenos cuando se ensayaron con moléculas modelo, fueron descartados luego para aplicaciones industriales con cargas reales. Por consiguiente, los ensayos con moléculas modelo no constituyen evidencia suficiente para continuar un proceso de solicitud de patente. Las interacciones adicionales que ofrecen las cargas reales, en especial las derivadas del petróleo que constituyen una mezcla de moléculas hace que hasta que no se ensayan los catalizadores con cargas reales no se tenga una evidencia contundente de su efectividad.
- Si bien en el nuevo capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente se menciona el **dopaje** del soporte ASA con un metal del grupo IA, el soporte ASA no está reivindicado en la anterioridad **D1** que dopa un soporte de alúmina.

Adicionalmente, es importante mencionar las grandes diferencias físico-químicas que se generan cuando el dopaje se realiza con un soporte anfótero como la alúmina y cuando se realiza con un soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA). En primera medida como se observa en la tabla 2 las propiedades superficiales de ambos



soportes son evidentemente diferentes. Por otro lado, en el proceso de dopaje de alúmina con un metal alcalino como el potasio (K) se generan sitios básicos sobre la superficie del catalizador (*S.R. De Miguel, A. Caballero Martinez, A.A. Castro, O.A. Scelza, J. Chem. Technol. Biotechnol. 65 (1996) 131–136* y *A.V. Deo, T.T. Chuang, I.G. Dalla Lana, J. Phys. Chem. 75 (1971) 234–239*), como se menciona en nuestro capítulo descriptivo. En cambio, cuando el dopaje con metales alcalinos se hace sobre un soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA), no se generan sitios básicos, sino que el efecto es una modulación de la acidez, es decir hay una disminución de los sitios ácidos, especialmente los sitios más fuertes. En el ejemplo 2 tabla 3 de la presente solicitud de patente se observa como la acidez fuerte de los catalizadores soportados en ASA con Na disminuye con respecto a la de los catalizadores soportados en ASA sin modificar. De igual manera en la tabla 4, de la presente solicitud de patente, se observa que el catalizador soportado en ASA sin modificar presenta sitios Bronsted débiles y medios, mientras que el catalizador soportado en ASA con Na solo presenta sitios Bronsted débiles.

Debido a que las características de los sitios activos que se generan son diferentes, los mecanismos de reacción y por lo tanto la selectividad y conversión de las reacciones que presentan las moléculas también lo son. Esto se observa en las figuras 1 - 4 de la presente solicitud de patente, donde se tiene diferentes comportamientos de los catalizadores soportados en alúmina vs los soportados en ASA. Por lo tanto, no era claro aún para alguien versado en el tema de los catalizadores de HDT que dopar un catalizador ácido con un metal alcalino iba a funcionar mejor que los catalizadores soportados en alúmina.

Tabla 3. (de la MD) Acidez total y distribución de fuerza ácida de los catalizadores preparados medida por TPD-NH₃.

Catalizadores	total	Distribución de fuerza Acidez
		ácida, %

	$\mu\text{mol NH}_3/\text{gr}$	Débil	Media	Fuerte
CoMo(0,3)/A	557	16	51	33
CoMo(0,4)/A	480	24	48	28
CoMo(0,5)/A	555	24	46	30
CoMo(0,3)/ASA(0,15)	679	15	50	35
CoMo(0,4)/ASA(0,15)	606	19	49	32
CoMo(0,5)/ASA(0,15)	565	23	47	30
CoMo(0,3)/NaA	127	43	46	11
CoMo(0,4)/NaA	162	44	48	8
CoMo(0,5)/NaA	166	41	52	7
CoMo(0,3)/NaASA(0,15)	351	23	57	20
CoMo(0,4)/NaASA(0,15)	356	25	56	19
CoMo(0,5)/NaASA(0,15)	441	30	54	16

Tabla 4. (de la MD) Tipo de acidez de los catalizadores medida por FT-IR de Piridina a diferentes temperaturas.

Catalizadores	373 K		473 K		573 K	
	L	B	L	B	L	B
CoMo(0,3)/A	8,93	0,00	5,62	0,00	2,30	0,00
CoMo(0,3)/ASA(0,15)	6,03	0,39	3,37	0,18	1,48	0,01
CoMo(0,3)/NaASA(0,15)	1,65	0,15	0,52	0,00	0,15	0,00

L: Acidez Lewis, B: Acidez Brönsted

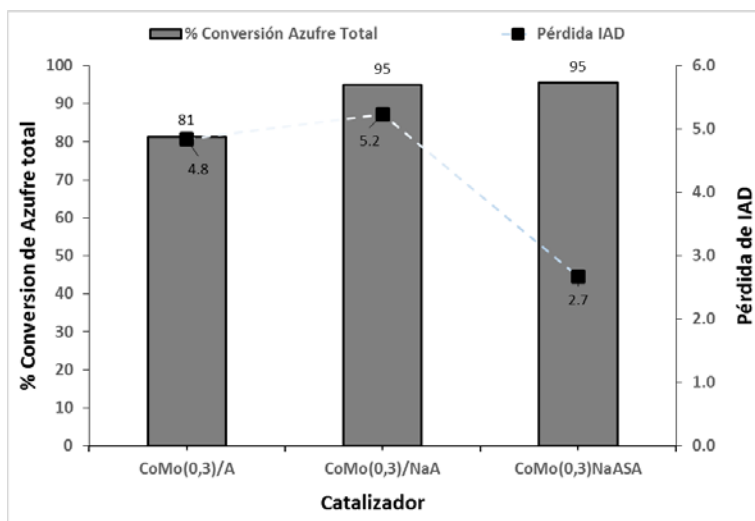
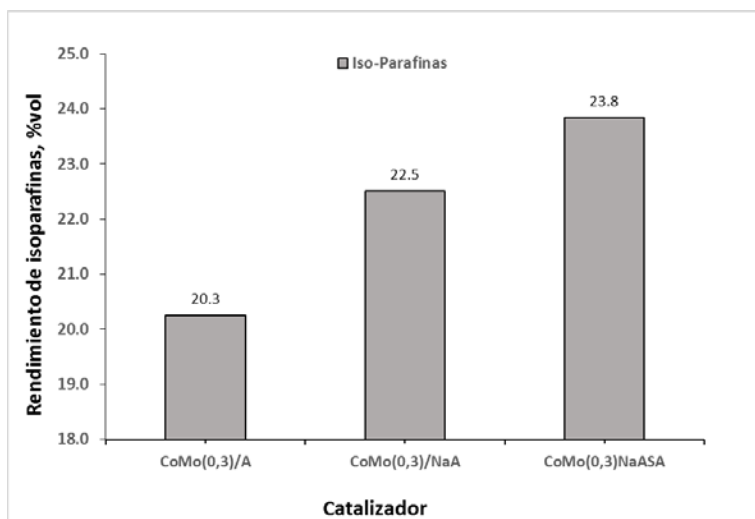
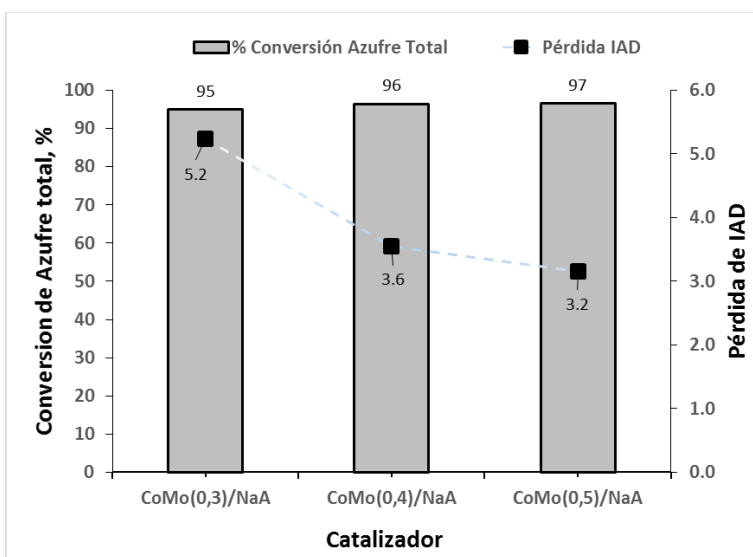
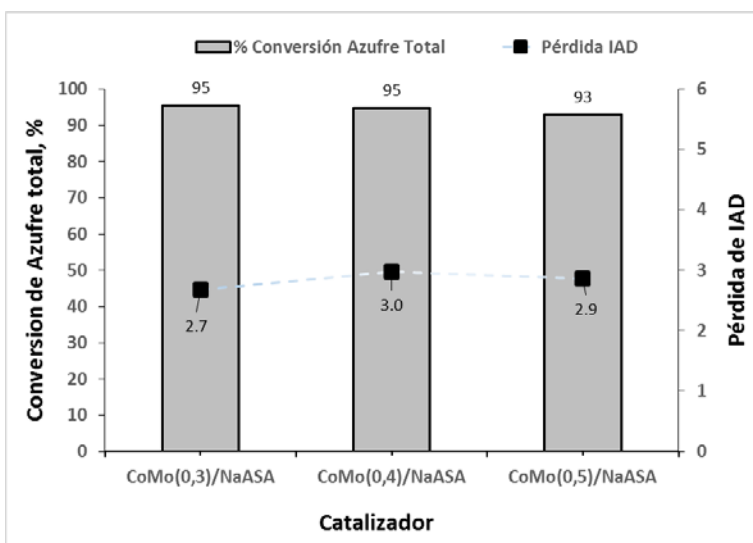
FIGURA 1**FIGURA 2**

FIGURA 3**FIGURA 4**

- Una vez retirado el soporte de alúmina del capítulo reivindicatorio, solo se **impregna** con sales de molibdeno y cobalto el soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA), el cual no está revindicado en la anterioridad **D1** que impregna con sales de molibdeno y cobalto un soporte de alúmina.

Adicionalmente, es importante mencionar las grandes diferencias físico-químicas que se generan cuando se impregna con sales de molibdeno y cobalto con un soporte de alúmina y cuando se realiza con un soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA). En el proceso de impregnación con sales de molibdeno y cobalto con un soporte de alúmina se genera una dispersión diferente sobre la superficie del catalizador que cuando se realiza la impregnación con sales de molibdeno y cobalto con soporte con aluminosilicatos amorfo (ASA), como se presenta en el ejemplo 3 de la presente solicitud de patente. El enlace químico de los metales como el Co y Mo con soportes como la alúmina tiende a ser mucho más fuerte que en los soportes ácidos como los aluminosilicatos amorfos, lo que resulta en una mayor reducibilidad de los mismos durante el proceso de activación con azufrados y por lo tanto sitios más activos (*J.E. Herrera, D.E. Resasco, J. Catal. 221 (2004) 354–364 y H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysis, Catalysis—Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1996*).

- Como se ha mencionado, se ha retirado del capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente el soporte de "alúmina", entonces solo se **secaría y calcinaría** el soporte de *aluminosilicatos amorfo (ASA)*, el cual no está revindicado en la anterioridad **D1**, que si seca un soporte de alúmina.

Adicionalmente, los procesos de secado y calcinación son pasos característicos en la gran mayoría de proceso de síntesis de catalizadores y no se pueden ver como pasos aislados que afecten la novedad y/o altura inventiva de un nuevo proceso. Si así fuese ningún nuevo proceso podría utilizar procesos de secado y calcinación.

- Al retirar del capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente el soporte de “alúmina”, entonces solo se **activa** el catalizador de *soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA)*, el cual no está reivindicado en la anterioridad **D1** que calcina un catalizador de soporte de alúmina.

Otro aspecto adicional es que en la presente solicitud de patente el catalizador de soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA), el rango utilizado es de 300 – 400°C y en la anterioridad **D1**, es de 400 °C, por lo que el rango contemplado no es exactamente el mismo.

Adicionalmente, es importante indicar que en la presente solicitud de patente no se emplea para activar el catalizador H_2S/H_2 , en cambio se emplea di-metil disulfuro, di-butil disulfuro, azufre elemental, lo que implica que el azufre se introduce en la fase líquida, en cambio en la anterioridad **D1** es en fase gaseosa, lo que genera que las velocidades de difusión son diferentes, así como presiones parciales de H_2S diferentes en cada caso.

Observación 2.2.

El Despacho indica en el requerimiento de fondo que “(...) Asimismo, el documento D1 divulga las características de las reivindicaciones dependientes así:

- *Reivindicación 5: El soporte de alúmina del paso a) se modificaron una solución acuosa de KNO_3 (Merk,99%), con concentraciones adecuadas para obtener alúmina con contenidos de 1,3 y 5% en peso. Después de la impregnación los sólidos se secan a 120°C durante 12 horas y luego se calcinan durante 4 horas, ambas etapas bajo flujo de aire seco (sección Materiales y Métodos). (...)”*

Respuesta 2.2. Como se ha mencionado, es retirado del capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente el soporte de "alúmina", entonces solo se seca el soporte de sales de molibdeno y cobalto el *soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA)*, el cual no está reivindicado en la anterioridad **D1**.

Adicionalmente para el secado de la alúmina se emplea mayores temperaturas que pueden llegar hasta los 120 °C, para el soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA) se emplea rangos menores de temperatura que pueden llegar hasta los 100°C y menos tiempo durante 2 a 10 horas. Esto se debe a que el soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA) tiene mayor área y es más hidróscopico que la alúmina, por ello el secado debe realizarse a condiciones menos severas. En la anterioridad **D1** se emplea tiempo de secado a 120 °C y durante 12 horas.

En relación con el proceso de calcinación, solamente se calcinaría el soporte de sales de molibdeno y cobalto de aluminosilicatos amorfo (ASA). Los procesos de calcinación en la preparación de catalizadores es un proceso propio de estos procesos.

Para el soporte de ASA se reivindica un rango de 5 a 12 horas, en la anterioridad **D1** es de 4 horas solamente.

Observación 2.3.

El Despacho indica en el requerimiento de fondo que "(...) Asimismo, el documento D1 divulga las características de las reivindicaciones dependientes así: (...) Reivindicación 6: La impregnación secuencial con solución de Mo solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) y por último una impregnación de una solución acuosa de Co $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,5%) (sección de Materiales y Métodos).(...)"

Respuesta 2.3. Estamos de acuerdo con lo manifestado por el señor examinador. Dado que se ha retirado del capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente el soporte de "alúmina", entonces solo se impregna con sales de molibdeno y cobalto

el soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA), el cual no está reivindicado en la anterioridad **D1** que impregna el soporte de alúmina.

En la respuesta a la observación 2.1 ya se mencionó que la impregnación de los metales Co y Mo en alúmina dopada con un metal alcalino conduce a la obtención de una dispersión y especies químicas superficiales diferentes a las que se obtienen con la ASA dopada con un metal alcalino.

Observación 2.4.

El Despacho indica en el requerimiento de fondo que *"(...) Asimismo, el documento D1 divulga las características de las reivindicaciones dependientes así: (...) Reivindicación 7: Las etapas d) y e) se realizan después de la impregnación de los sólidos con Mo y Co, y se secan a 120°C durante 12 horas y luego se calcinan durante 4 horas, ambas etapas bajo flujo de aire seco (sección de Materiales y Métodos).(...)"*

Respuesta 2.4. Estamos de acuerdo con lo manifestado por el señor examinador y como se ha retirado del capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente el soporte de "alúmina", entonces solo se seca el soporte de sales de molibdeno y cobalto de *aluminosilicatos amorfo (ASA)*, el cual no está reivindicado en la anterioridad **D1** que seca el soporte de alúmina.

Adicionalmente, para el secado de la alúmina se emplea mayores temperaturas que pueden llegar hasta los 120 °C, para el soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA) se emplea rangos menores de temperatura que pueden llegar hasta los 100°C y menos tiempo durante 2 a 10 horas. Estos se deben a que el soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA) tiene menor área y es más hidróscopico que la alúmina, por ello el secado debe realizarse a condiciones menos severas.

Otro aspecto es que se calcina solamente el soporte de sales de molibdeno y cobalto el soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA). Los procesos de calcinación en la preparación de catalizadores es un proceso propio de estos procesos.

Adicionalmente, es importante indicar que para el soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA) se reivindica un rango de 5 a 12 horas, y en la anterioridad **D1** es de 4 horas.

Observación 2.5.

El Despacho indica en el requerimiento de fondo:

"(...)

- *Reivindicación 8: Activación in situ del catalizador con 100 ml/min de H_2S/H_2 (15/85 v/v), se precede a secar por 1 hora a 120°C y se activa por 3 horas a 400°C, para dicha activación, se adicionaron, además, 2% en peso de 2-MT, 20% de olefinas y 2% de dodecano este último utilizado como estándar interno para los análisis cromatográficos (sección Evaluación de catalizadores). (...)"*

Respuesta 2.5. Estamos de acuerdo con lo manifestado por el señor examinador y como se ha retirado del capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente el soporte de "alúmina", entonces solo se activa el catalizador de soporte de aluminosilicatos amorfo (ASA), el cual no está reivindicado en la anterioridad **D1** que calcina un catalizador de soporte de alúmina.

Adicionalmente el rango utilizado en la presente solicitud de patente es de 300 – 400°C y la presente solicitud de patente no emplea para activar el catalizador H_2S/H_2 , en cambio sí emplea di-metil disulfuro, di-butil disulfuro, azufre elemental, lo que implica que el azufre se introduce en la fase líquida en el soporte, en cambio en la anterioridad **D1** es en fase gaseosa, lo que genera diferentes velocidades de difusión, así como presiones parciales de H_2S en ambos casos.

3. "(...) Nivel Inventivo (Art. 18 Decisión 486) (...)"

Observación 3.1.

El Despacho indica que "(...) La reivindicación 1 consiste en: "Un catalizador para la remoción selectiva de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado (...)" (Radicado N° NC2017/0007866 del 17 de octubre de 2017).

Tabla 2. Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1
Un catalizador para la remoción selectiva de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado, caracterizado porque comprende:	Catalizadores para la remoción de azufre en nafta de CoMo soportado en alúmina (Al_2O_3) modificada con potasio (K) al 1, 3 y 5% en peso (Resumen; sección Materiales y Métodos).
a. Un soporte de γ -alúmina pura y/o aluminosilicato amorfo (ASA);	Soporte de alúmina (Al_2O_3). (sección Materiales y Métodos).
b. El soporte se modifica con la inclusión de 2 a 4% en peso de un metal del grupo IA, preferiblemente Na o K;	Soporte modificado con 1, 3 y 5% en peso de potasio (K). (sección Materiales y Métodos).
c. Óxido de molibdeno (MoO_3) 10 a 20% en peso; y	Óxido de molibdeno (MoO_3). 10% en peso (sección Materiales y Métodos).

d. Óxido de cobalto (CoO), para obtener	2% en peso de CoO. (sección Materiales y Métodos).
una relación molar Co/(Co+Mo): 0.3 y 0.5	-

El documento D1 se considera el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque divulga un catalizador de CoMo soportado en alúmina (Al_2O_3) modificada con potasio (K) (Resumen, sección Materiales y Métodos).

La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 1 y el producto divulgado de D1 consiste en una relación molar Co/(Co+Mo) entre 0.3 y 0.5.

No se evidencia un efecto asociado al incluir una relación molar Co/(Co+Mo) entre 0.3 y 0.5, dado que en la descripción se indica que normalmente en la literatura se asume que todos los soporte presentan un máximo de relación molar Co/(Co+Mo) entre 0,3y 0,4 (Ej. 5), toda vez que conversión de azufre es cercana al 95% sin importarla relación Co/(Co+Mo) y el documento D1 enseña catalizador de CoMo soportado en alúmina (Al_2O_3) modificada con potasio (K) en cual tiene aplicación sobre el hidrotratamiento de naftas (Resumen, sección Materiales y Métodos), por lo cual, el efecto seria el mismo.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: ¿Cómo modificar el producto conocido en D1 con el fin de obtener un producto alternativo?

Sin embargo, el documento D1 enseña un catalizador del tipo CoMo/g- Al_2O_3 -K(x), es decir, catalizadores CoMo soportados en alúmina (Al_2O_3) modificada con potasio (K) al 1, 3 y 5% en peso siendo la composición nominal de los catalizadores de 2% en peso de CoO y 10% en peso de MoO_3 (sección: Materiales y Métodos), por lo cual, una persona normalmente versada en la materia estaría motivada a seleccionar la proporción adecuada de Co y Mo, encontrando que con una relación molar Co/(Co+Mo) entre 0.3 y 0.5 se obtienen el efecto deseado. Lo anterior, dado que en

la descripción de la invención se indica que normalmente en la literatura se asume que todos los soportes presentan un máximo de relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ entre 0,3y 0,4 (Ej. 5).

En consecuencia, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a incluir una relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ entre 0.3 y 0.5, como es del conocimiento de la persona normalmente versada en la materia, en el producto de D1, para así llegar al objeto de la reivindicación 1. Por lo cual se considera obvia (...)"

Respuesta 3.1. Se retira del capítulo reivindicatorio el "soporte de alúmina". Aplica el mismo análisis efectuado en las respuestas de las observaciones 2.1 a 2.6 por referirse a la anterioridad **D1**. Como se indicó en ese análisis el comportamiento fisicoquímico cuando se usa el soporte "Alúmina" y el soporte "ASA" son muy diferentes y no era obvio el cambio, incluso para una persona normalmente versada en la materia. Prueba de eso es que hay muy pocas referencias en la literatura que mencionan el uso de soportes con cierto contenido de acidez Bronsted como el soporte ASA impregnado con un metal del grupo IA.

Observación 3.2.

El Despacho señala que "(...) La reivindicación 2 consiste en: "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 (...)" (Radicado N° NC2017/0007866 del 17 de octubre de 2017).

El documento D1 se considera el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 2 porque divulga un catalizador de CoMo soportado en alúmina (Al_2O_3) modificada con potasio (K) (Resumen, sección Materiales y Métodos).

La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 2 y el producto divulgado de D1 consiste en que el soporte de aluminosilicatos tiene una relación molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ de desde 0.15 a 0.25.

El efecto que se logra al incluir un soporte de aluminosilicatos que tiene una relación molar $Si/(Si+Al)$ de desde 0.15 a 0.25, es mejorar el rendimiento del catalizador.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: ¿Cómo modificar el producto conocido en D1 con el fin de mejorar el rendimiento?

Sin embargo, el incluir un soporte de aluminosilicatos que tiene una relación molar $Si/(Si+Al)$ de desde 0.15 a 0.25, para mejorar el rendimiento, ya está divulgado en el documento D2 que se refiere a catalizadores de aluminosilicatos que se obtienen por el método sol-gel, obteniendo así materiales con diferentes relaciones Al/Si (1/3, 1, 2, 3 y 5), en particular, para $Al/Si:1/3$ una relación $Si/(Si+Al):0,25$ (Pág. 59, sección: preparación de los catalizadores). Al aumentar el % ($Si/(Si+Al)$) en los catalizadores soportados en aluminosilicatos, se aumenta la cantidad de sitios ácidos totales y la relación Brönsted/Lewis (Conclusiones), por lo cual, se mejora el rendimiento del catalizador.

En consecuencia, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a incluir un soporte de aluminosilicatos que tiene una relación molar $Si/(Si+Al)$ de desde 0.15 a 0.25 del documento D2 en el producto de D1, para así llegar al objeto de la reivindicación 2. Por lo cual se considera obvia (...)"

Respuesta 3.2. La anterioridad **D2**, se refiere a un artículo cuyo objetivo era mostrar una técnica de caracterización de catalizadores. Por lo tanto los catalizadores preparados simplemente fueron usados como ejemplo para demostrar la viabilidad de la técnica empleada para su caracterización. Sin embargo, en este artículo no se relaciona cuál es la aplicación específica de estos catalizadores. Mientras que en las reivindicaciones de la presente solicitud de patente si se hace referencia a "...Un catalizador para la remoción selectiva de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado..." Por lo tanto aun para una persona normalmente versada en la materia aunque este tipo de catalizadores puedan ser preparados como lo demuestra la anterioridad **D2** no significa que sean los adecuados para el proceso, como efectivamente no lo son. De hecho, en la referencia: D.J. Pérez-Martínez, S.A.

Giraldo, A. Centeno, J. Mol. Catal. A: Chem. 335 (2011) se muestra que los catalizadores preparados en la anterioridad **D2** (CoMo/ASA) no son los mejores para el hidrotratamiento de naftas de FCC. En la mencionada referencia se muestra que estos catalizadores son muy ácidos y por lo tanto conducen principalmente a reacciones de tipo ácido como el craqueo y la alquilación de tiofenos, por lo tanto no se logra la desulfuración requerida y se pierde rendimiento líquido durante el proceso. Aunque en la anterioridad **D2** se menciona el uso de soportes ASA en la presente invención se deja muy en claro que lo que se reclama es el uso de un soporte ASA dopado con un metal del grupo IA. En las tablas 2 - 4 de los ejemplos de la memoria descriptiva de la presente solicitud de patente se muestra que las diferencias fisicoquímicas de ambos catalizadores son amplias. La principal diferencia es que la introducción del metal del grupo IA en el soporte ASA resulta en que estos catalizadores tienen solo sitios Bronsted de carácter débil, evitándose entonces la promoción de reacciones de craqueo y alquilación y promoviéndose la preservación del índice antidetonante (IAD).

Por otro lado en la anterioridad **D2** se emplea un rango desde 0,15 a 0,75 y en la presente solicitud de patente se está utilizando entre 0,15 a 0,25 lo que indica que aunque estamos dentro del rango no es tan obvio utilizar estas mismas concentraciones, sino que se requirió realizar experimentación para llegar a esta contracción y reclamar por tanto del rango de la relación $Si/(Si+Al)$ donde el catalizador logra el objetivo planteado de tener una alta actividad de hidrodesulfuración mientras se preserva el IAD.

En la figura 1 y 2 de la presente solicitud de patente se evidencia que el catalizador con soporte de ASA dopada con metal del grupo IA presenta un mayor índice antidetonante que los catalizadores con soporte de alúmina dopada con metal del grupo IA, gracias a la obtención de una mayor concentración de isoparafinas. Esto se logra por las características de acidez total y *bronsted* única que presentan los catalizadores soportados en ASA modificados con metal del grupo IA y que no se

presentan en los catalizadores soportados en alúmina modificados con metal del grupo IA, ya que estos catalizadores no presentan sitios *Bronsted* como se evidencia en la tabla 4.

La combinación del uso de una fase CoMo sulfurada soportada en ASA modificada con Na produce un catalizador bifuncional con función de HDS y HID en la fase metálica sulfurada y una función ácida selectiva a reacciones de isomerización en el soporte. Las reacciones de isomerización ayudan por un lado a evitar la saturación de las olefinas y por otro a mejorar en alguna medida el índice antidetonante de tal manera que se logra una HDS profunda con una disminución del IAD menor a la de los catalizadores convencionales. El ajuste fino hecho a las propiedades ácido-base del ASA mediante la determinación de un rango de la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ y de un rango de la concentración del metal alcalino usado para modificar la ASA; fue fundamental para lograr el desempeño excepcional de los catalizadores de la presente invención.

Observación 3.3.

El Despacho indica en el requerimiento de fondo que " (...) *La reivindicación 4 consiste en: "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) (Radicado N° NC2017/0007866 del 17 de octubre de 2017).*

El documento D1 se considera el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 4 porque divulga un método de preparación de un catalizador de CoMo soportado en alúmina (Al_2O_3) modificada con potasio (K) (Resumen, sección Materiales y Métodos).

La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 4 y el método divulgado de D1 consiste en que 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).

El efecto que se logra al incluir en la etapa a) que 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), es obtener un material de soporte mesoporoso y mejorar la hidrodesulfuración.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: ¿Cómo modificar el método conocido en D1 con el fin de obtener un material de soporte mesoporoso y mejorar la hidrodesulfuración?

Sin embargo, el incluir la etapa de obtención del soporte de ASA mediante un método sol-gel con hidrólisis en medio básico (pH entre 8 y 10, ajustado con NH_4OH), para obtener un material de soporte mesoporoso y mejorar la hidrodesulfuración, ya está divulgado en el documento D2 que se refiere a la preparación del soporte de los catalizadores aluminosilicatos que se obtienen por em método sol-gel sugerido por Parola et al.¹, obteniendo así materiales con diferentes relaciones Al/Si (1/3, 1, 2, 3 y 5), en particular, para Al/Si:1/3 una relación Si/(Si+Al):0,25 (Pág. 59, sección: preparación de los catalizadores). Donde, según Parola et al.³, la preparación de un soporte de catalizadores aluminosilicatos donde los soportes de aluminosilicato se prepararon por ruta sol-gel (...) Todas las operaciones se realizaron bajo una atmósfera de argón puro. Todos los productos químicos (Aldrich) fueron de pureza de grado reactivo y se usaron como se recibieron. Las cantidades requeridas de Al (O-sec-Bu)₃ y Si (OEt)₄ se mezclaron entre sí. La solución se agitó 3 h a temperatura ambiente bajo flujo de Ar para obtener una mezcla homogénea. La temperatura se elevó a 353 °K y la hidrólisis se realizó agregando agua (pH 9 para amoníaco) en cantidad estequiométrica a la mezcla de reacción agitada rápidamente para permitir la hidrólisis lenta de los dos alcóxidos. El gel, que se formó en unos minutos, se dejó 5 h bajo reflujo y agitación constante (Sección

2.1.). Los soportes contienen mesoporos, poros de tamaño entre 10 y 30 nm (100 y 300 Å) (Sección 3: Resultados). La actividad de hidrodesulfuración es mejorada con de los catalizadores Co-Mo soportados en aluminosilicatos preparados con sol-gel (Conclusión).

En consecuencia, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a obtener el soporte de ASA mediante un método sol-gel con hidrólisis en medio básico (pH entre 8 y 10, ajustado con NH_4OH), del documento D2 en el método de D1, para así llegar al objeto de la reivindicación 4. Por lo cual se considera obvia. (...).

Respuesta 3.3. Estamos de acuerdo con lo manifestado por el señor examinador y por tanto se procede a retirar el método sol-gel del capítulo reivindicatorio de la presente solicitud de patente. El método sol-gel es solo una de las formas de llegar a obtener el sólido mesoporoso que se utiliza como soporte y es un método ampliamente usado en la literatura para sintetizar óxidos por lo tanto reconocemos que no procedería una reclamación que involucre el mismo. Es decir, para nuestra preparación lo importante no es el método usado sino las características del soporte de partida y por lo tanto se cambia la reivindicación 4 (ahora incluida dentro de la reivindicación 2) en el que se retira el método sol-gel, de la siguiente manera: Reivindicación 2 (anterior 3) (ajustada)

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

a. Selección de un soporte aluminosilicato amorfo (ASA) con área superficial mayor a $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volumen de poro superior a $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y diámetro promedio de poro superior a $80 \text{ \AA}$, con mayoría de sitios ácidos débiles y medios, y con mayoría de sitios Brönsted débiles.

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 de patente.

Atentamente Señora Directora,

DocuSigned by:


D5444148A3FF48F...

LUZ MARA HERRERA HERRERA

C.C. 52.049.364 de Bogotá

T.P. 67499 del C. S. de la J.

ANEXOS

- Capitulo Reivindicatorio modificado.