

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

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

Teléfono: (57-1) 347.3611

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-133175- -00003-0000

Fecha: 2011-02-17 17:44:43 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 61

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

Trámite : 002

Evento : 001

Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 10.133.175
Asunto : Solicitud de Patente para **MÉTODO DE TRATAMIENTO DE FUENTES RENOVABLES CON CALENTAMIENTO INDIRECTO UTILIZANDO UN CATALIZADOR DE NICKEL Y MOLIBDENO**
Solicitante : **IFP ENERGIES NOUVELLES**
Clase : B01J 023/000
Fecha de Solicitud : 27 de Octubre de 2010

1. Yo, Luz Clemencia de PÁEZ, obrando como apoderada del solicitante en el asunto de la referencia, doy respuesta al Oficio No. **15154**, notificado por fijación en lista de fecha 25 de Noviembre de 2010. Para atender a la mencionada providencia solicité un plazo adicional de dos (2) meses mediante memorial radicado el 24 de enero de 2011.

2. Mediante el Oficio No. **15154** se puso en conocimiento del solicitante el resultado del examen de forma realizado por ese Despacho, requiriéndole para completar los siguientes requisitos:

2.1. **Poder conferido por la solicitante:** Acompaño con este escrito el poder conferido por la sociedad **IFP ENERGIES NOUVELLES**. Este documento se presenta debidamente notariado y legalizado por Apostilla, junto con la correspondiente traducción oficial al español.

2.2. **Nuevo título:** De acuerdo con el resultado del primer examen de forma se requiere presentar nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud. Por lo tanto, solicito que el título de la patente sea modificado por:

"MÉTODO DE TRATAMIENTO DE FUENTES RENOVABLES CON CALENTAMIENTO INDIRECTO UTILIZANDO UN CATALIZADOR DE NICKEL Y MOLIBDENO".

Para efectos de la modificación del título, acompaño con este escrito el correspondiente Formulario Único de Modificaciones y Correcciones.

2.3. **Documento de Prioridad:** Presento junto con este escrito la copia certificada del documento de prioridad de la solicitud Francesa No. 09/05.159, debidamente legalizado, junto con su traducción oficial.

2.4. **Cesión del derecho a la patente de los inventores a favor de la solicitante:**
Anexo al presente escrito un (1) documento en que consta la cesión de derechos de patente de los cuatro (4) inventores a favor de la sociedad solicitante, debidamente notariado y legalizado por Apostilla, junto con la correspondiente traducción oficial al español.

3. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Señor Director,

Luz Clemencia de Páez
LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

C.C. No. 35.456.344 de Usaquén

T.P.A. No. 23.555



Espacio reservado para el adhesivo de radicación

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1

SOLICITUD DE:

☐ Corrección de Error Material

☒ Modificación a una solicitud

2

SOLICITANTE

Nombre: IFP ENERGIES NOUVELLES
Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Francia.

Dirección: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau,
92852 Rueil-Malmaison Cedex,
Francia

Domicilio: Rueil-Malmaison Cedex,
Francia

Teléfono: 546 09 70 Fax: 249 40 70
E-mail: clientes@cavelier.com

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Número: _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____
Número 35.456.344 T. P. 23.555

4

Número de expediente: 10.133.175

5

Descripción de la corrección o modificación solicitada:

Informo a Su Despacho que el título de la presente solicitud de patente ha sido modificado por el

Siguiente: **MÉTODO DE TRATAMIENTO DE FUENTES RENOVABLES CON CALENTAMIENTO**

INDIRECTO UTILIZANDO UN CATALIZADOR DE NICKEL Y MOLIBDENO. Por lo tanto,

solicito tener en cuenta este cambio para continuar con el trámite de la presente solicitud.

6

Comprobante de pago No. _____ Fecha: _____

7

Anexos

☐ Comprobante de pago de la tasa por \$118.000, por concepto de modificaciones.

☐ Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por

☐ Poderes, si fuere el caso

☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.

86

8

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

FIRMA: Luz Clemencia de Páez

C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P.A. 23.555

ASA

es

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 5

DE LA ESCRITURA NUMERO:
FECHA: 08/Febrero/2011

0494

ACTO O CONTRATO:
PODER ESPECIAL
OTORGANTES:
IFP ENERGIES NOUVELLES
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ



CERTIFICADO SC 3980-1
PRESTACION DEL
SERVICIO PUBLICO
NOTARIAL
ISO 9001:2000
NTC-ISO 9001:2000



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41
Correo Electrónico: notaria6debgta@etb.net.co



ESCRITURA PUBLICA NUMERO - - - 494 - - -
- - - CUATROCIENTOS NOVENTA Y CUATRO - - -
DE FECHA: FEBRERO OCHO (08) - - -
DEL AÑO DOS MIL ONCE (2011) - - -
OTORGADA EN LA NOTARIA SEXTA (6ª.) DEL
CÍRCULO NOTARIAL DE BOGOTÁ, D.C. - - -

ACTO: PODER - - -

PODERDANTE: CAVELIER ABOGADOS

Nit. 860.041.367-3

APODERADOS: - - -

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344

NIDIA OSORIO LOPEZ

C.C. 39.787.682

OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA

C.C. 79.524.634

EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY

C.C. 52.006.265

JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL

C.C. 16.209.380

En la ciudad de Bogotá, Distrito Capital, República de Colombia, ante mí - MABEL
ANDREA RODRIGUEZ DIAZ -Notaria(o) Sexta(o) (6) ENCARGADA - de este Círculo
Notarial, se otorgó la escritura pública que se consigna en los siguientes
términos: - - -

Compareció: con minuta escrita la señora ADRIANA ZAPATA GIRALDO, mayor
de edad, vecina de esta ciudad, casada, identificada con la cédula de ciudadanía
No. 51.680.061 de Bogotá, y dijo: - - -

ESTIPULACIONES - - -

PRIMERA: Que obra en su calidad de Representante Legal de la sociedad
denominada CAVELIER ABOGADOS domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35,
Bogotá, Colombia. - - -

SEGUNDA: Que IFP ENERGIES NOUVELLES, sociedad constituida y existente
bajo las leyes de Francia, domiciliada en 1 Et 4 Avenue de Bois Preau 92852
Rueil Malmaison, Cedex, Francia, designó a CAVELIER ABOGADOS como su
representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de
nombrar apoderados tal como consta en la copia auténtica del documento de
representación que se protocoliza. - - -

TERCERA: Que en su carácter de representante legal de CAVELIER
ABOGADOS, y en desarrollo de la facultad otorgada por IFP ENERGIES
NOUVELLES, confiere poder a los abogados LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, T.P.A.



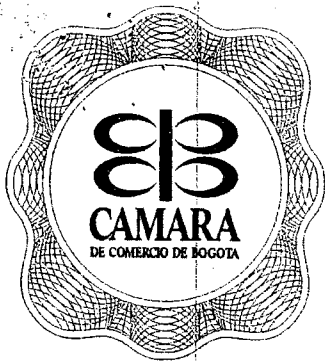
No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número **35.456.344** de Usaquen, **NIDIA OSORIO LOPEZ**, T.P.A. No. 73.366, identificada con cédula de ciudadanía número **39.787.682** de Bogotá, **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027 identificado con cédula de ciudadanía número **79.524.634** de Bogotá, **EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY**, T.P.A. 65.794 identificada con cédula de ciudadanía número **52.006.265** de Bogotá y **JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL**, T.P.A. No. 40.119, identificado con cédula de ciudadanía número **16.209.380** de Cartago (Valle), mayores de edad, vecinos de Bogotá, para que representen a la sociedad a cuyo nombre actúa, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, incluyendo las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: -----

a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, trazado de circuitos integrados, secretos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales, denominaciones de origen e indicaciones de procedencia, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos -----

b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, acción por infracción, concesión de licencias, la protección de secretos industriales y de nombres de dominio junto con su administración y pago; acciones populares, de tutela y de cumplimiento; y en general los procesos civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos, de conciliación, arbitramento, tutela relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. -----

CUARTO: Que los apoderados designados están facultados en todos los asuntos arriba determinados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, arbitrar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos. -----

QUINTO: Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad **CAVELIER ABOGADOS**, igualmente protocoliza copia autenticada del



01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 3 *

689

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

3 DE ENERO DE 2011

HORA 10:57:56

R030171343

PAGINA: 1 de 3

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS

N.I.T. : 860041367-3

DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA)..

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.

FECHA

NOTARIA

INSCRIPCION

842

10-V-1.977

18. BTA.

27-V-1.977-NO. 46.204

3.430

1-VII-1.980

6A. BTA.

3-IX-1.980-NO. 89.582

4.844

10-IX-1.980

6A. BTA.

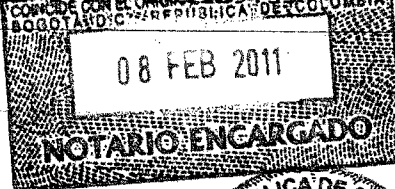
8-X-1.980-NO. 90.540
COMO NOTARIO SE CONSTA QUE LA FOTOCOPIA
DEL ASHADO CONSTA QUE SE TENDRA LA VISTA
CON EL ORIGINAL QUE DE TENDRA LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

432

10-II-1.983

6A. BTA.

1-I



7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA.	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA.	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO.71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243
1336	2010/03/16	0006	BOGOTA D.C.	2010/03/24	00012506

CERTIFICA:

VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

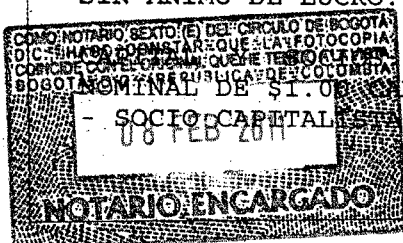
CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

\$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :

- SOCIO CAPITALISTA (S)





01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 4 *

290

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

3 DE ENERO DE 2011 HORA 10:57:56

R030171343

PAGINA: 2 de 3

ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO

NO. CUOTAS: 8,800.00

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

NO. CUOTAS: 1,200.00

- SOCIO INDUSTRIAL (S)

SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA

NO. CUOTAS: 0.00

CHAVARRO JORGE

NO. CUOTAS: 0.00

TOTALES

NO. CUOTAS: 10,000.00

N.I.T. 000008001722568

VALOR: \$8,800.00

C.E. 000000000131100

VALOR: \$1,200.00

C.C. 000000035456344

VALOR: \$0.00

C.C. 000000016209380

VALOR: \$0.00

VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO

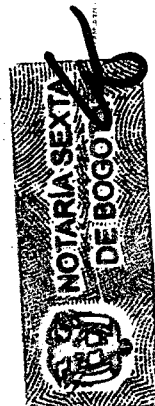
CAVELIER GAVIRIA GERMAN

C.C. 000000002877924

QUE POR ACTA NO. 26 DE ASAMBLEA GENERAL DEL 13 DE MAYO DE 2010 INSCRITA EL 24 DE MAYO DE 2010 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

COMO NOTARIO SEXTO DE LA CAMARA DE BOGOTA
DELEGADO CON EL ORIGINAL QUE SE TIENE EN LA NOTARIA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

08 FEB 2011
NOTARIO ENCARGADO



FUE (RON) NOMBRADO (S):
NOMBRE

IDENTIFICACION

DIRECTORA	
ZAPATA GIRALDO ADRIANA	C.C. 000000051680061
REPRESENTANTE LEGAL	
ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO	N.I.T. 000008001722568
REPRESENTANTE LEGAL	
GALLON GIRALDO CARLOS	C.C. 000000019066425
REPRESENTANTE LEGAL	
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
SOCIO COLECTIVO	
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
SOCIO COLECTIVO	
ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO	N.I.T. 000008001722568

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
SUPLENTE DEL PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO	
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100

CERTIFICA:

QUE EL NOMBRAMIENTO DE GALLÓN GIRALDO CARLOS INSCRITO BAJO EL REGISTRO 00012618 DEL LIBRO XIII, SE DA EN SU CONDICIÓN DE REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO.

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

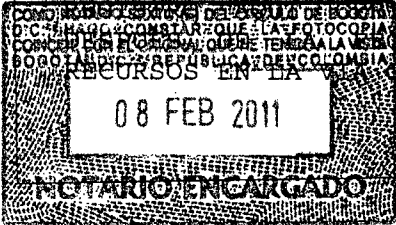
CERTIFICA:

** REVISOR FISCAL **
QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
REVISOR FISCAL	
RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO	C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE NOTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DIAS HABILES CONCEPTO DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE RECURSOS EN LA VÍA GUBERNATIVA.





01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 5 *

891

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

3 DE ENERO DE 2011

HORA 10:57:56

R030171343

PAGINA: 3 de 3

* * * * *

* * * EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
* * * FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO

* * *
* * *

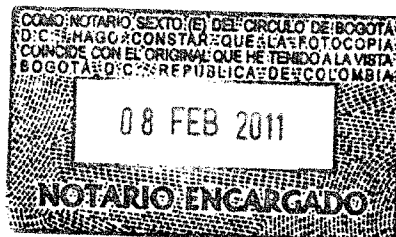
SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER AÑO. LEY 590 DE 2000 Y DECRETO 525 DE 2009.

RECUERDE INGRESAR A www.supersociedades.gov.co PARA VERIFICAR SI SU EMPRESA ESTA OBLIGADA A REMITIR ESTADOS FINANCIEROS. EVITE SANCIONES.

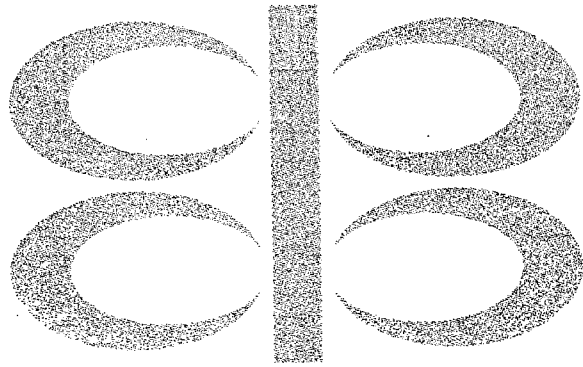
EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,
VALOR : \$ 3,700

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

[Handwritten signature]



NO ES VALIDO POR ESTA CARA



Handwritten signature or mark.

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

648/CO 92
1011615
colombie
4-02

REPRESENTACION

REPRESENTATION

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

IFP ENERGIES NOUVELLES

domiciliado (s) Cedex, Francia
en/of

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Circuito de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

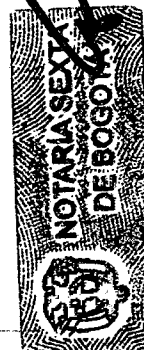
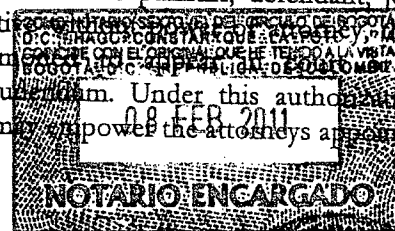
La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los

© CAVELIER ABOGADOS

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative of the parties, and as third party, when summoned to the proceedings, as intervener ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed



ESPACIO

EN

BLANCO

293

apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this

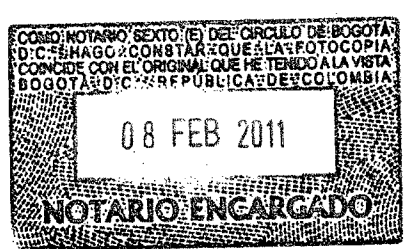
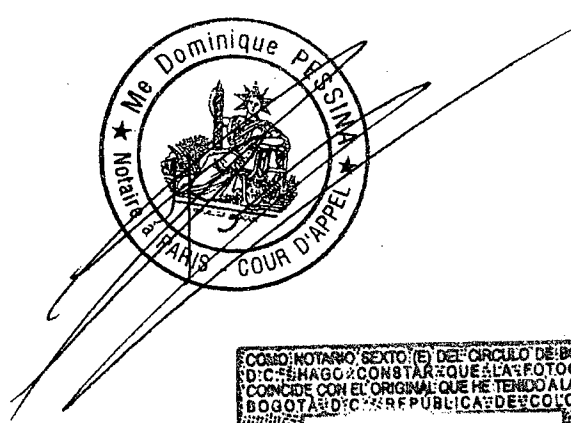
En/in _____

Por/by _____

Firma/Signature _____

IFP Energies nouvelles
Alfred ELMALEH
Director Industrial Property

Vu pour certification matérielle
de la signature
de M. Alfred ELMALEH
apposée ci-contre,
Paris, le 22 novembre 2010





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

Le présent acte public

2. a été signé par... Dr PESSINA

3. agissant en qualité de... Notaire

4. est revêtu du sceau/timbre de... Son étude

Attesté

5. à Paris

6. le... 29 NOV. 2010

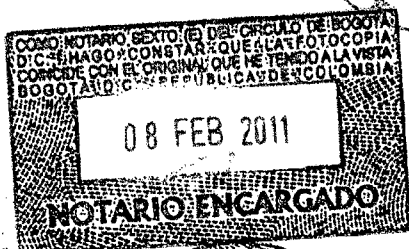
7. par le Procureur général près la Cour d'appel de Paris

8. sous n°... 88021

9. Sceau :

Joan MARTIN
Avocat général

"L'Apostille confirme seulement l'authenticité de la signature, du sceau ou timbre sur le document. Elle ne signifie pas que le contenu du document est correct ou que la République française approuve son contenu"





775 729 155 R.C.S. NANTERRE
Vos références : VH10-16
(2006 B 07669)

Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

IDENTIFICATION

Dénomination sociale : **IFP ENERGIES NOUVELLES**
Numéro d'identification : **775 729 155 R.C.S. NANTERRE**
Numéro de gestion : **2006 B 07669**
Date d'immatriculation : **19 Décembre 2006**

RENSEIGNEMENTS RELATIFS A LA PERSONNE

Forme juridique : Etablissement public à caractère industriel et commercial
Adresse du siège : 1 Et 4 Avenue De Bois Preau 92500 Rueil Malmaison
Durée de la société : Indéterminée
Date d'arrêté des comptes : 31 Décembre
Constitution - Dépôt de l'acte constitutif : Au Greffe du Tribunal de Commerce de NANTERRE le 19 Décembre 2006 sous le numéro 35547

ADMINISTRATION

Président du conseil d'administration
personnalité qualifiée Monsieur APPERT OLIVIER PIERRE
né(e) le 09/04/1949 à PARIS 75009
de nationalité Française
demeurant 29 Rue Georges Pitard 75015 Paris

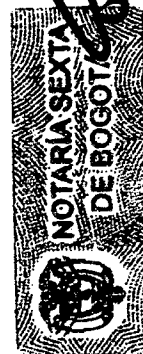
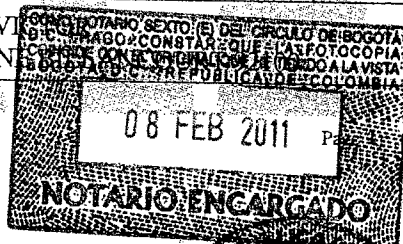
Administrateur représentant l'Etat
Madame LEYDIER Laurence, Danièle
nom d'usage PIKETTY
né(e) le 13/11/1963 à PARIS 75012
de nationalité Française
demeurant 34 Bis Avenue Galois 92340 Bourg La Reine

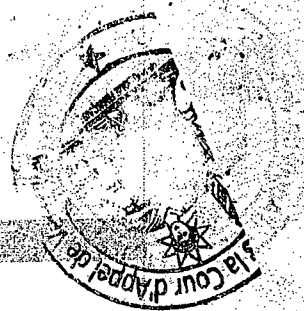
Administrateur représentant l'Etat
Madame COTINAUD Michèle, Claude, Julia
nom d'usage ROUSSEAU
né(e) le 12/09/1957 à MARSEILLE 13012
de nationalité Française
demeurant 31 Rue Robert De Fiers 75015 Paris

Administrateur représentant l'Etat
Monsieur FERRANDERY Michel, Albert
né(e) le 27/08/1954 à AURILLAC 15000
de nationalité Française
demeurant 18 Rue Du General De Larminat 94370 Sucy En Brie

Administrateur représentant l'Etat
Monsieur DUFOIX Mathieu, Joël, Luc
né(e) le 03/02/1980 à CHATEAUDUN 28200
de nationalité Française
demeurant 116 Rue De Reuilly 75012 Paris

Administrateur (personnalité qualifiée)
Monsieur BENEZIT MICHEL V
né(e) le 09/07/1955 à BOULOGNE



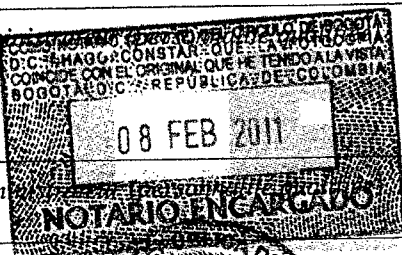


Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

Administrateur (personnalité qualifiée)	de nationalité Française demeurant 32 Boulevard Victor Hugo 92200 Neuilly Sur Seine Monsieur COLLIU YVES né(e) le 19/06/1945 à TULLE 19000 de nationalité Française demeurant 3 Impasse St-Sulpice 92500 Rueil Malmaison
Administrateur (personnalité qualifiée)	Monsieur BAMBERGER Yves, Robert né(e) le 15/08/1969 à NEUILLY SUR SEINE 92200 de nationalité Française demeurant 19 Quai Saint-Michel 75005 Paris
Administrateur (personnalité qualifiée)	Monsieur LE TREUT Hervé Pierre Paul né(e) le 18/06/1956 à TOULON 83000 de nationalité Française demeurant 6 Avenue Daumesnil 78600 Maisons Laiffite
Administrateur représentant les salariés	Monsieur GOUGEUL Guillaume, Grégory né(e) le 13/07/1971 à RUEIL MALMAISON 92500 de nationalité Française demeurant 318 Rue Repos Lot Les Eparviers 69360 Solaize
Administrateur représentant les salariés	Madame BAZILE Karine, Marie nom d'usage GAILLARD né(e) le 17/08/1970 à ROCHEFORT 17300 de nationalité Française demeurant 25 Rue Challemel Lacour 69007 Lyon
Administrateur (personnalité qualifiée)	Madame JACQUOT Hélène-Andrée nom d'usage JACQUOT GUIMBAL né(e) le 27/07/1958 à ALGER (ALGERIE) de nationalité Française demeurant 50 Rue Danton 94270 Le Kremlin Bicetre
Administrateur (personnalité qualifiée)	Monsieur KLEIN Philippe, Paul né(e) le 23/08/1957 à PHALSBOURG 57370 de nationalité Française demeurant 53 Avenue Du Louvre 78000 Versailles
Administrateur (personnalité qualifiée)	Monsieur JARRY Bruno, Paul, Raymond né(e) le 28/08/1946 à PARIS 75015 de nationalité Française demeurant 3 Avenue De Gravelle 94220 Charenton Le Pont
Administrateur (personnalité qualifiée)	Madame GUESNEROT Sophie, Marie-Antoinette, Anne, Zélia nom d'usage PATURLE-GUESNEROT



Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIETES

Extrait au 11 Octobre 2010

né(e) le 14/07/1965 à ALENCON 61000

de nationalité Française

demeurant 83 Rue Jacques Dulud 92200 Neuilly Sur Seine

Administrateur (personnalité qualifiée)

Monsieur FAURY Guillaume, Marie, Jean, Dominique

né(e) le 22/02/1968 à CHERBOURG 50000

de nationalité Française

demeurant 16 Avenue Traverse Des Dominicaines 13100 Aix En
Provence

Commissaire aux comptes titulaire

GRANT THORNTON

(632 013 843 R.C.S. PARIS)

100 Rue De Courcelles 75017 Paris

Forme juridique Société anonyme

Commissaire aux comptes titulaire

DELOITTE & ASSOCIES

(572 028 041 R.C.S. NANTERRE)

185 Avenue Charles De Gaulle 92200 Neuilly Sur Seine

Forme juridique Société anonyme

Commissaire aux comptes suppléant

Monsieur HENGOAT GILLES

né(e) le 30/11/1956 à ROUEN 76000

de nationalité Française

demeurant 100 Rue De Courcelles 75017 Paris

Commissaire aux comptes suppléant

BEAS

(315 172 445 R.C.S. NANTERRE)

7-9 Villa Houssay 92200 Neuilly Sur Seine

Forme juridique Société à responsabilité limitée

RENSEIGNEMENTS RELATIFS A L'ACTIVITE COMMERCIALE

Origine de la société :

Cette société se constitue

Origine du fonds ou de l'activité :

Création

Activité :

RECHERCHE, FORMATION ET INFORMATION DANS LES
DOMAINES DE L'ENERGIE, DU TRANSPORT ET DE
L'ENVIRONNEMENT.

Nom commercial :

Institut français du pétrole, Ifp, Ifpen, Institut français du pétrole et des
energies nouvelles

Adresse de l'établissement principal :

1 Et 4 Avenue De Bois Preau 92500 Rueil Malmaison

Commencement d'activité le :

13 Janvier 1944

Mode d'exploitation :

Exploitation directe

OBSERVATIONS

19 Décembre 2006

numéro 75924

TRANSFORMATION EN ETABLISSEMENT
INDUSTRIEL ET COMMERCIAL
13 JUILLET 2005 ET LE DECRET N° 2006-976 DU 21 JUILLET 2006





Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

2006 -

ETABLISSEMENTS HORS LE RESSORT DU GREFFE

Greffes de LYON (6901)
Etablissement Secondaire

Extrait délivré à NANTERRE, le 12 octobre 2010 sur 4 page(s)

Le Greffier,



[Signature]

Fin de l'extrait

4 pages rebo vers
APOSTILLE
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. République française
Le présent acte public

2. à été signé par *Néant*

3. en tant qu'en qualité de *greffier*

4. au revêt du sceau/timbre de *Tribunal de Commerce de Nanterre*

Attesté

5. à **VERSAILLE** *Henri GÉNIN*
Substitut du Procureur Général

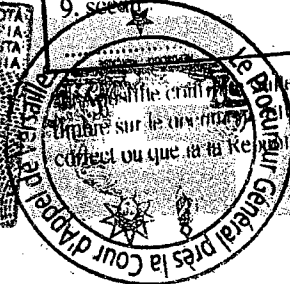
6. le **24 NOV. 2010**

7. par le Procureur général près la Cour d'appel de Versailles

8. sous le n° **24.955/2010**

9. sous le n° *24.955/2010*

10. Signature : *[Signature]*



1396

PG 18877

INPI PARIS 34 SP

1 8 AOUT 2010

POUVOIR

Je soussigné, Olivier APPERT, Président de l'IFP Energies nouvelles, établissement public industriel et commercial, domicilié, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON Cedex (RCS 775 729 155 – APE : 7219Z), donne par la présente pouvoir à Messieurs Richard COMPEYRON et Alfred ELMALEH, même adresse, afin d'agir conjointement et/ou séparément avec faculté de subdéléguer tout ou partie des présents pouvoirs en m'en informant, de pour et en notre nom faire les démarches nécessaires en vue du dépôt, de la délivrance, du maintien en vigueur de nos demandes de brevet, de nos marques et de nos dessins ou modèles en France et à l'étranger.

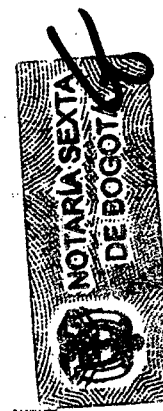
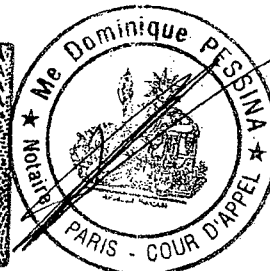
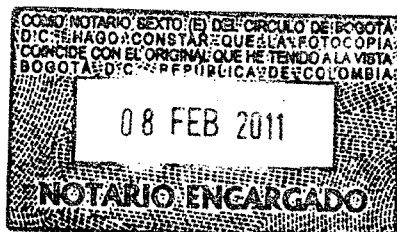
En conséquence, signer toutes pièces ou registres ; donner toutes décharges ; faire toutes réclamations ; présenter toutes demandes relatives à des additions, perfectionnements, prolongations ou introductions, demandes d'établissement du rapport de recherche, de correction, d'autorisation d'exploiter, d'avis documentaire ; verser et retirer toutes taxes ; lever toutes expéditions de titres, procès-verbaux, etc. ; renoncer aux demandes et les représenter s'il y a lieu ; substituer tout ou partie des présents pouvoirs et remplir, enfin, toutes les formalités voulues par les lois, déclarant reconnaître et ratifier tous les actes accomplis pour la réalisation du présent mandat.

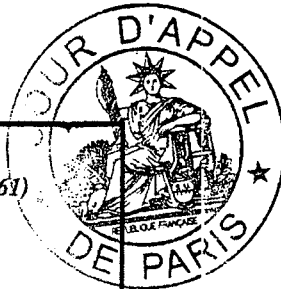
Fait à Rueil-Malmaison,
le 9 août 2010
Le Président,

COPIE CONFORME
A L'ORIGINAL

Le 21 janvier 2011

Olivier APPERT





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

Le présent acte public

2. a été signé par Pesaria

3. agissant en qualité de Notaire

4. est revêtu du sceau/timbre de Son étude

Attesté

5. à Paris

21 JAN. 2011

6. le

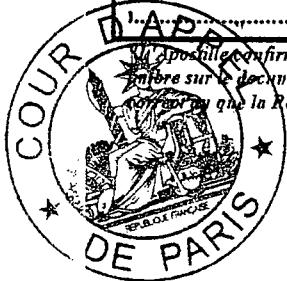
7. par le Procureur général près la Cour d'appel de Paris

8. sous n° 1815

9. Sceau : Jean MARTIN

Avocat général

"Apostille confirme seulement l'authenticité de la signature, du sceau ou du timbre sur le document. Elle ne signifie pas que le contenu du document est conforme à ce que la République française approuve son contenu"



17957

TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

EL TEXTO QUE SIGUE ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES Y LLEVA SELLO Y FIRMA DE HELENA URIBE DE LEMOINE, TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL, SEGÚN RESOLUCION No. 3618 EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA EL 6 DE SEPT. DE 1972.

TRADUCCIÓN DE LOS SELLOS QUE SE ENCUENTRAN EN EL DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN OTORGADO POR IFP ENERGIES NOUVELLES., DOMICILIADA EN CEDEX FRANCIA A CAVELIER ABOGADOS.

FIRMADO: ILEGIBLE.

HAY SELLO DE IFP ENERGIES NOUVELLES

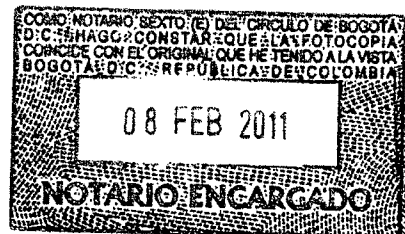
ALFRED ELMALEH, DIRECTOR DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

VISTO PARA CERTIFICACIÓN MATERIAL DE LA FIRMA DE ALFRED ELMALEH PUESTA EN ESTE DOCUMENTO.

PARIS, 22 DE NOVIEMBRE DE 2010.

FIRMADO: DOMINIQUE PESSINA, NOTARIO EN PARIS ANTE LA CORTE DE APELACIONES.

HAY SELLO DEL NOTARIO.



ESPACIO

EN

BLANCO

APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAÍS: REPUBLICA FRANCESA

EL PRESENTE ACTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: **ABOGADO PESSINA**

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO

4. LLEVA EL SELLO DE: SU ESTUDIO

CERTIFICADO

5. EN: **PARIS**

6. EL: 29 DE NOVIEMBRE DE 2010

7. POR: EL PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE APELACIONES
DE PARIS

8. BAJO EL NO.: **88021**

9. LLEVA EL SELLO: PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE
APELACIONES PARIS

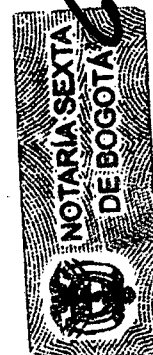
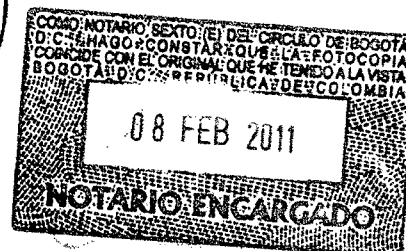
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

La Apostilla confirma únicamente la autenticidad de la firma, del sello o de la estampilla del documento. No implica que el contenido del documento sea verdadero ni que la República Francesa apruebe su contenido

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



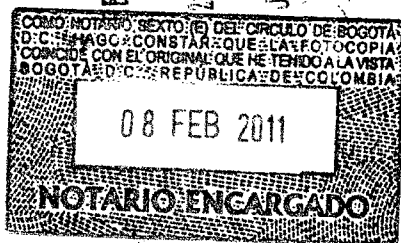
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

047798
Helewa Uribe
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 FEB - 12:55

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.



7699

SECRETARIA DEL TRIBUNAL DE
COMERCIO DE NANTERRE
4 RUE PABLO NERUDA
92020 NANTERRE CEDEX
www.infogreffe.fr

775 729 155 R.C.S. NANTERRE
Su referencia: VH10-16
(2006 B 07669)

EXTRACTO KBIS
EXTRACTO DEL REGISTRO DE COMERCIO Y DE SOCIEDADES
AL 11 DE OCTUBRE DE 2010

IDENTIFICACION

Denominación Social:	IFP ENERGIES NOUVELLES
Número de Identificación:	775 729 155 R.C.S. NANTERRE
Número de Gestión:	2006 B 07669
Fecha de Registro:	19 DE DICIEMBRE DE 2006

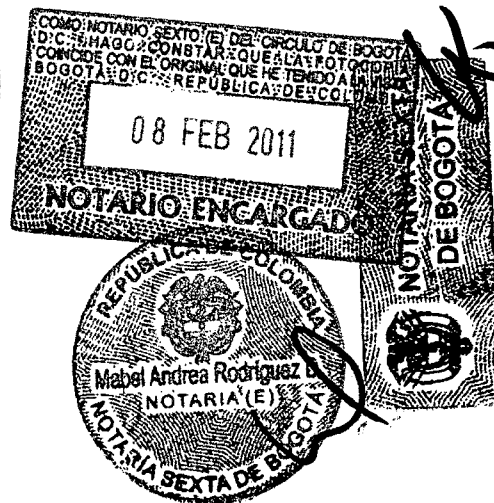
DATOS RELATIVOS A LA PERSONA JURIDICA

Forma jurídica	Establecimiento público de carácter industrial y comercial
Dirección de la sede	1 Et 4 Avenue de Bois Preau
Duración de la Sociedad :	Indeterminada
Fecha de Cierre de cuentas	El 31 de Diciembre
Constitución –Depósito del acta de Constitución	Ante la Secretaria del Tribunal de Comercio de NANTERRE , el 19 de Diciembre de 2006 bajo el número 35547.
ADMINISTRACION	
Presidente del Consejo de Administración	Señor APPERT OLIVIER PIERRE
Personal Calificado	Nacido el 9 de abril de 1949 en Paris 75009 De nacionalidad Francesa Residente en 29 Rue Georges Pitard 75015 Paris

ESTABLECIMIENTOS FUERA DE LA SECRETARIA
Secretaría de Lyon (6901)
Establecimiento Secundario

Extracto expedido en Nanterre el 12 de Octubre de 2010 En 4 páginas.

EL SECRETARIO: FIRMADO: ILEGIBLE



L'ESPACIO

EN

BLANCO

APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAÍS: REPÚBLICA FRANCESA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR:

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: SECRETARIO

4. LLEVA EL SELLO DE: TRIBUNAL DE COMERCIO DE NANTERRE

CERTIFICADO

5. EN: VERSALLES

6. EL: 24 DE NOVIEMBRE DE 2010

7. POR: PROCURADOR GENERAL ANTE LA CORTE DE APELACIONES
DE VERSALLES

8. BAJO EL NO. 24955/2010

9. SELLO: CORTE DE APELACIONES DE VERSALLES

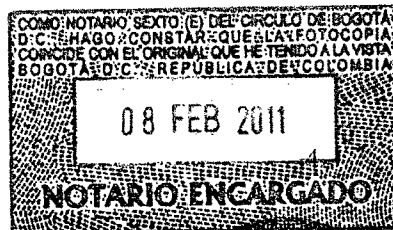
10. FIRMADO: HENRI GENIN, SUBSTITUTO DEL PROCURADOR
GENERAL

La Apostilla confirma únicamente la autenticidad de la firma, del sello o de la estampilla del documento. No implica que el contenido del documento sea verdadero ni que la República Francesa apruebe su contenido

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

047801

Heleus Uribe

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 FEB - 3

55

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO DE BOGOTÁ
D.C. SE HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA
CONCORDA CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

08 FEB 2011

NOTARIO ENCARGADO

REPUBLICA DE COLOMBIA
Mabel Andrea Rodríguez
NOTARIA (E)
NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ

18101

TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

PG 18877
INPI PARIS 34 SP
18 DE AGOSTO DE 2010

PODER

El suscrito OLIVER APPERT, Presidente de IFP Energies nouvelles, entidad pública industrial y comercial, domiciliada en 1 y 4 avenue de Bois-Preau, 92852 RUEIL-MALMAISON, CEDEX (RCS 775 729 155 - APE: 7219Z), por medio del presente otorga Poder a los señores RICHARD COMPEYRON y ALFRED ELMALEH, de la misma dirección con el fin de actuar conjuntamente y/o individualmente con la facultad de subrogar total o parcialmente los presentes poderes para que en nuestro nombre lleven a cabo todas las diligencias necesarias con el fin del depósito, la entrega, el mantenimiento vigente de nuestras solicitudes de patente, de nuestras marcas y de nuestros diseños o modelos en Francia y en el exterior.

En consecuencia firmar todos los documentos o registros, dar todas las descargas, hacer todas las reclamaciones, presentar todas las demandas relativas a adiciones, perfeccionamientos, prolongaciones o introducciones, demandas de establecimiento del informe de investigación, de corrección, de autorización para explotar, de aviso documental; girar y retirar todos los impuestos; retirar todas las expediciones de títulos, actas, etc.; renunciar a las solicitudes y representarnos si fuere el caso; incluir todo o parte de los presentes poderes y llenar finalmente todas las formalidades requeridas por las leyes declarando reconocer y ratificar todos los actos llevados a cabo para la realización del presente mandato.

Expedido en Rueil-Malmaison, el 9 de Agosto de 2010

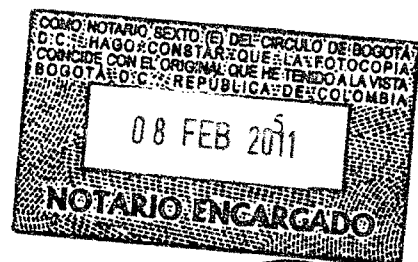
El Presidente

FIRMADO: OLIVIER APPERT.

COPIA CONFORME AL ORIGINAL

21 DE ENERO DE 2011

HAY SELLO DEL NOTARIO DOMINIQUE PESSINA, NOTARIO DE PARIS,
ANTE LA CORTE DE APELACIONES.



ESPACIO

EN

BLANCO

19102

APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAÍS: REPUBLICA FRANCESA

EL PRESENTE ACTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: **ABOGADO PESSINA**

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO

4. LLEVA EL SELLO DE: SU ESTUDIO

CERTIFICADO

5. EN: **PARIS**

6. EL: 21 DE ENERO DE 2011

7. POR: EL PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE APELACIONES DE PARIS

8. BAJO EL NO.: **4815**

9. LLEVA EL SELLO: PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE APELACIONES PARIS

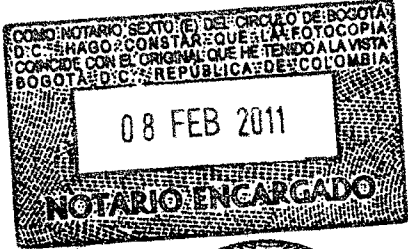
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

La Apostilla confirma únicamente la autenticidad de la firma, del sello o de la estampilla del documento. No implica que el contenido del documento sea verdadero ni que la República Francesa apruebe su contenido

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



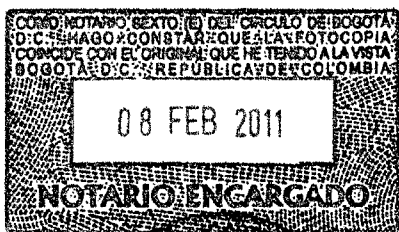
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

047805
Heleno Unbe
Cuya firma aparece en el
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 FEB 11 12:56

JEFE DE RELACIONES
BOGOTÁ D.C.



103



documento de representación otorgado el día **22 de Noviembre de 2010** por **IFP ENERGIES NOUVELLES**, documento que está debidamente legalizado por Apostilla. Presente la señora **ADRIANA ZAPATA GIRALDO** domiciliada en Bogotá, identificada como aparece al pie de su firma y manifestó que está conforme con el contenido

de esta escritura pública. -----

----- **HASTA AQUI LAS DECLARACIONES DEL INTERESADO** -----

OTORGAMIENTO Y AUTORIZACIÓN. Leído, el presente instrumento público por el otorgante, dio su asentimiento y en prueba de ello lo firma junto con la suscrita Notaria quien en esta forma lo autoriza. -----

DERECHOS NOTARIALES: \$ 44.000.00 -----

IVA: \$ 61.168.00 -----

RECAUDO SUPERINTENDENCIA: \$3.700.00 -----

RECAUDO FONDO NACIONAL DE NOTARIADO: \$3.700.00 -----

RESOLUCIÓN 11621 DE DICIEMBRE 22 DE 2010 MODIFICADA MEDIANTE RESOLUCIÓN 11903 DE DICIEMBRE 30 DE 2010 -----

PAPEL NOTARIAL: El presente instrumento público se extendió y firmó en las hojas de papel notarial números: 7 700092 583049 - 7 700092 583056 - - - -

EN BLANCO... EN BLANCO

Adriana Zapata Giraldo
ADRIANA ZAPATA GIRALDO

C.C. 51680061

TEL. 3473611

Representante Legal de **CAVELIER ABOGADOS**





MABEL ANDREE RODRIGUEZ DIAZ
NOTARIA(O) SEXTA(O) (6) (E) DE BOGOTÁ, D.C.

Elaboró:	Angelica.PE.Cavelier
Identificó:	
Revisó:	PSZ
Cerró :	HR



28/104

ES FIEL Y QUINTA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA
NUMERO 0494 DE FECHA FEBRERO 08 DE 2011.

COPIA QUE EXPIDO CON DESTINO AL INTERESADO EN 17 HOJAS RUBRICADAS
EN SUS MARGENES, LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA,
MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER
EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTA D.C. FEBRERO 09 DE 2011

RESOLUCION 01 DE 2008

LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C.



AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



LA COMISIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LA VERDAD
HA SIDO CONSTITUIDA POR LA LEY 17.12

CON LA QUE SE ESTABLECE EL PROCEDIMIENTO
DE INVESTIGACIÓN DE LA VERDAD
EN LOS CASOS DE VIOLACIONES DE DERECHOS
HUMANOS.

BOGOTÁ, D. C., 15 DE JULIO DE 1991

RESOLUCIÓN 11 DE 1991

LA COMISIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LA VERDAD

4

AL SEÑOR
PRESIDENTE

6041
10110732
Colompe

CAVELIER

374

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

1.) Wilfried WEISS

2.) Laurent BOURNAY

3.) Thierry CHAPUS

4.) Antoine DAUDIN

domiciliado(s) en

0054 Rue Pre Gaudry, 69007, Lyon, Francia.

2.) 0018 Rue Pinloup, 69440, Chaussan, Francia

3.) 0023 Rue de Flesselles, 69001, Lyon, Francia

4.) 0003 All Maryse Bastie, 69960, Corbas, Francia

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es)
de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(amos) y transfiero(erimos), sin
limitación, a favor de la sociedad

IFP ENERGIES NOUVELLES

constituida y existente de conformidad con las leyes de

FRANCIA

domiciliada en

1 & 4 Avenue de Bois-Préau. 92858 Rueil-
Malmaison, Cedex, Francia

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada
Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de
invención correspondiente en la República de Colombia.

© CAVELIER ABOGADOS

WPC17934/180586
COLO 17934 801 002 8

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

1.) Wilfried WEISS

2.) Laurent BOURNAY

3.) Thierry CHAPUS

4.) Antoine DAUDIN

of

1.) 0054 Rue Pre Gaudry, 69007, Lyon, France.

2.) 0018 Rue Pinloup, 69440, Chaussan, France

3.) 0023 Rue De Flesselles, 69001, Lyon, France

4.) 0003 All Maryse Bastie, 69960, Corbas, France

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the invention:

**METHOD OF HYDROTREATING FEEDS FROM RENEWABLE
SOURCES WITH INDIRECT HEATING USING A CATALYST
BASED ON NICKEL AND MOLYBDENUM HAVING A
PARTICULAR ATOMIC RATIO**

state as well, that assign, without reservations or limitations in favour
of

IFP ENERGIES NOUVELLES

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of

FRANCE

domiciled in

1 & 4 Avenue de Bois-Préau. 92858 Rueil-
Malmaison, Cedex, Francia

all rights inherent to said invention and that the above mentioned
company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding
patent invention, in the Republic of Colombia

109
23

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Wilfried WEISS**

Firma/Signature *Wilfried Weiss*

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Laurent BOURNAY**

Firma/Signature *Laurent Bournay*

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Thierry CHAPUS**

Firma/Signature *Thierry Chapus*

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____
en/in _____

por/by **Antoine DAUDIN**

Firma/Signature *Antoine Daudin*

Vu pour certification matérielle

de signature

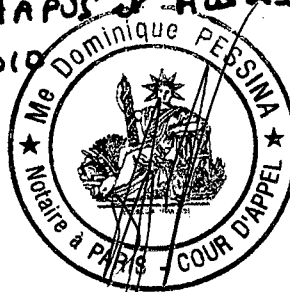
de M. **Wilfried WEISS, Laurent BOURNAY,**
Thierry CHAPUS et Antoine DAUDIN

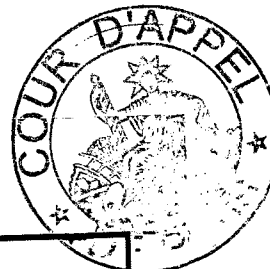
Paris, le **22 novembre 2010**

© CAVELIER ABOGADOS

WPC17934/180586

COLO 17934 801 002 8





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

Le présent acte public

2. a été signé par... *Je PESSINA*

3. agissant en qualité de... Notaire

4. est revêtu du sceau/timbre de... Son étude

Attesté

5. à Paris

29 NOV. 2010

6. le...

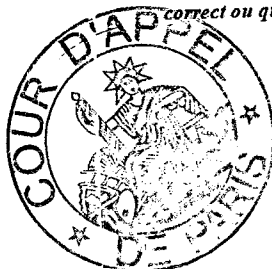
7. par le Procureur général près la Cour d'appel de Paris

8. sous n°... *88027*

9. Sceau :

[Signature]
10. Signature :
Jean MARTIN

"L'Apostille confirme seulement l'authenticité de l'acte ou du sceau ou du timbre sur le document. Elle ne signifie pas que le contenu du document est correct ou que la République française approuve son contenu"



EL TEXTO QUE SIGUE ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES Y LLEVA SELLO Y FIRMA DE HELENA URIBE DE LEMOINE, TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL, SEGÚN RESOLUCION No. 3618 EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA EL 6 DE SEPT. DE 1972.

CESION

- (1) WILFIED WEISS
- (2) LAURENT BOURNAY
- (3) THIERRY CHAPUS
- (4) ANTOINE DAUDIN

Domiciliados en

- (1) 0054 Rue Pre Gaudry, 69007, Lyon, Francia
- (2) 0018 Rue Pinloup, 69440, Chaussan, Francia
- (3) 0023 Rue de Flesselles, 69001, Lyon Francia
- (4) 0003 All Maryse Bastie, 69960, Corbas, Francia

Declaramos bajo juramento ser los únicos y verdaderos inventores de la invención:

**METODO PARA HIDRO TRATAR PROVISIONES DE FUENTES
RENOVABLES CON CALENTAMIENTO INDIRECTO UTILIZANDO UN
CATALIZADOR BASADO EN NICKEL Y MOLIBDENO QUE TIENE UN
LADO ATÓMICO PARTICULAR.**

Declaramos así mismo que cedemos y transferimos sin limitación a favor de la sociedad **IFP ENERGIES NOUVELLES.**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de FRANCIA, domiciliada en **1 & 4 Avenue de Bois-Préau. 92858 Rueil -Malmaison, Cedex, Francia**, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado por WILFRIED WEISS
FIRMADO: ILEGIBLE.

Handwritten signature



109
28

TRADUCCIÓN OFICIAL NO.069/2011

Dado y firmado por LAURENT BOURNAY

FIRMADO: ILEGIBLE.

Dado y firmado por THIERRY CHAPUS

FIRMADO: ILEGIBLE.

Dado y firmado por ANTOINE DAUDIN

FIRMADO: ILEGIBLE.

VISTO PARA CERTIFICACIÓN MATERIAL DE LA FIRMA DE WILFRIED
WEISS, LAURENT BOURNAY Y THIERRY CHAPUS Y ANTOINE DAUDIN,
PUESTAS EN ESTE DOCUMENTO.

PARIS, 22 DE NOVIEMBRE DE 2010

FIRMADO: DOMINIQUE PESSINA, NOTARIO DE PARIS, CORTE DE
APELACIONES. HAY SELLO DEL NOTARIO.

Handwritten signature



28/110

APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAÍS: REPUBLICA FRANCESA

EL PRESENTE ACTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: **ABOGADO PESSINA**
3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO
4. LLEVA EL SELLO DE: SU ESTUDIO

CERTIFICADO

5. EN: **PARIS**
6. EL: 29 DE NOVIEMBRE DE 2010
7. POR: EL PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE APELACIONES
DE PARIS
8. BAJO EL NO.: **88027**
9. LLEVA EL SELLO: PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE
APELACIONES PARIS
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

La Apostilla confirma únicamente la autenticidad de la firma, del sello o de la estampilla del documento. No implica que el contenido del documento sea verdadero ni que la República Francesa apruebe su contenido

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011. FEB 14 A 11:40

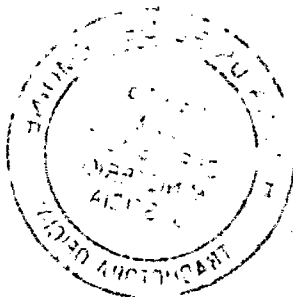
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

049213

Helewa Unibe

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.





09 05153

(3)

111
28

641 / CO

Brevet d'invention

Certificat d'utilité

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

21 JUIN 2010

Fait à Paris, le _____

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
La Directrice des brevets

Martine PLANCHE

26bis, rue de Saint-Petersbourg - 75800 PARIS Cedex 08
Pour vous informer : INPI Direct 0 820 210 211
Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

REQUÊTE EN DELIVRANCE
page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W - 02 08

REMISE DES AIDES DATE 27/10/2009 LIEU 75 INPI - Paris SP26bis N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 09/05159 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 27 OCT. 2009		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE IFP Direction Propriété Industrielle 1 et 4 avenue de Bois Préau 92852 Rueil-Malmaison cedex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) LB/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		☒	
Demande de certificat d'utilité		☐	
Demande divisionnaire		☐	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		☐ N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDÉ D'HYDROTRAITEMENT DE CHARGES ISSUES DE SOURCES RENOUVELABLES AVEC CHAUFFE INDIRECTE METTANT EN OEUVRE UN CATALYSEUR À BASE DE NICKEL ET DE MOLYBDENE PRESENTANT UN RAPPORT ATOMIQUE PARTICULIER			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ ☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		☒ Personne morale ☐ Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		IFP	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement public à caractère industriel et commercial	
N° SIREN		7 7 5 7 2 9 1 5 5	
Code APE-NAF		7 2 1 9	
Domicile ou siège	Rue	1 et 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	9 2 8 5 2 Rueil-Malmaison cedex	
	Pays	France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 63 83 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

27/10/2009 Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE **75 INPI - Paris SP26bis**

LIEU
09/05159

N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W - 02 08

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	
Prénom	
Cabinet ou Société	
Nationalité	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone (facultatif)	
N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)	
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	☐ Oui ☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'Inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement différé	☐ Cochez la case si l'établissement du rapport de recherche doit être différé (si la case n'est pas cochée, la redevance de rapport de recherche doit être payée dans le mois de la remise des pièces)
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
☐ Personne(s) physique(s) ☐ PME (attestation à fournir dans le mois du dépôt) ☒ Organisme à but non lucratif dans le domaine de l'enseignement ou de la recherche (attestation à fournir dans le mois du dépôt)	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	☐
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	☐
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
Alfred ELMALEH, Directeur - Propriété Industrielle	
VISA DE L'INPI	
L. GUICHET	

Domaine de l'invention

Le contexte international des années 2005-2010 est marqué d'abord par la croissance rapide en besoin de carburants, en particulier de bases gazoles dans la communauté européenne et ensuite par l'importance des problématiques liées au réchauffement planétaire et l'émission de gaz à effet de serre. Il en résulte une volonté de réduire la dépendance énergétique vis à vis des matières premières d'origine fossile et de réduction des émissions de CO₂. Dans ce contexte, la recherche de nouvelles charges issues de sources renouvelables et pouvant être facilement intégrées au schéma traditionnel du raffinage et de la production de carburants constitue un enjeu d'une importance croissante.

A ce titre, l'intégration dans le processus de raffinage de nouveaux produits d'origine végétale, issus de la conversion de la biomasse lignocellulosique ou issus de la production d'huiles végétales ou de graisses animales, a connu ces dernières années un très vif regain d'intérêt en raison de l'augmentation du coût des matières fossiles. De même, les biocarburants traditionnels (éthanol ou esters méthyliques d'huiles végétales principalement) ont acquis un réel statut de complément aux bases pétrolières dans les pools carburants.

La forte demande en carburants gazoles et kérosène, couplée avec l'importance des préoccupations liées à l'environnement renforce l'intérêt d'utiliser des charges issues de sources renouvelables. Parmi ces charges, on peut citer par exemple les huiles végétales (alimentaires ou non) ou issues d'algues, les graisses animales ou les huiles de fritures usagées, brutes ou ayant subi un traitement préalable, ainsi que les mélanges de telles charges.

Ces charges contiennent essentiellement des structures chimiques de type triglycérides que l'homme du métier connaît également sous l'appellation tri ester d'acides gras ainsi que des acides gras libres et les chaînes hydrocarbonées qui constituent ces molécules sont essentiellement linéaires et possèdent chacune, un nombre d'insaturations par chaînes généralement compris entre 0 et 3 mais qui peut être plus élevé notamment pour les huiles issues d'algues qui peuvent présenter un nombre d'insaturations par chaînes de 5 à 6.

Les huiles végétales et autres charges d'origine renouvelable comportent également différentes impuretés et notamment des composés contenant des hétéroatomes tels que l'azote, et des éléments tels que Na, Ca, P, Mg.

La masse moléculaire très élevée (supérieure à 600 g/mol) des triglycérides et la viscosité élevée des charges considérées font que leur utilisation directe ou en mélange dans les

gazoles posent des difficultés pour les moteurs modernes de type HDI (compatibilité avec les pompes d'injection à très haute pression, problème d'encrassement des injecteurs, combustion non maîtrisée, rendements faibles, émissions d'imbrûlés toxiques). Cependant, les chaînes hydrocarbonées qui constituent les triglycérides sont essentiellement linéaires et leur longueur (nombre d'atomes de carbone) est compatible avec les hydrocarbures présents dans les gazoles. Il est donc nécessaire de transformer ces charges pour obtenir une base gazole de bonne qualité et/ou une coupe kérosène répondant aux spécifications en vigueur, après mélange ou ajout d'additif connu de l'homme de l'art. Pour le diesel, le carburant final doit répondre à la norme EN590 et pour le kérosène, il doit répondre aux spécifications décrites dans IATA (International Air Transport Association) Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications telle que la norme ASTM D1655.

L'hydrotraitement d'huiles végétales met en oeuvre des réactions complexes qui sont favorisées par un système catalytique hydrogénant. Ces réactions comprennent notamment :

- l'hydrogénation des insaturations,
- la désoxygénation selon deux voies réactionnelles :
 - l'hydrodeoxygénation : élimination de l'oxygène par consommation d'hydrogène et conduisant à la formation d'eau
 - la décarboxylation/décarbonylation : élimination de l'oxygène par formation de monoxyde et dioxyde de carbone : CO et CO₂
 - l'hydrodénitrogénation : élimination de l'azote par formation de NH₃.

Les catalyseurs sulfures sont connus pour être actifs vis à vis des réactions d'hydrotraitement : hydrodésulfuration, hydrodénitrogénation, hydrodésoxygénation et hydrodémétallation.

De nombreux travaux de la littérature font état de leur potentiel pour les réactions de désoxygénation mises en jeu pour la transformation catalytique de bio-liquide (provenant d'oléagineux ou de la lignocellulose) en carburant. Notamment, Senol et al (Applied Catalysis A: General vol. 326,2007, p.236-244) ont étudié la transformation de molécule modèle de type ester représentative de la fonction hydrophile (groupement ester) et lipophile (chaîne alkyle) des triglycérides présent dans les huiles végétales en présence de catalyseurs sulfures CoMo ou NiMo/Al₂O₃.

Contrairement aux catalyseurs à base de métaux réduits, l'utilisation de solides à bases de sulfures de métaux de transition permettent la production de paraffines à partir de molécule

de type ester selon deux voies réactionnelles : l'hydrodésoxygénation et la décarboxylation/décarbonylation.

5 L'hydrogénation des insaturations (doubles liaisons carbone-carbone) est fortement exothermique et l'augmentation de température résultant du dégagement de chaleur des réactions de saturation des doubles liaisons permet d'atteindre les niveaux thermiques où les vitesses des réactions de désoxygénation/décarbonylation commencent à être significatives. L'hydrodésoxygénation et la décarboxylation/décarbonylation sont également des réactions exothermiques. L'hydrodésazotation, est une réaction plus difficile, nécessitant des conditions
10 de température plus sévères que l'hydrodésoxygénation et la décarboxylation/décarbonylation. Or, l'hydrodésazotation est généralement nécessaire car les composés azotés sont généralement des poisons des catalyseurs d'hydroisomérisation généralement mis en oeuvre en aval d'un procédé d'hydrotraitement de charges issues de sources renouvelables. Ainsi, en raison de la nature fortement exothermique de l'ensemble
15 des réactions mises en oeuvre, un contrôle de la température du milieu réactionnel s'avère très important car un niveau trop élevé des températures favorise :

- l'auto entretien, voire l'emballement des réactions par effet d'accélération thermique des cinétiques.
- des réactions secondaires indésirables, telles que par exemple la polymérisation, le cokage
20 des catalyseurs ou encore des réactions de craquage.

La demande de brevet EP 1 741 768 décrit un procédé comprenant une étape d'hydrotraitement d'huile végétale contenant plus de 5% poids d'acides gras libres dans laquelle le produit hydrotraité est recyclé, en tant qu'agent de dilution de la charge fraîche, de
25 manière à contrôler l'exothermie des réactions et à opérer à température réduite. L'étape d'hydrotraitement opère à une température comprise entre 200 et 400°C et à un taux de recycle liquide compris entre 5 et 30 afin de limiter la formation de polymères qui provoquent des bouchages dans la section de préchauffe et qui diminue l'activité et la durée de vie du catalyseur. Cette solution entraîne un surcoût des équipements et des utilités consommées
30 du fait du surplus de capacité hydraulique induite par le taux de recycle liquide élevé. L'étape d'hydrotraitement est ensuite suivie d'une étape d'hydroisomérisation afin d'améliorer les propriétés à froid des paraffines linéaires obtenues. L'étape d'hydrotraitement dans laquelle la charge est simultanément désoxygénée, et désulfurée, est avantageusement mise en oeuvre dans un réacteur comprenant au moins un lit catalytique et le produit hydrotraité est

recyclé et mélangé avec la charge fraîche, à la fois, en tête du premier lit catalytique et sous forme de quench liquide de refroidissement, également en mélange avec la charge fraîche et un flux d'hydrogène en tête de chaque autre lit catalytique. Ce principe permet d'opérer à température réduite en tête de chaque autre lit catalytique suivant le premier.

- 5 La présente invention fournit un perfectionnement de ce principe en proposant un schéma de procédé d'hydrotraitement, permettant par la mise en oeuvre d'un recycle de liquide en entrée de chaque zone catalytique, un contrôle précis des températures, une maîtrise améliorée de l'exothermie et des différentes réactions ayant lieu dans les différentes zones catalytiques.

- 10 Un des objectifs de la présente invention est donc de contrôler l'avancement et l'exothermie des réactions dans les différentes zones réactionnelles mises en oeuvre, tout en assurant l'apport de chaleur nécessaire au démarrage et au contrôle des différentes réactions et en particulier l'hydrodéazotation nécessitant des conditions opératoires en température
- 15 spécifiques.

- Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé visant à maximiser le rendement en gazole et/ou en kérosène, en cherchant à promouvoir le mécanisme d'hydrodésoxygénation par un choix des catalyseurs et des conditions opératoires tout en
- 20 cherchant à limiter au strict nécessaire la consommation d'hydrogène, et en particulier celle qui résulterait de réactions non désirées, telle que la méthanation.

- Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé visant à convertir des charges issues de sources renouvelables en n-paraffines par hydrotraitement sous pression
- 25 d'hydrogène, les n-paraffines ainsi obtenues étant ensuite hydroisomérisées dans une unité en aval dédiée, de façon à obtenir un bon compromis entre les caractéristiques de cétane et les propriétés à froid, afin de produire une base de haute qualité incorporable au pool gazole ainsi qu'une coupe kérosène répondant aux spécifications.

- 30 La présente invention porte donc sur un schéma de procédé d'hydrotraitement permettant simultanément un contrôle précis des températures de réaction mises en oeuvre dans les différentes zones catalytiques et le chauffage du système de manière indirecte, par la mise en oeuvre d'un recycle de liquide en entrée de chaque zone catalytique, tout en visant à

MS
31

orienter la sélectivité au bénéfice de l'hydrodésoxygénation et en assurant l'hydrodénitrogénation des charges décrites ci-dessus.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement de charges issues de sources renouvelables comprenant :

- une étape a) d'hydrotraitement comprenant au moins deux zones catalytiques dans laquelle le flux entrant comprenant ladite charge en mélange avec au moins une partie d'un effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) et un gaz riche en hydrogène, est introduit dans la première zone catalytique à une température comprise entre 150 et 260 °C, et dans laquelle l'effluent issu de la première zone catalytique est ensuite introduit, en mélange avec au moins une partie d'un effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b), et préchauffé, dans la ou les zones catalytiques suivantes à une température comprise entre 260 et 320 °C,

- une étape b) de séparation de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement permettant la séparation d'un effluent gazeux et d'un effluent liquide hydrotraité dont au moins une partie est recyclée en tête de chaque zone catalytique de l'étape a),

ledit procédé mettant en œuvre dans au moins la ou les zones catalytiques suivantes la première de l'étape a) d'hydrotraitement, un catalyseur massique ou supporté comprenant une phase active constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, lesdits éléments étant sous forme sulfure et le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095.

Nous avons donc découvert que l'utilisation d'un catalyseur particulier dans la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention permettait de privilégier très fortement le schéma réactionnel selon la voie hydrodésoxygénation (HDO), ce qui a pour effet de diminuer très sensiblement la production de CO et de CO₂.

La mise en œuvre de cet enchaînement utilisant dans la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement un catalyseur d'hydrodésoxygénation particulier privilégiant la voie HDO suivi d'au moins une seconde zone catalytique utilisant un catalyseur classique, permet, du fait de l'absence de CO et de CO₂ formés dans la première zone catalytique, et par rapport à une mise en œuvre sur catalyseur d'hydrotraitement classique :

- d'éviter les phénomènes de corrosion, ce qui permet d'utiliser plus facilement les unités déjà existantes de raffinage. En effet, la présence de CO et de CO₂ impliquerait d'utiliser des matériaux résistants à la corrosion, plus coûteux, et

éventuellement de modifier assez sensiblement les unités existantes en raffinerie et donc d'augmenter le montant des investissements requis.

- d'améliorer le rendement en base carburant, gazole et kérosène, puisque l'excellente sélectivité vers la voie hydrodéoxygénation (HDO) permet de former des paraffines de même nombre d'atomes de carbone que les chaînes d'acides gras présentes dans les charges issues de source renouvelable.
- de réduire l'importance de la section de purification du gaz de recycle. En effet, en présence de CO et de CO₂ formé, il conviendrait d'une part d'augmenter la taille de la section de lavage aux amines assurant la purification du gaz de recycle, de façon à éliminer l'H₂S mais également le CO₂ et d'autre part de prévoir une section de méthanation ou de Water Gas Shift pour éliminer le CO ne pouvant être traité par lavage aux amines.

Description de l'invention.

- 15 La présente invention concerne un procédé de traitement de charges provenant de sources renouvelables, pour la conversion en bases carburants gazoles et kérosène.

Les charges issues de sources renouvelables utilisées dans la présente invention sont avantageusement choisies parmi les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters. Les huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux suivants : colza, tournesol, soja, palme, palmiste, olive, noix de coco, jatropha, cette liste n'étant pas limitative. Les huiles d'algues ou de poisson sont également pertinentes. Les graisses animales sont avantageusement choisies parmi le lard ou les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration.

Ces charges contiennent essentiellement des structures chimiques de type triglycérides que l'homme du métier connaît également sous l'appellation tri ester d'acides gras ainsi que des acides gras libres. Un tri ester d'acide gras est ainsi composé de trois chaînes d'acides gras.

30 Ces chaînes d'acide gras sous forme de tri ester ou sous forme d'acide gras libres, possèdent un nombre d'insaturations par chaîne, également appelé nombre de doubles liaisons carbone carbone par chaîne, généralement compris entre 0 et 3 mais qui peut être plus élevé notamment pour les huiles issues d'algues qui présentent généralement un nombre d'insaturations par chaînes de 5 à 6.

Les molécules présentes dans les charges issues de sources renouvelables utilisées dans la présente invention présentent donc un nombre d'insaturations, exprimé par molécule de triglycéride, avantageusement compris entre 0 et 18. Dans ces charges, le taux d'insaturation, exprimé en nombre d'insaturations par chaîne grasse hydrocarbonée, est

5 avantageusement compris entre 0 et 6.

Les charges issues de sources renouvelables comportent généralement également différentes impuretés et notamment des hétéroatomes tels que l'azote. Les teneurs en azote dans les huiles végétales sont généralement comprises entre 1 ppm et 100 ppm poids environ, selon leur nature. Elles peuvent atteindre jusqu'à 1% poids sur des charges

10 particulières.

La présence d'insaturations, c'est à dire de doubles liaisons carbone-carbone, sur les chaînes hydrocarbonées constituant les acides gras libres comme sur celles constituant les triglycérides rend ladite charge instable thermiquement. Par ailleurs, l'hydrogénation de ces

15 insaturations est fortement exothermique.

Le procédé de traitement selon l'invention mis en oeuvre doit être, à la fois, particulièrement flexible pour pouvoir traiter des charges très différentes en terme d'insaturations telles que les huiles de Soja et de Palme par exemple ou encore des huiles d'origine animales ou issues d'algues telles que définies ci dessus, et pour permettre d'amorcer la réaction

20 d'hydrogénation des insaturations à une température la plus basse possible en évitant un chauffage au contact d'une paroi qui provoquerait des points chauds de ladite charge, qui induirait la formation de gommages et provoquerait un encrassement et une augmentation de la perte de charge du ou des lits de catalyseurs.

25 Étape a)

Conformément au procédé selon l'invention, le flux entrant, comprenant ladite charge en mélange avec au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) et un gaz riche en hydrogène, est introduit dans la première zone catalytique à une température comprise entre 150 et 260 °C, de préférence à une température comprise entre 180 et

30 230°C, de manière préférée comprise entre 180 et 220°C, de manière encore plus préférée comprise entre 180 et 210°C, et de manière encore plus préférée à une température égale à 200°C selon l'étape a) d'hydrotraitement.

Avant mélange avec une partie de l'effluent liquide hydrotraité et éventuellement avant mélange avec un gaz riche en hydrogène, la charge arrive à température ambiante ou éventuellement à une température plus élevée, comprise entre 50°C et 200°C, par une opération de préchauffage avec un échangeur ou un four du moment que la température de paroi soit suffisamment faible pour ne pas former de gommages.

Au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) peut avantageusement être soit refroidi, soit pré-chauffé, avant d'être recyclé en tête de la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement, selon la température et le débit de charge et d'hydrogène, de manière à ce que la température du flux entrant, comprenant ladite charge en mélange avec au moins une partie dudit effluent liquide hydrotraité et d'un gaz riche en hydrogène, soit comprise entre 180 et 230 °C, de manière préférée comprise entre 180 et 220°C et de manière encore plus préférée comprise entre 180 et 210°C et de manière encore plus préférée à une température égale à 200°C.

Dans le cas où au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) de séparation est pré-chauffé avant d'être recyclé en tête de la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement, ledit effluent passe éventuellement dans au moins un échangeur et/ou au moins un four avant d'être recyclé en tête de la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement, de manière à ajuster la température dudit effluent liquide hydrotraité et recyclé.

Dans le cas où au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) de séparation est refroidi avant d'être recyclé en amont de la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement, ledit effluent passe éventuellement dans au moins un échangeur et/ou au moins un aéroréfrigérant avant d'être recyclé en amont de la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement, de manière à ajuster la température dudit effluent liquide hydrotraité et recyclé.

La mise en œuvre du recycle en amont de la première zone catalytique, d'au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité et séparé issu de l'étape b) qui peut être soit refroidi soit préchauffé, si nécessaire, soit gardé à la même température qu'en sortie de l'étape b) de séparation, permet donc d'ajuster la température du flux entrant dans ladite première zone catalytique, selon le besoin. Ainsi, l'élévation de température de la charge est provoquée par mélange avec un liquide plus chaud, et non par contact avec une paroi chauffée. Cela permet, dans le cas où l'effluent liquide hydrotraité est pré-chauffé de limiter localement les températures élevées. En effet lors d'un chauffage dans un échangeur de chaleur ou dans

1157
33

un four, pour atteindre une température de consigne T donnée, la température côté chaud doit impérativement être supérieure à T afin de réaliser le transfert de chaleur de façon économique. Il est bien connu de l'homme du métier que le flux de chaleur à travers une paroi dépend d'abord de l'écart de température de part et d'autre de ladite paroi et de la surface d'échange. Un faible écart de température entre côté froid et chaud impliquera, pour une quantité de chaleur échangée donnée, une plus grande surface d'échange. Il en résulte une température de la paroi en contact avec le fluide froid plus élevée que la température désirée appelée communément température de peau. Un chauffage par mélange direct avec un fluide chaud permet ainsi d'éviter l'effet de température de peau et donc de limiter les zones de température élevées. Ce type de chauffe par mélange avec un liquide chaud inerte permet donc de limiter les réactions indésirables décrites ci dessus, et d'ajuster la température d'entrée du flux dans la première zone catalytique de l'étape a) de manière à amorcer la réaction d'hydrogénation des insaturations, de préférence à une température la plus basse possible, tout en contrôlant l'exothermie de ces réactions par un effet de dilution des espèces réactives.

L'énergie nécessaire à la réaction et plus précisément, l'ajustement de la température minimale nécessaire à l'activation des réactions de saturation des doubles liaisons est donc principalement atteinte en mélangeant, en amont d'une première zone catalytique, ladite charge issue de source renouvelable et un gaz riche en hydrogène, avec un recyclage de l'effluent hydrotraité liquide issu de l'étape b) de séparation, ayant éventuellement subi un ajustement de température et de préférence ayant été soit pré-chauffé soit refroidi.

Selon l'invention, un flux de gaz riche en hydrogène est mélangé à ladite charge fraîche et/ou à une partie de l'effluent liquide hydrotraité, de préférence en amont de la première zone catalytique. Le flux de gaz riche en hydrogène peut avantageusement venir d'un appoint d'hydrogène et/ou du recyclage de l'effluent gazeux issu de l'étape b) de séparation, l'effluent gazeux contenant un gaz riche en hydrogène ayant préalablement subi un ou plusieurs traitements de purification intermédiaire avant d'être recyclé et mélangé à la charge et/ou à une partie de l'effluent liquide hydrotraité.

En amont de la première zone catalytique, le flux gazeux riche en hydrogène peut avantageusement être soit chauffé soit refroidi, selon le cas.

Ainsi, le flux de gaz riche en hydrogène peut avantageusement être pré-chauffé ou refroidi, avant mélange avec une partie de l'effluent liquide hydrotraité et/ou avec la charge ou après

mélange avec une partie dudit effluent liquide hydrotraité et/ou avec la charge, de manière à ajuster la température d'entrée du flux entrant dans la première zone catalytique.

Ainsi, les conditions de températures utilisées en entrée dans la première zone catalytique de l'étape a) du procédé selon l'invention permettent d'amorcer la réaction d'hydrogénation des insaturations tout en contrôlant l'exothermie de ces réactions, de sorte que la variation de température entre le flux entrant, comprenant ladite charge en mélange avec au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) et un gaz riche en hydrogène, et l'effluent sortant la première zone réactionnelle est avantageusement limité entre 50 à 60°C.

Ainsi, l'effluent sort de la première zone catalytique à une température avantageusement comprise entre 200 et 320°C, de préférence comprise entre 230 et 290°C, de manière très préférée comprise entre 230 et 280°C et de manière plus préférée comprise entre 230 et 270°C et de manière encore plus préférée, la température n'excède pas 260°C.

Ce principe permet ainsi d'opérer à température réduite en tête de la première zone catalytique et donc d'abaisser globalement le niveau moyen de température de la zone réactionnelle ce qui favorise les réactions d'hydrogénolyse donc le rendement en base gazole et/ou kérosène.

Le taux d'hydrogénation des insaturations des triglycérides de la charge en sortie de la première zone catalytique, c'est à dire la saturation de ladite charge ainsi obtenue est suivie par la mesure de l'indice d'iode selon la norme NF ISO 3961. Le taux d'hydrogénation des insaturations de ladite charge est avantageusement comprise entre 70 et 80% molaire c'est à dire que 80% du nombre des insaturations présentes dans la charge initiale sont saturées.

La chaleur dégagée par la saturation des doubles liaisons permettent d'élever la température du milieu réactionnel et d'amorcer les réactions de désoxygénation par les mécanismes d'hydrodésoxygénation et décarboxylation/décarbonylation dans ladite première zone catalytique.

Le taux de désoxygénation en pourcentage molaire est suivi par la mesure de la concentration en oxygène par analyse élémentaire.

Dans la première zone catalytique, les conditions opératoires utilisées permettent d'atteindre un taux de désoxygénation compris entre 30 et 50% et de préférence entre 35 et 40% molaire c'est à dire que 30 à 50% mol de l'oxygène présent est converti.

118
34

Selon l'invention, une étape a) d'hydrotraitement comprend au moins deux zones catalytiques et de préférence, l'étape a) comprend deux zones catalytiques.

5 Le catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans la première zone catalytique de l'étape a) du procédé selon l'invention comprend avantageusement une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VI B et un support choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ledit support peut également
10 avantageusement renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. De manière préférée, le support est constitué d'alumine et de manière très préférée d'alumine η , δ ou γ .

De préférence, ledit catalyseur comprend avantageusement au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le
15 molybdène et le tungstène, pris seuls ou en mélange.

Ledit catalyseur utilisé dans la première zone catalytique de l'étape a) du procédé selon l'invention peut également avantageusement contenir au moins un élément dopant choisi parmi le phosphore et le bore. Cet élément peut être avantageusement introduit dans la matrice ou de préférence être déposé sur le support. On peut également avantageusement
20 déposer du silicium sur le support, seul ou avec le phosphore et/ou le bore et/ou le fluor.

La teneur en poids d'oxyde dudit élément dopant est avantageusement inférieure à 20 % et de manière préférée inférieure à 10 % et elle est habituellement avantageusement d'au moins 0.001 %.

Les métaux des catalyseurs utilisés dans la première zone catalytique de l'étape a) du procédé selon l'invention sont avantageusement des métaux sulfurés ou des phases
25 métalliques.

Dans le cas où les métaux sont sulfurés, les méthodes de sulfuration sont les méthodes classiques, connues de l'homme du métier.

30 Un catalyseur préféré utilisé dans la première zone catalytique de l'étape a) du procédé selon l'invention est avantageusement un catalyseur massif ou supporté comprenant une phase active constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, lesdits éléments étant sous forme sulfure et le rapport atomique du métal (ou

métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095.

5 On appelle phase active, la phase contenant le ou les éléments sous forme sulfure des groupes des métaux, en l'occurrence la phase active du catalyseur utilisée dans la première étape d'hydrotraitement a) est constituée d'au moins un élément sulfuré du groupe VIB et d'au moins un élément sulfuré du groupe VIII.

10 Conformément à la présente invention, le catalyseur mis en œuvre dans la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention peut être supporté. Il comporte avantageusement un support minéral amorphe de préférence choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux et de préférence ledit support est l'alumine. Ledit support peut également avantageusement renfermer d'autres composés tels que par
15 exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone et l'oxyde de titane.

De manière préférée, le support minérale amorphe est constitué uniquement d'alumine et de manière très préférée uniquement d'alumine η , δ ou γ . Ainsi, dans ce mode de réalisation préféré, ledit support ne contient aucun autre composé et est constitué à 100% d'alumine.

20 Conformément au procédé selon l'invention, la phase active dudit catalyseur sous forme supporté ou massique est constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, ledit élément du groupe VIB étant choisi parmi le molybdène et le tungstène et de préférence, ledit élément du groupe VIB est le molybdène et ledit élément du groupe VIII est choisi parmi le nickel et le cobalt et de préférence ledit élément du groupe VIII
25 est le nickel.

Conformément au procédé selon l'invention, le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, de préférence compris entre 0,01 et 0,08, de manière préférée entre 0,01 et 0,05 et de manière très préférée entre 0,01 et 0,03.

30 De préférence, le métal du groupe VIB est le molybdène et le métal du groupe VIII est le nickel et le rapport atomique du métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB, c'est à dire le rapport atomique Ni/Mo, est strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, de préférence compris entre 0,01 et 0,08, de manière préférée entre 0,01 et 0,05 et de manière très préférée entre 0,01 et 0,03.

119
35

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supportée, la teneur en oxyde d'élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 1 % et 30 % poids par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence comprise entre 10 et 25 % poids, de manière très préférée entre 15 % et 25 % poids et de manière encore plus préférée entre 17 et 23% poids et la teneur en oxyde d'élément du groupe VIII est avantageusement strictement supérieure à 0 % et inférieure à 1,5 % poids par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence comprise entre 0,05 % et 1,1 % poids, de manière très préférée entre 0,07 % et 0,65 % poids et de manière encore plus préférée entre 0,08 et 0,36% poids.

10

La valeur minimale du rapport atomique Ni/Mo égal à 0,01, pour une teneur en oxyde de molybdène de 1% poids, dans le cadre de l'invention, correspond à une teneur en nickel de 50 ppm poids, détectable par les techniques usuelles d'analyse élémentaire par ICP (Inductively coupled plasma ou selon la terminologie française par plasma inductif), ladite limite de détection du nickel étant de l'ordre du ppm.

15

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, les teneurs en oxyde des éléments des groupes VIB et VIII sont définies par les rapports atomiques du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB définis selon l'invention.

20 Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement supérieure à 95,3% et strictement inférieure à 100% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est avantageusement strictement supérieur à 0 et inférieure à 4,7% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

25

Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB compris entre 0,01 et 0,08, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 96 et 99,4% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,6 et 4% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

30

Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB compris entre 0,01 et 0,05, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 97,4 et 99,4% poids en équivalent oxyde de l'élément du

groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,6 et 2,6% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB compris entre 0,01 et 0,03, la teneur en élément du groupe VIB est
 5 avantageusement comprise entre 98,4 et 99,4% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,6 et 1,6% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

De préférence, et dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supporté, ledit catalyseur comprend également au moins un élément dopant choisis parmi le phosphore, le fluor, le silicium et le bore et de préférence, l'élément dopant est le phosphore, afin d'atteindre un
 10 niveau de conversion élevé tout en maintenant une sélectivité de réaction pour la voie d'hydrodésoxygénation. De préférence, et dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supporté, ledit élément dopant est avantageusement déposé sur le support. On peut également avantageusement déposer du silicium sur le support, seul ou avec le phosphore
 15 et/ou le bore et/ou le fluor.

Il est connu de l'homme de l'art que ces éléments ont des effets indirects sur l'activité catalytique : une meilleure dispersion de la phase active sulfurée et une augmentation de l'acidité du catalyseur favorable aux réactions d'hydrotraitement (Sun et al, Catalysis Today 86(2003) 173).

20 Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supportée, la teneur en élément dopant, ledit élément dopant étant de préférence le phosphore, est avantageusement strictement supérieure à 0,5% et inférieure à 8 % poids d'oxyde P_2O_5 par rapport à la masse totale du catalyseur et de préférence supérieure à 1% et inférieure à 8% et de manière très préférée supérieure à 3% et inférieure à 8% poids.

25 Dans le cas de l'utilisation de catalyseur supporté, la fonction hydrogénante peut être introduite sur ledit catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec etc....

30 Conformément à la présente invention, ledit catalyseur peut alternativement être massique, dans ce cas, ledit catalyseur ne contient pas de support.

Le catalyseur utilisé dans la première zone catalytique du procédé selon l'invention, dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, peut également avantageusement contenir

36/120

au moins un élément dopant choisis parmi le phosphore, le fluor, le silicium et le bore et de préférence, l'élément dopant est le phosphore, afin d'atteindre un niveau de conversion élevé tout en maintenant une sélectivité de réaction pour la voie d'hydrodésoxygénation.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, ledit élément dopant est
5 avantageusement déposé sur la phase active.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, la teneur en élément dopant, ledit élément dopant étant de préférence le phosphore, est avantageusement strictement supérieure à 0,5% et inférieure à 8 % poids d'oxyde P_2O_5 par rapport à la masse totale du catalyseur et de préférence supérieure à 1% et inférieure à 8% et de manière très préférée
10 supérieure à 3% et inférieure à 8% poids.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, il est obtenu à partir de toutes méthodes de synthèse connues de l'homme du métier telles que la sulfuration directe des précurseurs oxydes et la décomposition thermique de thio sel métallique.

L'utilisation d'un tel catalyseur préféré permet l'obtention d'une sélectivité très élevée pour les réactions d'hydrodésoxygénation et permet de limiter les réactions de décarboxylation /
15 décarbonylation et ainsi de limiter les inconvénients engendrés par la formation d'oxydes de carbone.

La réaction d'hydrodésoxygénation conduit à la formation d'eau par consommation d'hydrogène et à la formation d'hydrocarbures de nombre de carbone égal à celui des chaînes d'acides gras initial. L'effluent issu de l'hydrodésoxygénation comporte des composés hydrocarbures pairs, tels que les hydrocarbures C_{14} à C_{24} et sont largement
20 majoritaires par rapport aux composés hydrocarbures impairs, tels que C_{15} à C_{23} , obtenu par les réactions de décarbonylation/décarboxylation.

La sélectivité pour la voie hydrodésoxygénation est mise en évidence et est définie par la mesure du rapport du nombre de mole de paraffines paires dans la coupe $150^\circ C+$ sur le nombre de mole totale de paraffines dans la coupe $150^\circ C+$.

30 Sélectivité HDO (%) = $100 \times (\text{nombre de mole de paraffines paires dans la coupe } 150^\circ C+) / [\text{nombre de mole de paraffines paires dans la coupe } 150^\circ C+ + \text{nombre de mole de paraffines impaires dans la coupe } 150^\circ C+]$

Les nombres de mole de paraffines paires dans la coupe $150^\circ C+$ et le nombre de mole de paraffines impaires dans la coupe $150^\circ C+$ permettant d'accéder à la sélectivité pour la voie

hydrodésoxygénation sont obtenus par analyse chromatographique en phase gazeuse des effluents liquides de réaction valorisable en carburant. La technique de mesure par analyse chromatographique en phase gazeuse est une méthode connue de l'homme du métier.

Dans la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention, la sélectivité pour la voie hydrodésoxygénation est avantageusement supérieure à 80%.

Ainsi, la sélectivité pour la voie décarboxylation / décarbonylation qui est mise en évidence est définie par la mesure du rapport du nombre de mole de paraffines impaires dans la coupe 150°C+ sur le nombre de mole totale de paraffines dans la coupe 150°C+ soit :

$$\text{Sélectivité DCO (\%)} = 100 \times \frac{\text{nombre de mole de paraffines impaires dans la coupe 150°C+}}{\text{nombre de mole de paraffines paires dans la coupe 150°C+} + \text{nombre de mole de paraffines impaires dans la coupe 150°C+}}$$

est avantageusement inférieur à 20%.

Dans le mode de réalisation préféré ou le catalyseur utilisé dans la première zone catalytique de l'étape a) du procédé selon l'invention est un catalyseur massique ou supporté comprenant une phase active constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, lesdits éléments étant sous forme sulfure et le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, la sélectivité pour la voie hydrodésoxygénation est avantageusement supérieure à 90% et de préférence supérieure à 95%.

Ainsi, dans ce cas, la sélectivité pour la voie décarboxylation / décarbonylation est avantageusement inférieure à 10% et de préférence inférieure à 5%.

Les réactions dans la première zone catalytique de l'étape d'hydrotraitement a) sont avantageusement mises en oeuvre à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, de manière préférée entre 3 MPa et 10 MPa et de manière encore plus préférée entre 3 MPa et 6 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹. Le flux entrant dans la première zone catalytique, comprenant ladite charge en mélange avec au moins une partie d'un effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b), et un gaz riche en hydrogène est mise au contact du catalyseur en présence d'hydrogène. La quantité d'hydrogène mélangé à la charge ou à l'effluent hydrotraité ou au mélange des deux à l'entrée de la première zone catalytique est telle que le ratio hydrogène/charge est compris entre 200 et 2000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge, de manière préférée compris entre 200 et 1800 et de manière très préférée entre 500 et 1600 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.

121
35

Les charges issues de sources renouvelables comportent généralement également différentes impuretés et notamment des hétéroatomes tels que l'azote. Les teneurs en azote rencontrées comprises entre 1 et 100 ppm poids pour les huiles végétales, mais peuvent atteindre 1% poids sur des charges particulières telles que certaines graisses animales.

- 5 Or, l'azote est un poison des catalyseurs d'hydroisomérisation éventuellement mis en oeuvre en aval du procédé de traitement selon l'invention dans le but d'obtenir une base gazole de bonne qualité et/ou une coupe kérosène aux spécifications.

Une des façons d'enlever l'azote est de mettre en oeuvre une réaction d'hydrodézazotation pour transformer les molécules azotées en ammoniac facilement éliminable.

- 10 Le niveau de température atteint après la saturation des doubles liaisons et la désoxygénation, qui a été volontairement limité comme expliqué ci dessus, n'est pas suffisant pour permettre l'hydrodézazotation.

De plus, l'hydrodézazotation est une réaction caractérisée par une cinétique relativement lente, ce qui nécessite des niveaux de température élevés pour atteindre une conversion

- 15 quasi-totale, pour des temps de séjours raisonnables, et donc des conditions plus sévères que l'hydrodésoxygénation et la décarboxylation/décarbonylation.

Le niveau de température nécessaire à l'hydrodézazotation est apportée, selon l'invention, en injectant au moins une partie d'un effluent liquide hydrotraité, préalablement préchauffé à

20 travers au moins un échangeur et/ou à travers au moins un four ou tout autre méthode de chauffage connu de l'homme du métier telle que par exemple les micro-ondes, dans la ou les zones catalytiques suivants la première.

- 25 Conformément au procédé selon l'invention, l'effluent issu de la première zone catalytique est ensuite introduit, en mélange avec au moins une partie d'un effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) et préchauffé, dans la ou les zones catalytiques suivantes et de préférence dans la zone catalytique suivante appelée deuxième zone catalytique, à une température comprise entre 260 et 320 °C, de manière préférée à une température comprise entre 280 et 320°C et de manière encore plus préférée à une température supérieure à 300°C, selon
- 30 l'étape a) d'hydrotraitement.

Au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) est donc préalablement pré-chauffé par passage éventuel dans au moins un échangeur et/ou au moins un four ou tout autre moyen de chauffage connu de l'homme du métier, avant d'être recyclé en tête de

chaque zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement suivant la première zone catalytique, de manière à ajuster la température dudit effluent liquide hydrotraité et recyclé et à amener le mélange de l'effluent issu de la première zone catalytique avec au moins une partie dudit effluent liquide hydrotraité aux conditions de température favorisant la réaction d'hydrodézazotation.

La mise en oeuvre du recycle d'au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité, préalablement pré-chauffé, en tête de chaque zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement suivant la première zone catalytique, permet donc de chauffer de manière indirecte l'effluent issu de la première zone catalytique et d'ajuster la température d'entrée des zones catalytiques suivantes à une température comprise entre 260 et 320 °C, de manière à se placer dans des conditions de températures favorables à la réaction d'hydrodézazotation et à réaliser la désoxygénation de l'effluent partiellement désoxygéné.

Un autre flux de chauffage est avantageusement constitué d'un effluent gazeux riche en hydrogène provenant de l'appoint en hydrogène et/ou de l'effluent gazeux issu de l'étape b) de séparation. Au moins une partie de cet effluent gazeux riche en hydrogène provenant de l'appoint en hydrogène et/ou de l'effluent gazeux issu de l'étape b) de séparation est avantageusement injecté en mélange avec au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) ou séparément, en tête de chaque zone catalytique de l'étape a) suivant la première zone catalytique et de préférence en tête de la deuxième zone catalytique. Le flux gazeux riche en hydrogène peut donc être avantageusement soit pré-chauffé en mélange avec au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité soit pré-chauffé séparément avant mélange de préférence par passage éventuel dans au moins un échangeur et/ou au moins un four ou tout autre moyen de chauffage connu de l'homme du métier.

Grâce aux différents flux de chauffage, les conditions de température utilisées dans les zones catalytiques suivants la première sont plus favorables à la cinétique d'hydrodézazotation que les conditions de température utilisées dans la première zone catalytique et permettent également de réaliser en majorité les réactions de désoxygénation.

Le taux de desoxygénation est suivi par la mesure de la concentration en oxygène par analyse élémentaire.

38122

Dans la ou les zones catalytiques suivant la première zone catalytique, les conditions opératoires utilisées permettent d'atteindre un taux de desoxygénation supérieur à 60% et de préférence supérieur à 90%, soit un taux de desoxygénation global (par HDO et DCO confondue) sur l'ensemble des zones visé entre 80 et 100% et de préférence entre 95 et 100%, et permettent d'atteindre à l'issue de la ou les zones catalytiques suivant la première zone catalytique et de préférence de la deuxième zone catalytique, une teneur en azote dans l'effluent hydrotraité inférieure à 5 ppm, de préférence inférieure à 2 ppm et de manière très préférée, inférieure à 1 ppm, la teneur en azote étant mesurée selon la norme ASTM D4629-2002.

Conformément à l'invention, le catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans la ou les zones catalytiques suivants la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention et de préférence la deuxième zone catalytique est un catalyseur massique ou supporté comprenant une phase active constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, lesdits éléments étant sous forme sulfure et le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095.

On appelle phase active, la phase contenant le ou les éléments sous forme sulfure des groupes des métaux, en l'occurrence la phase active du catalyseur utilisée dans la première étape d'hydrotraitement a) est constituée d'au moins un élément sulfuré du groupe VIB et d'au moins un élément sulfuré du groupe VIII.

Conformément à la présente invention, le catalyseur mis en œuvre dans la deuxième zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention peut être supporté. Il comporte avantageusement un support minéral amorphe de préférence choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux et de préférence ledit support est l'alumine. Ledit support peut également avantageusement renfermer d'autres composés tels que par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone et l'oxyde de titane.

De manière préférée, le support minérale amorphe est constitué uniquement d'alumine et de manière très préférée uniquement d'alumine η , δ ou γ . Ainsi, dans ce mode de réalisation préféré, ledit support ne contient aucun autre composé et est constitué à 100% d'alumine.

Conformément au procédé selon l'invention, la phase active dudit catalyseur sous forme supporté ou massique est constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, ledit élément du groupe VIB étant choisi parmi le molybdène et le tungstène et de préférence, ledit élément du groupe VIB est le molybdène et ledit élément du groupe VIII est choisi parmi le nickel et le cobalt et de préférence ledit élément du groupe VIII est le nickel.

Conformément au procédé selon l'invention, le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, de préférence compris entre 0,01 et 0,08, de manière préférée entre 0,01 et 0,05 et de manière très préférée entre 0,01 et 0,03.

De préférence, le métal du groupe VIB est le molybdène et le métal du groupe VIII est le nickel et le rapport atomique du métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB, c'est à dire le rapport atomique Ni/Mo, est strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, de préférence compris entre 0,01 et 0,08, de manière préférée entre 0,01 et 0,05 et de manière très préférée entre 0,01 et 0,03.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supportée, la teneur en oxyde d'élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 1 % et 30 % poids par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence comprise entre 10 et 25 % poids, de manière très préférée entre 15 % et 25 % poids et de manière encore plus préférée entre 17 et 23% poids et la teneur en oxyde d'élément du groupe VIII est avantageusement strictement supérieure à 0 % et inférieure à 1,5 % poids par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence comprise entre 0,05 % et 1,1 % poids, de manière très préférée entre 0,07 % et 0,65 % poids et de manière encore plus préférée entre 0,08 et 0,36% poids.

La valeur minimale du rapport atomique Ni/Mo égal à 0,01, pour une teneur en oxyde de molybdène de 1% poids, dans le cadre de l'invention, correspond à une teneur en nickel de 50 ppm poids, détectable par les techniques usuelles d'analyse élémentaire par ICP (Inductively coupled plasma ou selon la terminologie française par plasma inductif), ladite limite de détection du nickel étant de l'ordre du ppm.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, les teneurs en oxyde des éléments des groupes VIB et VIII sont définies par les rapports atomiques du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB définis selon l'invention.

Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement supérieure à 95,3% et strictement inférieure à 100% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est

5 avantageusement strictement supérieur à 0 et inférieure à 4,7% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB compris entre 0,01 et 0,08, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 96 et 99,4% poids en équivalent oxyde de l'élément du

10 groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,6 et 4% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB compris entre 0,01 et 0,05, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 97,4 et 99,4% poids en équivalent oxyde de l'élément du

15 groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,6 et 2,6% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB compris entre 0,01 et 0,03, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 98,4 et 99,4% poids en équivalent oxyde de l'élément du

20 groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,6 et 1,6% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

De préférence, et dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supporté, ledit catalyseur comprend également au moins un élément dopant choisis parmi le phosphore, le fluor, le silicium et le bore et de préférence, l'élément dopant est le phosphore, afin d'atteindre un

25 niveau de conversion élevé tout en maintenant une sélectivité de réaction pour la voie d'hydrodésoxygénation. De préférence, et dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supporté, ledit élément dopant est avantageusement déposé sur le support. On peut également avantageusement déposer du silicium sur le support, seul ou avec le phosphore

30 et/ou le bore et/ou le fluor.

Il est connu de l'homme de l'art que ces éléments ont des effets indirects sur l'activité catalytique : une meilleure dispersion de la phase active sulfurée et une augmentation de l'acidité du catalyseur favorable aux réactions d'hydrotraitement (Sun et al, Catalysis Today 86(2003) 173).

Dans le cas ou ledit catalyseur est sous forme supportée, la teneur en élément dopant, ledit élément dopant étant de préférence le phosphore, est avantageusement strictement supérieure à 0,5% et inférieure à 8 % poids d'oxyde P_2O_5 par rapport à la masse totale du catalyseur et de préférence supérieure à 1% et inférieure à 8% et de manière très préférée supérieure à 3% et inférieure à 8% poids.

Dans le cas de l'utilisation de catalyseur supporté, la fonction hydrogénante peut être introduite sur ledit catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec etc....

Conformément à la présente invention, ledit catalyseur peut alternativement être massique, dans ce cas, ledit catalyseur ne contient pas de support.

Le catalyseur utilisé dans la deuxième zone catalytique du procédé selon l'invention, dans le cas ou ledit catalyseur est sous forme massique, peut également avantageusement contenir au moins un élément dopant choisis parmi le phosphore, le fluor, le silicium et le bore et de préférence, l'élément dopant est le phosphore, afin d'atteindre un niveau de conversion élevé tout en maintenant une sélectivité de réaction pour la voie d'hydrodésoxygénation.

Dans le cas ou ledit catalyseur est sous forme massique, ledit élément dopant est avantageusement déposé sur la phase active.

Dans le cas ou ledit catalyseur est sous forme massique, la teneur en élément dopant, ledit élément dopant étant de préférence le phosphore, est avantageusement strictement supérieure à 0,5% et inférieure à 8 % poids d'oxyde P_2O_5 par rapport à la masse totale du catalyseur et de préférence supérieure à 1% et inférieure à 8% et de manière très préférée supérieure à 3% et inférieure à 8% poids.

Dans le cas ou ledit catalyseur est sous forme massique, il est obtenu à partir de toutes méthodes de synthèse connues de l'homme du métier telles que la sulfuration directe des précurseurs oxydes et la décomposition thermique de thiosel métallique.

Le catalyseur mis en œuvre dans la deuxième zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention peut avantageusement être identique ou différent de celui utilisé dans la première zone catalytique de l'étape a) et de préférence identique.

L'utilisation d'un tel catalyseur préféré permet l'obtention dans la deuxième zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention d'une sélectivité très élevée pour les réactions d'hydrodésoxygénation et permet de limiter les réactions de décarboxylation / décarbonylation et ainsi de limiter les inconvénients engendrés par la formation d'oxydes de carbone.

Dans la deuxième zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement du procédé selon l'invention, la sélectivité pour la voie hydrodésoxygénation est avantageusement supérieure à 90% et de préférence supérieure à 95%.

10 Ainsi, dans ce cas, la sélectivité pour la voie décarboxylation / décarbonylation avantageusement inférieure à 10% et de préférence inférieure à 5%.

15 Selon l'invention, les métaux des catalyseurs utilisés dans la deuxième zone catalytique de l'étape a) du procédé selon l'invention sont des métaux sulfurés, les méthodes de sulfuration sont les méthodes classiques, connues de l'homme du métier.

20 Les réactions dans la ou les zones catalytiques suivantes la première zone catalytique sont avantageusement mises en oeuvre à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, de manière préférée entre 3 MPa et 10 MPa et de manière encore plus préférée entre 3 MPa et 6 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ et 10 h^{-1} et de préférence entre $0,2$ et 5 h^{-1} . La quantité totale d'hydrogène mélangée à l'entrée de la deuxième zone catalytique à l'effluent de la première zone ou à la partie de l'effluent liquide hydrotraité ou au mélange des deux est telle que le ratio hydrogène/hydrocarbures entrant dans la ou les zones catalytiques suivantes la première est compris entre 200 et 2000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge, de manière préférée compris entre 200 et 1800 et de manière très préférée entre 500 et 1600 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.. Pour atteindre ces conditions un flux de gaz riche en hydrogène est mélangé au flux en amont de la deuxième zone catalytique. Le flux de gaz riche en hydrogène peut avantageusement venir d'un appoint d'hydrogène et/ou du recyclage de l'effluent gazeux issu de l'étape b) de séparation, l'effluent gazeux contenant un gaz riche en hydrogène ayant préalablement subi un ou plusieurs traitements de purification intermédiaire avant d'être recyclé et mélangé.

Par ailleurs, la minimisation des flux à l'entrée de la ou les zones catalytiques suivantes la première limite la dilution des composés azotés. La minimisation du recyclage liquide est

donc favorable à la cinétique d'hydrodézazotation puisque celle ci est fonction de la concentration en composés azotés. Il y a donc un intérêt à minimiser le recycle de liquide hydrotraité.

On définit le taux de recycle global du procédé selon l'invention par le rapport du débit massique de produit hydrotraité recyclé total en kilogramme sur le débit massique de charge fraîche en kilogrammes.

Le taux de recycle global du procédé selon l'invention est avantageusement compris entre 1 et 5 et de préférence entre 0,5 et 4, de manière préférée entre 0,5 et 3 et de manière très préférée, strictement inférieur à 3.

L'utilisation de taux de recycle globaux faibles est permise grâce à une utilisation avantageuse des chaleurs de réactions, associée à une température en entrée de chaque zone catalytique la plus faible possible. La minimisation du débit hydraulique dans la première zone catalytique conduit à des coûts d'investissements et des coûts opératoires significativement réduits.

Par ailleurs, la minimisation du taux de recycle dans l'unité conduisant à une dilution des composés azotés plus faible, associée à une température élevée permise grâce à l'apport de flux chaud en entrée de la deuxième zone catalytique, conduit à une cinétique d'hydrodézazotation plus élevée et permet donc une quantité de catalyseur optimisée.

Le contrôle de la température et du débit de recyclage de liquide chaud ou très chaud en entrée de chaque zone catalytique permet d'assurer la flexibilité du procédé en apportant la chaleur nécessaire au démarrage des réactions tout en contrôlant l'élévation de température. En effet, une partie de l'énergie dégagée par les réactions mises en oeuvre servira à chauffer à la fois la charge et le recycle. Il en résulte une élévation de température plus faible. Le contrôle de l'élévation de température du milieu réactionnel permet d'agir sur la cinétique des réactions elles-mêmes exothermiques. Cela permet de limiter les risques d'emballement pour une opération en toute sécurité et permet d'obtenir la conversion souhaitée dans chaque zone catalytique.

De préférence, les différentes zones catalytiques de l'étape a) d'hydrotraitement se situent dans un seul ou plusieurs réacteurs et de manière préférée, dans un seul réacteur.

41/25

Dans le cas où elles se situent dans un seul réacteur, les différentes zones catalytiques sont constituées par plusieurs lits catalytiques, éventuellement séparés par des zones de quenches liquide ou gazeux.

- 5 De préférence, l'étape a) comprend deux zones catalytiques se situant dans un seul ou dans deux réacteurs. La première zone catalytique est avantageusement une zone d'hydrogénation dans laquelle la majorité des doubles liaisons sont hydrogénées et la chaleur dégagée par la réaction d'hydrogénation est avantageusement utilisée pour amorcer les réactions de déoxygenation et la deuxième zone catalytique est avantageusement une
- 10 zone de déoxygenation (décarboxylation et hydrodeoxygenation) et d'hydrodénituration dans laquelle la majorité des réactions de déoxygenation et d'hydrodénituration se produit.

Étape b)

- Conformément à l'étape b) du procédé selon l'invention, l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement subit une étape permettant la séparation d'un effluent gazeux et d'un effluent liquide hydrotraité dont au moins une partie est recyclé en tête de chaque zone catalytique de l'étape a).
- 15

- L'effluent gazeux contient majoritairement de l'hydrogène, du monoxyde et dioxyde de carbone, des hydrocarbures légers de 1 à 5 atomes de carbone et de la vapeur d'eau. Le but de cette étape est donc de séparer les gaz du liquide, et notamment, de récupérer les gaz riches en hydrogène et au moins un effluent liquide hydrotraité ayant de manière très
- 20
- préférée, une teneur en azote inférieure à 1 ppm poids.

- Au moins une partie de l'effluent gazeux riche en hydrogène issu de l'étape b) de séparation et ayant subi de préférence un traitement de purification visant à déconcentrer les impuretés issues des réactions présentes dans l'effluent gazeux au moment de l'étape b) de
- 25
- séparation, peut avantageusement être injecté soit en mélange avec au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) soit séparément, en tête de chaque zone catalytique de l'étape a).

- 30 L'étape de séparation peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison de un ou plusieurs séparateurs haute et/ou basse pression, et/ou d'étapes de distillation et/ou de stripping haute et/ou basse pression.

L'effluent liquide hydrotraité est essentiellement constitué de n-paraffines qui peuvent être incorporées au pool gazole et/ou au pool kérosène. De manière à améliorer les propriétés à froid de cet effluent liquide hydrotraité, une étape d'hydroisomérisation est nécessaire pour transformer les n-paraffines en paraffines branchées présentant de meilleures propriétés à froid .

Au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité non recyclé et de préférence la totalité subit ensuite une étape optionnelle d'hydroisomérisation en présence d'un catalyseur d'hydroisomérisation sélective.

L'étape d'hydroisomérisation est avantageusement mise en oeuvre dans un réacteur séparé.

Les catalyseurs d'hydroisomérisation utilisés sont avantageusement de type bifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante.

Le catalyseur d'hydroisomérisation comprend avantageusement au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB en tant que fonction hydrodéshydrogénante et au moins un tamis moléculaire ou un support minéral amorphe en tant que fonction hydroisomérisante.

Le catalyseur d'hydroisomérisation comprend avantageusement soit au moins un métal noble du groupe VIII de préférence choisi parmi le platine ou le palladium, actifs sous leur forme réduite, soit au moins un métal du groupe VIB, de préférence choisi parmi le molybdène ou le tungstène, en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, utilisés de préférence sous leur forme sulfurée.

Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur totale en métal noble du catalyseur d'hydroisomérisation utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention, est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 0,1 et 4% en poids et de manière très préférée entre 0,2 et 2% en poids.

De préférence, le catalyseur d'hydroisomérisation comprend le platine ou le palladium et de manière préférée, le catalyseur d'hydroisomérisation comprend le platine.

Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VIB du catalyseur d'hydroisomérisation utilisé dans l'étape c) du procédé selon l'invention, est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 10 et 35 % en poids et de manière très préférée entre 15 et 30 % en poids et la teneur en métal du groupe VIII dudit catalyseur est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 1 et 8 % en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6 % en poids.

10

La fonction hydro/déshydrogénante métallique peut avantageusement être introduite sur ledit catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par échange.

15 Selon un mode de réalisation préféré, ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un support minéral amorphe en tant que fonction hydroisomérisante, ledit un support minéral amorphe étant choisi parmi les silice-alumines et alumines silicées et de manière préférée les silice alumines.

20 Un catalyseur d'hydroisomérisation préféré comprend une phase active à base de nickel et de tungstène et un support minéral amorphe silice alumines, ledit catalyseur étant de préférence sous forme sulfure.

25 Selon un autre mode de réalisation préféré, ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un tamis moléculaire, de préférence au moins un tamis moléculaire zéolithique et de manière plus préférée, au moins un tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel en tant que fonction hydroisomérisante.

30 Les tamis moléculaires zéolithiques sont définis dans la classification "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier auquel se réfère également la présente demande. Les zéolithes y sont classées selon la taille de leurs ouvertures de pores ou canaux.

Les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR monodimensionnel présentent des pores ou canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (ouverture à 10 MR). Les canaux du tamis moléculaire zéolithique ayant une ouverture à 10 MR sont
 5 avantageusement des canaux monodimensionnels non interconnectés qui débouchent directement sur l'extérieur de ladite zéolithe. Les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR monodimensionnels présents dans ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprennent avantageusement du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium, le phosphore et le bore, de préférence l'aluminium. Les
 10 rapports Si/Al des zéolithes décrites ci-dessus sont avantageusement ceux obtenus à la synthèse ou bien obtenus après des traitements de désalumination post-synthèse bien connus de l'homme de l'art, tels que et à titre non exhaustif les traitements hydrothermiques suivis ou non d'attaques acides ou bien encore les attaques acides directes par des solutions d'acides minéraux ou organiques. Elles sont, de préférence, pratiquement totalement, sous
 15 forme acide, c'est-à-dire que le rapport atomique entre le cation de compensation monovalent (par exemple le sodium) et l'élément T inséré dans le réseau cristallin du solide est avantageusement inférieur à 0,1, de préférence inférieur à 0,05 et de manière très préférée inférieur à 0,01. Ainsi, les zéolithes entrant dans la composition dudit catalyseur sélectif d'hydroisomérisation sont avantageusement calcinées et échangées par au moins un
 20 traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui une fois calcinée conduisent à la forme acide desdites zéolithes.

Ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel dudit catalyseur d'hydroisomérisation est avantageusement choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques
 25 de type structural TON, tel que la NU-10, FER, tel que la ferrierite, EUO, choisis parmi la EU-1 et la ZSM-50, prises seules ou en mélange, ou les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 et EU-11, pris seul ou en mélange.

De manière préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 et COK-7, pris seul ou en
 30 mélange. De manière encore plus préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48 et ZBM-30, pris seul ou en mélange.

De manière très préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est la ZBM-30 et de manière encore plus préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR

43/27

monodimensionnel est la ZBM-30 synthétisée avec le structurant organique triéthylènetétramine.

5 La zéolithe ZBM-30 est décrite dans le brevet EP-A-46 504, et la zéolithe COK-7 est décrite dans les demandes de brevet EP 1 702 888 A1 ou FR 2 882 744 A1.

10 La zéolithe IZM-1 est décrite dans la demande de brevet FR-A-2 911 866 et la zéolithe ZSM 48 est décrite dans Schlenker, J.L. Rohrbaugh, W.J., Chu, P., Valyocsik, E.W. and Kokotailo, G.T. Title: The framewrok topolgy of ZSM-48: a high silica zeolite Reference: Zeolites, 5, 355-358 (1985) Material "ZSM-48".

Les zéolithes de type structural TON sont décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th Revised edition, 2001, Elsevier.

15 La zéolithe de type structural TON est décrite dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", ci-dessus cité et en ce qui concerne la zéolithe NU-10, dans les brevets EP-65400 et EP-77624.

20 La zéolithe de type structural FER est décrite dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", ci-dessus cité.

La teneur en tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est avantageusement comprise entre 5 et 95% poids, de préférence entre 10 et 90% poids, de manière plus préférée entre 15 et 85% poids et de manière très préférée entre 20 et 80% poids par rapport au catalyseur fini.

25 De préférence, ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend également un liant constitué d'une matrice minérale poreuse. Ledit liant peut avantageusement être utilisé durant l'étape de mise en forme dudit catalyseur d'hydroisomérisation.

30 De préférence, la mise en forme est réalisée avec un liant constitué d'une matrice contenant de l'alumine, sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, et de manière très préférée avec une matrice contenant de l'alumine gamma.

Les catalyseurs d'hydroisomérisation obtenus sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés

cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent avantageusement être utilisées.

5

Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation contient au moins un métal noble, le métal noble contenu dans ledit catalyseur d'hydroisomérisation doit avantageusement être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale
10 comprise entre 1 et 250 bar. Par exemple, une réduction consiste en un palier à 150°C de deux heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de deux heures à 450°C ; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 normaux m³ hydrogène / m³ catalyseur et la pression totale maintenue constante à 1 bar. Toute méthode de réduction ex-situ peut avantageusement être
15 envisagée.

Dans la zone d'hydroisomérisation, la charge est mise en contact, en présence d'hydrogène avec ledit catalyseur d'hydroisomérisation, à des températures et des pressions opératoires permettant avantageusement de réaliser une hydroisomérisation de la charge non
20 convertissante. Cela signifie que l'hydroisomérisation s'effectue avec une conversion de la fraction 150°C+ en fraction 150°C- inférieure à 20% en poids, de manière préférée inférieure à 10% en poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

Ainsi, l'étape optionnelle d'hydroisomérisation opère à une température comprise entre 150
25 et 500°C, de préférence entre 150°C et 450°C, et de manière très préférée, entre 200 et 450°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, de préférence entre 2 MPa et 10 MPa et de manière très préférée, entre 1 MPa et 9 MPa, à une vitesse volumique horaire avantageusement comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière très préférée, entre 0,5 et 5 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique
30 hydrogène/hydrocarbures est avantageusement compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge, entre 100 et 1000 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge et de manière préférée entre 150 et 1000 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge.

De manière préférée, l'étape d'hydroisomérisation éventuelle opère à co-courant.

128
44

L'effluent hydroisomérisé est ensuite avantageusement soumis au moins en partie, et de préférence en totalité, à une ou plusieurs séparations. Le but de cette étape est de séparer les gaz du liquide, et notamment, de récupérer les gaz riches en hydrogène pouvant contenir également des légers tels que la coupe $C_1 - C_4$, au moins une coupe gazole (coupe 5 250°C+) et kérosène (coupe 150-250°C) de bonne qualité et une coupe naphta. La valorisation de la coupe naphta n'est pas l'objet de la présente invention, mais cette coupe peut avantageusement être envoyée dans une unité de vapocraquage ou de reformage catalytique.

10 Les produits, base gazole et kérosène, obtenus selon le procédé selon l'invention et en particulier après hydroisomérisation sont dotés d'excellentes caractéristiques.

La base gazole obtenu, après mélange avec un gazole pétrolier issu de charge renouvelable telles que le charbon ou la biomasse lignocellulosique, et/ou avec un additif, est d'excellente qualité :

- 15
- sa teneur en soufre est inférieure à 10 ppm poids.
 - sa teneur en aromatiques totaux est inférieure à 5% poids, et la teneur en polyaromatiques inférieure à 2% poids.
 - l'indice de cétane est excellent, supérieur à 55.
 - la densité est inférieure à 840 kg/m³, et le plus souvent supérieure à 820 kg/m³.
- 20
- Sa viscosité cinématique à 40°C est 2 à 8 mm²/s.
 - ses propriétés de tenue à froid sont compatibles avec les normes en vigueur, avec une température limite de filtrabilité inférieure à -15°C et un point de trouble inférieur à -5°C.

25 La coupe kérosène obtenue, après mélange avec un kérosène pétrolier issu de charge renouvelable telles que le charbon ou la biomasse lignocellulosique et/ou avec un additif présente les caractéristiques suivantes :

- une densité comprise entre 775 et 840 kg/m³
 - une viscosité à -20°C inférieure à 8 mm²/s
 - un point de disparition de cristaux inférieur à -47°C
- 30
- un point éclair supérieur à 38°C
 - un point de fumée supérieur à 25 mm.

Description des figures

La figure 1 illustre un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, non limitatif, dans lequel l'étape a) comprend deux zones catalytiques se situant dans deux réacteurs.

- 5 La charge fraîche (1) est introduite en mélange avec une partie de l'effluent liquide hydrotraité (14) issu de la zone de séparation (60) via la conduite (3). Du gaz riche en hydrogène est mélangé via la conduite (17) à la charge fraîche. Le gaz riche en hydrogène (17) vient d'un appoint d'hydrogène (2) et de l'effluent gazeux issu de la zone de séparation (60) via la conduite (8), l'effluent gazeux ayant préalablement subi un ou plusieurs
- 10 traitements de purification intermédiaire avant d'être mélangé à la charge fraîche et recyclé via la conduite (15).

- En amont de la première zone catalytique (30), la charge fraîche, mélangée à un flux gazeux riche en hydrogène est également mélangée via la conduite (14) avec au moins une partie
- 15 de l'effluent hydrotraité issu du séparateur (60) via la conduite (11) de manière à obtenir la température visée à l'entrée de la première zone catalytique (30).

- L'effluent (4) issu de la première zone catalytique (30) est ensuite mélangé à un gaz riche en hydrogène via la conduite (19) et à au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité via la
- 20 conduite (13). Le gaz riche en hydrogène (19) est obtenu en chauffant le flux (18) provenant d'un appoint en hydrogène dans un four (80). L'effluent hydrotraité (13) est obtenu en chauffant le flux (12) issu du séparateur (60) dans un four (70) pour ajuster la température du mélange dans la conduite (5) en entrée de la deuxième zone catalytique (40).

- 25 L'effluent issu de la deuxième zone catalytique (40) via la conduite (6) subit ensuite une étape de séparation dans le séparateur (60) afin d'obtenir un effluent liquide hydrotraité (10) et un effluent gazeux (8). L'effluent gazeux (8) est un gaz riche en hydrogène dont une partie est traitée avant d'être recyclé en amont des deux zones catalytiques (30) et (40). Le flux (10) est constitué majoritairement de produit hydrotraité qui est divisé en deux flux, le
- 30 flux (11) qui est recyclé en amont des deux zones catalytiques après avoir été éventuellement préchauffé ou pas et le flux (20) qui est envoyé directement dans une unité d'hydroisomérisation non représentée sur la figure 1.

L'exemple qui suit illustre l'invention sans toutefois en limiter sa portée.

129
45**Exemple :**

L'huile de Soja est constituée majoritairement de triglycérides dont chaque molécule comporte en moyenne environ 4,7 doubles liaisons. Ce chiffre est une moyenne du nombre d'insaturations présentes par molécule de triglycérides et obtenue à partir de la composition typique en acides gras de l'huile. Ce chiffre est défini comme le ratio entre le nombre total

5 d'insaturations et le nombre de molécules de triglycérides.

L'huile de Palme est constituée majoritairement de triglycérides dont chaque molécule comporte en moyenne environ 2,1 doubles liaisons. Cette différence de nombre de doubles liaisons ou d'insaturations se traduit par des chaleurs de réactions très différentes. Ces deux

10 huiles constituent d'excellents exemples pour illustrer la flexibilité thermique du procédé.

Dans un premier réacteur adiabatique, chargé de 31 L d'un catalyseur d'hydrotraitement constituant la première zone catalytique, on introduit 50 L/h d'huile de soja de densité 920 kg/m³ présentant une teneur en azote égale à 23 ppm poids.

15 Les principales caractéristiques des charges d'huile de soja et huile de palme utilisées dans le procédé selon l'invention sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Propriétés de la charge	huile de soja	huile de palme
<i>Analyse élémentaire</i>		
S [ppm pds]	4	3
N [ppm pds]	23	15
P [ppm pds]	10	10
H [%pds]	11.4	11.9
O [%pds]	11.0	11.3
<i>Composition en acide gras (%)</i>		
12 : 0	0.10	0.25
14 : 0	0.10	1.07
16 : 0	10.28	44.21
16 : 1		0.15
17 : 1		
18 : 0	3.73	4.45
18 : 1	22.98	39.89
18 : 2	54.13	9.62
18 : 3	8.67	0.37
<i>Propriété effluent hydro traité</i>		
<i>Analyse élémentaire</i>		
S [ppm pds]	< 0.3	< 0.3
N [ppm pds]	< 0.4	< 0.4
P [ppm pds]	< 1	< 1
O [%pds]	< 0.2	< 0.2

La charge, initialement à température ambiante, est introduite dans ladite première zone catalytique en mélange avec une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) de séparation, ledit effluent ayant une température de sortie de 321°C pour l'huile de soja et une température de 326°C pour l'huile de palme, et d'un gaz riche en hydrogène, le mélange d'effluent hydrotraité et du gaz riche en hydrogène étant préalablement refroidi dans un échangeur à une température de 230°C dans le cas d'une charge huile de soja et de 260°C dans le cas d'une charge huile de Palme.

1000 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge sont introduits dans le premier réacteur en mélange préalable à l'effluent hydrotraité. Le débit de l'effluent hydrotraité introduit dans la première zone catalytique est égal à 125 L/h dans le cas de l'huile de soja et à 50 L/h dans le cas de l'huile de palme.

Ainsi, le flux entrant dans la première zone catalytique, constitué de ladite charge en mélange avec une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) et d'un gaz riche en hydrogène est introduit dans ladite première zone catalytique à une température de 200°C pour l'huile de soja pour l'huile de palme.

Le catalyseur utilisé dans première zone catalytique de l'étape d'hydrotraitement a) est un catalyseur NiMoP/alumine sulfuré comprenant 0,22 % poids de NiO, 21% poids de MoO₃ et de 5% poids de P₂O₅ supporté sur une alumine gamma. Le catalyseur présente un rapport Ni/Mo égal à 0,02.

Les catalyseurs supportés sont préparés par imprégnation à sec des précurseurs oxydes en solution puis sulfurés in-situ, à une température de 350 °C, préalablement au test à l'aide d'une charge gazole de distillation directe additivée de 2 % en poids diméthylsulfure (DMDS). Après sulfuration in situ dans l'unité sous pression, la charge issue d'une source renouvelable constituée par l'huile de soja ou l'huile de palme décrite dans le tableau 1 est envoyée dans le réacteur.

Afin de maintenir le catalyseur à l'état sulfure, on ajoute à la charge 50 ppm poids de soufre sous forme de DMDS. Dans les conditions de réactions, le DMDS est totalement décomposé pour former du méthane et de l'H₂S.

La méthode de préparation des catalyseurs ne limite pas la portée de l'invention.

Dans la première zone catalytique, la pression est maintenue à 5 MPa, la vitesse spatiale horaire est de 1.6 h⁻¹ et la quantité totale d'hydrogène est telle que le ratio hydrogène/charge est de 1000 Nm³/h/m³.

Les conditions opératoires et plus particulièrement la température de 200 °C du flux entrant dans la première zone catalytique permettent d'hydrogéner la majorité des insaturations de la charge à température réduite et la chaleur dégagée par cette réaction permet d'amorcer les réactions de désoxygénation de la charge.

- 5 Les réactions d'hydrogénation étant exothermiques, la température de sortie de la première zone catalytique est de 258°C dans le cas de l'huile de soja et de 257°C dans le cas de l'huile de palme.

10 Les taux d'hydrogénation des insaturations et le taux de désoxygénation des différentes charges dans la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement sont données dans le tableau 1.

- 15 L'effluent issu de la première zone catalytique est ensuite envoyé dans une deuxième zone catalytique située dans un deuxième réacteur chargé de 50 L d'un catalyseur d'hydrotraitement classique, en mélange avec de l'effluent hydrotraité issu de l'étape de séparation et le l'hydrogène. 500 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge sont introduits dans le deuxième réacteur en mélange préalable à l'effluent hydrotraité. Le débit de l'effluent hydrotraité introduit dans la deuxième zone catalytique est égal à 22.5 L/h dans le cas de l'huile de soja et à 12.5 L/h dans le cas de l'huile de palme.

- 20 Le mélange d'effluent hydrotraité et d'hydrogène allant vers la deuxième zone catalytique est préalablement préchauffé dans un four à une température de 427°C dans le cas de l'huile de soja et 429°C dans le cas de l'huile de Palme.

La température du flux entrant dans la deuxième zone catalytique est donc ajustée à 291°C dans le cas de l'huile de soja et 293°C dans le cas de l'huile de palme.

- 25 Le catalyseur utilisé dans la deuxième zone catalytique de l'étape d'hydrotraitement a) est identique au catalyseur utilisé dans la première zone catalytique et est un catalyseur NiMoP/alumine sulfuré comprenant 0,22 % poids de NiO, 21% poids de MoO₃ et de 5% poids de P₂O₅ supporté sur une alumine gamma. Le catalyseur présente un rapport Ni/Mo égal à 0,02.

- 30 Ledit catalyseur est préparé et sulfuré de la même manière que le catalyseur utilisé dans la première zone catalytique.

Dans la deuxième zone catalytique, la pression est maintenue à 5 MPa, la vitesse spatiale horaire est de 1 h^{-1} et la quantité totale d'hydrogène est telle que le ratio hydrogène/charge est de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$.

Les conditions de température utilisées à savoir une température du flux entrant égale à 291°C dans le cas de l'huile de soja et de 293°C dans le cas de l'huile de palme dans la deuxième zone catalytique est favorables à la cinétique d'hydrodézazotation et permettent également de réaliser en majorité les réactions de déoxygénation. La température de sortie de la deuxième zone catalytique de l'effluent hydrotraité est de 321 ° C pour l'huile de Soja, et de 326 °C pour l'huile de palme.

Le taux d'hydrogénation des insaturations, le taux de désoxygénation et la teneur en azote de l'effluent issu de la deuxième zone catalytique des différentes charges dans la deuxième zone catalytique sont données dans le tableau 2. A l'issue de l'étape a) d'hydrotraitement, l'hydrogénation des insaturations est totale, et la teneur en azote est inférieure à 0,4 ppm et la teneur en oxygène est inférieure à 0,2 %.

131
47**Tableau 2: conditions opératoires**

	Soja	Palme
Pression totale (MPa g)	5	5
H ₂ /HC global (Nm ³ /m ³)	1500	1500
vvh global (h-1)	0.6	0.6
vvh zone 1 (h-1)	1.6	1.6
vvh zone 2 (h-1)	1	1
H ₂ /HC zone 1 (Nm ³ /m ³)	1000	1000
H ₂ /HC zone 2 (Nm ³ /m ³)	500	500
Recycle global	2,95	1,25
T entrée zone 1 (°C)	200	200
T sortie zone 1 (°C)	258	257
Taux d'hydrogénation des insaturations zone 1 (% mol)	73	73
Taux de désoxygénation zone 1 (% mol)	36	35
Sélectivité en HDO zone 1	95	95
T entrée zone 2 (°C)	291	293
T sortie zone 2 (°C)	321	326
Taux d'hydrogénation des insaturations zone 2 (% mol)	100	100
Taux de désoxygénation zone 2 (% mol)	> 97	> 97
Sélectivité en HDO zone 2	95	95
teneur en azote zone 2	<0,4	<0,4

- 5 Les effluents hydrotraités sont ensuite caractérisés. Les rendements et les propriétés des différentes coupes sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3

Rendement (%pds/charge fraîche)	Cas de l'huile de Soja	Cas de l'huile de Palme
Rendement coupe C ₁ -C ₇ [%poids]	5.1	5.2
Rendement coupe 150°C – [%poids]	0	0
Rendement coupe 150°C + (gazole) [%poids]	85.4	84.3

L'utilisation de taux de recycle globaux faibles est permise grâce à une utilisation
avantageuse des chaleurs de réactions, associée à une température en entrée de chaque
5 zone catalytique la plus faible possible. La minimisation du débit hydraulique dans la
première zone catalytique conduit à des coûts d'investissements et des coûts opératoires
significativement réduits.

Par ailleurs, la minimisation du taux de recycle dans l'unité conduisant à une dilution des
composés azotés plus faible, associée à une température élevée permise grâce à l'apport de
10 flux chaud en entrée de la deuxième zone catalytique, conduit à une cinétique
d'hydrodézazotation plus élevée et permet donc une quantité de catalyseur optimisée.

Le schéma proposé constitue donc un procédé d'hydrotraitement d'huiles végétales flexible
et économique.

15 L'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement est ensuite séparé au moyen d'un strippage à
l'hydrogène, pour récupérer un effluent gazeux et un effluent liquide hydrotraité dont au
moins une partie est recyclé en tête de chaque zone catalytique de l'étape a) comme
expliqué ci dessus.

20 Dans le cas du traitement de l'huile de soja, on recycle 125 L/h de l'effluent liquide
hydrotraité vers la première zone catalytique, et 22.5 L/h vers la seconde zone catalytique.
La totalité de l'effluent liquide hydrotraité non recyclé est envoyé dans une zone
d'hydroisomérisation.

25 Dans le cas du traitement de l'huile de palme, on recycle 50 L/h de l'effluent liquide
hydrotraité vers la première zone catalytique, et 12.5 L/h vers la seconde zone catalytique.

132
SF

La totalité de l'effluent liquide hydrotraité non recyclé est envoyé dans une zone d'hydroisomérisation.

Le catalyseur d'hydroisomérisation est un catalyseur contenant un métal noble et une zéolithe 10 MR monodimensionnelle ZBM-30. Ce catalyseur est obtenu selon le mode opératoire décrit ci-après. La zéolithe ZBM-30 est synthétisée selon le brevet BASF EP-A-46504 avec le structurant organique triéthylènetétramine. La zéolithe ZBM-30 brute de synthèse est soumise à une calcination à 550 °C sous flux d'air sec durant 12 heures. La zéolithe H-ZBM-30 (forme acide) ainsi obtenue possède un rapport Si/Al de 45. La zéolithe est malaxée avec un gel d'alumine de type SB3 fourni par la société Condéa-Sasol. La pâte malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1.4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500 °C durant 2 heures sous air. La teneur pondérale H-ZBM-30 est de 20 % poids. Ensuite, les extrudés de support sont soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse du sel de platine $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 2OH^- , ils subissent ensuite une étape de maturation en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante puis calcinés durant deux heures sous air sec en lit traversé à 500°C (rampe de montée en température de 5°C/min). La teneur pondérale en platine du catalyseur fini après calcination est de 0.48%.

Les conditions opératoires de l'étape d'hydroisomérisation sont décrites ci-dessous:

- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure) = 1 h^{-1}
- pression totale de travail: 5 MPa
- rapport hydrogène / charge: 700 normaux litres / litre

La température est ajustée de manière à avoir une conversion de la fraction 150°C⁺ en fraction 150°C⁻ inférieure à 10% en poids lors de l'hydroisomérisation. Avant test, le catalyseur subit une étape de réduction dans les conditions opératoires suivantes:

- débit d'hydrogène: 1600 normaux litres par heure et par litre de catalyseur
- montée de température ambiante 120°C: 10 °C/min
- palier d'une heure à 120°C
- montée de 120°C à 450°C à 5°C/min
- palier de deux heures à 450°C
- pression : 0,1 MPa

L'effluent hydroisomérisé est ensuite caractérisé. Les rendements et les propriétés carburant sont reportés dans les tableaux 4, 5 et 6.

Tableau 4 : rendement de la section hydroisomérisation (en % poids par rapport à la charge entrant dans l'étape d'hydroisomérisation)

	Rendement (%pds)	
	Cas de l'huile de Soja	Cas de l'huile de Palme
Rendement coupe C ₁ -C ₄ [%poids]	1	1
Rendement coupe 150°C- (coupe naphta [%poids])	9,2	8,8
Rendement coupe 150°C-250°C (coupe kérosène [%poids])	31,8	37,2
Rendement coupe 250°C + (coupe gazole) [%poids]	58	53

5

Tableau 5 : caractérisation de la base gazole (coupe 250°C+)

	Cas de l'huile de Soja	Cas de l'huile de Palme
Indice de cétane (ASTMD613)	80	75
Température limite de filtrabilité (°C)	-15	-20
soufre (ppm pds)	1	1
densité (kg/m ³)	790	785
teneur en aromatiques (% poids)	<0,2	<0,2

La spécification densité est atteinte par mélange avec un gazole pétrolier de densité supérieure.

133
49**Tableau 6 : caractérisation de la coupe kérosène (coupe 150-250°C)**

	Cas de l'huile de Soja	Cas de l'huile de Palme
densité (kg/m ³)	775	770
point de fumée (mm)	30	30
viscosité (mm ² /s) à -20°C inférieure à 8	6	5

Les spécifications densité, point de disparition des cristaux et point éclair sont atteints par mélange avec un kérosène pétrolier.

- 5 L'enchaînement décrit permet, à partir de charges d'origine renouvelable, de produire des bases gazoles ainsi qu'une coupe kérosène d'excellente qualité, en terme d'indice de cétane et de propriétés à froid notamment et aussi de limiter la formation d'oxyde de carbone par la mise en œuvre d'un catalyseur favorisant la voie hydrodésoxygénation.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de charges issues de sources renouvelables comprenant :

- 5 - une étape a) d'hydrotraitement comprenant au moins deux zones catalytiques dans laquelle le flux entrant comprenant ladite charge en mélange avec au moins une partie d'un effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) et un gaz riche en hydrogène, est introduit dans la première zone catalytique à une température comprise entre 150 et 260 °C, et dans laquelle l'effluent issu de la première zone catalytique est ensuite introduit, en mélange avec au moins une partie d'un l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b), et préchauffé, dans la ou
- 10 les zones catalytiques suivantes à une température comprise entre 260 et 320 °C,
- une étape b) de séparation de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement permettant la séparation d'un effluent gazeux et d'un effluent liquide hydrotraité dont au moins une partie est recyclée en tête de chaque zone catalytique de l'étape a),
- 15 ledit procédé mettant en œuvre dans au moins la ou les zones catalytiques suivants la première de l'étape a) d'hydrotraitement, un catalyseur massique ou supporté comprenant une phase active constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, lesdits éléments étant sous forme sulfure et le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095.

20

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le flux entrant est introduit dans la première zone catalytique à une température comprise entre 180 et 210 °C.

- 25 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ledit effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) de séparation est soit refroidi, soit pré-chauffé, avant d'être recyclé en tête de la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement.

- 30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur utilisé dans la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement est un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et/et au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seuls ou en mélange et un support choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux.

134
SO

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur utilisé dans la première zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement est un catalyseur massique ou supporté comprenant une phase active constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, lesdits éléments étant sous forme sulfure et le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel ledit catalyseur supporté comprend un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium, déposé sur le support.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel l'étape a) d'hydrotraitement comprend deux zones catalytiques.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel ledit effluent issu de la première zone catalytique est ensuite introduit, en mélange avec au moins une partie d'un effluent liquide hydrotraité issu de l'étape b) et préchauffé, dans la zone catalytique suivante appelée deuxième zone catalytique, à une température supérieure à 300°C.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur mis en œuvre dans la deuxième zone catalytique de l'étape a) d'hydrotraitement est identique à celui utilisé dans la première zone catalytique de l'étape a).
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le taux de recycle global est compris entre 1 et 5.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité non recyclé subit ensuite une étape d'hydroisomérisation en présence d'un catalyseur d'hydroisomérisation sélective.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB en tant que fonction hydrodéshydrogénante et au moins un tamis moléculaire ou un support minéral amorphe en tant que fonction hydroisomérisante.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel ledit tamis moléculaire est un tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel ZBM-30 synthétisée avec le structurant organique triéthylènetétramine.

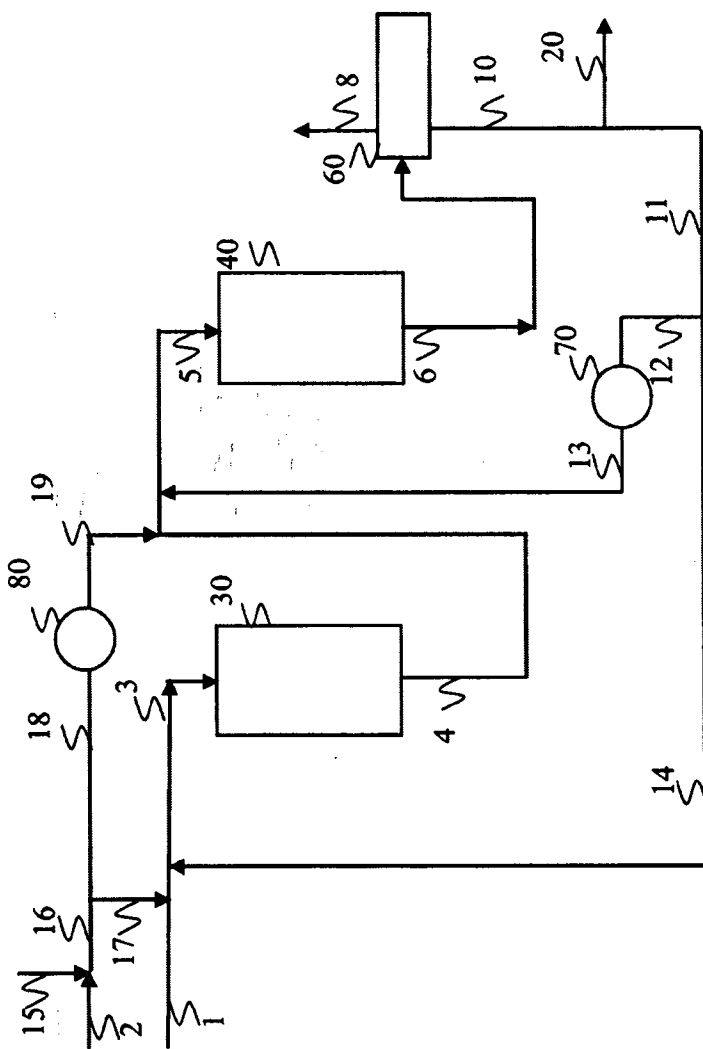
- 5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel l'étape d'hydroisomérisation opère à une température comprise entre 150 et 500°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, à une vitesse volumique horaire avantageusement comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures est avantageusement compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge.

- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel les charges issues de sources renouvelables sont choisies parmi les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters, lesdites huiles végétales pouvant être brutes ou raffinées, totalement ou en
- 15 partie, et issues des végétaux : colza, tournesol, soja, palme, palmiste, olive, noix de coco, et jatropha.

5/135

1/1

FIGURE 1



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		LB/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0905159
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDÉ D'HYDROTRAITEMENT DE CHARGES ISSUES DE SOURCES RENOUVELABLES AVEC CHAUFFE INDIRECTE METTANT EN OEUVRE UN CATALYSEUR À BASE DE NICKEL ET DE MOLYBDENE PRESENTANT UN RAPPORT ATOMIQUE PARTICULIER		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
I F P		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	WEISS
	Prénoms	Wilfred
Adresse	Rue	54 rue Prè Gaudry
	Code postal et ville	69007 LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	BOURNAY
	Prénoms	Laurent
Adresse	Rue	18 rue Pinloup
	Code postal et ville	69440 CHAUSSAN
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	CHAPUS
	Prénoms	Thierry
Adresse	Rue	23 rue de Fiesselles
	Code postal et ville	69001 LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 27 octobre 2009 ELMALEH Alfred Directeur - Propriété Industrielle		

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		LB/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0905159
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDÉ D'HYDROTRAITEMENT DE CHARGES ISSUES DE SOURCES RENOUVELABLES AVEC CHAUFFE INDIRECTE METTANT EN OEUVRE UN CATALYSEUR À BASE DE NICKEL ET DE MOLYBDENE PRESENTANT UN RAPPORT ATOMIQUE PARTICULIER		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
I F P		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		DAUDIN
Prénoms		Antoine
Adresse	Rue	3 allée Maryse Bastie
	Code postal et ville	16 9 9 6 0 CORBAS
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Le 27 octobre 2009 ELMALEH Alfred Directeur - Propriété Industrielle		

137
83

INPI

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

CERTIFICADO DE UTILIDAD

COPIA OFICIAL

El Director general del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial certifica que le documento anexo es la copia certificada de una solicitud de título de propiedad industrial presentada en el Instituto.

Dado en Paris, el **21 de junio del 2010.**

Por el Director general del Instituto nacional de la propiedad industrial. El Jefe de la Oficina de patentes. Firma ilegible de Martine Planche.

54/38

INPI – INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

Sede: 26 bis, rue de Saint-Petersbourg, 75800 Paris Cedex 08

Para su información: INPI Direct 0 820 210 211

Para presentar por fax: 33 (0)1 53 04 52 65

PATENTE DE INVENCION – CERTIFICADO DE UTILIDAD

Código de la propiedad intelectual – Libro VI

SOLICITUD DE CONCESIÓN 1 / 2

FECHA DE PRESENTACIÓN: 27 DE OCTUBRE DE 2009 LUGAR DE PRESENTACIÓN: 75 INPI PARIS SP26bis Nº DE REGISTRO: 09/05159 FECHA DE RADICACIÓN ATRIBUIDA POR EL INPI: 27 DE OCTUBRE DE 2009 Sus referencias para este asunto (facultativo): LB/BD		1 – APELLIDO Y NOMBRE DEL SOLICITANTE O DEL APODERADO A QUIEN SE DEBE DIRIGIR LA CORRESPONDENCIA IFP Dirección Propiedad Industrial 1 et 4 avenue du Bois Préau 92852 Rueil-Malmaison cedex	
Confirmación de una solicitud por fax		☐ Nº atribuido al fax por el INPI	
2 – NATURALEZA DE LA SOLICITUD		Marcar una X en una de las 4 siguientes casillas	
Solicitud de patente		☒	
Solicitud de certificado de utilidad		☐	
Solicitud divisionaria		☐	
<i>Solicitud de patente inicial</i>		Nº _____ Fecha _____	
<i>o solicitud de certificado de utilidad inicial</i>		Nº _____ Fecha _____	
Transformación de una solicitud de patente europea <i>Solicitud de patente inicial</i>		☐ Nº _____ Fecha _____	
3 – TÍTULO DE LA INVENCION (máximo 200 caracteres o espacios) Proceso de hidrotratamiento de cargas procedentes de fuentes renovables con caldeo indirecto que utiliza un catalizador con base de níquel y molibdeno con una relación atómica especial.			

139
SS

4 – DECLARACIÓN DE PRIORIDAD O SOLICITUD DEL BENEFICIO DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN DE UNA SOLICITUD ANTERIOR FRANCESA	País u ☐ ROPIEDAD ☐ ón	
	Fecha: _____	Nº
	País u ☐ ROPIEDAD ☐ ón	
	Fecha: _____	Nº
	País u ☐ ROPIEDAD ☐ ón	
	Fecha: _____	Nº
☐ Si existen otras ☐ ROPIEDAD ☐ ó, marcar una X en la casilla y utilizar el impreso " ☐ ROPIEDAD ☐ ón"		
5 – SOLICITANTE (marcar una de las 2 casillas)	☒ Persona jurídica	☐ Persona natural
Apellido o ☐ ROPIEDAD ☐ ón social	IFP	
Nombres		
Forma jurídica	Establecimiento público de ☐ ROPIEDA industrial y comercial	
Nº SIREN	775 729 155	
Código APE-NAF	7219	
Dirección	Calle	1 et 4 avenue de Bois Préau
	Código postal	92852 Rueil-Malmaison cedex
País	Francia	
Nacionalidad	Francesa	
Nº de teléfono (facultativo)	01 47 52 63 83	
Nº de fax (facultativo)	01 47 52 70 03	
Dirección electrónica (facultativo)		
☐ En caso de que exista más de un solicitante, marcar una x en la casilla y utilizar el impreso " ☐ ROPIEDAD ☐ ón"		

INPI – INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION – CERTIFICADO DE UTILIDAD

SOLICITUD DE CONCESION 2 / 2

FECHA DE PRESENTACION: 27 DE OCTUBRE DE 2009	
LUGAR DE PRESENTACION: 75 INPI PARIS SP26bis	
Nº DE REGISTRO: 09/05159	
FECHA DE RADICACION ATRIBUIDA POR EL INPI:	
6 – APODERADO (si hay lugar)	
Apellido	
Nombre	
Oficina o Sociedad	
Nacionalidad	
Nº del poder permanente y/o de la relacion contractual	
Direccion	Calle Codigo postal País
Nº de telefono (facultativo)	
Nº de fax (facultativo)	
Direccion electronica (facultativo)	
7 – INVENTOR(ES)	
Los solicitantes y los inventores son las mismas personas	☐ SI ☒ NO En este caso, diligenciar el formulario de Designacion de inventor(es)
8 – INFORME DE BUSQUEDA	
Establecimiento diferido	☐ Marcar la casilla si el establecimiento del informe de busqueda debe ser diferido (si no se marca la casilla, se debe pagar el impuesto de informe de busqueda dentro del mes de la entrega de los documentos)
9 – REDUCCION DE LA TASA DE LOS IMPUESTOS	
	☐ Persona(s) natural(es) ☐ PME (se debe suministrar la certificacion dentro del mes de radicacion) ☒ Organismo sin animo de lucro en el campo de la ensenanza o la busqueda (se debe certificacion la certificacion dentro del mes de radicacion)

SJ 141

10 – SECUENCIA DE NUCLEÓTIDOS Y/O ÁCIDOS AMINADOS	☐ Marcar la casilla si la descripción contiene una lista de secuencias
Se adjunta el soporte electrónico de datos Se adjunta la declaración de conformidad de la lista de secuencias en soporte papel con el soporte electrónico	☐ ☐
Si utilizó el impreso “Continuación”, indicar el número de páginas adjuntas	
11 – FIRMA DEL SOLICITANTE O DEL MANDATARIO (Apellido y calidad del signatario) Firma de Alfred ELMALEH, Director - Propiedad Industrial	VISADO POR EL INPI L. GUICHET

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para el tratamiento de provisiones de fuentes renovables que comprende:
- una etapa a) de hidro tratamiento que comprende por lo menos dos zonas catalizadoras en las cuales la corriente de entrada comprende dicha provisión mezclada con por lo menos una parte de un líquido hidro tratado vertido desde la
- 10 etapa b) y un gas rico en hidrógeno es introducida dentro de una primera zona catalizadora a una temperatura comprendida entre los 150 y 260 °C, y en el cual el vertido de la primera zona catalizadora es entonces introducido, mezclado con por lo menos una parte de un líquido hidro tratado vertido desde la etapa b), y precalentado, dentro de la siguiente zona o zonas catalizadoras a una
- 15 temperatura comprendida entre los 260 y 320 °C,
- una etapa b) de separación de los vertidos de la etapa a) de hidro tratamiento permitiendo la separación de vertidos gaseosos y de un líquido hidro tratado vertido del cual por lo menos una parte es reciclada en la parte superior de cada zona catalizadora de la etapa a),
- 20 dicho método utilizando, en por lo menos la zona o zonas catalizadoras que siguen a la primera de la etapa a) de hidro tratamiento, un catalizador de tanda o soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos grupo de elemento VIB y por lo menos grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y con la proporción atómica del grupo de metal (o metales)
- 25 VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 y menos que 0.095.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la corriente entrada es introducida dentro de la primera zona catalizadora a una temperatura comprendida entre los 180 y 210 °C.

5 3. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el cual por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido desde la etapa b) es ya sea enfriado, o precalentado, antes de ser reciclado corriente arriba desde la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidrotratamiento.

10 4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidrotratamiento es un catalizador que comprende por lo menos un grupo de metal VIII escogido del níquel y cobalto y/o por lo menos un grupo de metal VIB escogido entre el molibdeno y tungsteno, solo o mezclado y un soporte escogido del grupo
15 formado por alúmina, silicio, sílice-alúminas, magnesio, arcilla y las mezclas de por lo menos dos de estos minerales.

5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual el catalizador utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a) de hidro
20 tratamiento es un catalizador de tanda o soportado que comprende una fase activa constituida de por lo menos un grupo de elemento VIB y por lo menos grupo de elemento VIII, dichos elementos estando en la forma de sulfuro y la proporción atómica del grupo de metal (o metales) VIII a el grupo de metal (o metales) VIB siendo estrictamente mayor que 0 o menor que 0.095.

144
GO

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual dicho catalizador soportado comprende un elemento de dopaje escogido del fósforo, boro y silicio, depositado en el soporte.

5 7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual la etapa a) de hidro tratamiento comprende dos zonas catalizadoras.

8. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual dicho vertido de la primera zona catalizadora es entonces introducido, mezclado con por
10 lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido de la etapa b) y precalentado, dentro de la siguiente zona catalizadora llamada segunda zona catalizadora, a una temperatura mayor de los 300 °C.

9. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual el
15 catalizador utilizado en la segunda zona catalizadora de la etapa a) de hidro tratamiento es idéntico a aquel utilizado en la primera zona catalizadora de la etapa a).

10. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual la
20 velocidad general de reciclaje está comprendida entre 1 y 5.

11. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en el cual por lo menos una parte del líquido hidro tratado vertido no reciclado es entonces sometido a una etapa de hidro isomerización en la presencia de un catalizador de
25 hidro isomerización selectivo.

145
61

12. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 en el cual el catalizador de hidro isomerización comprende por lo menos un grupo de metal VIII y/o por lo menos un grupo de metal VIB como función de hidro deshidrogenación y por lo menos un filtro molecular o un soporte de mineral amorfo como función de hidro isomerización.

13. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12 en el cual dicho filtro molecular es un filtro molecular de zeolita de 10 MR monodimensional ZBM-30 sintetizado con el agente de estructuración orgánica trietilenetetramina.

14. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 en el cual la etapa de hidro isomerización opera a una temperatura comprendida entre los 150 y 500 °C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial por hora ventajosamente comprendida entre 0.1 h^{-1} y 10 h^{-1} , a una velocidad de flujo de hidrógeno tal que la proporción del volumen de hidrógeno / hidrocarburos es ventajosamente comprendida entre 70 y $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de provisión.

15. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 en el cual las provisiones de fuentes renovables son escogidas de aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de tales provisiones, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres, dichos aceites vegetales están de la capacidad de ser crudos o refinados, totalmente o en parte, y de las plantas: colza, girasol, soya, palma, palma de repollo, coco, oliva, y jatrofa.

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
IFP ENERGIES NOUVELLES

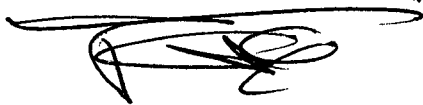
REFERENCIA	Radicación No. 10 133175
	Trámite 2
	Evento 1
	Actuación 416
	Oficio No. 13248
	Folios 1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

De acuerdo con lo previsto por el artículo 40 de la Decisión 486/00, la publicación en este caso se hará a partir del día 27 del mes de Abril de 2012.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

23 MAYO 2012


JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

mcarri