



CENTRO DE INNOVACIÓN Y TECNOLOGIA ICP

Bogotá D.C., 13 de septiembre de 2021

Doctora
EDNA MARCELA RAMÍREZ OROZCO
Directora de Nuevas Creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Referencia: Expediente No. **10159779**

Asunto: Respuesta al requerimiento de fondo expedido dentro de la solicitud de patente titulada: **"PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PROPILENO Y ETILENO A PARTIR DE ETANOL EMPLEANDO UN CATALIZADOR ZEOLÍTICO."** OFICIO No. 6803

Solicitante: ECOPETROL S.A.

RESPUESTA OFICIO No. 6803

Respetada señora Directora:

LUZ MARA HERRERA HERRERA en mi condición de apoderada de la sociedad **ECOPETROL S.A.**, solicitante de la patente de la referencia, encontrándome dentro de los términos legales previstos, doy repuesta al oficio No. **6803** relacionado en el asunto, según el cual como resultado del examen de patentabilidad realizado a la solicitud indicada en la referencia, la Dirección encuentra que *"la materia objeto de solicitud no cumple con algunos requisitos establecidos en la Decisión, con fundamento en los siguientes aspectos (...)"* que abordaré uno a uno:

"(...)

3. De la solicitud de patente

3.2. Reivindicaciones (Art. 30 Decisión 486)

Observación 1.

El Despacho indica en su oficio que..."

- *Se recuerda al solicitante que una reivindicación dependiente debe referirse a características particulares de un elemento general que se había mencionado en la reivindicación independiente. Por tanto, la reivindicación dependiente 4 debería ser más específica que la reivindicación de la cual depende. En este caso, y contrario a la forma en que se presentan estas reivindicaciones ahora, la reivindicación independiente 1 debería mencionar varias zeolitas y la reivindicación dependiente 4 debería mencionar la zeolita específica "ZSM-5". Se sugiere hacer las modificaciones pertinentes.*

- *Dado que el objeto central de la solicitud es un producto (catalizador), este debería mencionarse en primer lugar (en la reivindicación 1). El producto se debe definir por sus características esenciales; es decir sus componentes y, si es el caso, sus concentraciones y el proceso debe mencionarse en otra reivindicación independiente y en este se puede hacer referencia al producto.*

- *Las reivindicaciones 6 a 11 que tienen por objeto un producto "El catalizador (...), no se deberían presentar como si fueran dependientes de una reivindicación de proceso. Se sugiere al solicitante reorganizar el capítulo reivindicatorio para darle claridad.*

- *La unidad de medida "PSI" (Reiv. 1) no corresponde a la unidad establecida por el Sistema Internacional, por lo tanto, se solicita hacer la conversión respectiva ... (...)"*



CENTRO DE INNOVACIÓN Y TECNOLOGÍA ICP

Respuesta 1.

Estamos de acuerdo con lo manifestado por el señor examinador y, por tanto, se ha procedido a modificar el capítulo reivindicatorio.

Se adjunta un capítulo reivindicatorio ajustado, que reemplaza el capítulo reivindicatorio presentado el 09 de abril de 2021, bajo el número 10159779, con el fin de dar mayor claridad a la materia reivindicada. Es importante anotar que estos ajustes no implican de ninguna manera una ampliación de materia a la contenida en la solicitud inicial presentada.

Observación 2.

El Despacho indica en su oficio que..." (...) Como resultado del examen de patentabilidad realizado a la solicitud indicada en la referencia, atendiendo a lo consagrado en el artículo 45 de la Decisión 486 de 2000, se le comunica que esta Dirección ha encontrado que la materia objeto de solicitud no cumple con algunos requisitos establecidos en la Decisión, con fundamento en los siguientes aspectos:

Determinación del Estado de la Técnica

Consultadas las fuentes de información con que se cuenta, se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de Publicación
D4	US20090240008	"Process for preparing a catalyst containing a modified zeolite use in oligomerization of light olefins"	24 de septiembre de 2009

D5	US20030018231	"Production of light olefins from oxygenate using framework gallium-containing medium pore molecular sieve"	23 de enero de 2003
----	---------------	---	---------------------

5.1. Nivel inventivo (Art 18 Decisión 486)

La reivindicación 1 consiste en: "Un proceso para la conversión directa de etanol a propileno y etileno mediante reacciones de deshidratación, oligomerización y craqueo catalítico de oligómeros caracterizado por que comprende:" (Radicado N° 10159779 del 09 de abril de 2021).

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

Características esenciales ECOPETROL	D5
Un proceso para la conversión directa de etanol a propileno y etileno mediante reacciones de deshidratación, oligomerización y craqueo catalítico de oligómeros caracterizado por que comprende	Un método para convertir compuestos oxigenados, tales como metanol, etanol (...). El método es especialmente útil para aumentar la relación de producto de etileno / propileno (Párr. 0002 y Reiv. 5).

Reacción y regeneración <i>Reactor de flujo transportado ascendente tipo elevador</i> <i>La base del reactor una corriente de etanol es puesta en contacto con un flujo de catalizador zeolítico tipo ZMS-5, previamente regenerado. Temperatura 450°C y 600 °C</i> <i>presión 20 psi y 35 psi</i> <i>relación catalizadora/etanol (C/E) 3 y 25 en peso.</i>	Reacción y regeneración (Párr. 0037). <i>Reactor de flujo transportado ascendente tipo elevador</i> (Párr. 0037). <i>(...) Etanol es puesta en contacto con el catalizador ZMS-5 (...), previamente regenerado (Párr.0013 y 0037).</i> <i>Temperatura 100 a 600°C</i> (Reiv. 9). <i>Presión 6,9 kPa a 1380 kPa</i> (Párr. 0041). ----
Separación y fraccionamiento	Separación y fraccionamiento (Párr. 0030 y 0031).
Catalizador gastado con coque <i>Tratado con aire en lecho fluidizado (...)</i>	Catalizador gastado en coque (Párr.0037). -----

D5 se considera el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque divulga un método para convertir compuestos oxigenados, por ejemplo, metanol o etanol en olefinas, por ejemplo, etileno y propileno, que comprende poner en contacto dichos compuestos oxigenados y una coalimentación de aromáticos, (...) por ejemplo, ZSM-5, en condiciones de producción eficaces para producir olefinas (Resumen).



CENTRO DE INNOVACIÓN Y TECNOLOGÍA ICP

La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 1 y el método divulgado de D5 consiste en la relación catalizadora/etanol (C/E) que es de 3 y 25 en peso y que el catalizador gastado con coque es tratado con aire en lecho fluidizado.

No se evidencia un efecto asociado a incluir una relación catalizadora/etanol (C/E) que sea de 3 y 25 en peso, la presión 20 psi a 35 psi y que el catalizador gastado con coque es tratado con aire en lecho fluidizado.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: ¿Cómo modificar el método conocido en D5 con el fin de obtener método alternativo?

Si bien el D5 no menciona que relación catalizador/etanol esta entre 3 y 25, la presión 20 psi a 35 psi y que el catalizador gastado con coque es tratado con aire en lecho fluidizado, D5 si enseña un método para convertir compuestos oxigenados (ejemplo etanol (Reiv.5)) en olefinas que comprende poner en contacto dichos compuestos oxigenados y una coalimentación de aromáticos con un catalizador (ZSM-5) de tamiz molecular que contiene galio de estructura que comprende poros que tienen un tamaño que varía de aproximadamente 5.0 Angstroms a 7.0 Angstroms, en condiciones de conversión efectivas para producir olefinas , es decir, etileno (C2-) y propileno (C3-) (Párr.0013 y 0018), Las condiciones de producción pueden comprender una temperatura de aprox.100 °C a aprox. 600 °C, una presión de aprox. 1 psia a 200 psia (6,9 kPa a 1380 kPa), (...), (Párr. 0044) y adicionalmente menciona que el proceso se lleva a cabo preferiblemente en un lecho catalítico fluido o móvil con regeneración oxidativa continua (Los reactores continuos, tales como lecho fluidizado). La extensión de la carga de coque puede entonces controlarse continuamente variando la severidad y/o la frecuencia de regeneración, y al no considerarse una característica relevante la relación catalizador/etanol, la presión y que catalizador gastado con coque es tratado con aire en lecho fluidizado, debido a que no se evidencia un efecto técnico asociado que permita obtener un método más eficiente con el



CENTRO DE INNOVACIÓN Y TECNOLOGÍA ICP

descrito en el arte previo, esta es solo una alternativa de selección de la que dispone una persona versada en elegir dicha cantidad y utilizar aire en el lecho fluidizado.

En consecuencia, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a incluir la relación catalizadora/etanol (C/E) que es de 3 y 25 en peso, la presión 20 psi a 35 psi y el catalizador gastado con coque es tratado con aire en lecho fluidizado en el método de D5, para así llegar al objeto de la reivindicación 1. Por lo cual se considera obvia.

Respuesta 2.

En relación con lo manifestado por el señor examinador, disentimos en la medida que la relación catalizadora/carga (entre 3 a 25 en peso) no tiene un efecto sobre el producto obtenido en la medida que no se trata de emplear una cantidad de catalizador sometido a una cantidad de carga, sino que dependiendo de este relación y condiciones de operación se obtiene como producto propileno o etileno. La relación catalizadora/carga y la temperatura están asociadas con la severidad de la reacción (se consideran severidad baja las relaciones catalizador/cargas inferiores a 10 y temperaturas de reacción cercanas a 450 °C, y severidad alta, relaciones catalizador/cargas superiores a 20 y temperaturas de reacciones cercanas a 600 °C). A condiciones de baja severidad se favorece el mecanismo deshidratación etanol-oligomerización de etileno-rompimiento de oligómeros hacia propileno, y a condiciones de alta severidad se inhiben las reacciones de oligomerización y sólo se favorece las reacciones de deshidratación, dando como resultado que si se desea producir propileno se debe operar el proceso a condiciones de baja severidad, y por el contrario si lo que se quiere producir es etileno se debe operar la reacción a condiciones de alta severidad. Esto último es tal vez el mayor aporte inventivo de proceso de esta solicitud de patente.

Observación 3.

El Despacho indica en su oficio que... "(...) Las reivindicaciones dependientes 2 a 5 no mencionan alguna característica que, junto con las características de la reivindicación independiente, aporte nivel inventivo al proceso de la reivindicación 1, por lo cual se considera que no tienen nivel inventivo (...)"

Respuesta 3.

En relación con lo manifestado por el señor examinador, también disentimos en la medida que en las reivindicaciones 2 y 3 presentadas expresan lo siguiente:

2. *El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para producir propileno el reactor debe operar a temperaturas por debajo de 540 °C, y relaciones catalizador/ etanoles inferiores a 10, y con reciclo del etileno y nafta producto para asegurar rendimientos de propileno superiores a un 90%. Como se mencionó en la respuesta 2, a condiciones de baja severidad se favorecen las reacciones de oligomerización de etileno y el craqueo de los oligómeros hacia propileno, razón por la cual el reciclo de etileno al reactor, tiene como propósito incrementar los rendimientos de oligómeros, lo cual es otra condición fundamental para incrementar la producción de propileno*
3. *El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para producir etileno se debe operar el reactor a temperaturas superiores a 560 °C, y relaciones catalizador/etanoles mayores a 20. En este caso no hay reciclo de etileno porque a las condiciones de alta severidad se produce preferencialmente etileno.*

Según las condiciones de reciclo, temperatura y la relación de catalizador/carga determina si se produce propileno o etileno, por lo que existe elementos muy importantes de proceso para determinar la existencia de un componente de nivel inventivo muy importante, como se mencionó en el acápite anterior.

En relación con la reivindicación 5:

5. *El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador zeolítico tipo ZSM-5 contiene:*
- a. *Un material amorfo seleccionado de alúmina, sílice o sílice-alúmina, y un alumino-silicato cristalino del tipo zeolita.*
 - b. *Una relación Si/Al estructural de 40,*
 - c. *El contenido de cromo, molibdeno o tungsteno en la zeolita es inferior al 1%, preferiblemente menor al 0,5%, la proporción de la zeolita en la mezcla está entre un 5% - a un 60% en peso.*

El catalizador propuesto en nuestra invención difiere fundamentalmente del expuesto en la anterioridad **D5**, en que en este último documento se usa galio como promotor. Es conocido de la literatura que el galio en zeolitas favorece el rompimiento de compuestos aromáticos hacia olefinas de bajo peso molecular tipo etileno, propileno y butileno. Por consiguiente, el catalizador empleado en la anterioridad **D5** tiene una alta capacidad en ruptura y deshidratación de alcoholes (etanol, propanol), pero muy pobre capacidad de oligomerización.

En la invención propuesta, se usa zeolitas tipo ZSM-5 con altas relaciones Si/Al, y metales tipo Cr, Mo o W en muy bajas concentraciones para balancear su capacidad para oligomerizar y craquear de tal manera que se favorezca la producción de propileno (molécula de tres carbonos) a partir de etanol (molécula de dos carbonos)



CENTRO DE INNOVACIÓN Y TECNOLOGÍA ICP

Observación 4.

El Despacho indica "(...)"

5.2. Novedad (Art. 18 Decisión 486)

La reivindicación 6 consiste en: "El catalizador, caracterizado" (Radicado N° 10159779 del 09 de abril de 2021).

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

Características esenciales Ecopetrol	D4
<i>El catalizador, caracterizado porque</i>	<i>Un catalizador que se basa en una zeolita modificada qañ{}</i> <i>(Párr.0001).</i>
<i>Zeolita tipo ZSM-5 Dopada Metales del grupo VIB de la tabla periódica</i>	<i>Zeolita tipo ZSM.5 dopado con metales de la tabla periódica VIB (...)</i> <i>(Párr. 0021 y Párr. 0023).</i>

De acuerdo con la tabla anterior, las características del producto de la reivindicación 6 habían sido divulgadas previamente por D4 de forma independiente. Por lo tanto, la materia reivindicada no es nueva. (...)"

Respuesta 4.

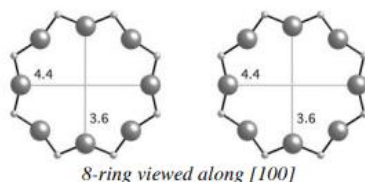
En relación con lo manifestado por el señor examinador, disentimos debido a que en la anterioridad **D4** presenta un tamaño de poro del catalizador cercano a los 7 Å, preferiblemente 6,5 Å; 5,6 Å y 5,4 Å, contrario a lo que esboza la presente solicitud de patente cuya zeolita ZMS-5 es de 3,6 Å y 4,4 Å, como se muestra en el atlas de estructuras de catalizadores:

Type Material: UZM-5

UFI

Type Material Data

Crystal chemical data:	$\text{K}_8\text{I} [\text{Al}_8\text{Si}_{50}\text{O}_{128}] \cdot \text{UFI}$ tetragonal, $I4/mmm$, $a = 12.1507 \text{ \AA}$, $c = 28.172 \text{ \AA}^{(1)}$
Framework density:	15.4 T/1000 $\text{\AA}^3$
Channels:	$\langle 100 \rangle$ 8 3.6 x 4.4** $\leftrightarrow$ [001] 8 3.2 x 3.2 (cage) (i.e. ends in a cage with this window to the cage)



De igual forma, cuando se compara la composición del catalizador descrita en la anterioridad **US 2009/0240008 (D4)**, con la concentración del catalizador descrita en la presente solicitud de patente, se encuentra que a pesar de que las dos emplean el mismo tipo de zeolita y que el rango de relación Si/Al (2- 200 reivindicación 4) cubre el rango de la presente solicitud de patente (40-80), el contenido de cromo en la zeolita especificado en la anterioridad **D4** es superior al 7% en peso (reivindicación 5), el cual es muy distante al del rango de concentración de la presente solicitud de patente (0.1-0.5% en peso).

Existe un efecto en la composición del cromo en la zeolita, pues 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 $\text{C}_3 = / \text{GLP}$ 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 C_4 .



CENTRO DE INNOVACIÓN Y TECNOLOGÍA ICP

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.

Adicionalmente en el documento de la anterioridad **US 2009/0240008 (D4)** no se reivindica el fósforo en la composición del catalizador.

Una vez expuestas las diferencias técnicas existentes con la anterioridad **D4** con respecto a la presente solicitud de patente, consideramos que no estamos frente a reivindicaciones de segundo uso pues, aunque se utilizan catalizadores tipo zeolita para la conversión de alcoholes a polímeros, sin embargo, por las diferencias composicionales de los catalizadores estos procesos de conversión se llevan a cabo en fenómenos fisicoquímicos diferentes.

Observación 5.

El Despacho indica en su Oficio... "(...) *Dado que las reivindicaciones dependientes 7 a 10, no presentan alguna característica adicional que haga nuevo al objeto de la reivindicación independiente, se considera que tampoco son nuevas. (...)*"

Respuesta 5.

Las reivindicaciones 7-10 hacen referencia al método de preparación del catalizador y aunque esta información se encuentra parcialmente en el estado de la técnica hace parte del proceso de obtención del catalizador propuesto que presenta un nivel inventivo.



CENTRO DE INNOVACIÓN Y TECNOLOGIA ICP

Teniendo en cuenta que se encuentra 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.

Atentamente,

DocuSigned by:

D5444148A3FF48F
LUZ MARA HERRERA HERRERA

C.C. 52.049.364 de Bogotá

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

Anexo: Capitulo Reivindicatorio modificado.