



Bogotá D.C., 16 de abril de 2023

Doctora

EDNA MARCELA RAMÍREZ OROZCO

Directora División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

Referencia: Expediente No. **NC2019/0008408**

Asunto: Respuesta al requerimiento de fondo expedido dentro de la solicitud de patente titulada: **"GENERACIÓN DE MESOPOROS EN ZEOLITAS MEDIANTE TRATAMIENTO HIDROTERMICO CON PRESERVACIÓN DE LA ACIDEZ" - Oficio núm. 20180 de 09 de diciembre de 2022.**

Solicitantes: **ECOPETROL S.A. y UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

Respetada a directora,

LUZ MARA HERRERA HERRERA en mi condición de apoderada de las entidades solicitantes de la patente de la referencia; encontrándome dentro de los términos legales previstos, doy repuesta al oficio No. **20180** relacionado en el asunto, según el cual, como resultado del examen de patentabilidad realizado a



la solicitud de 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:

"(...) 2. Reivindicaciones estudiadas

El presente estudio se basa en el capítulo reivindicatorio presentado el 30 de diciembre de 2019.

3. De la solicitud de patente

3.1. Reivindicaciones (...)"

Observación 1.

El despacho indica que *"(...) Teniendo en cuenta lo establecido en el artículo 30 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina:*

"Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción (...)"

La reivindicación 1 no es clara porque al tratarse de reivindicaciones de tipo procedimiento debe definirse por una serie de etapas lógicas y condiciones en cada una de ellas, pero en el presente caso no se están mencionando la secuencia de etapas de una forma clara, sino que se incluyen cómo etapas características de los materiales o precursores. Adicionalmente se incluyen



realizaciones preferidas (cómo el estado de oxidación del vanadio), las cuales deben deberían incluir cómo reivindicaciones dependientes.

La reivindicación 1 no es concisa puesto que repite etapas que cumplen el mismo objetivo como poner en contacto la zeolita con la sal de vanadio y adicionar el vanadio a la zeolita. En la etapa g de la reivindicación 1, no se entiende a que se refieren los pasos 1 y 2. En la etapa h, si el tiempo de reacción no es crítico, no debería estar incluida en la reivindicación 1, adicionalmente dicha frase debería ser eliminada del capítulo reivindicatorio y solo referirse al tiempo de reacción.

Teniendo en cuenta lo anterior, este Despacho sugiere la siguiente modificación para la reivindicación 1:

"Un proceso para la generación de mesoporos (...) caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a. Seleccionar zeolita prístina en su forma sólida como material de partida, donde la zeolita se selecciona de (...);*
- b. Seleccionar una sal de vanadio, en donde la sal de vanadio se selecciona de (...);*
- c. Adicionar de forma controlada la sal de vanadio al material zeolítico;*
- d. Realizar el Intercambio iónico entre los iones de la zeolita y los iones de vanadio de la disolución; el cual se lleva a cabo por (...);*
- e. Separar la disolución acuosa que contiene los iones alcalinos que se han intercambiado y el exceso de iones de vanadio que no se intercambiaron para obtener una pasta de zeolita que contiene vanadio;*



- f. *Someter a tratamiento térmico o hidrotérmico la pasta de zeolita a una temperatura de entre 450 a 700 °C por entre 5 a 10 horas;*
- g. *Remover el vanadio de la zeolita con disoluciones de (...);*
- h. *Someter a intercambio iónico la zeolita mesoporosa obtenida con iones de amonio;*
- i. *Someter a un proceso térmico la zeolita amónica”*

Se sugiere incluir demás características del proceso en reivindicaciones dependientes o mantenerlas en la reivindicación 1 de acuerdo con lo deseado por el solicitante. Por ejemplo, en la etapa f sugerida, se incluyen las condiciones de tiempo y temperatura esenciales para llevar a cabo el hidrotratamiento, y se sugiere incluir en reivindicaciones dependientes demás características como que se hace el hidrotratamiento en presencia de vapor de agua y la rampa de calentamiento.

El capítulo reivindicatorio no es claro puesto que las reivindicaciones dependientes abarcan más materia que la reivindicación independiente 1. A modo de ejemplo, en la reivindicación 1 se menciona que se remueve el vanadio de la zeolita con disoluciones de NaOH e hipoclorito de sodio, pero en la reivindicación 9 se menciona otra lista de ácidos como EDTA y HCl. Esto se evidencia en todas las demás reivindicaciones dependientes.

La reivindicación 10 no es clara porque al ser una reivindicación tipo composición, debe definirse por el número de componentes y proporciones en que se encuentra cada uno de ellos, pero en este caso solo se refiere a parámetros como el área BET (entre otros). Se sugiere escribir la reivindicación



10 como una reivindicación de producto por proceso, dependiente del método reclamado.

Se sugiere reescribir el capítulo reivindicatorio teniendo en cuenta las sugerencias planteadas y la materia que se encuentra enteramente sustentada en la descripción.

En consecuencia, es necesario que allegue las aclaraciones o modificaciones correspondientes para dar cumplimiento a lo establecido en el citado artículo (...)"

Respuesta 1.

Compartimos lo expuesto por el despacho y se ha procedido a ajustar el capítulo reivindicatorio con base en las sugerencias expuestas en el requerimiento de fondo para la presente solicitud de patente.

A continuación, se presentan los ajustes realizados al capítulo reivindicatorio:

Reivindicación 1 inicial y ajustada:

Reivindicación 1 (inicial)

- 1. Un proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizado porque comprende las siguientes etapas:*



- a. *Inicialmente el material zeolítico se pone en contacto con sales de vanadio en estados de oxidación +4 y el contacto puede darse por impregnación, intercambio de la zeolita en un licor conteniendo vanadio en esos estados de oxidación.*
- b. *Selección del material de partida es zeolita prístina (recién sintetizada) en su forma sódica. La zeolita es modificada previamente mediante proceso hidrotérmicos, donde el material silíceo o aluminosilicato es 100% cristalino.*
- c. *La concentración de ion alcalino dentro de la zeolita varía entre el 0% y el 100% de la zeolita sódica correspondiente a NaY, NaX, NaMor, NaMFI.*
- d. *Posteriormente adición del vanadio a la zeolita de forma controlada. Adición que se realiza por intercambio iónico entre los iones de la zeolita y los iones de vanadio de la disolución. Para esta invención se prefieren sales de vanadio en estado de oxidación (IV), solubles en agua: VOSO_4 , VOCl_2 .*
- e. *La adición de vanadio se realiza en medio acuoso para un rango de concentración entre 0,01% p/p y 2% p/p y un rango de temperaturas entre 0°C y 120 °C mientras el agua se mantenga líquida. Durante el proceso se emplea un mezclado de la disolución acuosa que contiene el vanadio con el polvo de la zeolita.*
- f. *Luego, al final del proceso de intercambio la zeolita se separa de la disolución acuosa que contiene los iones alcalinos que se han intercambiado y el exceso de iones de vanadio que no se intercambiaron. En el caso de la impregnación de igual manera se prefieren las sales de V(IV) sobre los otros estados de oxidación del vanadio.*



- g. Los pasos 1 y 2 se pueden fusionar si se sintetiza la zeolita en presencia de iones catiónicos de vanadio. Se pueden usar las mismas sales (que contienen vanadio catiónico solubles en agua) incorporadas en el proceso de síntesis de las zeolitas.*
- h. Posteriormente, la pasta de zeolita que ya contiene vanadio en los sitios de intercambio es sometida a tratamiento térmico o hidrotérmico en presencia de vapor de agua proveniente del agua que contiene la zeolita o de vapor de agua adicional. La temperatura de este tratamiento debe estar entre 450 °C y 700 °C. La rampa de calentamiento puede estar entre 1 °C y 100 °C/min. El tiempo del tratamiento no es crítico, puede variar entre 5 a 10 horas.*
- i. Una vez se han generado los mesoporos se remueve el vanadio con disoluciones acuosas de NaOH e hipoclorito de sodio. La concentración de estos agentes de remoción de vanadio puede variar desde 0,005 M hasta 2 M. Los tiempos y temperaturas de contacto dependen de las concentraciones del agente de remoción y de la cantidad de vanadio a remover, pero típicamente se encuentran desde 1 minutos a 3 horas, las temperaturas desde ambiente (25 oC) hasta 150 °C.*
- j. Las condiciones de remoción son: temperatura de 65 oC y concentración de 0,2M para remover el 98% del vanadio utilizado en el proceso de generación de mesoporos.*
- k. Las zeolitas mesoporosas a las que se les ha removido el vanadio se someten a intercambio iónico con iones amonio, en la forma de nitrato o cloruro de amonio acuoso, utilizando un filtro tambor o filtro prensa.*
- l. Como algo del vanadio queda en estado de oxidación (IV), este no se remueve con facilidad con NaOH, para ayudar a la remoción del*



vanadio, a las disoluciones de intercambio se les agrega H₂O₂ al 5% en peso.

- m. La zeolita amónica se somete a un proceso térmico entre 400 oC y 700 oC que la convierte a la forma ácida o al proceso de ultra estabilización a condiciones de temperatura está entre 400 °C y 800 °C y la concentración de agua en la atmósfera del tratamiento entre el 20% y el 100%.*

Reivindicación 1 (ajustada)

- 1. Un proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizado porque comprende las siguientes etapas:*
 - a. Seleccionar zeolita prístina en su forma sódica como material de partida, donde la zeolita se selecciona de NaY, NaX, NaMor, NaMFI.*
 - b. Seleccionar una sal de vanadio, en donde la sal de vanadio se selecciona del estado de oxidación +4, solubles en agua VOSO₄, VOCl₂*
 - c. Adicionar de forma controlada la sal de vanadio al material zeolítico;*
 - d. Realizar el intercambio iónico de los iones alcalinos de la zeolita con los iones de vanadio; el cual se lleva a cabo mediante la adición de vanadio en un rango de concentración entre 0,01% p/p y 2% p/p, un rango de temperaturas entre 0 °C y 120 °C, mientras el agua donde se disuelve la sal de vanadio se mantenga en estado líquido.*



- e. *Separar la zeolita de la disolución acuosa que contiene los iones alcalinos que se han intercambiado y el exceso de iones de vanadio que no se intercambiaron para obtener una pasta de zeolita que contiene vanadio.*
- f. *Someter a tratamiento hidrotérmico la pasta de zeolita en presencia de vapor de agua a una temperatura entre 450 °C y 700 °C, a una rampa de calentamiento entre 1 °C y 100 °C/min y a un tiempo del tratamiento entre 5 y 10 horas, para la generación de mesoporos.*
- g. *Remover el vanadio con disoluciones acuosas de NaOH, hipoclorito de sodio, o ácidos minerales u orgánicos, en concentraciones de 0,005 M hasta 2 M, en tiempos de contacto de 1 minutos a 3 horas y a temperaturas ambiente (25 °C) hasta 150 °C.*
- h. *Someter a intercambio iónico la zeolita mesoporosa con iones amonio, en la forma de nitrato o cloruro de amonio acuoso, y agregar a las disoluciones de intercambio H₂O₂ a concentraciones alrededor del 5% en peso para la eliminación del vanadio que haya quedado en el material.*
- i. *Someter la zeolita amónica a un tratamiento hidrotérmico a temperaturas entre 400 °C y 800 °C y concentración de agua en la atmósfera entre el 0% y el 100%.*

Las reivindicaciones 2 y 3 inicial se ajustó y se presenta en una sola reivindicación ajustada (2)

Las reivindicaciones 2 y 3 (inicial)



2. *El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque el material zeolítico se pone en contacto con sales de vanadio en estado de 30 oxidación +5, +3 o +2.*
3. *El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque el material zeolítico se ponen contacto con sales de vanadio por impregnación o síntesis directa.*

Reivindicación 2 (ajustada)

2. *El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque el material zeolítico se pone contacto con sales de vanadio en estados de oxidación +5, +3 o +2 por el método de impregnación.*

La reivindicación 4 (inicial) fue incluida en la reivindicación 1 a. (ajustada), por sugerencia del despacho.

Reivindicación 4 (inicial)

4. *El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación*



1 caracterizado porque la selección del material de partida es zeolita prístina en su forma amónica o ácida.

Reivindicación 1 a. (ajustada)

- a. Seleccionar zeolita prístina en su forma sódica como material de partida, donde la zeolita se selecciona de NaY, NaX, NaMor, NaMFI.*

La reivindicación 6, fue retirada del capítulo reivindicatorio (ajustado) debido a que presenta más que una etapa del proceso de generación de mesoporos en zeolita, una característica del material silíceo o aluminosilicato que presenta una porción amorfa que puede contener aluminio y silicio extra-red.

Reivindicación 6 (inicial) retirada:

- 6. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque la zeolita modificada previamente es material silíceo o aluminosilicato presenta una porción amorfa que puede contener aluminio y silicio extrarred, conocidos respectivamente como EFAI y EFSi.*

También fueron retiradas las siguientes reivindicaciones :

Reivindicación 5 (inicial) retirada



5. *El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque la zeolita de partida ha sido modificada previamente mediante tratamientos térmicos, hidrotérmicos, extracción con ácido.*

Reivindicación 8 (inicial) retirada

8. *El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1 caracterizado porque la adición de vanadio se realiza en medio acuoso utiliza el método de impregnación húmeda incipiente.*

"(...) 4. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha para determinar el estado de la técnica es el 30 de diciembre de 2019, que corresponde a la fecha de presentación. 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
D1	Sen, T., et al	"INCORPORATION OF VANADIUM IN ZEOLITE LATTICES: STUDIES OF THE MEL (ZSM-11) SYSTEM"	1995
D2	Pimenta, R. D. M., et al	" EFFECT OF VANADIUM	2008



		CONTAMINATION ON H-ZSM-5 ZEOLITE DEACTIVATION"	
--	--	---	--

Observación 2.

El despacho indica que "(...) D1¹ divulga la incorporación de Vanadio en zeolitas, particularmente en el sistema MEL (ZSM-11); La síntesis de las muestras A-E de V-MEL (Tabla 1) se realizó por métodos hidrotermales utilizando geles de las siguientes composiciones: SiO₂:0.2 TBA:xVO₂:30 H₂O, donde x) 0.025, 0.0125, 0.0091 y 0.00625 y TBA es hidróxido de tetrabutilamonio. (Resumen, sección experimental) (...)”

Respuesta 2.

No es correcto lo manifestado por el Despacho en cuanto a que la anterioridad D1 anticipe el objeto de la presente solicitud de patente, con base a los siguientes argumentos:

Primero hay que indicar que la anterioridad D1 se enfoca en la síntesis de zeolitas, particularmente el sistema MEL, con vanadio incorporado en la red cristalina, pues el objetivo es obtener catalizadores zeolíticos con este metal de vanadio fijo dentro de la estructura. Esto es, con el metal vanadio como fase

¹ Sen, T., Ramaswamy, V., Ganapathy, S., Rajamohanan, P. R., & Sivasanker, S. (1996). *Incorporation of Vanadium in Zeolite Lattices: Studies of the MEL (ZSM-11) System. The Journal of Physical Chemistry*, 100(9), 3809– 3817.
doi:10.1021/jp953159k



activa para catalizar reacciones de oxidación. Para lograr esto los investigadores de D1 sintetizan la zeolita en presencia de sales de vanadio en estado de oxidación (IV), eliminando el exceso de vanadio y dejando el metal como parte de la estructura.

Dentro de las principales diferencias de la anterioridad D1 con la presente solicitud de patente se encuentran:

- La presente solicitud de patente no pretende obtener catalizadores donde la fase activa sea el vanadio como si ocurre con la anterioridad D1, como se ha indicado en líneas anteriores.
- La anterioridad D1 busca que el vanadio catalice la oxidación de tolueno y la hidroxilación de fenol utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, lo que no sucede con la presente invención.
- Adicionalmente la anterioridad D1, no se enfoca en la acidez del material sintetizado ni la mesoporosidad y por ello estas dos características, acidez y porosidad, no se miden en las zeolitas sintetizadas. Características estas, que corresponden a los principales objetivos de la presente solicitud de patente.
- Dentro de los procedimientos utilizados en la anterioridad D1 se encuentra la calcinación térmica del material para posteriormente extraer el vanadio que no hace parte de la red con acetato de amonio. En cambio, en la presente solicitud de patente el material se trata hidrotérmicamente, esto es una calcinación en presencia de agua gaseosa para obtener una zeolita mesoporosa.



- La combinación agua gaseosa-vanadio y energía térmica genera los poros en la zeolita que es uno de los objetivos de la presente solicitud de patente. En atmósfera sin agua, como se presenta en la anterioridad D1, no se produce la mesoporosidad que se desea obtener en la presente invención.
- Mientras que el interés de la anterioridad D1 es remover sólo el vanadio que no se incorporó en la red (extra-red), en la presente solicitud de patente el interés es remover todo el vanadio para que la zeolita conserve su acidez y propiedades en los pasos siguientes que conducen de zeolita mesoporosa a catalizador.
- En la anterioridad D1 remueven el vanadio con un agente suave, el acetato de amonio, de modo tal que no se afecte el metal que se incorporó en la red cristalina; en la presente solicitud de patente, se reivindica la remoción del vanadio con agentes mucho más agresivos como lo son: el hidróxido de sodio, el hipoclorito de sodio, el peróxido de hidrógeno, entre otros.
- Finalmente, en la anterioridad D1 el objetivo es la síntesis de la zeolita con vanadio, sin embargo, en la presente solicitud de patente se contemplan otros procedimientos para incorporar el vanadio en el material como lo son el intercambio iónico y la impregnación, principalmente.



Observación 3.

En el requerimiento de fondo se indica que "(...) D2² divulga un estudio en donde se desactivó una serie de zeolita H-ZSM-5 mediante impregnación con vanadio seguida de un tratamiento con vapor. Las propiedades texturales y la acidez total medidas por craqueo con n-hexano se determinaron antes y después del tratamiento hidrotérmico (vaporización). Después de la impregnación con vanadio, se observó una disminución en la conversión de n-hexano, lo que sugiere envenenamiento de sitios ácidos por especies de vanadio. El tratamiento con vapor dio como resultado una disminución adicional en la actividad de n-hexano que probablemente puede atribuirse al proceso de desaluminación que tiene lugar durante el tratamiento con vapor. El proceso de desaluminación presentó evidencias de ser asistido por vanadio, aunque las selectividades de los productos del craqueo de n-hexano no se vieron significativamente afectadas. (Referencia) (...)"

Respuesta 3

Al igual que en el caso anterior, disentimos de lo manifestado por el despacho en cuanto a que la anterioridad D2 anticipa el objeto de la presente solicitud de patente, con base a los siguientes argumentos:

La anterioridad D2 se enfoca en la acción del vanadio sobre la zeolita, pues los investigadores desean estudiar cómo el vanadio destruye el material zeolítico,

² Pimenta, R. D. M., Pereira, M. M., Nascimento, U. do, Gorne, J., Bernadete, E., & Lau, L. Y. (2008). *Effect of vanadium contamination on H-ZSM-5 zeolite deactivation*. *Catalysis Today*, 133-135, 805–808. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.098.



ellos parten de zeolitas ultraestabilizadas (USY) las cuales impregnan con una sal orgánica de vanadio para simular las condiciones en las que el metal se deposita en las unidades de cracking catalítico fluido (FCC, por sus siglas en inglés), luego las zeolitas son sometidas a tratamiento hidrotérmico y posteriormente son evaluadas en la reacción del cracking del n-hexano.

Dentro de las principales diferencias de la anterioridad **D2** con la presente solicitud de patente se encuentran:

- La anterioridad D2 no pretenden generar mesoporosidad manteniendo la acidez, como si es el objetivo de la presente invención, pues esta acidez es importante por ser la responsable de la actividad catalítica de la zeolita.
- Adicionalmente, la anterioridad D2 impregna el vanadio sobre zeolitas USY, que son tratadas previamente con vapor, mientras que en la presente solicitud se emplean zeolitas sódicas sin este tratamiento con vapor, lo cual favorece preservar la acidez mientras se genera mesoporosidad durante los tratamientos descritos en la presente solicitud de patente.

Por consiguiente, estamos frente a anterioridades que no afectan la novedad y la altura inventiva de la presente solicitud de patente, tanto en su afectación en la novedad como en la altura inventiva al combinar las dos anterioridades D1 y D2.



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

De acuerdo con lo establecido en el artículo 14 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina, en el cual se establecen los requisitos de patentabilidad objeto de la solicitud en estudio, esta Oficina presenta a continuación el análisis de los requisitos de patentabilidad.

5.1. Novedad

Teniendo en cuenta lo señalado en el artículo 16 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina, la reivindicación independiente 10 (NC2019/0015011 del 30 de diciembre de 2019) refiere a: *"Una zeolita mesoporosa de alta acidez mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizada porque presenta las siguientes características (...)".* A continuación, se presenta la tabla comparativa entre el objeto reivindicado y los documentos encontrados en el estado de la técnica:

CARACTERÍSTICAS ESENCIALES	D2
Una zeolita mesoporosa de alta acidez mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizado porque presenta las siguientes características	Zeolita mesoporosa ácida (Tabla 2)
Un área BET entre 600 -800 m ² /g	área BET 691 m ² /g (Tabla 2)
Un volumen de microporo entre 0,2-0,4 cm ³ /g	Volumen de microporo 0.2951 cm ³ /g (Tabla 2)

**Observación 4.**

Indica el despacho que "(...) De acuerdo con la comparación realizada anteriormente se concluye que la materia de la reivindicación 1 no es nueva (...)"

Respuesta 4.

En la anterioridad D2 el objetivo es estudiar el efecto del vanadio en la destrucción de la zeolita, fenómeno conocido por los refinadores de petróleo y divulgado en la literatura. Los investigadores de la anterioridad D2 parten de zeolitas H-ZSM-5 y USY, zeolitas que fueron dispersadas en alúmina y a los catalizadores así formados se les adicionó vanadio por impregnación con una sal orgánica, intentando simular lo que sucede en una planta de craqueo catalítico fluido (FCC del inglés Fluid Catalytic Cracking). Estos catalizadores impregnados fueron sometidos a tratamiento con vapor de agua (steaming o tratamiento hidrotérmico) y luego evaluados mediante la ruptura catalítica de n-hexano. Los investigadores evalúan el área de mesoporo y otras propiedades texturales. La acidez se infiere de la actividad catalítica en la conversión de n-hexano. Los autores de la anterioridad D2 encuentran que la adición de vanadio a la zeolita USY reduce el área de mesoporo y también la actividad catalítica, por lo tanto concluyen que los materiales pierden acidez. Para las zeolitas ZSM-5 si se observa aumento de la mesoporosidad por acción del vanadio, pero no retención de la acidez.

Dentro de las principales diferencias de la presente solicitud de patente con la anterioridad D2, está que en la presente solicitud de patente se parte de la zeolita sódica NaY, y no de la zeolita USY.

Adicionalmente, el vanadio se intercambia por una parte del sodio en las zeolitas sódicas, y es esta zeolita sódica con pequeñas cantidades de vanadio la que se



somete al proceso hidrotérmico. La mesoporosidad se genera en la zeolita sódica, que luego se somete a intercambio iónico con una sal de amonio. El resultado final es una zeolita mesoporosa ácida, pero con una acidez mayor y mesoporosidad similar o superior. La presencia de sodio en las zeolitas objeto de esta invención, durante el tratamiento hidrotérmico en presencia de pequeñas cantidades de vanadio, es la que evita la desaluminización, y por lo tanto la pérdida de acidez. Es el sodio el que permite lograr la retención del aluminio de la red y con ello la preservación de la acidez final en el material. Eso es totalmente novedoso y nunca antes ha sido reportado en la literatura.

Observación 5.

El despacho indica que "(...) Adicionalmente, si bien D2 no menciona explícitamente demás parámetros reclamados como la acidez, cristalinidad, el área de microporo, el área superficial externa y concentración de vanadio (p/p), se esperaría con toda probabilidad que dichos parámetros tuvieran el mismo valor en caso tal de que fueran medidos (...)”

Respuesta 5.

No compartimos lo expuesto por el señor examinador, pues no puede argumentar la falta de novedad de una solicitud de patente con base en la probabilidad esperada de que los parámetros de acidez, cristalinidad, el área de microporo, el área superficial externa y la concentración de vanadio (p/p), se presenten en la zeolita de D2, pues existen muchas alternativas de zeolitas mesoporosas ácidas con características estructurales, de área BET, y volumen de microporo que presentan similares o diversas características a la reclamadas en la presente solicitud. Esto se debe a que las zeolitas son polímeros inorgánicos con estructuras extensas por consiguiente pueden existir diversas



zeolitas con la misma estructura cristalina, pero con diferentes configuraciones de mesoporosidad, cristalinidad relativa y acidez.

En relación con las comparaciones que realiza el señor examinador, sobre las similitudes, no compartimos lo expuesto en la tabla anterior, pues la acidez en D2 de 820 micromol/gramo (ver pág. 807) es menor con respecto a la mayor acidez de la zeolita de la presente solicitud (1000 a 3500 micromol / gramo), que si bien tienen similar área BET y volumen de microporo corresponden a zeolitas con características diferentes. Este grado de alta acidez en la zeolita se presenta porque se parte de una zeolita NaY y en cambio en la anterioridad D2 se parte de una zeolita ultraestabilizada (USY) y por ello en la presente solicitud se reclama una zeolita más ácida que la que se trabaja en D2.

With respect to the vanadium contamination before the hydrothermal treatment it is possible to calculate the poisoning effect through a stoichiometric relationship between aluminum and vanadium. Considering that the fresh zeolite possesses 820 μmol of acid sites (Al) based on the compositional analysis, it can be observed that the presence of 500 ppm V (10 μmol of V) caused a drop of 20% in total activity. In its highest content 3000 ppm vanadium (60 μmol) the drop in activity is higher than 70%.

2. Experimental

In a first set of samples an ultrastabilized Y zeolite (USY) and an H-ZSM-5 zeolite were prepared at Petrobras R&D facilities (Cenpes) with silica to alumina ratios of 5.5 and 26,



El mayor objetivo de la anterioridad D2 es investigar el efecto de la contaminación del vanadio y el tratamiento hidrotérmico en la desactivación irreversible de la zeolita tipo ZSM-5

The main objective of the present paper is to investigate the effect of the vanadium contamination and hydrothermal treatment on the irreversible deactivation of ZSM-5 type zeolites. An FCC typically used Y zeolite was used as reference.

Es importante indicar que generar mesoporosidad en zeolitas NaY utilizando vanadio, pero conservando la acidez y propiedades de actividad catalítica, no se encuentra en la literatura y en esto se soporta la innovación de la tecnología presentada en esta solicitud de patente.

Queremos reiterar que en las anterioridades D1 y D2 es claro que el objetivo no es modificar o generar mesoporosidad en la zeolita ni mantener su acidez, aspecto que si es reclamado en la presente solicitud de patente.

"(...) **5.2. Nivel Inventivo**

Teniendo en cuenta lo señalado en el artículo 18 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina, la reivindicación independiente 1 (NC2019/0015011 del 30 de diciembre de 2019) refiere a: "Un proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizado porque comprende las siguientes etapas: (...)". A continuación, se presenta la tabla comparativa entre el objeto reivindicado y los documentos encontrados en el estado de la técnica:



CARACTERÍSTICAS ESENCIALES	D1
<i>Un proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez caracterizado porque comprende las siguientes etapas:</i>	<i>Proceso de síntesis de zeolitas ácidas: (sección experimental)</i>
<i>El material zeolítico se pone en contacto con sales de vanadio en estados de oxidación +4 -Zeolita: NaY, NaX NaMor, NaMFI -Fuente de vanadio: VOSO₄ 0,01% a 2%</i>	<i>El material zeolítico se pone en contacto con sales de vanadio en estados de oxidación +4 -Zeolita: MEL -Fuente de vanadio: VOSO₄ 0.025, 0.0125, 0.0091 y 0.00625 mol (sección experimental)</i>
<i>Intercambio iónico 0-120°C</i>	<i>Intercambio iónico Temperatura ambiente (sección experimental)</i>
<i>Separar la zeolita de la disolución de intercambio</i>	<i>----</i>
<i>Someter la zeolita a hidrotratamiento 450°C-700°C 5-10h</i>	<i>Someter la zeolita a hidrotratamiento 500°C 10h (Sección experimental)</i>
<i>Remover el vanadio t: 1-3</i>	<i>Remover el vanadio y</i>



<i>minutos T:</i> <i>ambiente a</i> <i>150°C</i> <i>0,005M a 2M</i>	<i>T: ambiente</i> <i>1 N</i> <i>NH₄OAc</i> <i>hacer un intercambio con iones amonio</i>
<i>Intercambio iónico de la zeolita mesoporosa a la que se le ha removido el vanadio con iones amonio</i>	<i>(Sección experimental)</i>
<i>Someter a tratamiento térmico la zeolita</i> <i>400-800°C</i>	<i>Someter a tratamiento térmico la zeolita</i> <i>450°C</i> <i>(Sección experimental)</i>

(...)"

Observación 6

Adicionalmente el despacho indica que "(...) D1 es considerado como el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1, ya que divulga la incorporación de Vanadio en zeolitas, particularmente en el sistema MEL (ZSM-11); La síntesis de las muestras A-E de V-MEL (Tabla 1) se realizó por métodos hidrotermales utilizando geles de las siguientes composiciones: $\text{SiO}_2:0.2 \text{ TBA}:x\text{VO}_2:30 \text{ H}_2\text{O}$, donde x) 0.025, 0.0125, 0.0091 y 0.00625 y TBA es hidróxido de tetrabutilamonio. (Resumen, sección experimental)

La diferencia entre la invención definida entre la reivindicación 1 y el método divulgado en D1, consiste en que se separa la zeolita sometida al intercambio iónico con vanadio de la solución de intercambio antes de ser sometida al hidrotratamiento (...)"

**Respuesta 6.**

Respetuosamente no compartimos lo señalado por el señor examinador, ya que existen múltiples diferencias con la anterioridad D1, adicional a lo señalado en líneas anteriores, pues como ya se indicó, D1 no mide ni evalúa la acidez y la mesoporosidad. En cambio, en la presente solicitud de patente el objetivo es generar mesoporosidad preservando la acidez y la actividad catal.

El objetivo de D1 es sintetizar una zeolita con el vanadio dentro de la red cristalina y aunque ese paso es compartido con esta solicitud de patente, y su interés no es ni la acidez ni la mesoporosidad de la zeolita que sintetizan, porque el objetivo es incorporar el vanadio para que actúe como fase activa.

Otro aspecto relevante, es que en la presente solicitud de patente se considera también que el vanadio se incorpore mediante procesos de impregnación o de intercambio iónico a la zeolita ya sintetizada y esta opción no se contempla en la anterioridad D1.

Adicionalmente, cabe anotar que en la anterioridad D1 solo contempla acetato de amonio para la remoción del vanadio que no se ha incorporado a la red cristalina, en cambio en la presente solicitud de patente se reivindica un mayor número de sustancias para remover vanadio, como hidróxido de sodio e hipoclorito de sodio entre otros.

Observación 7

El requerimiento de fondo de la presente solicitud de patente indica también que *"(...) No se evidencia un efecto asociado al incluir una etapa de separación previa de la zeolita antes del hidrotratamiento (...)"*

**Respuesta 7.**

Suponemos que cuando el despacho menciona hidrotratamiento (H2) hace referencia al tratamiento hidrotérmico, el cual es absolutamente necesario para la presente solicitud de patente, en la medida en que es importante remover el vanadio mediante este procedimiento para que se genere la mesoporosidad sin afectar la acidez. Es de anotar que para que la zeolita se emplee como catalizador de cracking o hydrocracking se requiere de tratamientos adicionales y para el objeto de esta invención es necesario que la zeolita esté libre de vanadio, pues en los procesos posteriores de tratamiento este metal dañaría las zeolitas. En la anterioridad D1 es requerido que la zeolita conserve el vanadio incorporado en la red cristalina para que cumpla sus funciones catalíticas.

Observación 8.

Adicionalmente el requerimiento indica que "(...) *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 método alternativo?*

Sin embargo, el incluir una etapa de separación previa de la zeolita y la solución de intercambio antes del hidrotratamiento se encuentra sugerido en el estado del arte³ mencionan detalladamente la etapa de intercambio iónico en una zeolita con ADMP, y en esta menciona que se centrifuga la solución y la zeolita para obtener el precipitado de zeolita que posteriormente es sometida a un tratamiento hidrotérmico (Pág. 31) (...)"

³ <https://repository.udca.edu.co/bitstream/handle/11158/2746/MODIFICACI%C3%93N%20Y%20CARACTERIZACI%C3%93N%20DE%20ZEOLITAS%20Y%20POR%20TRATAMIENTO%20HIDROT%C3%89RMICO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>



En consecuencia, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a incluir una etapa de separación previa de la zeolita y la solución de intercambio antes del hidrotratamiento en de D1, de acuerdo con sus conocimientos previos, para así llegar al objeto de la reivindicación 1. Por lo cual se considera obvia (...)"

Respuesta 8.

No compartimos lo señalado por el señor examinador, pues la referencia 3 no hace mención alguna al vanadio en el procedimiento que refiere; de igual forma, es claro que el tipo de zeolita que usa la referencia 3 para la experimentación es diferente (faujasita) a la presente invención que utiliza zeolita sódica tipo prístina, y de igual forma, no menciona el agente modificador de los poros, mientras que nuestra solicitud sí los menciona explícitamente.

Adicionalmente cabe mencionar que ni D1 y tampoco en la presente solicitud de patente se mencionan procesos de hidrotratamiento (proceso con hidrógeno a altas presiones y temperaturas), en D1 se realiza una calcinación y en la presente solicitud se realiza es un tratamiento hidrotérmico (proceso con agua gaseosa a altas temperaturas), que desde el punto de vista conceptual y de procesos son totalmente diferentes.



Experimental Section

The synthesis of the V-MEL samples A–E (Table 1) was carried out by hydrothermal methods following reported procedures² using gels of the following compositions: $\text{SiO}_2:0.2 \text{ TBA}:x\text{VO}_2:30 \text{ H}_2\text{O}$, where $x = 0.025, 0.0125, 0.0091$, and 0.00625 and TBA is tetrabutylammonium hydroxide.

$\text{VOSO}_4(\text{V}^{4+})$ was used as the source of vanadium. The synthesis experiments except in the case of sample A were carried out at ambient conditions without any effort to exclude the air from the reagents or the autoclave. In the case of A, the entire synthesis was carried out in an inert atmosphere (He) to suppress the oxidation of V^{4+} to V^{5+} at high pH. The as-synthesized materials were white. After calcination in air at 773 K for 10 h, all the materials were white under dehydrated conditions. On hydration in an atmosphere of saturated CaCl_2 ,

Con base en lo anterior, y sumado a que se trata de una tesis publicada el mismo año en que se realizó esta solicitud de patente (2019), cuyo director es también autor de esta invención, la comparación no es procedente ni relevante, de acuerdo a lo establecido en la DCA 486.

Observación 9.

Finalmente el despacho indica que "(...) Las reivindicaciones dependientes 2 a 9 no mencionan alguna característica que, junto con las características de la reivindicación independiente, aporte nivel inventivo al producto de la reivindicación 1, por lo cual se considera que carece de nivel inventivo (...)”

Respuesta 9

Disentimos parcialmente de lo manifestado por el señor examinador, toda vez que si bien algunas reivindicaciones, que fueron retiradas sí carecían de nivel inventivo; no ocurre lo mismo con la reivindicación independiente 1, ni con las dos reivindicaciones dependientes que se conservaron (2-3), cumplen con el



carácter de nivel inventivo, dado que, partiendo del estado de la técnica, no es posible para un experto técnico en la materia deducir fácilmente o de forma obvia o evidente la presente invención:

- 2. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1, caracterizado porque el material zeolítico se pone contacto con sales de vanadio en estados de oxidación +5, +3 o +2 por el método de impregnación.*
- 3. El proceso para la generación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico con preservación de la acidez de la reivindicación 1, caracterizado porque una vez se han generado los mesoporos se remueve el vanadio con disoluciones acuosas de EDTA, ácidos minerales como HCl, HNO₃, H₂SO₄, ácidos orgánicos como cítrico, oxálico o acético.*

Presentación capítulo reivindicatorio ajustado

Finalmente, nos permitimos indicar que se propone un capítulo reivindicatorio ajustado, que reemplaza el capítulo reivindicatorio inicialmente presentado en la solicitud de patente original, con el fin de dar mayor claridad a la materia reivindicada y para incluir los ajustes solicitados por el Despacho. Es importante anotar que estos ajustes no implican de ninguna manera una ampliación de materia a la contenida en la solicitud originalmente presentada, por consiguiente, son precedentes, de conformidad con lo establecido en el Artículo 34 de la Decisión 486 que indica que «El solicitante de una patente podrá pedir



que se modifique la solicitud en cualquier momento del trámite. La modificación no podrá implicar una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial Del mismo modo, se podrá pedir la corrección de cualquier error material».

De acuerdo con los argumentos y modificaciones presentados en este escrito, la solicitud de patente cumple con todos los requerimientos exigidos por la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y, teniendo en cuenta que se dio respuesta a las objeciones formuladas en el oficio número **20180**, atentamente pido se continúe con el trámite de la presente solicitud y se proceda al otorgamiento de la patente de invención a la tecnología objeto de esta.

Atentamente,

DocuSigned by:

D5444148A3FF48F...

LUZ MARA HERRERA HERRERA

C.C. 52.049.364 de Bogotá

T.P. 148094 del C. S. de la J.

Anexo: Capitulo Reivindicatorio ajustado.